

PIHUSTUSPÜROLÜÜSIGA SÜNTEESITUD JA SUURENDATUD ATSETÜÜLATSETOONI KOGUSEGA MODIFITSEERITUD TiO₂ ÕHUKESTE KILEDE FOTOKATALÜÜTILINE AKTIIVSUS GAASIFAASIS

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКИХ
ПЛЕНОК TiO₂ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОВЫШЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АЦЕТИЛАЦЕТОНА**

**GAS-PHASE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SPRAY-
PYROLYSIS-SYNTHESIZED TiO₂ THIN FILMS
MODIFIED BY INCREASED AMOUNT OF
ACETYLACETONE IN PRECURSOR SOLUTION**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Dmitri Ivanov
Üliõpilaskood: 122244 KAKM
Juhendaja: Marina Kritševskaja,
vanemlektor
Kaasjuhendaja: Jekaterina Spiridonova,
doktorant-nooremteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“26” mai 2020

Autor: allkirjastatud digitaalselt

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“26” mai 2020

Juhendaja: allkirjastatud digitaalselt

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees Marina Trapido, allkirjastatud digitaalselt

/ nimi ja allkiri /

TalTech Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Dmitri Ivanov, 122244 KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja(d): vanemlektor, Marina Kritševskaja, tel. 620 2851
Kaasjuhendaja: doktorant-nooremteadur, Jekaterina Spiridonova

Lõputöö teema:

Pihustuspürolüüsiga sünteesitud ning atsetüülatsiooni suurendatud kogusega modifitseeritud TiO₂ õhukeste kilede fotokatalüütiline aktiivsus gaasifaasis

Gas-phase photocatalytic activity of spray-pyrolysis-synthesized TiO₂ thin films modified by increased amount of acetylacetone in precursor solution

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda fotokatalüütilise oksüdatsiooni protsessi teooriaga ning õhusaaste probleemidega
2. Viia läbi magistritöö katselist osa (atsetooni ja aldehüüdi fotokatalüütiline lagundamine õhukestel kiledel)
3. Tulemuste analüüs, magistritöö kirjutamine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nº	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda kirjandusega fotokatalüüsi ja õhu saasteainete kohta	02.2020
2.	Viia läbi magistritöö katselist osa – õhukeste fotokatalüütiliste kilede aktiivsuse uurimine	02.2020
3.	Magistritöö kirjutamine	05.2020

Töö keel: vene keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "27" mai 2020. a

Üliõpilane: Dmitri Ivanov "02" oktoober 2019. a
/allkiri/

Juhendaja: Marina Kritševskaja "02" oktoober 2019. a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Jekaterina Spiridonova "02" oktoober 2019. a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido "02" oktoober 2019. a
/allkiri/

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	4
Предисловие	6
Список сокращений	7
Введение	8
1 Литературный обзор	11
1.1 Принцип фотокаталитической обработки воздуха.....	11
1.1.1 Применение TiO_2 в фотокатализе в газовой фазе	13
1.1.2 Влияние влажности и температуры воздуха на ФКО	15
1.1.3 Влияние концентрации загрязнителей на ФКО.....	16
1.1.4 Влияние деактивации фотокатализатора на ФКО	17
1.1.5 Влияние образования промежуточных продуктов на ФКО.....	18
1.1.6 Влияние источника ультрафиолета и его интенсивности на ФКО.....	19
1.2 Загрязнение атмосферного воздуха.....	20
1.2.1 Первичные и вторичные загрязнители	20
1.3 ЛОВ и загрязнение воздуха внутри помещений	21
1.3.1 Ацетон	23
1.3.2 Методы удаления ацетона	25
1.3.3 Ацетальдегид	26
1.3.4 Методы удаления ацетальдегида	27
1.4 Методы нанесения тонких плёнок фотокатализаторов	29
2 Экспериментальная часть.....	32
2.1 Материалы и методы	32
2.2 Фотокаталитические измерения	32
2.2.1 Приборы и инструменты.....	32
2.2.2 Ход работы	33
2.3 Результаты и обсуждение	35
2.3.1 Сравнение фотокаталитического разложения ацетона и ацетальдегида	35
2.3.2 Влияние концентрации исходных веществ на процесс ФКО	36

2.3.3 Влияние времени пребывания в реакторе на процесс ФКО	38
2.3.4 Влияние влажности воздуха на процесс ФКО.....	39
2.3.5 Влияние источника излучения на процесс ФКО	41
3 Выводы.....	43
Resümee	46
Список литературы.....	48

ПРЕДИСЛОВИЕ

Я выражаю глубокую признательность своему научному руководителю старшему лектору Марине Кричевской за её согласие быть моим руководителем и её профессиональное руководство. Также выражаю благодарность соруководителю студенту докторантуры Екатерине Спиридоновой за оказанную помощь в проведении экспериментальной части работы.

Отдельные слова благодарности студенту докторантуры Датского Технического Университета Марии Кравченко за то, что смогла смотивировать меня написать данную работу, тем самым довести до конца свой прерванный образовательный путь.

Таллинн, июнь 2020

Дмитрий Иванов

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АУ – активированный уголь

ВЛОС – высоколетучие органические соединения (англ. very volatile organic compounds, VVOC)

ЛОВ – летучие органические вещества (англ. volatile organic compounds, VOC; эст. lenduvad orgaanilised ühendid, LOÜ)

УФ-А – ультрафиолет А (длинноволновой диапазон) (англ. ultraviolet, UVA)

ФКО – фотокаталитическое окисление

FTIR - Fourier-transform infrared (spectroscopy) (рус. инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием)

RH - relative humidity (рус. Относительная влажность)

U.S.EPA - United States Environmental Protection Agency (Агентство по охране окружающей среды США)

USGC - United States Geological Survey (Геологическая служба США)

VIS – visible (light) (рус. видимый свет)

WHO – World Health Organization (рус. Всемирная организация здравоохранения, ВОЗ)

ВВЕДЕНИЕ

Вещества, выбрасываемые в атмосферу в ходе деятельности человека в промышленной и городской зоне, неблагоприятно воздействуют на окружающую среду и здоровье человека. Загрязнители создают такие проблемы как: ухудшение качества воздуха, воды и почвы, что, в свою очередь, становится предпосылками климатических изменений, разрушения озонового слоя, сокращения биологического разнообразия на Земле, и увеличения количества респираторных, сердечно-сосудистых и раковых заболеваний. Главными загрязнителями воздуха являются летучие органические вещества (ЛОВ), оксиды углерода, серы, азота и твёрдые частицы, зачастую выбрасываемые в атмосферу в результате промышленной деятельности и пользования транспортом, а также в воздух помещений в результате использования товаров и материалов, содержащих ЛОВ. Так, некоторые исследования показывают, что содержание ЛОВ в помещениях иногда значительно превышает содержание ЛОВ вне помещений (Wang et al., 2007). ЛОВ в помещениях выделяются, главным образом, из строительных материалов, мебели, чистящих средств, красок, клеев, косметики и др. Такое широкое применение ЛОВ обусловлено их свойствами: так, краски и лаки защищают поверхности от влажности, некоторые обладают огнеустойчивыми свойствами. Что характеризует ЛОВ (собственно и является причиной их названия), так это их свойство улетучиваться или испаряться при обычных комнатных условиях (температура, давление и влажность). Существуют, например, такие ЛОВ, которые настолько летучи, что их содержание можно определить только в воздухе, а не в материале, в котором они изначально использовались (согласно классификации ВОЗ и ISO 16000-6 (ISO, 2017; WHO, 2018), такие ЛОВ называются высоколетучими органическими соединениями, ВЛОС, англ. VVOC - very volatile organic compound). Более того, известно, что многие ЛОВ токсичны, включая некоторые, которые являются канцерогенными, мутагенными и тератогенными (ISO, 2017). Несмотря на то, что многие производители пытаются сократить использование ЛОВ в своей продукции (продукция, которая сертифицирована согласно экологической маркировке ЕС)(ЕС, 2018), существует необходимость в применении современных средств очистки воздуха в помещениях, цель которых снизить или совсем устранить ЛОВ.

Различают две основные категории методов очистки воздуха: первые - основанные на термических процессах очистки, и вторые - не требующие высоких температур, т.е. нетермические (Kachina, 2008). К нетермическим методам очистки воздуха относят процессы, в которых задействованы

физические (адсорбция, конденсация, абсорбция) и биологические (биофильтры) процессы. В термических процессах, ЛОВ разлагаются (окисляются) в газовой фазе в результате горения с использованием или без использования катализатора. Все технологии имеют недостатки и практические ограничения. Так, в нетермических физических процессах загрязнители переводятся в другую фазу и аккумулируются, что требует дальнейшей утилизации. Биологические фильтры очень чувствительны к изменениям в параметрах процесса (влажность, температура) и к токсичности загрязняющих воздух веществ. Термическое разложение требует высоких температур (250-1200°C), являясь эффективным процессом для разложения ЛОВ, однако зачастую требующим больших затрат топлива для сжигания (Jöks, 2012). Каталитические термические процессы также имеют большую стоимость, и влекут за собой такие проблемы как накопление золы, отработанные катализаторы и парниковые газы (Kachina, 2008).

Хорошей альтернативой перечисленным выше методам является фотокаталитическое окисление (ФКО), поскольку образующиеся в процессе радикалы имеют высокую окислительную способность, разлагая органические вещества даже при их низкой концентрации и в условиях комнатной температуры. В результате такой обработки ЛОВ разлагаются с образованием воды, углекислого газа и других неорганических соединений, как конечных продуктов окисления.

Фотокаталитические методы обработки основываются на взаимодействии катализаторов и фотонов света, а именно попадании ультрафиолета на поверхности, покрытые полупроводниковыми катализаторами (например, TiO_2). Важнейшим этапом фотокатализа является образование пары электрон-дырка ($e^- - h^+$), для которых требуется облучение полупроводника, абсорбция фотонов с достаточной энергией и движение электронов из валентной зоны в зону проводимости (Mamaghani et al., 2017).

В данной работе была исследована фотокаталитическая активность нанопленки из диоксида титана, полученной спрей-пиролизным методом, в разложении ЛОВ в воздухе. В качестве модельных загрязнителей воздуха были выбраны ацетон и ацетальдегид, ЛОВ, которые являются токсичными для живых организмов (PubChem, 2004, 2020).

Целью работы является изучение влияния различных параметров фотокаталитического процесса, таких как влажность воздуха, время пребывания, исходная концентрация загрязнителей, источник излучения, на

окисление ацетона и ацетальдегида. В работе также проводится сравнение результатов с ранее полученными данными с наноплёнкой с большим исходным соотношением тетраизопророксида титана к ацетилацетону, используемых в синтезе тонкой плёнки (Dundar et al., 2019).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Принцип фотокаталитической обработки воздуха

Фотокаталитические процессы интенсивно изучаются на протяжении последних пятидесяти лет. В 1950-60х годах проводились работы, где наблюдался фотокаталитический эффект, однако объяснить и идентифицировать его не сумели. Первые широко известные работы по фотокатализу принадлежат Fujishima и Honda в 1972 году, в которых фотоокислялась вода на TiO_2 электродах (Zhao & Yang, 2003). Немного ранее Formenti et al., 1971 разработали реактор с неподвижным слоем катализатора для частичного окисления парафинов (Zhao & Yang, 2003). Метод получил несколько направлений развития и потенциальных применений: как технология очистки воды и воздуха от загрязнителей, в органическом синтезе, в синтезе водорода из воды, в восстановлении углекислого газа до органических соединений, в синтезе функциональных материалов. В области технологий окружающей среды, однако, большинство исследований в основном были связаны с обработкой сточных вод (Paz, 2010). В начале 2000х использование фотокаталитического окисления для удаления небольших концентраций органических веществ из воздуха заслужило большое внимание, так как появилась потенциальная возможность для использования технологии, например, для очистки воздуха в офисных зданиях, заводах, домах, машинах и космических кораблях (Zhao & Yang, 2003). Так, научный обзор (Paz, 2010) показал, что несмотря на то, что количество научных публикаций в отношении применения фотокатализа для очистки воды намного превышало количество публикаций в отношении применения фотокатализа для очистки воздуха, количество патентов на технологии и установки для фотокатализа для очистки воздуха было в несколько раз больше. Авторы подытожили, что практическое использование фотокатализа для очистки воздуха становится все более актуальным и применимым в наше время.

В основе фотокатализа лежит фотовозбуждение твердых полупроводниковых материалов в результате абсорбции электромагнитного излучения, в большинстве случаев мягкого ультрафиолетового (УФ-А) спектра (Kachina, 2008). Важным этапом фотореакции является образование пар электрон-дырка, для которого и необходима энергия для преодоления запрещенной зоны полупроводника между зоной проводимости и валентной зоной. Фотореакция происходит тогда, когда энергия фотона больше энергии запрещенной зоны, что способствует созданию пары электрон-дырка в полупроводнике и заряд

переходит между парой e^-+h^+ и реагентом на поверхности полупроводника (Zhao & Yang, 2003). На диаграмме (Рисунок 1.1) схематично представлены процессы, протекающие внутри и на поверхности TiO_2 (Козлов, 2014).

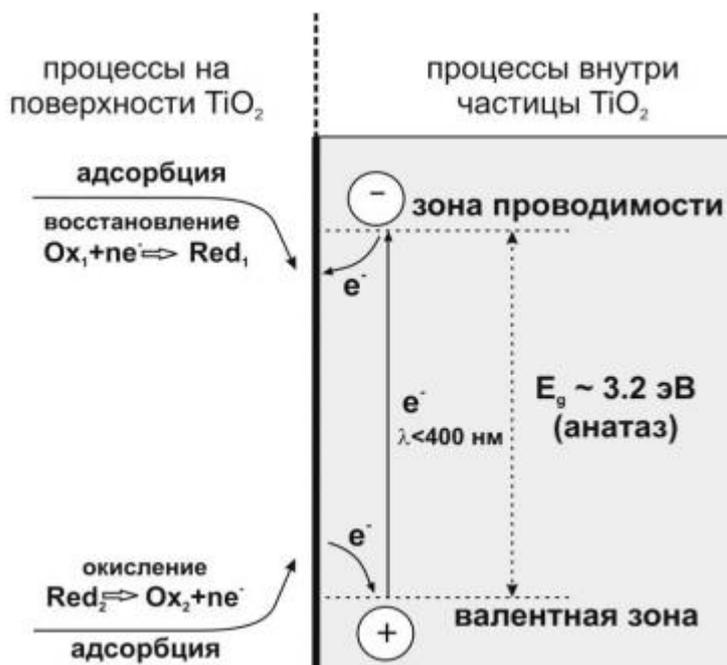


Рисунок 1.1 Схематическая модель фотокаталитической реакции на поверхности TiO_2 (Козлов, 2014)

В присутствии кислорода, УФ-облученный TiO_2 способен разрушить многие органические загрязнители. Активация TiO_2 ультрафиолетом может быть представлена реакцией 1.1:

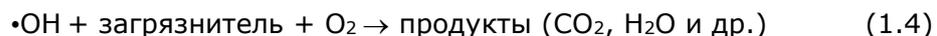


В данной реакции, h^+ и e^- выступают в роли сильных окислительных и восстановительных агентов соответственно. Окислительная и восстановительная реакции могут быть выражены уравнениями 1.2 и 1.3:



При разложении органических веществ, гидроксильный радикал ($\cdot OH$), который является продуктом реакции адсорбированной воды или адсорбированных OH^- , является основным окислителем. Конечным результатом фотокаталитической

реакции является углекислый газ, вода и другие неорганические соединения (уравнение 1.4).



Во многих исследованиях были также изучены промежуточные окислительно-восстановительные реакции, проходящие с образованием продуктов, наблюдаемых как в газовой фазе, так и адсорбирующихся на поверхности катализатора.

Скорость реакции – важный параметр для оценки эффективности фотокаталитической реакции. Многие экспериментальные результаты показали, что скорость окислительной реакции ЛОВ в воздухе зависит от характеристик фотокатализатора, влажности, типа реактора, источника света, типа ЛОВ и их количества, образования промежуточных продуктов и др. (Zhao & Yang, 2003).

1.1.1 Применение TiO₂ в фотокатализе в газовой фазе

Диоксид титана широко распространён в промышленности. Благодаря его высокому показателю преломления видимого света, он может быть использован как пигментный материал. Известно, что TiO₂ применяется как катализатор или в качестве промотора, т.е. вещества улучшающего свойства других каталитических материалов (Kachina, 2008).

Титан – это металл, в природе представлен в различных соединениях, преимущественно в оксидах. Диоксид титана имеет три структуры: рутил, анатаз и брукит (USGC, 2013). Рутил является наиболее стабильной формой TiO₂, поэтому анатаз и брукит переструктурируются в рутил при повышенных температурах: 750 °С для брукита и 915 °С для анатаза (Jöks, 2012). Чистый брукит без рутила или анатаза, довольно трудно получить, поэтому это наименее изученная форма TiO₂ (Jöks, 2012).

Для применения в фотокаталитическом окислении более подходящим является анатаз по сравнению с рутилом, вследствие его более высокой активности, потому что характеристики зоны проводимости анатаза более способствуют сопряженным реакциям, включающим электроны. Более того, преимуществом анатаза является образование очень стабильных поверхностных пероксидных групп в ходе реакции фотоокисления, не наблюдаемых в случае с рутилом (Jöks, 2012). Энергия запрещённой зоны анатаза и рутила – 3,20 и 3,02 эВ соответственно (Jöks, 2012).

Коммерциализация фотокаталитических материалов на основе TiO_2 началась в середине 90х двадцатого века, однако их производство разрослось очень быстро. Промышленные материалы могут быть разделены на пять категорий (Таблица 1.1) (Kachina, 2008).

Таблица 1.1 Коммерческое использование фотокаталитических материалов на основе TiO_2 (Kachina, 2008)

Категории	Продукты	Свойства
Строительные материалы для внешней отделки	Плитки, стекло, тенты, пластиковые плёнки, алюминиевые панели, покрытия	Самоочищающиеся
Материалы для внутренней отделки	Плитки, обои, жалюзи	Самоочищающиеся, антибактериальные
Материалы для строительства дорог	Звукозащитные стены, стены туннелей, дорожные блоки, покрытия, дорожные знаки и отражатели, защита ламп	Самоочищающиеся, очистка воздуха
Очистительные сооружения	Очистители воздуха, кондиционеры, системы очистки сточных вод, очистительные системы бассейнов	Очистка воздуха, очистка воды, антибактериальные
Товары домашнего хозяйства	Волокна, ткани, кожа, светильники, спреи	Самоочищающиеся, антибактериальные
Другие	Сооружения для сельского хозяйства	Самоочищающиеся, антибактериальные

Коммерчески доступный фотокатализатор Evonik P25 (ранее Degussa), имеет средний диаметр частиц 21 нм, площадь поверхности в $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и распределение по кристаллическим фазам: 80-90% анатаза и 10-20% рутила.

Одним из важнейших применений TiO_2 фотокатализаторов является очистка воздуха. Токсичные и/или обладающие неприятным запахом вещества даже при низких концентрациях в воздухе, такие как аммиак, сероводород, ацетальдегид, толуол, метил меркаптан и др., создают дискомфорт и/или представляют риск здоровью. Их концентрации в воздухе помещений достаточно низкие, что делает их подходящими для фотокаталитического окисления диоксидом титана. Типичные очистители воздуха на основе фотокатализа состоят из фильтра с TiO_2 , ультрафиолетовой лампы и вентилятора для циркуляции воздуха. Наночастицы диоксида титана наносятся на фильтр с активированным углём или цеолитом в качестве сопровождающего адсорбента. В отличие от обычных угольных фильтров, фотокаталитические способны разложить адсорбированные

загрязняющие вещества, а не накапливать их, тем самым улучшая характеристики процесса очистки воздуха. Также фотокаталитическая очистка воздуха способна уничтожить имеющиеся в воздухе бактерии, что важно для применения в больницах, учреждениях для престарелых и детей (Kachina, 2008).

На эффективность процесса фотоокисления влияют такие факторы как влажность воздуха, интенсивность света, концентрации загрязнителей, деактивация катализатора. Далее в этой главе будут рассмотрены данные факторы.

1.1.2 Влияние влажности и температуры воздуха на ФКО

Воздействие относительной влажности на фотокаталитический распад ЛОВ было объектом исследования некоторых авторов (Jöks, 2012). Однако, по-прежнему ведутся споры относительно роли воды в кинетике фотокаталитического окисления и сроке службы катализатора. Известно, что влияние водяного пара сильно зависит от его концентрации, а также от типа и концентрации целевых ЛОВ (Kachina, 2008; Mo et al., 2009). При полном отсутствии водяного пара, фотокаталитический распад некоторых веществ, например, толуола, формальдегида, существенно замедляется и полного разложения до углекислого газа не происходит (Zhao & Yang, 2003). Однако, избыток водяного пара приводит к снижению скорости реакции ввиду занятия молекулами воды активных центров на поверхности катализатора (Zhao & Yang, 2003). Некоторые исследования показывают двойной эффект от водяного пара (Jöks, 2012): более высокая относительная влажность улучшает образование гидроксильных радикалов и подавляет рекомбинирование пары электрон-дырка, что улучшает скорость разложения органических веществ. С другой стороны, конкурентная адсорбция ЛОВ и воды на поверхностях катализатора могут снизить концентрацию адсорбированных ЛОВ, тем самым снижая скорость реакции. Продолжительное участие гидроксильных радикалов в процессе фотокаталитического окисления требует их пополнения для поддержания фотокаталитической активности, то есть поставки гидроксильных радикалов, образованных из их прекурсоров – гидроксильных ионов (Kachina, 2008).

Температура – один из важнейших факторов в гетерогенных реакциях, влияющий как на адсорбцию-десорбцию, так и на процесс химической реакции. Однако, фотокаталитические реакции менее чувствительны к умеренным изменениям температуры, так как они требуют небольшой тепловой энергии для активации TiO_2 (Jöks, 2012). Поскольку энергия активации близка к образованию гидроксильных радикалов, то предполагается, что распад загрязнителей

проходит с гидроксильными радикалами (Jöks, 2012). Увеличение скорости реакции окисления при повышении температуры сопровождается, однако, снижением скорости межфазного перехода электронов к акцептору-кислороду, поскольку снижается адсорбция кислорода на поверхности катализатора (Jöks, 2012).

При низких температурах десорбция продуктов фотокаталитического окисления становится лимитирующей стадией процесса. Более быстрая десорбция из катализатора при более высоких температурах приводит к увеличению эффективной площади реакции, однако, адсорбция загрязняющих веществ на поверхность фотокатализатора уменьшается (Mo et al., 2009).

Исследования воздействия температуры на ФКО показали, что в диапазоне от 60 до 220 °С, распад трихлорэтилена не происходил после 125 °С, а эффективность реакции значительно снизилась при повышенных температурах (Jöks, 2012). Это объясняется ограниченной адсорбцией трихлорэтилена при повышенных температурах. Похожие тенденции были продемонстрированы и другой работе: температура не оказала заметного воздействия на распад трихлорэтилена в диапазоне от 44 до 78 °С (Jöks, 2012). По отношению к ацетону скорость его распада увеличивается при температурах от 30 °С до 77 °С, однако повышение температуры с 77 °С до 130 °С не имело существенного влияния на скорость реакции (Mo et al., 2009).

1.1.3 Влияние концентрации загрязнителей на ФКО

Разные концентрации загрязнителей ведут к разной скорости реакции. Одна группа исследователей обнаружила, что скорость минерализации этилена увеличилась при повышении концентрации на входном потоке. Другая группа для своих экспериментов взяли в качестве загрязнителя формальдегид и 1-бутен, и получили такие же результаты, как и предыдущие авторы (Zhao & Yang, 2003). Также имеется работа, где скорость реакции не сильно изменяется, если концентрация 1-бутена на входе выше чем 7 ppmv. В исследованиях одной группы учёных было обнаружено, что скорость реакции замедлилась при достижении концентрации формальдегида на входном потоке 600 ppmv. Далее они привели результаты совместного разложения формальдегида и ацетальдегида при концентрации менее 1200 ppmv (Zhao & Yang, 2003). Скорость распада формальдегида была выше, чем ацетальдегида, потому что адсорбция формальдегида на поверхность катализатора выше, чем у ацетальдегида. Это указывает на то, что кинетика реакции была ограничена массопередачей при низких концентрациях, поэтому скорость реакции

определялась адсорбцией загрязнителей на поверхность катализатора. Несмотря на эти исследования, Mamaghani et al., 2017, указывают на необходимость экспериментов, где фотоокисляются ЛОВ диапазона ppb, а не ppm. Невзирая на эту необходимость, многие литературные источники сходятся во мнении, что наличие больших концентраций ЛОВ приводит к улучшению кинетики реакции (до достижения её максимума), неэффективному удалению и плохой минерализации загрязнителей до CO₂. Воздействие более высоких концентраций ЛОВ на реакции фотокаталитического окисления могут оцениваться с разных аспектов: (1) количество молекул ЛОВ, которые могут быть адсорбированы и окислены на поверхности фотокатализатора, увеличивается, что ускоряет реакцию; (2) отношение вступающих в реакцию компонентов к молекулам загрязнителей уменьшается, что приводит к тому, что больше ЛОВ покидает реактор. Mamaghani et al., 2017 приводят в пример несколько работ на эту тему: так отмечается, что при увеличении концентрации толуола с 20 до 100 ppm при 30% относительной влажности, минерализация уменьшилась с 37% до 27%. Похожие результаты были обнаружены в других работах, где минерализация толуола снизилась на 30% при увеличении его концентрации в подаваемом воздухе с 1 ppm до 4 ppm. Примечательно, что эффективность распада толуола намного превышала эффективность распада бензола, что связывают с повышенной скоростью реакции толуола с гидроксил радикалами в газовой фазе и на P25. На примере другого ЛОВ, такого как пропан-2-ол было замечено, что при увеличении его концентрации в подаваемом воздухе с 100 ppb до 700 ppb минерализация снизилась с 90% до 63% (Mamaghani et al., 2017). Таким образом, учитывая принципы каталитических реакций, скорость реакции увеличивается пропорционально концентрации загрязнителей, но только до определённого момента, начиная с которого скорость реакции становится независимой от концентрации загрязнителей.

1.1.4 Влияние деактивации фотокатализатора на ФКО

Деактивация фотокатализаторов – это важная проблема для их практического применения, так как это приводит к ухудшению эффективности удаления ЛОВ и повышению образования промежуточных продуктов. Анализ опубликованных данных показал, что деактивация в основном наблюдается в реакторах непрерывного действия с фиксированным на различных поверхностях фотокатализатором (Kachina, 2008). В зависимости от характеристик окисляемых веществ, деактивация может быть обратимой и необратимой (Kachina, 2008). Катализатор может быть деактивирован за счёт образования на поверхности промежуточных соединений с более сильной адсорбционной способностью, чем

целевое загрязняющее вещество (обратимая деактивация) или за счёт образования тяжёлых для разложения или десорбции продуктов (необратимая деактивация) (Kachina, 2008).

Подробное описание реактивации фотокатализаторов было описано у Kachina, 2008. Она приводит следующую схему регенерации:

- Термическая регенерация при высоких температурах. При низких температурах в результате разложения углеводородов образуются менее летучие промежуточные соединения, которые ускоряют возникновение углеродистых отложений;
- Фотокаталитическая регенерация, использующая одновременно ультрафиолетовое излучение и воздействие влажного воздуха. Фотокаталитическая регенерация может иметь большее практическое значение, чем термическая, особенно для систем очистки воздуха помещений, потому что она может выполняться при температуре окружающей среды. Поскольку поверхностные отложения могут быть достаточно устойчивыми к фотокаталитической регенерации, для неё требуется больше времени, чем для термической;
- Чистка озоном в присутствии водяного пара (Krichevskaya et al., 2017);
- Ополаскивание щелочными растворами;
- Ополаскивание раствором пероксида водорода или пероксодисульфата калия.

1.1.5 Влияние образования промежуточных продуктов на ФКО

Как указывалось ранее, продуктами реакции фотоокисления ЛОВ являются углекислый газ и вода, но, зачастую, они образуются через промежуточные продукты. Это может обуславливаться коротким временем пребывания реагентов внутри реактора, в результате чего распад ЛОВ наблюдается только до определённой степени, образуя промежуточные продукты в газовой фазе и на поверхности катализатора. Образование промежуточных продуктов вызывает опасения, так как некоторые из них являются более токсичными чем исходные ЛОВ (Mamaghani et al., 2017). Более того, промежуточные продукты, адсорбируясь на поверхности катализатора, могут занять его активные центры и тем самым снизить активность (Zhao & Yang, 2003). Например, было обнаружено, что бутаналь и 1-бутановая кислота образуются при окислении 1-бутанола. Так же при фотокаталитическом окислении этанола на P25, наблюдалось два пути реакции: 1) этанол → ацетальдегид → этановая кислота → CO₂ + формальдегид

→ метановая кислота → CO₂ и 2) этанол → ацетальдегид → метановая кислота + формальдегид → метановая кислота → CO₂. Поэтому, по отношению к спиртам, можно выделить такую цепочку реакций: спирты → альдегиды → кислоты → более низкоатомные альдегиды + спирты → CO₂ и H₂O. Можно сказать, что чем сложнее структурная формула, тем больше промежуточных продуктов может теоретически образоваться. По отношению к кетонам (в частности для ацетона и метилэтилкетона) была выведена следующая цепочка продуктов: диацетоновый спирт → этановая кислота → метилэтилкетон → метиловый спирт → другие промежуточные продукты. Для альдегидов была выведена следующая цепочка: альдегиды → кислоты → более низкоатомные альдегиды (Mamaghani et al., 2017). Несмотря на такие выводы, Boulamanti et al., 2008 отмечают, что на образование промежуточных веществ влияет такие факторы, как условия эксперимента и тип реактора.

1.1.6 Влияние источника ультрафиолета и его интенсивности на ФКО

Важным компонентом фотокаталитического окисления является ультрафиолетовый свет (длина волны и интенсивность). Теоретически, ультрафиолетовый свет с длиной волны меньше чем 380 нм может активировать фотокатализаторы на основе титана. Несмотря на то, что некоторые исследователи разработали чувствительные к видимому свету фотокатализаторы, в основном используется бактерицидная лампа (ультрафиолет С, 254 нм) и лампа чёрного света (ультрафиолет А, 300-370 нм) (солнечный свет, достигший земли, состоит <5% из УФ; УФ-А:УФ-В 20:1) (Bens, 2009; Mo et al., 2009). Имеются сведения, что при использовании жёсткого ультрафиолета (УФ-С) образуется больше промежуточных соединений, чем при использовании мягкого (УФ-А) (Mo et al., 2009), что влечёт за собой возможное уменьшение активности катализатора и образование продуктов более токсичных чем исходные ЛОВ, как описывалось ранее. Также, в качестве источника ультрафиолета для фотокатализа используются ультрафиолетовые светодиоды (365 нм), которые имеют маленький размер, хорошую прочность и долговечность, высокую эффективность. Увеличение интенсивности света приводит к образованию большего числа фотонов и, следовательно, пар электрон-дырка (Mamaghani et al., 2017). Предполагается, что влияние интенсивности УФ света на скорость реакции можно разделить на два режима: 1) при низкой интенсивности света и высокой концентрации ЛОВ - режим первого порядка, где пары электрон-дырка потребляются быстрее химическими реакциями, чем рекомбинацией и 2) режим полу-порядка (дробный порядок

реакции в следствие многостадийного механизма реакции) при высокой интенсивности света и низкой концентрации ЛОВ, в котором скорость рекомбинации превышает скорость окисления ЛОВ. Также стоит упомянуть, что, несмотря на то, что увеличение интенсивности света повышает эффективность разложения ЛОВ, излишняя интенсивность света ведёт к снижению квантовой эффективности и налагает нежелательные затраты энергии (Mamaghani et al., 2017).

1.2 Загрязнение атмосферного воздуха

Известно, что загрязнение воздуха имеет антропогенное, геогенное и биогенное происхождение (The European Environment Agency, 2019).

К антропогенным факторам относят:

- сжигание ископаемых топлив для производства электроэнергии, транспортом, в промышленных предприятиях и домохозяйствах;
- производственные процессы и использование растворителей;
- сельское хозяйство и использование пестицидов, инсектицидов и удобрений;
- переработка мусора.

К геогенным факторам относят:

- выбросы при извержении вулканов;
- пыль;
- выбросы морской соли;
- природные пожары.

К биогенным факторам относят:

- летучие органические вещества от растений;
- выбросы метана из болот.

Деятельность человека оказывает влияние на биогенные и геогенные выбросы. Например, применение азотных удобрений в сельском хозяйстве способствует выбросу больших концентраций азота из почвы; также вырубка и посадка леса человеком воздействует на выбросы ЛОВ.

1.2.1 Первичные и вторичные загрязнители

Загрязнители воздуха можно также разделить на первичные и вторичные (International Agency for Research on Cancer, 2016). Первичные загрязнители –

это вещества, которые попадают непосредственно в атмосферу из вышеописанных источников.

К ним относят:

- Углеродные соединения, такие как CO, CO₂, CH₄, ЛОВ (выделяющиеся, например, в результате сжигания полезных ископаемых)
- Азотные соединения, такие как NO, N₂O, NH₃ (выделяющиеся, например, в результате внесения удобрений)
- Серные соединения, такие как H₂S, SO₂ (выделяющиеся, например, в химической промышленности)
- Галогеносодержащие соединения, такие как хлориды, фториды и бромиды (например, выделяющиеся из морской воды)
- Твердые частицы или аэрозоли, в жидкой или твёрдой форме (например, пыль и сжигание топлива)

Вторичные загрязнители не попадают непосредственно в атмосферу, а формируются в ней из первичных загрязнителей, которые также называют прекурсорами (International Agency for Research on Cancer, 2016).

К ним относят:

- NO₂ и HNO₃, образованные из NO
- O₃, образованный в ходе фотохимических реакций оксидов азота и ЛОВ
- Серная кислота, образованная из SO₂ и азотная кислота, образованная из NO₂
- Аэрозоли сульфатов и нитратов, образованные при реакции серной и азотной кислоты с NH₃ соответственно
- Органические аэрозоли, образованные из ЛОВ

Нередко, именно вторичные загрязнители являются более важными в отношении их воздействия на здоровье человека и качество окружающей среды (например, способствуют образованию кислотных дождей), поэтому, зачастую именно их концентрация тщательно регулируется определенными стандартами (а не фактически выбрасываемого вещества) (Daly & Zannetti, 2007).

1.3 ЛОВ и загрязнение воздуха внутри помещений

Качество воздуха внутри помещений, наравне с качеством атмосферного воздуха, имеет огромное влияние на здоровье человека. Согласно Wang et al., 2007 современный человек проводит более 80% времени внутри помещений,

таких как дом, офис, торговые центры и в транспорте. Исследования этих же авторов показывают, что качество воздуха внутри помещений может быть во много раз хуже качества атмосферного воздуха.

Источники загрязнений в воздухе помещений могут подразделяться на биологические, физические и химические. В целом, категории источников загрязнителей и их воздействие на здоровье человека представлены в Таблице 1.2 (Luengas et al., 2015).

Таблица 1.2 Источники загрязнителей и их влияние на человека (Luengas et al., 2015)

Биологические источники и загрязнители	Физические источники и загрязнители	Химические источники и загрязнители	Твердые частицы
Домашние животные и соответствующие аллергены (шерсть); бактерии; плесень, грибок; споры; микотоксины	Температурные условия (температура и влажность); электромагнитные поля радио- и ультранизких частот (мобильная связь, бытовая техника)	Строительные материалы; мебель; газовые обогреватели и электроплиты и др. Выявлено около 400 веществ	Твердые частицы из строительных и изоляционных материалов (асбест) и из наружного воздуха. Размер: 10 мкм, 2,5 мкм, 5,6 и 560 нм
Влияние на здоровье человека			
Развитие астмы, ринита и других (хронических) заболеваний дыхательных путей	Ограниченные исследования о влиянии на здоровье;	Многие токсичны; вызывают ухудшение работы почек, печени и центральной нервной системы; некоторым приписывают канцерогенные свойства	Вдыхаемы человеком, попадают в легкие. Вызывают заболевания дыхательных путей; раздражения слизистых (глаза);

ЛОВ являются наиболее распространёнными загрязнителями воздуха в помещениях, так как они выделяются в результате приготовления еды, курения, из строительных материалов, мебели и потребительских товаров (Таблица 1.3). Некоторые из ЛОВ очень токсичны, так, например, длительное воздействие формальдегида может вызывать ракообразующие опухоли (International Agency for Research on Cancer, 2016).

Таблица 1.3 Классы ЛОВ и их возможные источники (Wang et al., 2007)

Класс ЛОВ	Окружающая среда и источники
Алифатические и циклические углеводороды	1, 2, 4, 5, 7, 9-11*
Ароматические углеводороды	1-7, 9, 11, 12
Альдегиды	1-12
Терпены	1-4, 7-10
Спирты	1-9, 11
Эфиры	1, 2, 4, 7-9
Галогенорганические соединения	1, 2, 7, 11
Гликоли, гликолевые эфиры	1-4, 7, 9
Кетоны	1-4, 6-12
Силиконы	11
Алкены	2, 7
Органические кислоты	2, 3, 7-9, 11
Простые эфиры	9
Другие ЛОВ	1, 2, 4, 7, 11

*1: Старые здания, 2: новые или реновированные здания, 3: школы, 4: новые машины, 5: ковры, 6: покрытия полов, 7: мебель и панели на деревянной основе, 8: плотная древесина, 9: краски, 10: чистящие средства, 11: газовые обогреватели и электроплиты, 12: оргтехника

Исходя из данных в Таблице 1.3, ЛОВ могут выделяться из предметов, часто окружающих человека в повседневной жизни. Так, некоторые исследования показывают, что главным источником ЛОВ в воздухе помещений являются строительные материалы (Missia et al., 2010). Средняя концентрация ЛОВ и общая концентрация ЛОВ в только что построенных зданиях зачастую выше, чем в ранее построенных зданиях, что может объясняться тем, что в последних ЛОВ уже выделились из материалов и были выведены из помещений (Wang et al., 2007). Существуют публикации, которые уделяют внимание выделению ЛОВ из чистящих средств и аэрозолей, применяющихся в быту. Так Nazaroff & Weschler, 2004 установили, что чистящие средства для стёкол и освежители воздуха наносят вред человеку, непосредственно их использующему и вдыхающему их пары, которые могут вызывать аллергию и раздражение слизистых оболочек.

Согласно Таблице 1.3, существует огромное количество ЛОВ, но в этой работе внимание уделено исключительно кетонам и альдегидам, потому что данные классы соединений выделяются практически из всего, что окружает человека в помещениях.

1.3.1 Ацетон

Ацетон – это бесцветная жидкость, которая легко испаряется, огнеопасная, легко растворимая в воде и имеющая характерный резкий запах и вкус (PubChem, 2004). Физические и химические свойства ацетона приведены в Таблице 1.4. Ацетон является компонентом красок и лаков, антиобледенителей, растворителей, смазок, клеев и строительных изоляций, чистящих средств и

освежителей воздуха. Также ацетон, наряду с озоном, стиреном и этилбензолом, был обнаружен в офисных помещениях с фотооборудованием и компьютерами. Интересно, что ацетон может выделяться из воздуха, выдыхаемого человеком, а повышенные концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе связывают с наличием диабета и рака печени (Luengas et al., 2015). Ацетон может присутствовать в товарах, сделанных из пластика и резины, такие как игрушки, упаковка, одежда, мебель, покрышки. Такое широкое применение ацетона делает этот загрязнитель одним из самых распространённых в воздухе помещений (European Chemicals Agency, 2020).

Попадание ацетона в организм человека может происходить воздушно-капельным путём и через кожу. В зависимости от продолжительности контакта и концентрации ацетона, его воздействие на организм может привести к мгновенной смерти или к нарушениям работы репродуктивной и иммунной систем и образованию раковых опухолей. Так, различают острую токсичность (14 дней и меньше), промежуточную (15-364 дней) и хроническую (365 и более дней). При острой токсичности наблюдается кашель, раздражение слизистой оболочки, тошнота, потеря координации. Имеются данные, что 100 ppm ацетона в воздухе способно вызвать раздражение дыхательного тракта, однако, большинство сведений указывают, что для такого воздействия необходимы более высокие концентрации, например, 250 ppm в течение 6 часов в день на протяжении 6 дней; или 500 ppm в течение 6 часов; 800 ppm в течение 60 минут (The Risk Assessment Information System, 1997). При длительном воздействии наблюдаются такие хронические изменения как ухудшение работы почек, печени и центральной нервной системы.

По данным Министерства здравоохранения и социальных служб США, типичная концентрация ацетона в воздухе жилых помещений составляет 0,08 ppm (U.S. Environmental Protection Agency, 2003). В работе Diodiu et al., 2016 было обнаружено, что суммарная концентрация ацетона и акролеина в разных офисах составляет от 0,00349 ppm до 0,01114 ppm, а в наружном воздухе 0,00095 ppm. По директиве ЕС максимально разрешенная концентрация ацетона в воздухе рабочих помещений 500 ppm (The European Commission, 2000).

Таблица 1.4 Свойства ацетона (PubChem, 2004)

Свойства	Значение
Номер CAS	67-64-1
Название IUPAC	Пропан-2-он
Другие названия	Пропанон-2, диметилкетон
Молекулярная формула	CH ₃ -CO-CH ₃
Молекулярная масса	58,08 г/моль
Температура кипения	56 °С
Температура плавления	-95 °С
Температура вспышки	-18 °С
Растворимость	смешивается в любой пропорции
Плотность	0,79 г/см ³
Давление пара	24 кПа при 20 °С

1.3.2 Методы удаления ацетона

По данным работы Darwent et al., 1960, период полураспада ацетона в атмосфере при ультрафиолете через фотолиз составляет 22 дня. Пары ацетона, как и других ЛОВ, удаляют при помощи различных методов, таких как проветривание и вентиляция, адсорбция, фото- и плазмокатализ и гибридных, т.е. комбинированных, методов (Bhave & Yeleswarapu, 2020). Так, в работе Jan et al., 2009 пытались установить, при каких соотношениях TiO₂ и цеолита (H-ZSM-5), как основных катализаторов, эффективность удаления ацетона будет наибольшей. Было установлено, что при массовом соотношении 60%/40% TiO₂/H-ZSM-5, около 90% паров ацетона было удалено. Наряду с химическими и физическими методами, несколько работ уделили внимание биологическим методам. В работе Llewellyn and Dixon, 2011 авторы приводят примеры литературы, изучающей удаление ЛОВ при помощи растений. Так, некоторые источники использовали закрытые камеры с растениями и отслеживали процесс очистки воздуха, указывая на то, что растения способны удалить от 10% до 90% ЛОВ за 24 часа. Несмотря на такие результаты и достаточно дешевый процесс, такой метод не подходит для очищения воздуха с большими концентрациями ЛОВ (Huang et al., 2016). Также, Baltrėnas et al., 2015 изучали удаление ацетона при помощи биофильтров (но в промышленной среде). Для этого была использована термически обработанная древесина и несколько видов бактерий (например, Bacillus (B. cereus, B. subtilis), Pseudomonas (P. aeruginosa, P. putida)), которые способствовали биоразложению 70%, а иногда и 90% ацетона. Несмотря на такие хорошие результаты, использование биофильтров подразумевает установку крупногабаритного оборудования, что ограничивает его использование в непромышленных условиях (Huang et al., 2016).

Большим потенциалом удаления ацетона обладает фотокатализ. Так Bianchi et al., 2014 окисляли ацетон при помощи фотокатализаторов на основе порошка TiO₂ с частицами различного размера (нано и микро) и исходной концентрацией

ацетона 400 ppmv (315–400 нм длина волны (УФ-А) при 30 Вт/м²). Стопроцентная конверсия за наименьшее количество времени наблюдалась на фотокатализаторах с наночастицами (60 минут). Авторы подытожили, что фотокатализаторы на основе наночастиц более эффективны для удаления ацетона, чем на основе микрочастиц. Однако различия в эффективности окисления фотокатализаторами на основе микро и нано частиц не наблюдается при окислении менее гидрофильных ЛОВ. Фотокаталитическое окисление ацетона также стало объектом исследования Liang et al., 2010. Для эксперимента использовалась довольно высокая концентрация ацетона в 2445 ppm и фотокатализатор на основе наноплёнки TiO₂. Фотокатализатор облучался УФ лампой с длиной волны 254 нм (при 15 Вт). В данной работе, при расходе воздуха в 3 л/мин и относительной влажности 35%, конверсия ацетона составила 77%.

1.3.3 Ацетальдегид

Ацетальдегид – это бесцветная, горючая жидкость с острым удушающим запахом (The European Commission, 2004). Физические и химические свойства ацетальдегида приведены в Таблице 1.5. Он применяется в серебрении зеркал, дублении кожи, в клеях, красках, пластике и резине, используется как топливная присадка, также может ощущаться в запахах гигиенических и хозяйственных средств (The European Commission, 2004). Также, значительным источником ацетальдегида в воздухе помещений являются камины и дровяные печи (U.S. Environmental Protection Agency, 2000). Возможными путями попадания в организм являются дыхательные пути, проглатывание и контакт с кожей или слизистыми оболочками (PubChem, 2020). Острая токсичность проявляется в раздражении глаз (25-50 ppm в течение 15 минут), кожи и дыхательного тракта (134 ppm в течение 30 минут) (PubChem, 2020). Симптомы хронической интоксикации ацетальдегидом напоминают симптомы алкоголизма. Также, некоторые агентства по охране окружающей среды (США, USEPA) относят ацетальдегид к вероятным канцерогенам (U.S. Environmental Protection Agency, 2000). Согласно одному европейскому исследованию, суммарная концентрация ацетальдегида в жилых помещениях, в худшем случае, может достигать 0,477 ppm, однако обычная концентрация лежит в диапазоне до 0,018 ppm, что соответствует допустимой концентрации 0,009 ppm, установленной U.S.EPA (Jensen & Knudsen, 2006). В Эстонии предельно допустимая концентрация ацетальдегида в воздухе рабочей среды составляет 25 ppm (2000/39/EÜ).

Таблица 1.5 Свойства ацетальдегида (PubChem, 2020)

Свойства	Значение
Номер CAS	75-07-0
Название IUPAC	Ацетальдегид
Другие названия	Этаналь, уксусный альдегид, метилформальдегид
Молекулярная формула	CH ₃ CHO
Молекулярная масса	44,05 г/моль
Температура кипения	20 °C
Температура плавления	-123 °C
Температура вспышки	-40 °C
Растворимость	смешивается в любой пропорции
Плотность	0,79 г/см ³
Давление пара	101 кПа при 20 °C

1.3.4 Методы удаления ацетальдегида

В зависимости от погодных условий, общий период полураспада ацетальдегида примерно 12 часов в атмосферном воздухе. Основными механизмами разложения в атмосфере является фотолиз и окисление гидроксильными радикалами (California Environmental Protection Agency, 1993). Однако, существуют различные и более эффективные методы удаления ацетальдегида из воздуха помещений, такие как проветривание и вентиляция, окисление плазмой, адсорбция, фотокатализ (Yamashita et al., 2010). Проветривание и устранение источников ацетальдегида являются, пожалуй, самыми дешевыми (т.е. быстрыми и неэнергозатратными) способами уменьшения концентрации ацетальдегида в воздухе помещений. Так, Hult et al., 2015 в своих исследованиях устанавливали, насколько продолжительность проветривания, скорость подачи воздуха при проветривании и контролирование источника формальдегида и ацетальдегида влияли на снижение их концентрации в помещениях. Было установлено, что ни продолжительность проветривания, ни контролирование источника этих двух ЛОВ не являются эффективными в снижении их концентрации в помещениях, если эти две меры не принимаются одновременно. Также, если концентрация формальдегида уменьшалась при увеличении аэрации (скорости вентиляции), то концентрация ацетальдегида оставалась неизменной. Такое отличие в поведении этих ЛОВ требует большего внимания, так как исследований, уделяющих внимание только ацетальдегиду, на данный момент немного (Hult et al., 2015). Причиной такого различия авторы видят в особенности источников ацетальдегида, которые они называют «эпизодичными», к которым относятся приготовление пищи и использование продуктов, содержащих ацетальдегид. Однако, одним из наиболее распространённых методов удаления ЛОВ, в том числе и ацетальдегида, является адсорбция, с использованием активированного угля (АУ) в качестве самого популярного адсорбента (Zhao & Zhu, 2016). Несмотря на такую популярность АУ, его эффективность при удалении

ацетальдегида невысока из-за «противоречащих» характеров АУ и ацетальдегида: пары ацетальдегида имеют гидрофильный характер, а АУ - гидрофобный. Zhao & Zhu, 2016 исследовали эффективность применения пористой глины как адсорбента, показав, что даже при очень высокой влажности эффективность удаления ацетальдегида при помощи пористой глины в 8 раз выше, чем у АУ. Другой недостаток процесса адсорбции, это риск начала обратного процесса - десорбции, т.е. выделения паров ацетальдегида обратно в воздух, когда поверхность адсорбента максимально загрязнена. Другие работы, следовательно, уделили внимание химическим методам очистки. Так, Yamashita et al., 2010 использовали химический метод удаления ацетальдегида из воздуха, пропуская через раствор определенной аминокислоты. Результаты показали, что только раствор с аминокислотой L-цистеин был эффективен при удалении ацетальдегида (80% за 24 часа); к тому же, преимуществом такой реакции является ее необратимость, если сравнивать с адсорбционным методом. При окислении ацетальдегида плазмой, где при плазменном разряде образуются радикалы, которые являются сильными окислителями, ацетальдегид разлагается на оксид и диоксид углерода (Yamashita et al., 2010). Однако, эти же радикалы окисляют и азот, и кислород, образуя диоксид азота и озон. Озон, как известно, негативно влияет на здоровье человека, и поэтому его образование крайне нежелательно. Более того, озон вступает в реакцию с другими ненасыщенными ЛОВ, образуя карбонильные соединения, которые, в свою очередь, являются вторичными источниками ацетальдегида в воздухе помещения.

Большим потенциалом в плане эффективности и ценовой доступности в удалении ацетальдегида обладает фотокатализ. Так Bianchi et al., 2014 наряду с ацетоном окисляли ацетальдегид при помощи фотокатализаторов на основе микро и наночастиц, показав что ФКО на основе наночастиц эффективнее чем на основе микрочастиц. Также при сравнении эффективности фотоокисления ацетона и ацетальдегида в одинаковых условиях было замечено, что стопроцентная конверсия ацетальдегида достигается быстрее, чем ацетона. В работе Ebrahimi & Fatemi, 2017 изучали фотоокисление ацетальдегида (500 ppm) на фотокатализаторе на основе P25. Полное разложение ацетальдегида было зафиксировано примерно через 80 минут.

Так на примере работы Bianchi et al., 2014 можно утверждать, что ФКО является эффективным методом для удаления ацетона и ацетальдегида из воздуха. Покрытия на основе порошков TiO_2 имеют высокую фотокаталитическую активность благодаря большой площади поверхности. Однако, покрытия на основе нанопорошков имеют также высокий потенциал к агломерированию и отсоединению от субстрата, что провоцирует снижение фотокаталитической

активности, и обладают низкой пропускной способностью в видимом спектре, что сокращает возможности их применения. Особый интерес представляют нанокристаллические тонкие плёнки на основе TiO_2 , так как они имеют преимущества перед нанопорошками, такие как более прочная адгезионная связь покрытия с субстратом при достаточно высокой фотокаталитической активности и высокой пропускной способности в видимом спектре (Dundar et al., 2019; Jang et al., 2016).

1.4 Методы нанесения тонких плёнок фотокатализаторов

Известно, что метод синтеза покрытия TiO_2 влияет на его фотокаталитическую активность. Некоторые исследования показывают, что плёнки на основе TiO_2 имеют значительно большую фотокаталитическую активность, чем самые активные коммерческие порошки TiO_2 (Mo et al., 2009), поэтому их синтез и оптимизация представляет широкий интерес для природоохранных технологий, ввиду их потенциала для очистки воздуха и в создании самоочищающихся поверхностей (Spiridonova et al., 2019). Для коммерческих целей очень важно найти рентабельную и эффективную технологию по нанесению плёнок фотокатализатора, при которой плёнки будут стабильно держаться на поверхности покрытия, иметь достаточную активность и пропускную способность видимого света (Dundar et al, 2019). Фотокаталитические плёнки могут быть нанесены методами: химического осаждения из газовой фазы, магнетронным распылением, гидротермальным, электрофорезным, процессом золь-геля и спрей-пиролиза (Spiridonova et al., 2019).

Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) основывается на пропускании прекурсорных газов через камеру, в которой находятся нагретые объекты для покрытия. Возле горячих поверхностей происходят химические реакции, результатом которых становится осаждение тонких плёнок на поверхности. Процесс сопровождается образованием побочных продуктов, которые удаляются из реакционной камеры вместе с непрореагировавшими прекурсорными газами (Frey & Khan, 2015). Осаждение плёнок диоксида титана не предполагает последующего обжига, а сам процесс проходит при относительно низких температурах (287-362 °C) и позволяет получить тонкие плёнки высокого качества (Byun, 1999). Также метод ХОГФ позволяет наносить многоуровневые слои полупроводников с присадками, например

$\text{In}_2\text{S}_3(\text{In}_2\text{O}_3:\text{S})/\text{TiO}_2$, что позволяет ускорить процесс осаждения плёнок (Bessergenev et al., 2002).

Магнетронное распыление – процесс столкновения между бомбардирующими частицами и их целью. Бомбардирующая частица сталкивается с целевым атомом и передает ему часть импульса, вследствие чего происходят столкновения с другими целевыми атомами, образуя каскадный процесс (Shi, 2018). В ходе данного процесса, определённые целевые атомы около поверхности набирают достаточный импульс для движения наружу и распыляются, высаживаясь впоследствии на материале подложки. Магнетронное распыление бывает разных видов, которые имеют свои принципы работы и области применения (например, распыление с использованием постоянного тока или высокочастотные токи). Главным преимуществом высокочастотного магнетронного распыления по сравнению с распылением с использованием постоянного тока является то, что целевой электрод может быть диэлектриком, поэтому любой материал может быть покрыт плёнкой данным методом (Shi, 2018).

Гидротермальный синтез - это метод выращивания кристаллов неорганических веществ, при котором практически нерастворимые в обычных условиях оксиды и соли растворяются при участии воды и водных растворов в условиях, имитирующих природные процессы, а именно при высоких температурах (до 500 °C) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа). Для данного метода применяются автоклавы, в которых в нижней части устанавливают кристаллические вещества (шихту), а в верхней затравку, на которой происходит рост кристаллов, а между ними перегородку с отверстиями. В нижней части автоклава температура выше, чем в верхней, поэтому более нагретый и более концентрированный раствор поднимается вверх, где он охлаждается и становится пересыщенным, вследствие чего из него выделяются вещества, которые оседают на затравке, а охлаждённый раствор возвращается вниз, где он снова насыщается и нагревается (Кнунянц, 1988).

Золь-гель – распространённый жидкостный метод синтеза различных наноматериалов, основанный на физико-химических процессах образования гелей из растворов исходных компонентов. Основные этапы процесса – это создание коллоидного раствора (золя), создание из него геля, сушка и термообработка геля. Создание золь для данного метода целесообразно из веществ с низкой растворимостью. На первом этапе образования наночастиц в растворах формируются зародыши новой фазы, после чего они разрастаются за счет присоединения к ним растворенного вещества. Переход из золя в гель осуществляется путём дестабилизации коллоидного раствора, зачастую

изменением pH. В ходе формирования геля образуется объёмная сеть частиц и раствор утрачивает текучесть (Евстропьев & Никоноров, 2018). В ходе сушки геля из него удаляется жидкость, что обычно сопровождается его существенным сжатием и уплотнением. Скорость удаления растворителя сильно влияет на пористость геля и на окончательную микроструктуру материала. Последующая термообработка необходима для улучшения механических свойств и структурной стабильности материала, которая достигается через его спекание, уплотнение и рост частиц (Tseng et al., 2010).

Ультразвуковой спрей-пиролиз – это метод, основанный на создании аэрозолей ультразвуковыми волнами. Метод спрей-пиролиза может применяться для нанесения одиночного и множественных слоёв плёнок, как плотных, так и пористых, керамических покрытий и разнообразных порошковых материалов. Осаждение плёнок методом спрей-пиролиза осуществляется путём распыления раствора прекурсора на горячую поверхность. Распылённые капли ударяют поверхность субстрата и преобразовываются в дисковую структуру, после чего они подвергаются термической обработке. Размер и форма дисков зависят от температуры поверхности, от объёма и импульса определённой капли. В результате, получаемая пленка состоит из наложенных друг на друга дисков начального раствора прекурсора, который подвергается пиролизу на поверхности. Типичная схема спрей пиролиза отображена на рисунке 1.2 (Rahemi Ardekani et al., 2019).

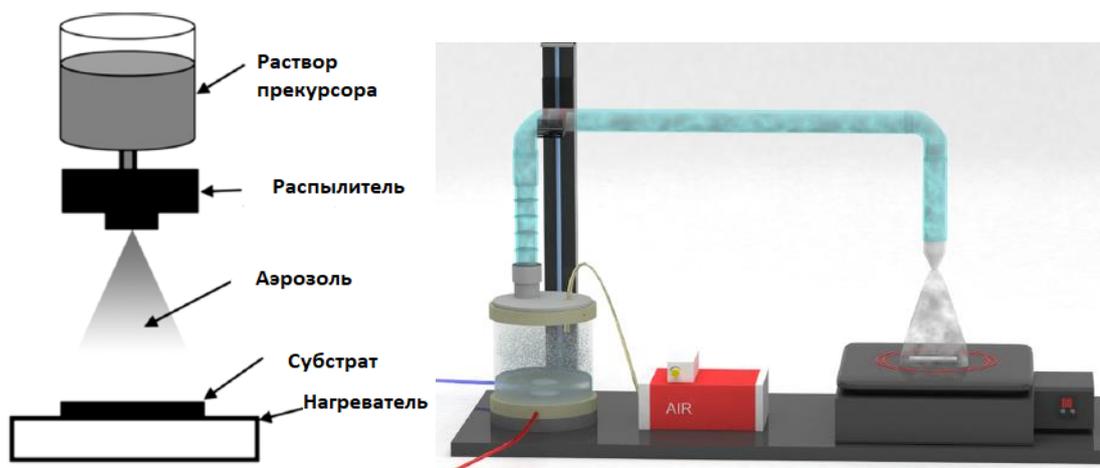


Рисунок 1.2 Схемы установки для спрей-пиролиза (Rahemi Ardekani et al., 2019)

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методы

Фотокаталитические покрытия были изготовлены докторантом Таллиннского Технического университета Екатериной Спиридоновой. Плёнки TiO_2 были осаждены на боросиликатное стекло методом ультразвукового спрей-пиролиза. Изопропоксид титана (IV) использовался в качестве источника титана, ацетилацетон в качестве стабилизирующего компонента и этиловый спирт, как растворитель. Молярное соотношение изопропоксида титана (IV) к ацетилацетону в растворе прекурсора составляло 1:8. Концентрация изопропоксида титана (IV) в растворе прекурсора составляла 0,2 М и объём 3,5 мл. После нескольких минут перемешивания, раствор был разбавлен до 60 мл этиловым спиртом. Приготовленный раствор перемешивался в течении часа. Аэрозоль создавался при помощи генератора ультразвука и переносился сжатым воздухом со скоростью 5 л/мин. Температура поверхности стекла на которое осаждался диоксид титана была установлена 350 °С. Все параметры в процессе осаждения поддерживались постоянными. Осаждённые плёнки подверглись обжигу в печи Nabertherm L5/11/06D при температуре 500 °С в течении одного часа.

2.2 Фотокаталитические измерения

2.2.1 Приборы и инструменты

Фотокаталитическая активность плёнок TiO_2 изучалась в пятисекционном реакторе непрерывного действия с объёмом секции 130 мл. Опыты проводились при расходах смеси (чистый воздух + модельный загрязнитель) 0,5 л/мин и 1 л/мин, что соответствует времени пребывания 15,6 и 7,8 секунд на секцию реактора. В каждую из секций реактора устанавливались фотокаталитические покрытия площадью 120 см². В качестве модельных загрязнителей использовались ацетон и ацетальдегид с концентрациями 10 и 40 ppm (для их изготовления использовались ацетон и ацетальдегид от Sigma-Aldrich, с чистотой $\geq 99,5\%$). Анализ проводился на инфракрасном Фурье-спектрометре Interspec 200-X с газовой кюветой Specac Tornado 8-m 1,33 л. Также установка имеет увлажнитель воздуха, подключенный перед первой секцией реактора. В качестве источников света использовались установленные над каждой секцией флуоресцентные ультрафиолетовые лампы UV Philips Actinic BL 15 W (излучение

УФ-А 3,5 мВт/см², измерено с отражателем в диапазоне 180-400 нм, максимальное излучение при 365 нм, отношение УФ-В/УФ-А менее 0,2%). В опытах с видимым светом использовались лампы VIS Philips TL-D 15 W (излучение 3,3 мВт/см², измерено с отражателем в диапазоне 180-700 нм, УФ/УФ-видимый свет <5%). Относительная влажность воздуха в системе была 6%, а с подключенным увлажнителем 40%. Схема опытной установки представлена на рисунке 2.1.

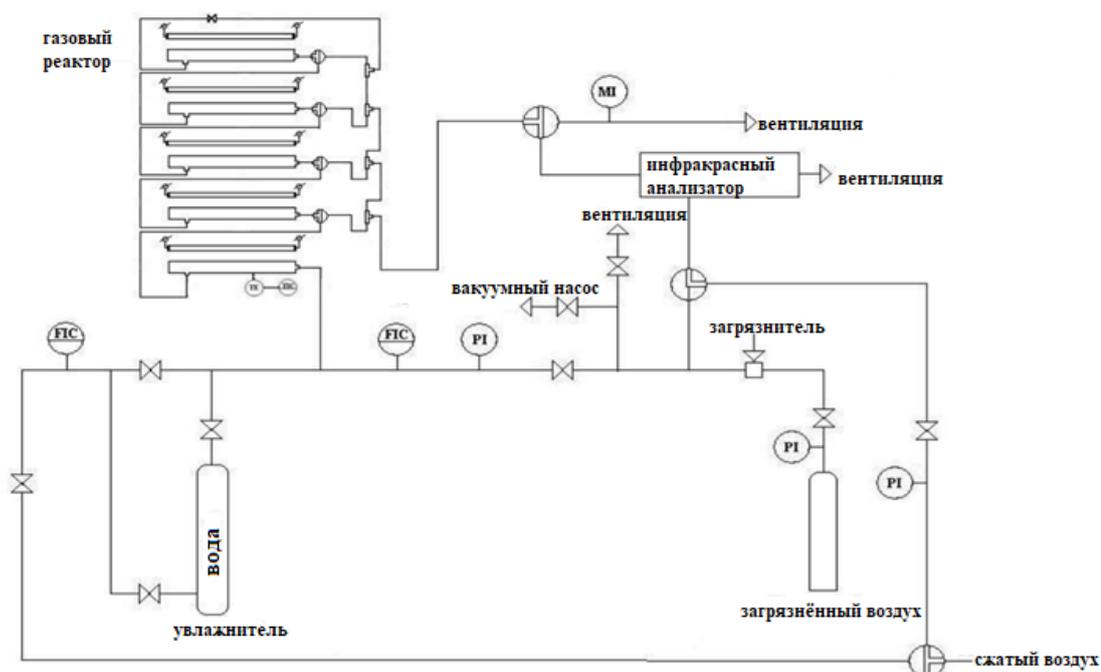


Рисунок 2.1 Схема общей экспериментальной установки (FIC - регуляторы расхода газа, PI - манометры, MI - измеритель влажности газа)

2.2.2 Ход работы

Модельная смесь загрязнённого воздуха изготавливалась в баллоне объёмом 50 л. Из него предварительно вакуумным насосом откачивался воздух, после чего микрошприцом вводился ацетон или ацетальдегид, объём (V) которого вычислялся по приведённой ниже формуле 2.1. В случае ацетальдегида перед набором вещества, микрошприц предварительно выдерживался пять минут в морозильной камере.

$$V = \frac{P+14,7}{14,7} * V_{\text{баллон}} * \frac{M}{R*T} * C * \frac{0,000001}{\rho*0,001} \quad (2.1)$$

P – давление в баллоне, 44 psig,

$V_{\text{баллон}}$ – объём баллона, 50 л,

R – газовая постоянная, $0,08206 \frac{\text{л*атм}}{\text{моль*К}}$,

T – температура, 293,15 К,

M – молекулярная масса, у ацетона $58,08 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, у ацетальдегида $44,05 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$,

C – искомая концентрация в ppm,

ρ – плотность, ацетон $0,784 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$, ацетальдегид $0,783 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$.

После введения ацетона происходило его испарение в баллоне в течение 20 минут, после чего баллон заполнялся сжатым воздухом до давления в 3 атм. С ацетальдегидом поступали точно также, только без предоставления времени на испарение. Затем приготовленная смесь оставлялась на 1,5 часа для выравнивания концентрации. Параллельно происходила продувка кюветы и реактора воздухом. После отведённого времени перед каждым опытом производилось взятие сравнительного спектра чистого воздуха инфракрасным спектрометром, а также в начале и в конце эксперимента проводилась регистрация спектра приготовленной смеси модельного загрязняющего вещества с воздухом, поступающего в кювету анализатора в обход реактора (по байпасной линии). Затем воздух, содержащий загрязняющие вещества, направлялся через секции реактора, которые последовательно подключались. После прохождения воздухом каждой секции реактора дважды регистрировали инфракрасный спектр, при расходе 0,5 л/мин через 10 и 20 минут, а при расходе 1 л/мин через 5 и 10 минут. Расход поддерживался постоянным в течение эксперимента при помощи расходомеров. Эксперимент продолжался до полного разложения исходного загрязнителя.

Пики ацетона и ацетальдегида были измерены в диапазонах инфракрасного спектра 1245 до 1172 см^{-1} и 2910 до 2630 см^{-1} соответственно.

Инфракрасные спектры были получены при помощи программы Interspec 3.40 Pro и проанализированы в программе Essential FTIR. Анализ данных проводился при помощи интегрирования (вычисления площади) пиков в приведённых выше диапазонах.

2.3 Результаты и обсуждение

В ходе данной работы было проведено несколько серий экспериментов с ацетоном и ацетальдегидом для определения активности плёнок TiO₂, условия которых представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Условия и параметры проведения экспериментов с ацетоном и ацетальдегидом

Серия экспериментов	Концентрация реагента, ppm	Относительная влажность, %	Источник излучения	Скорость потока воздуха, л/мин	Время пребывания в секции реактора, с
1	10 и 40	6	УФ-А	0,5	15,6
2	10	6	УФ-А	1,0	7,8
3	10	40	УФ-А	0,5	15,6
4	10	6	Видимый	0,5	15,6

Оценка активности плёнок проводилась по конверсии органического загрязнителя, которая вычислялась по следующей формуле 2.2:

$$\text{Конверсия} = \frac{C_{\text{вход}} - C_{\text{выход}}}{C_{\text{вход}}} * 100\% \quad (2.2)$$

$C_{\text{вход}}$ – концентрация модельного загрязняющего вещества в баллоне,

$C_{\text{выход}}$ – концентрация модельного загрязняющего вещества после прохождения фотокаталитического реактора

2.3.1 Сравнение фотокаталитического разложения ацетона и ацетальдегида

На рисунке 2.2 приведены результаты опытов с разложением ацетона и ацетальдегида с концентрациями 10 ppm и скоростью потока 0,5 л/мин. Полученные эмпирические данные наглядно показывают, что ацетальдегид минерализовался быстрее ацетона (88% против 66%, при времени пребывания 15,6 с). Однако при увеличении времени пребывания до 31,2 с (то есть при прохождении через вторую секцию реактора) конверсия достигла 100% для обоих веществ. Как указывалось ранее в пункте 1.1.5 количество промежуточных веществ образуемых при разложении ацетона и ацетальдегида существенно различается. Так общая цепочка реакции для ацетона: диацетоновый спирт → этановая кислота → метилэтилкетон → метиловый спирт → другие промежуточные продукты, в то время как для ацетальдегида: альдегид → кислоты → более низкоатомные альдегиды, что обуславливается сложностью

строения молекул. Согласно нескольким источникам промежуточные вещества влияют на конверсию исходных веществ (Mamaghani et al., 2017; Mo et al., 2009), что возможно стало причиной разницы конверсии ацетона и ацетальдегида (рисунок 2.2).

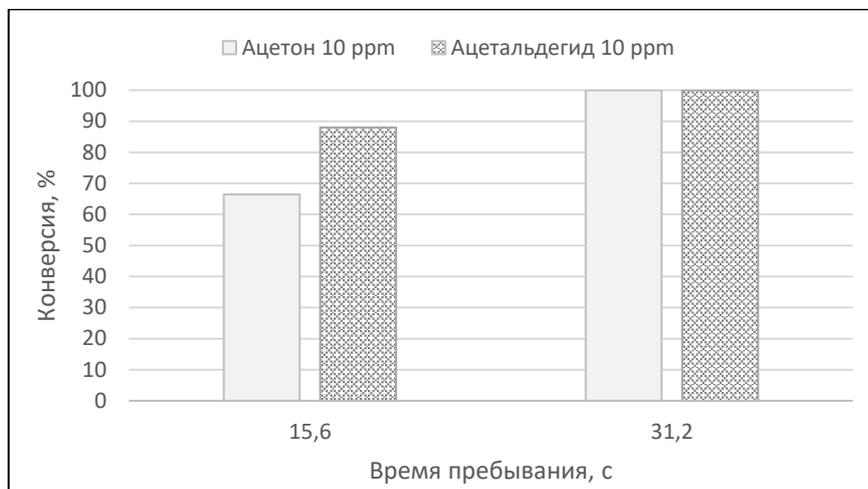


Рисунок 2.2 Сравнительная диаграмма разложения ацетона и ацетальдегида 10 ppm, 0,5 л/мин, относительная влажность 6%

Если сравнивать результаты этой работы с результатами опытов Dundar et al., 2019 в которой использовались плёнки, для изготовления которых применялось молярное соотношение изопророксида титана (IV) к ацетилацетону 1:4, можно констатировать, что активность плёнок с увеличением этого молярного соотношения до 1:8 возросла приблизительно в 3 раза. Возможной причиной возросшей активности плёнок является более высокое содержание атомов углерода в кристаллической решетке TiO_2 (Spiridonova et al., 2019).

2.3.2 Влияние концентрации исходных веществ на процесс ФКО

Приведённая ниже диаграмма (Рисунок 2.3) показывает, что с увеличением концентрации ацетона с 10 ppm до 40 ppm в первой секции реактора конверсия падает на 20%. Во второй секции происходит окончательное разложение 10 ppm ацетона, тогда как конверсия 40 ppm составляет 87%. Полное разложение 40 ppm происходит в третьей секции реактора. Однако, в абсолютных концентрациях, это означает, что в первой секции окисляется около 7 и 18 ppm ацетона при исходных концентрациях соответственно 10 и 40 ppm, во второй 3 и 17 ppm при соответствующих исходных концентрациях, а в третьем оставшиеся 5 ppm для исходной концентрации 40 ppm.

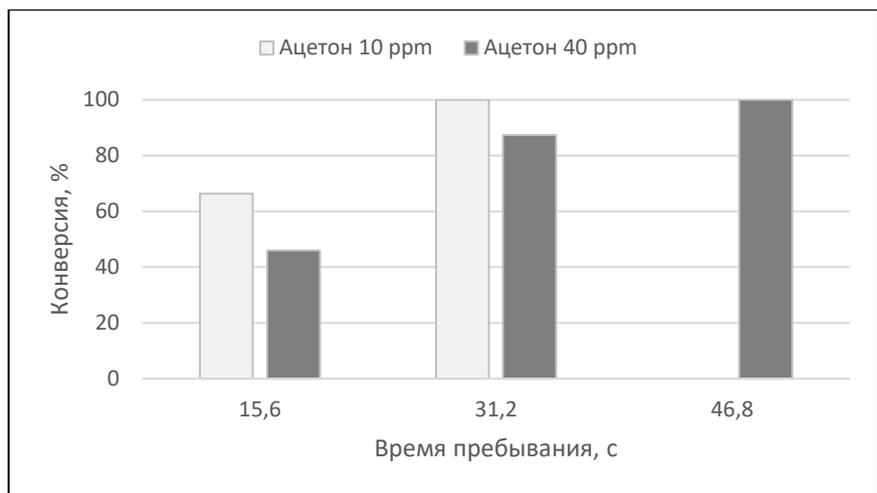


Рисунок 2.3 Сравнительная диаграмма влияния концентрации ацетона на конверсию, скорость потока 0,5 л/мин, относительная влажность 6%

По отношению к ацетальдегиду схожие тенденции были продемонстрированы только в случае прохождения первой секции реактора (рисунок 2.4). Повышение концентрации в 4 раза (400%) уменьшило конверсию в первой секции реактора всего лишь на 12%. Однако при концентрации 40 ppm как и при 10 ppm полное разложение произошло уже во второй секции реактора.

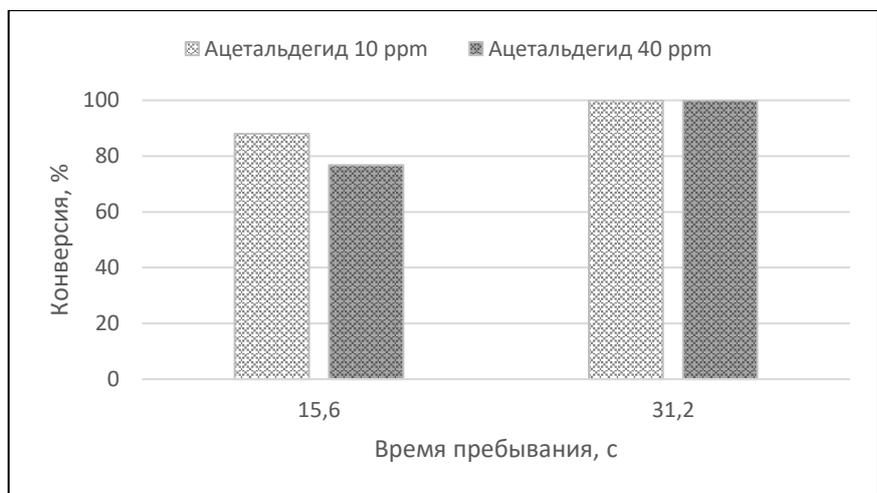


Рисунок 2.4 Сравнительная диаграмма влияния концентрации ацетальдегида на конверсию, скорость потока 0,5 л/мин, относительная влажность 6%

Синтезированные для данного исследования тонкие покрытия способны окислять достаточно высокие концентрации ацетальдегида и ацетона - за примерно 15 с разлагается 18 ppm ацетона и около 30 ppm ацетальдегида.

2.3.3 Влияние времени пребывания в реакторе на процесс ФКО

Приведённая ниже диаграмма (рисунок 2.5) показывает сравнение конверсии ацетона одинаковой концентрации (10 ppm) при разных скоростях потока воздуха. Время пребывания 15,6 с и 31,2 с соответствует при скорости потока 0,5 л/мин одной и двум секциям реактора, а для скорости 1,0 л/мин данное время соответствует двум и четырём секциям.

Можно заметить, что прохождение воздуха, содержащего ацетон, одной секции реактора при меньшей скорости потока даёт большую конверсию ацетона, чем прохождение двух секций при большей скорости. Такое различие можно объяснить тем, что время пребывания молекулы внутри секции реактора недостаточное для её адсорбции, что, соответственно, вызывает ухудшение конверсии (Mamaghani et al., 2017). Для полного разложения ацетона в обоих случаях потребовалось 31,2 с.

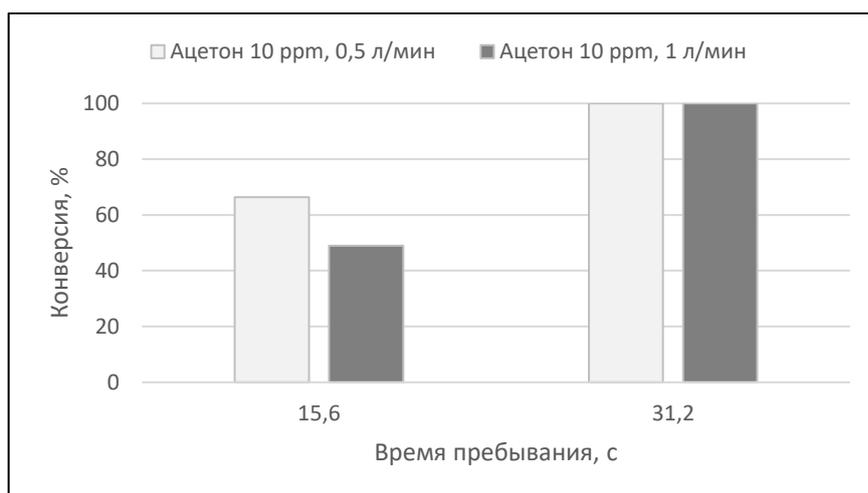


Рисунок 2.5 Сравнительная диаграмма влияния времени пребывания ацетона в реакторе, относительная влажность 6%.

Рисунок 2.6 демонстрирует, что увеличение скорости потока благотворно повлияло на конверсию ацетальдегида. В обоих случаях полное разложение ацетальдегида произошло во второй секции реактора, однако было потрачено в 2 раза меньше времени для потока 1 л/мин.

Ацетальдегид, как более легко фотокаталитически разлагающееся органическое соединение, менее зависит от времени пребывания молекулы в реакторе, чем ацетон.

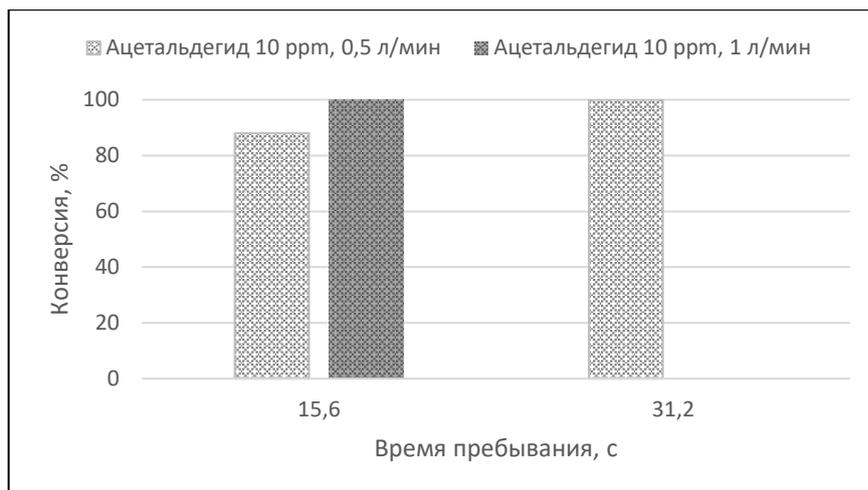


Рисунок 2.6 Сравнительная диаграмма влияния времени пребывания ацетальдегида в реакторе, относительная влажность 6%.

Рисунок 2.7 отображает сравнительные результаты окисления ацетона и ацетальдегида с повышенной до 1 л/мин скоростью потока воздуха и одинаковой концентрацией обоих загрязнителей в 10 ppm. Конверсия ацетона снизилась в 2 раза по сравнению с потоком в 0,5 л/мин, то есть полное разложение произошло в четвёртой секции реактора. В опыте с ацетальдегидом, как упоминалось выше, при увеличении скорости потока в два раза не было обнаружено существенных изменений в конверсии, полный распад произошёл, как и в первом случае, во второй секции реактора.

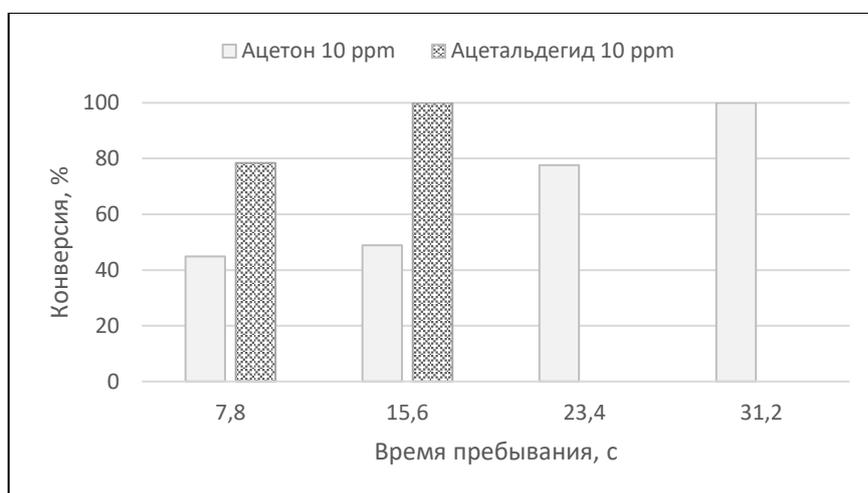


Рисунок 2.7 Сравнительная диаграмма разложения ацетона и ацетальдегида 10 ppm, 1,0 л/мин, влажность 6%

2.3.4 Влияние влажности воздуха на процесс ФКО

Как известно увеличение влажности воздуха может иметь двойственный эффект на реакции фотокаталитического окисления (Глава 1). Из приведённой ниже диаграммы (рисунок 2.8) видно, что увеличение влажности воздуха негативно

отражается на конверсии ацетона, снижая её в 2,5 раза. Схожие тенденции были замечены в работе Dundar et al., 2019.

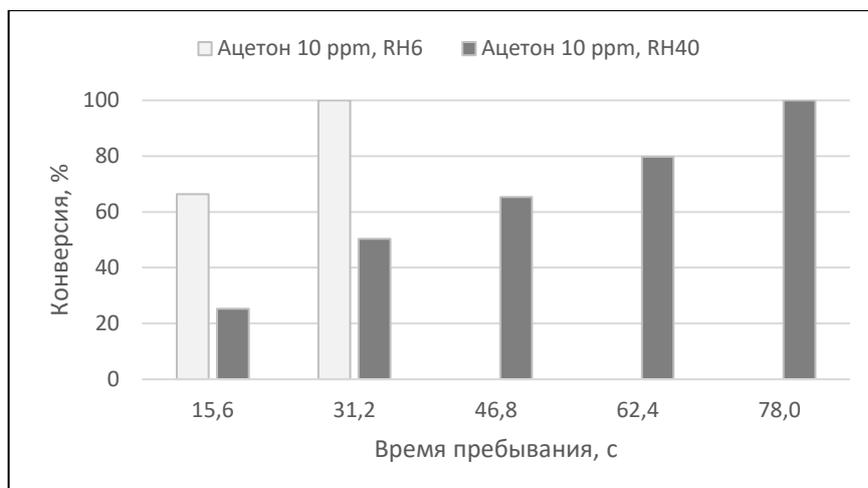


Рисунок 2.8 Сравнительная диаграмма ФКО ацетона при разной относительной влажности, расход воздуха 0,5 л/мин

Результаты опытов с ацетальдегидом представлены на рисунке 2.9. Заметно, что увеличение влажности оказывает меньший эффект на ацетальдегид, чем на ацетон.

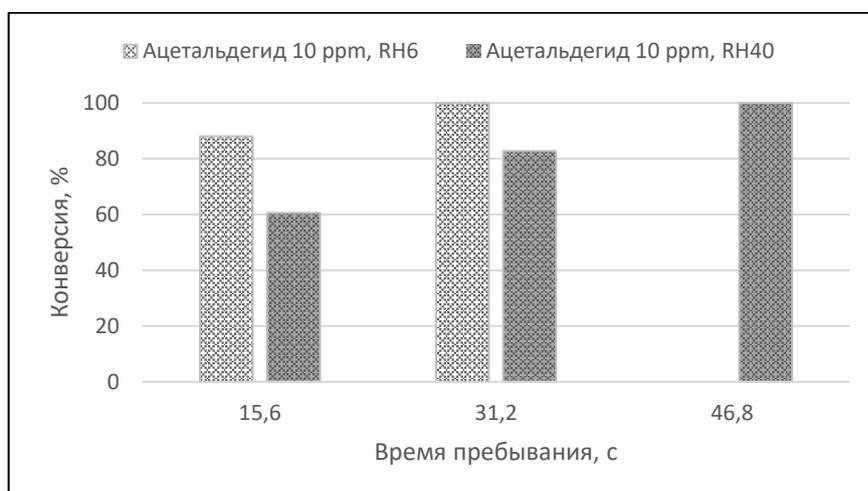


Рисунок 2.9 Сравнительная диаграмма ФКО ацетальдегида при разной относительной влажности, расход воздуха 0,5 л/мин

Однако сравнение опытов Dundar et al., 2019 с ацетальдегидом даёт интересный результат. Несмотря на то, что плёнки, полученные Dundar et al., 2019, имеют значительно меньшую активность, повышение влажности в их опытах практически никак не отразилось на конверсии ацетальдегида. Однако, исходя из данных на рисунке 11, конверсия ацетальдегида ухудшается при повышении влажности, что может говорить о повышенной чувствительности плёнок, использованных в этой работе, к влажности. Если учитывать, что негативный

эффект влажности на фотокаталитическое окисление выражается в конкурирующей с органикой адсорбции воды на поверхности катализатора, то можно предположить, что адсорбция воды на данных тонких плёнках выше, чем на плёнках, исследуемых в работе Dundar et al., 2019.

2.3.5 Влияние источника излучения на процесс ФКО

Большой практический интерес вызывает возможность проведения фотокаталитических реакций под действием видимого света. Сравнение влияния источника излучения проводилось при концентрации ацетона и ацетальдегида 10 ppm и скорости потока 0,5 л/мин. На рисунках 2.10 и 2.11 представлены результаты экспериментов. Разложение ацетона и ацетальдегида при видимом свете происходило в 2 раза медленнее, чем при ультрафиолетовом. Примечательно, что ацетальдегид, который в предыдущих опытах показывал большую реакционную способность чем ацетон, при видимом свете показал результаты более низкие, чем ацетон. Разница в процентной конверсии в первой секции реактора составила для ацетона 35%, а для ацетальдегида ~60%.

Сравнение результатов с Dundar et al., 2019 показывает, что использованные в этой работе покрытия имеют более высокую активность не только при ультрафиолетовом свете, но и при видимом свете. В работе Dundar et al., 2019 использовался ацетон с начальной концентрацией 5 ppm и после прохождения пяти секций реактора (78,0 секунд) имел конверсию всего лишь ~35%.

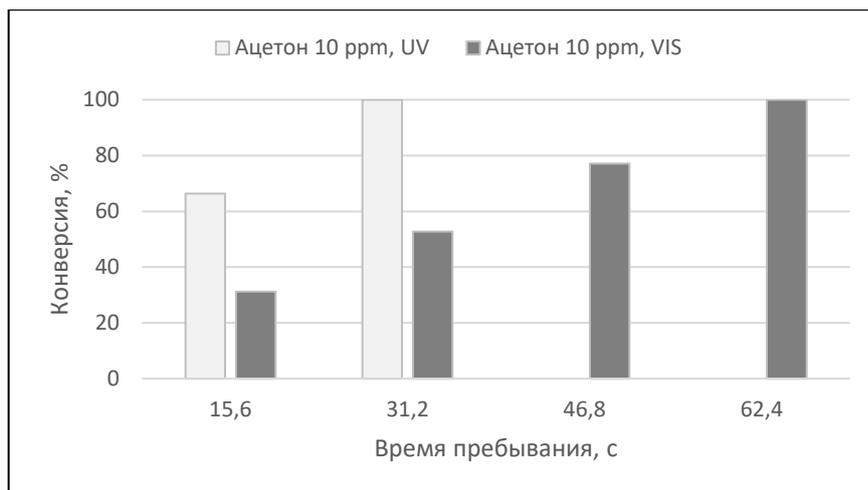


Рисунок 2.10 Сравнительная диаграмма ФКО ацетона при различных источниках излучения, расход воздуха 0,5 л/мин, относительная влажность 6%

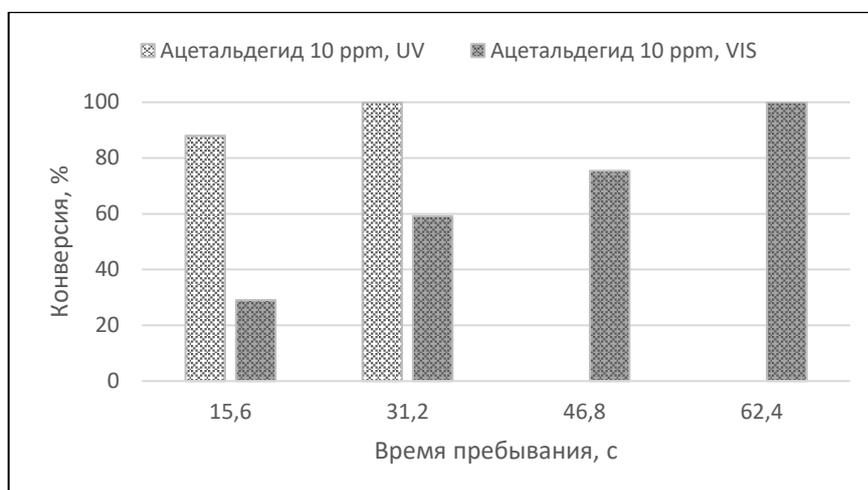


Рисунок 2.11 Сравнительная диаграмма ФКО ацетальдегида при различных источниках излучения, расход воздуха 0,5 л/мин, относительная влажность 6%

Несмотря на снижение фотокаталитической активности тонких плёнок в видимом свете, активность достаточно высокая для окисления 3 ppm ацетона и ацетальдегида за примерно 15 секунд.

3 ВЫВОДЫ

Целью данной работы являлось изучение влияния различных параметров фотокаталитического процесса, таких как влажность воздуха, время пребывания, исходная концентрация загрязнителей, источник излучения, на окисление ацетона и ацетальдегида на тонких плёнках TiO_2 . Для изучения фотокаталитического процесса использовались плёнки TiO_2 , нанесённые на боросиликатную подложку методом ультразвукового спрей-пиролиза с соотношением 1:8 тетраизопророксида титана (IV) к ацетилацетону. Фотокаталитическая активность плёнок TiO_2 изучалась в пятисекционном реакторе непрерывного действия, через который пропускались приготовленные модельные смеси воздуха с загрязнителями ацетоном и ацетальдегидом. Площадь поверхности фотокатализатора варьировалась от 120 до 600 cm^2 . Анализ состава воздуха проводился на инфракрасном спектрофотометре. Полученные тонкоплёночные покрытия TiO_2 показали достаточно высокую фотокаталитическую активность и в каждом эксперименте ацетон и ацетальдегид были полностью окислены.

Для исследования влияния начальной концентрации исходных веществ на процесс фотокаталитического окисления (ФКО) были проведены опыты с начальной концентрацией ацетона и ацетальдегида в 10 и 40 ppm при постоянных расходах воздуха и относительной влажности. Увеличение концентрации ацетона в 4 раза увеличило время на его полное разложение в 1,5 раза, в то время как четырёхкратное увеличение начальной концентрации ацетальдегида не оказало существенного влияния на его разложение. Синтезированные для данного исследования тонкие покрытия способны окислять достаточно высокие концентрации ацетальдегида и ацетона - за примерно 15 с разлагается 18 ppm ацетона и около 30 ppm ацетальдегида при площади фотокатализатора в 120 cm^2 .

Исследование влияния времени пребывания проводилось при расходе воздуха 0,5 л/мин и 1 л/мин. Сокращение времени пребывания оказывает негативное влияние на окисление ацетона, тогда как конверсия ацетальдегида не зависит от изменения условий в изучаемых пределах, то есть от увеличения расхода воздуха и соответственно уменьшения времени пребывания.

Для оценки влияния влажности на эффективность ФКО, опыты проводились при относительной влажности 6% и 40% для обоих веществ с исходной концентрацией 10 ppm и расходом воздуха 0,5 л/мин. Результаты показали, что увеличение влажности воздуха негативно отражается на конверсии ацетона,

снижая её в 2,5 раза (полное окисление при 6% произошло за 31 с, в то время как при 40% полное окисление произошло за 78 с). В случае с ацетальдегидом, увеличение влажности оказало меньший эффект на конверсию, снижая её только в 1,5 раза.

Сравнение влияния источника излучения, таких как УФ-А и видимого света, проводилось при исходной концентрации ацетона и ацетальдегида 10 ppm, расходе воздуха 0,5 л/мин и относительной влажности 6%. Результаты показали, что разложение ацетона и ацетальдегида под действием видимого света происходило в 2 раза медленнее, чем при ультрафиолетовом. Несмотря на это, полное окисление обоих загрязнителей под видимым светом произошло за 62 с.

Сравнение полученных результатов с результатами ранее проведённых исследований по ФКО на основе TiO_2 плёнок синтезированных спрей-пиролизом может указать на преимущества и недостатки плёнок, синтезированных для данной работы. Например, в работе Dundar et al., 2019 использовались плёнки, для изготовления которых применялось молярное соотношение изопропоксида титана (IV) к ацетилацетону 1:4, в то время как в данной работе применялось соотношение изопропоксида титана (IV) к ацетилацетону 1:8. В данной работе, несмотря на высокую исходную концентрацию модельных загрязнителей (40 ppm), оба модельных вещества были окислены полностью, в то время как в работе Dundar et al., 2019 полное разложение произошло только в случае ацетона с исходной концентрацией всего лишь 5 ppm. Более того, использованные в этой работе покрытия имеют более высокую активность не только при ультрафиолетовом излучении, но и под действием видимого света, окисляя полностью оба загрязнителя после прохождения воздухом четырёх секций реактора. При этом плёнки с меньшим содержанием ацетилацетона в растворе прекурсора для синтеза TiO_2 (Dundar et al., 2019) показывают значительное ухудшение конверсии обоих загрязнителей в видимом свете: полностью не удалось разложить органические загрязнители даже при использовании всех пяти секций реактора. Таким образом можно констатировать, что уменьшение молярного соотношения изопропоксида титана (IV) к ацетилацетону при изготовлении плёнок привело к заметному увеличению их активности. Однако, при сравнительном анализе были замечены и недостатки плёнок. К примеру, в данной работе увеличение влажности воздуха негативно отразилось на конверсии обоих загрязнителей, увеличив время их полного окисления, в то время как в работе Dundar et al., 2019 повышение влажности практически никак не отразилось на конверсии ацетальдегида. Такое различие

может указывать на повышенную чувствительность плёнок, использованных в этой работе, к влажности, что требует дальнейших исследований в этой области.

Исходя из результатов литературного обзора и эмпирических исследований можно заключить, что ФКО имеет высокий потенциал в качестве эффективной технологии для удаления летучих органических веществ (ЛОВ) из воздуха. В особенности технологии ФКО на основе TiO_2 относительно недороги и не требуют применения дополнительных реагентов, а также эффективно удаляют ЛОВ при комнатных температурах и давлении. Конечными продуктами окисления при оптимальных условиях проведения процесса являются в основном CO_2 и H_2O , не требующие дальнейшей обработки, что является преимуществом по сравнению с многими процессами очистки газов.

RESÜMEE

Inimtegevuse tagajärjel tekkivad saasteained, millest peamiseks võib pidada lenduvaid orgaanilisi ühendeid (LOÜ), avaldavad kahjulikku mõju nii tervisele kui ka keskkonnale. Siseõhku võivad LOÜ-d eralduda ehitusmaterjalidest, mööblist, puhastusvahenditest ja mitmetest muudest esemetest/ainetest. Fotokatalüütiline oksüdatsioon (FKO) on perspektiivne, efektiivne ja suhteliselt odav õhupuhastuse meetod, mis annab toatemperatuuril LOÜ-de madalate kontsentratsioonide korral hea tulemuse, seejuures lagunevad optimaalse protsessi tulemusena orgaanilised õhu saasteained veeks ja süsihapegaasiks.

Antud magistritöös uuriti pihustuspürolüüsi meetodiga ning tetraisopropoksiidi ja atsetüülatsiooni suhtega 1:8 sünteesitud TiO_2 õhukeste kilede fotokatalüütilist aktiivsust. Toksilisuse ja laialdase leviku tõttu hoonete siseõhus valiti antud töö mudelsaasteaineteks atsetoon ja atsetaldehüüd. Käesoleva uuringu eesmärgiks oli erinevate fotokatalüütilise protsessi parameetrite mõju uurimine atsetooni ja atsetaldehüüdi oksüdeerimisele; uuritud parameetrid olid suhteline niiskus, viibimisaeg, algkontsentratsioon ja kiirguse allikas. Tulemusi võrreldi varasemate andmetega, mis saadi suurema tetraisopropoksiidi ja atsetüülatsiooni suhtega pihustuspürolüüsiga sünteesitud õhukeste kilede aktiivsuse uurimisel (Dundar et al., 2019).

Fotokatalüütilised uuringud viidi läbi pidevas režiimis töötavas viiesektsioonilises reaktoris, kus fotokatalüsaatoriga kaetud klaasplaadi pind ühes sektsioonis oli 120 cm^2 . Ainete kontsentratsioonide muutusi määrati infrapunase spektrofotomeetriaga.

Magistritöös läbiviidud uuringu põhjal saab teha järgmised järeldused:

- 1) Algkontsentratsiooni tõstmine 10 ppm-st kuni 40 ppm-ni pikendab atsetooni oksüdeerimise aega 1,5 korda ning ei osuta olulist mõju atsetaldehüüdi oksüdeerimisele. Antud uuringu jaoks sünteesitud õhukesed kiled omavad piisavalt kõrget aktiivsust: 18 ppm atsetooni ja 30 ppm atsetaldehüüdi lagunes fotokatalüsaatori juuresolekul (pindala 120 cm^2) 15 sekundi jooksul.
- 2) Viibimisaja vähendamine 15,6 sekundist 7,8 sekundini mõjutab negatiivselt 10 ppm atsetooni oksüdatsiooni ent ei mõjuta 10 ppm atsetaldehüüdi konversiooni uuritud tingimustel.
- 3) Suhtelise niiskuse tõstmine 6%-lt 40%-le mõjutab negatiivselt atsetooni ja atsetaldehüüdi (10 ppm) konversiooni, vähendades seda vastavalt 2,5 ja 1,5 korda.

- 4) UV-A kiirgusega atsetooni ja atseetaldehüüdi (10 ppm) oksüdeerimine toimub uuritud tingimustel kaks korda kiiremini, kui nähtava valgusega.

Saab järeldada, et magistritöö raames uuritud õhukesed kiled on kõrgema fotokatalüütilise aktiivsusega võrreldes nanokiledega, kus titaanisopropoksiidi ja atsetüülatssetooni suhe oli 1:4. Seda tõestab uuritud kilede võime lagundada atsetooni ja atseetaldehüüdi, mille kontsentratsioon on vähemalt kaheksa korda kõrgem võrreldes Dundar et al. (2019) uurimistöös saadud tulemustega ning lisaks võime lagundada täielikult saasteaineid nähtava valgusega. Sellest võib järeldada, et antud õhukesed kiled omavad suurt potentsiaali uuritud saasteainete eemaldamises ning tulevikus võib pöörata tähelepanu ka teiste, nt aromaatsete, LOÜ oksüdeerimise uurimisele.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baltrėnas, P., Zagorskis, A., & Misevičius, A. (2015). Research into acetone removal from air by biofiltration using a biofilter with straight structure plates. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 29(2), 404–413. <https://doi.org/10.1080/13102818.2015.1006413>
- Bens, G. (2009). Sunscreens. In J. Reichrath (Ed.), *Sunlight vitamin D and skin cancer* (p. 323). Springer Science + Business Media.
- Bessergenev, V. G., Khmelinskii, I. V., Pereira, R. J. F., Krisuk, V. V., Turgambaeva, A. E., & Igumenov, I. K. (2002). Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties. *Vacuum*, 64(3–4), 275–279. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00318-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00318-9)
- Bhave, P. P., & Yeleswarapu, D. (2020). *Removal of Indoor Air Pollutants Using Activated Carbon—A Review*. Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9213-9_7
- Bianchi, C. L., Gatto, S., Pirola, C., Naldoni, A., Di Michele, A., Cerrato, G., Crocellà, V., & Capucci, V. (2014). Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>
- Boulamanti, A. K., Korologos, C. A., & Philippopoulos, C. J. (2008). The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, 42(34), 7844–7850. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.016>
- California Environmental Protection Agency. (1993). *Acetaldehyde as a Toxic Air Contaminant*. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/air/document/acetaldehyde.pdf>
- Commission, E. (2018). *ECOLABEL. PAINTS AND VARNISHES USER MANUAL* (Issue January, pp. 1–148).
- Daly, A., & Zannetti, P. (2007). An Introduction to Air Pollution – Definitions, Classifications, and History. *Science And Technology*, 1–14.
- Darwent, Allard, Hartman, & Lange. (1960). THE PHOTOLYSIS OF ACETONE. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(12), 1847–1850.

- Diodiu, R., Galaon, T., Bucur, E., Stefan, D. S., & Pascu, L. F. (2016). Aldehydes, acetone, formic and acetic acids in Indoor air of an office building. *Revista de Chimie*, 67(12), 2396–2399.
- Dundar, I., Krichevskaya, M., Katerski, A., Krunks, M., & Oja Acik, I. (2019). Photocatalytic Degradation of Different VOCs in the Gas-Phase over TiO₂ Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Catalysts*, 9(915).
- Dundar, I., Krichevskaya, M., Katerski, A., & Oja Acik, I. (2019). TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis as photocatalytic material for air purification. *Royal Society Open Science*, 6(2). <https://doi.org/10.1098/rsos.181578>
- Ebrahimi, A., & Fatemi, S. (2017). Titania-reduced graphene oxide nanocomposite as a promising visible light-active photocatalyst for continuous degradation of WVOC in air purification process. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(8), 2089–2098. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1393-2>
- European Chemicals Agency. (2020). *Acetone*. https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.602?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%253A%252F%252Fecha.europa.eu%252Fhome%253Fp_p_id%253Ddisssimplesearchhomepage_WAR_dissearchportlet%2526p_p_lifecycle%253D0%2526p_p_state%253Dnormal%252
- Frey, H., & Khan, H. R. (2015). Handbook of Thin-Film Technology. In *Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)*. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05430-3_9
- Huang, Y., Ho, S. S. H., Niu, R., Xu, L., Lu, Y., Cao, J., & Lee, S. (2016). Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect. *Molecules*, 21(1). <https://doi.org/10.3390/molecules21010056>
- Hult, E. L., Willem, H., Price, P. N., Hotchi, T., Russell, M. L., & Singer, B. C. (2015). Formaldehyde and acetaldehyde exposure mitigation in US residences: In-home measurements of ventilation control and source control. *Indoor Air*, 25(5), 523–535. <https://doi.org/10.1111/ina.12160>
- International Agency for Research on Cancer. (2016). *Outdoor Air Pollution IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 109*. International Agency for Research on Cancer. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK368029/>

- ISO. (2017). *FOCT 6000-6-2016*. <http://docs.cntd.ru/document/1200144100>
- Jan, Y. H., Lin, L. Y., Karthik, M., & Bai, H. (2009). Titanium dioxide/zeolite catalytic adsorbent for the removal of NO and acetone vapors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 59(10), 1186–1193. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.10.1186>
- Jang, J.-W., Park, S. J., & Park, J.-W. (2016). Quantitative Comparison of the Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Nanotube Film and TiO₂ Powder. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 21(2), 8–14. <https://doi.org/10.7857/jsge.2016.21.2.008>
- Jensen, A. A., & Knudsen, H. N. (2006). *Samlet sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i indeklimaet fra udvalgte forbrugerprodukter*. 113(75). [file:///C:/Users/Charl/Downloads/forbrugerprodukterindeklmamst87-7052-208-1 \(1\).pdf](file:///C:/Users/Charl/Downloads/forbrugerprodukterindeklmamst87-7052-208-1%20(1).pdf)
- Jõks, S. (2012). *Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Organic Air Pollutants*. Tallinn University of Technology.
- Kachina, A. (2008). *GAS-PHASE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS*. Lappeenranta University of Technology.
- Krichevskaya, M., Preis, S., Moiseev, A., Pronina, N., & Deubener, J. (2017). Gas-phase photocatalytic oxidation of refractory VOCs mixtures: Through the net of process limitations. *Catalysis Today*, 280, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.041>
- Liang, W. J., Li, J., & Jin, Y. Q. (2010). Photocatalytic degradation of gaseous acetone, toluene, and p-xylene using a TiO₂ thin film. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 45(11), 1384–1390. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.500925>
- Llewellyn, D., & Dixon, M. (2011). Can Plants Really Improve Indoor Air Quality? In *Comprehensive Biotechnology, Second Edition* (Second Edi, Vol. 4, Issue December 2011). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00325-1>
- Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V., & Elias, A. (2015). A review of indoor air treatment technologies. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(3), 499–522. <https://doi.org/10.1007/s11157-015->

- Mamaghani, A. H., Haghghat, F., & Lee, C. S. (2017). Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental*, *203*, 247–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>
- Missia, D. A., Demetriou, E., Michael, N., Tolis, E. I., & Bartzis, J. G. (2010). Indoor exposure from building materials: A field study. *Atmospheric Environment*, *44*(35), 4388–4395. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.049>
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., & Zhao, R. (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. In *Atmospheric Environment* (Vol. 43, Issue 14, pp. 2229–2246). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
- Nazaroff, W. W., & Weschler, C. J. (2004). Cleaning products and air fresheners: Exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment*, *38*(18), 2841–2865. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.040>
- Paz, Y. (2010). Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*(3–4), 448–460. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.011>
- PubChem. (2004). *COMPOUND SUMMARY Acetone*. COMPOUND SUMMARY Acetone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone>
- PubChem. (2020). *COMPOUND SUMMARY Acetaldehyde*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaldehyde>
- Rahemi Ardekani, S., Sabour Rouh Aghdam, A., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E., & Saievar-Iranizad, E. (2019). A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *141*(June), 104631. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104631>
- Shi, F. (2018). Magnetron Sputtering. In *Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>
- Spiridonova, J., Katerski, A., Danilson, M., Krichevskaya, M., Krunk, M., & Acik Oja, I. (2019). Effect of the Titanium Isopropoxide:Acetylacetone Molar Ratio on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films. *Molecules*, *24*(23), 4326.

- The European Commission. (2000). *COMMISSION DIRECTIVE 2000/39/EC* (p. 5).
- The European Commission. (2004). *Evaluation and opinion on Acetaldehyde*. https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out275_en.pdf
- The European Environment Agency. (2019). *No Title*. Estonia - Air Pollution Country Fact Sheet.
- The Risk Assessment Information System. (1997). *Formal Toxicity Summary for ACETONE*. <https://rais.ornl.gov/tox/profiles/acetone.html#t32>
- Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(6), 2336–2361. <https://doi.org/10.3390/ijms11062336>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2000). *Acetaldehyde*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2003). *TOXICOLOGICAL REVIEW OF ACETONE*. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0128tr.pdf
- USGC. (2013). Titanium — Light, Strong, and White. In *Titanium—Light, Strong, and White* (Issue August, pp. 2–3).
- Wang, S., Ang, H. M., & Tade, M. O. (2007). Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*, 33(5), 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.02.011>
- WHO. (2018). *Качество атмосферного воздуха и здоровье*. [https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Yamashita, K., Noguchi, M., Mizukoshi, A., & Yanagisawa, Y. (2010). Acetaldehyde removal from indoor air through chemical absorption using L-Cysteine. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(9), 3489–3498. <https://doi.org/10.3390/ijerph7093489>
- Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*, 38(5), 645–654.

[https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)

Zhao, P., & Zhu, L. (2016). Optimized porous clay heterostructure for removal of acetaldehyde and toluene from indoor air. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 10(2), 219–228. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0760-z>

Евстропьев, С. К., & Никонов, Н. В. (2018). *ЖИДКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ*.

Кнунянц, И. Л. (1988). *Химическая энциклопедия, том 1. СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ*.

Козлов, Д. (2014). *Новые высокоактивные материалы на основе TiO₂ для фотокаталитического окисления паров органических веществ и очистки воздуха*. Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения.