



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## **ISEPUHASTUVATE PINNAKATETE VÄLJATÖÖTAMINE**

### **DEVELOPMENT OF SELF-CLEANING SURFACE COATINGS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Rasmus Tõniste

Üliõpilaskood: 185582EANB

Juhendaja: Jekaterina Sydorenko, nooremteadur  
Ilona Oja Acik, professor

# 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.

10.01.2022

Autor: Rasmus Tõniste

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

10.01.2022

Juhendaja: Jekaterina Sydorenko

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

10.01.2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: vanemlektor Tiia Plamus

/ digitaalselt allkirjastatud /

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Rasmus Tõniste

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Isepuhastuvate pinnakatete väljatöötamine  
Development of self-cleaning surface coatings,

mille juhendaja on Jekaterina Sydorenko ja Ilona Oja Acik.

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

10.01.2022

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. jq 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

# Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Rasmus Tõniste, 185582EANB  
Õppekava, peeriala: EANB, Materjalitehnoloogia  
**Juhendaja(d):** Doktorant-nooremteadur, Jekaterina Sydorenko  
Professor, Ilona Oja Acik, 620 3369

### Lõputöö teema:

Isepuhastuvate pinnakatete väljatöötamine  
Development of self-cleaning surface coatings

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda erinevate õhukeste kilede sadestusmeetoditega.
2. Leida optimaalne kilede järeltöötlustemperatuur.
3. Uurida steariinhappe lagundatavust.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade.	4.10.20
2.	Kilede sadestamine, UV-VIS ja XRD mõõtmised, andmete analüüs.	13.11.20
3.	Steariinhappe lagundamine, märgumise mõõtmine, järelendus, analüüs.	13.12.20

**Töö keel:** eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 12. jaanuar 2022a

**Üliõpilane:** Rasmus Tõniste ..... 10.01.2022 a  
Digitaalselt allkirjastatud  
**Juhendaja:** Jekaterina Sydorenko ..... 10.01.2022 a  
Digitaalselt allkirjastatud  
**Juhendaja:** Ilona Oja Acik ..... 10.01.2022 a  
Digitaalselt allkirjastatud  
**Programmijuht:** Tiia Plamus ..... 10.01.2022 a  
Digitaalselt allkirjastatud

*Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel*

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS .....	9
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	10
1.1 Fotokatalüüs .....	10
1.1.1 Fotokatalüüsi mehhanism.....	11
1.2 TiO <sub>2</sub> ja selle omadused .....	13
1.3 Erinevad sadestusmeetodid .....	15
1.3.1 Sool-geel-meetod .....	15
1.3.2 Ultraheli pihustus.....	16
1.4 Isepuhastuvate pinnakatete kasutamine .....	18
1.4.1 Antimikroobsed ja isepuhastuvad pinnad.....	19
1.4.2 Kommertskasutusel olevad isepuhastuvad pinnad .....	20
1.4.3 Vee puhastamine .....	22
2. PRAKTILINE OSA.....	25
2.1 Kasutatud vahendite loetelu .....	25
2.2 Eksperimentaalne osa.....	26
2.3 TiO <sub>2</sub> pinnakatte keelutsooni arvutamine .....	28
2.4 Struktuursed omadused.....	30
2.5 Märgravus.....	31
2.6 Steariinhappe test.....	31
KOKKUVÕTE (EESTI KEELES) .....	35
KOKKUVÕTE (INGLISE KEELES) .....	36
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	37
LISA 1. MÄRGRUVUSE MÕÕTMISED .....	42
LISA 2. STEARIINHAPPE LAGUNDAMINE.....	44

## EESSÕNA

Lõputöö teema sõnastati TalTechi materjalitehnoloogia eriala „materjalitehnoloogia projekt“ aine raames projekti autori Jekaterina Sydorenko poolt. Lõputöö teostamise jooksul tehtud katsed on läbi viidud TalTechi keemiliste kiletehnoloogiade laboris. Autor soovib tänada juhendajaid juhendamise, abi ja selgituste eest töö eksperimentaalse osa teostamisel.

Käesolevas töös keskendutakse isepuhastuvate pinnakatete väljatöötamisele, kasutades selleks TiO<sub>2</sub> fotokatalüütilisi omadusi.

Käesolev uurimustöö on teostatud ja rahastatud Eesti Teadusagentuur PRG627 „Antimon-kalkogeniid õhukesed kiled järgmise põlvkonna pool-läbipaistvatele päikeseelementidele kasutamiseks elektrit tootvates akendes“ projekti poolt.

Projekti oli väga huvitav teha ja saada uusi erialaseid teadmisi ja neid realselt labori tingimustes katsetada.

Võtmesõnad: TiO<sub>2</sub>, isepuhastuvad pinnakatted, keskkond, bakalaureusetöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

- OH – hüdroksüülradikaal
- $\alpha$  – neeldumis koefitsient
- A – optiline konstant
- AgI – hõbejodiid
- ALD – aatomkihtsadestamine (atomic layer deposition)
- $\text{Bi}_3\text{O}_3$  – vismutoksünitraat
- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  - russelliit
- CdS – kaadmiumsulfiid
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  - etanool
- $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  - atsetüülatsetaon
- $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  – titaan(IV)isopropoksiid
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  - steariinhape
- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$  – tinadikloriidatsetaat
- Cl - kloor
- $\text{CO}_2$  – süsihappegaas
- Eg – optiline keelutsoon
- $E_{\text{BG}}$  – elektromagnetiline keelutsoon
- eV – elektronvolt
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – raud(III)oksiid
- $\text{H}_2$  - vesinik
- $\text{H}_2\text{O}$  – vesi
- $h\nu$  – footoni energia
- $\text{In}_2\text{O}_3$  – indium(III)oksiid
- $\lambda$  - lainepikkus
- M - molaarne kontsentratsioon
- MBE – *molecular-beam epitaxy*
- $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  - ammooniumheksaklorostanaat
- nm – nanomeeter
- $\text{NO}_x$  - lämmastikoksiidid
- $\text{O}_2$  – hapnik
- $\text{O}_2\cdot^-$  - hapniku radikaal
- $\text{O}_3^+$  - osoon
- $\Theta$  – theta, nurk
- phr – osa 100 kummi kohta (parts per hundred rubber)
- PTFE – polütetrafluoroetüleen
- PVC - polüvinüülkloriid

PVD – füüsiline aurufaasi sadestamine (physical vapor deposition)  
ROS – reaktiivsed hapniku liigid (reactive oxygen species)  
SiO<sub>2</sub> - ränidioksiid  
SnO<sub>2</sub> – tina(IV)oksiid  
SO<sub>x</sub> – vääveloksiidid  
t - aeg  
TiO<sub>2</sub> – titaandioksiid  
TR – kile peegeldus (total reflectance)  
TT – kile läbilaskvus (total transmittance)  
UV-A – A-tüüpi ultravioletne kiirgus (lainepikkused 320-400 nm)  
UV-VIS – ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria  
UV-kiirgus – ultravioletne kiirgus  
μl - mikromeeter  
WO<sub>3</sub> – volframtrioksiid  
XRD – röntgendifraktsioon analüüs  
ZnO - tsinkoksiid  
ZnS - tsinksulfiid  
ZrO<sub>2</sub> - trikooniumdioksiid



## SISSEJUHATUS

Viimastel aastakümnetel on tänu tehnoloogia, tööstuse ja majanduse arengule kerkinud üle kogu maa suuri probleeme, mis on nii otseselt kui ka kaudselt ohtu seadnud kogu maakera ja sellel asetsevad inimesed, loomad ja looduse. Tegemist on keskkonnaprobleemidega, mis on just viimastel aastatel eriti aktuaalseks saanud. Iga aasta toodame me meeletutes kogustes toodangut, millest suur osa läheb lihtsalt suurtesse prügilatesse seisma. Suur osa sellest leiab oma tee ka loodusesse, mille tagajärjel kannatab eelkõige loodus. Paljud riigid ja erinevad organisatsioonid võitlevad igapäevaselt antud probleemiga. Isepuhastuvate pinnakatete väljatöötamine minu bakalaureuse töö teemana on valitud just sel eesmärgil, et anda oma panus puhtama keskkonna loomisele. Tegemist on samuti väga päevakajalise teemaga antud viiruseleviku võtmes. Kui minu välja töötatud funktsionaalne pinnakate suudab lagundada viiruseid, siis oleks sellest väga suur abi viiruse leviku tõkestamisele.

Käesoleva bakalaureuse töö eesmärk on muuta meid ümbritsev keskkond puhtamaks. Puhtama keskkonna saavutamiseks on ette võetud looduses esinev protsess nimega fotokatalüüs. Fotokatalüüsi toimel on võimalik lagundada meid ümbritsevas keskkonnas leiduvaid baktereid, viiruseid ja muid orgaanilisi saasteaineid, mis leiduvad vees, õhus ja pinnas. Fotokatalüüsi protsessi käivitamiseks on vaja fotokatalüütilisi materjale ja valgust. Selle lõputöö raames kasutatakse selleks  $\text{TiO}_2$  õhukesi kilesid.  $\text{TiO}_2$  kiledel on isepuhastav omadus ehk UV-kiirguse toimel on nad võimelised lagundama pinnale sattunud mustust, viiruseid ja erinevaid baktereid. Kuna  $\text{TiO}_2$  omab suhteliselt laia keelutsooni ( $E_{\text{BG}} = 3.0 \text{ eV}$  rutiil ja  $3.2 \text{ eV}$  anatasaas faaside puhul) siis aktiveerub  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilised omadused kõige paremini just UV-kiirguse all. [1]

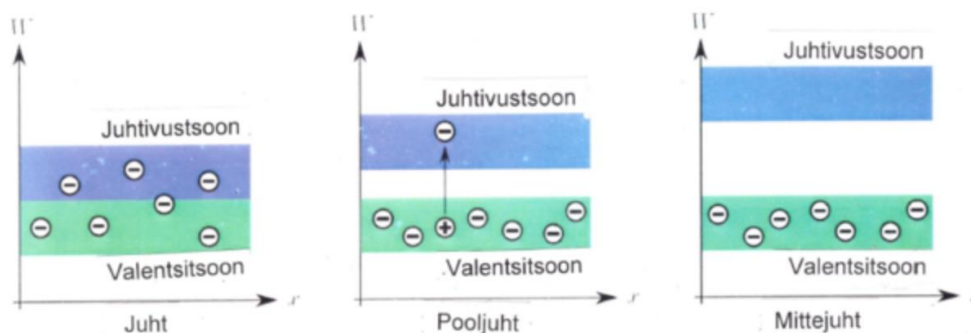
Antud bakalaureuse töö eesmärkideks on anda ülevaade, mis on fotokatalüüs ja milline on selle protsessi mehhanism. Kuna  $\text{TiO}_2$  ei ole ainus fotokatalüsaator, siis loetleme ka erinevaid fotokatalüsaatoreid ja selgitame, miks on  $\text{TiO}_2$  teistest parem. Uurime fotokatalüütiliste pinnakatete sadestamiseks kasutatavaid meetodeid ja teeme ülevaate juba kasutusel olevatest isepuhastuvatest pinnakatetest. Lõputöö eksperimentaalses osas sadestatakse  $\text{TiO}_2$  pinnakatteid kasutades ultraheli pihustusmeetodit ja uuritakse kuidas järeltöötlemise temperatuur mõjutab pinnakatete omadusi. Saadud materjalide karakteriseerimiseks kasutame UV-VIS spektroskoopiat, et uurida  $\text{TiO}_2$  pinnakatete läbilaskvust kogu nähtavas spektris. Lisaks sellele mõõta pinnakatte keelutsooni ja paksust. Samuti kasutame röntgenstruktuurianalüüsi, et uurida sadestatud kilede kristallstruktuuri. Pinnakatte fotokatalüütilist aktiivsust uuriti steariin happe lagundamisel.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Fotokatalüüs

Fotokatalüüs on protsess, mille käigus sobiva valguse mõjul toimub oksüdeerimisreaktsioon fotokatalüütilise materjali pinnal. [2] Fotokatalüsaatorina kasutatakse tavaliselt pooljuht materjale. Pooljuhtmaterjalide puhul on tegemist aine või materjaliga, mille elektrijuhtivus on parem kui dielektrikul ja halvem kui elektrijuhil. Pooljuhid on enamasti kristallstruktuuriga ained. Fotokeemia pooljuhtmaterjalidega sai alguse 1960'ndatel aastatel. Tol ajal uuriti süvitsi valguse abil toimuvaid füüsikalisi ja keemilisi reaktsioone pooljuhtmaterjalides. Täpsemalt uuriti neid just monokristallinsetes materjalides. Huvi pooljuhtmaterjalide fotokeemiasse muutus populaarseks pärast 1973. aasta õli kriisi, mis käivitas suure vajaduse alternatiivsete energiatoomis tehnoloogiate arenguks. [1]

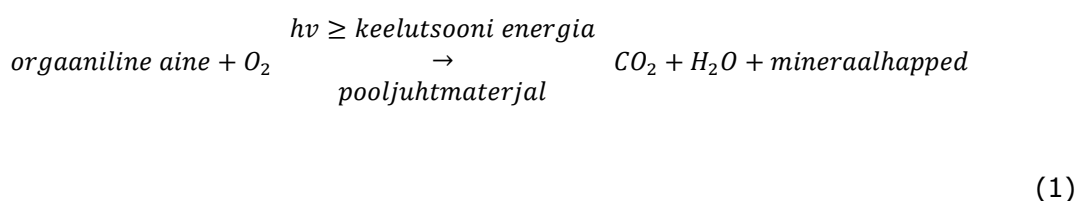
Mis muudab pooljuhid just eriliseks on nende keelutsooni energia. Pooljuhtides tsoonid ei kattu, nagu näiteks elektrijuhtide puhul, st vabad laengukandjad ei saa vabalt liikuda valentstsoonist juhtivustsooni (Joonis 1.1). Pooljuhtides jääb tsoonide vahele umbes 1 elektronvoldi laiune keelutsoon. Madalatel temperatuuridel juhtivustsoonis elektronid puuduvad. Valentstsoonis on aga kõik energiatasemed elektronide poolt hõivatud ja elektronid ei saa liikuda. Temperatuuri tõustes hakkab pooljuhis elektronide kineetiline energia kasvama ja elektronid on võimelised siirduma juhtivustsooni ületades keelutsooni laiuse. Ainult siis saavad elektronid liikuda juhtivustsooni, kui nad omavad piisavalt suurt energiat, et ületada keelutsooni laius, ehk keelutsooni energia. Elektronide lahkumisel valentstsoonist jäävad järgi nn augud, mis omavad positiivset laengut. Augud osalevad pooljuhi elektrijuhtivuse suurendamisel. [3]



Joonis 1.1 Erinevad tsoonid materjalides vastavalt nende elektrijuhtivusele. [4]

Fotokatalüüsi saab kasutada, et lagundada suurel hulgal erinevaid orgaanilisi ühendeid mille hulka kuuluvad näiteks haloalkaanid, aromaatsed ühendid, pestitsiidid, erinevad putukamürgid, värvained ja pindaktiivsed ained. Vastavalt reaktsioonile (1) saab protsessi käigus orgaanilised ained täielikult mineraliseeruda, ehk järgi ei jää mitte midagi peale CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O. Sama reaktsiooni (1) saab käivitada ka päikeselt kiirgava UV-kiirguse abil. Pole ka ime, et saasteainete fotokatalüütiline oksüdeerumine on kokku toonud palju erinevaid teadlasi ja huvilisi erinevates teadusrühmadest viimase 30 aasta jooksul. [5]

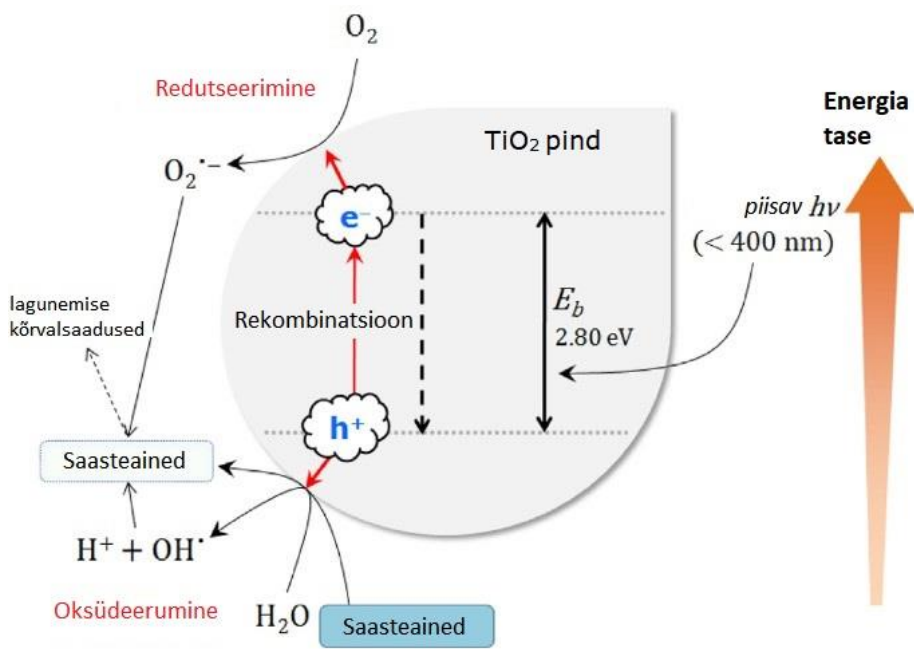
Eelkirjeldatu saab kokku võtta järgneva reaktsiooniga:



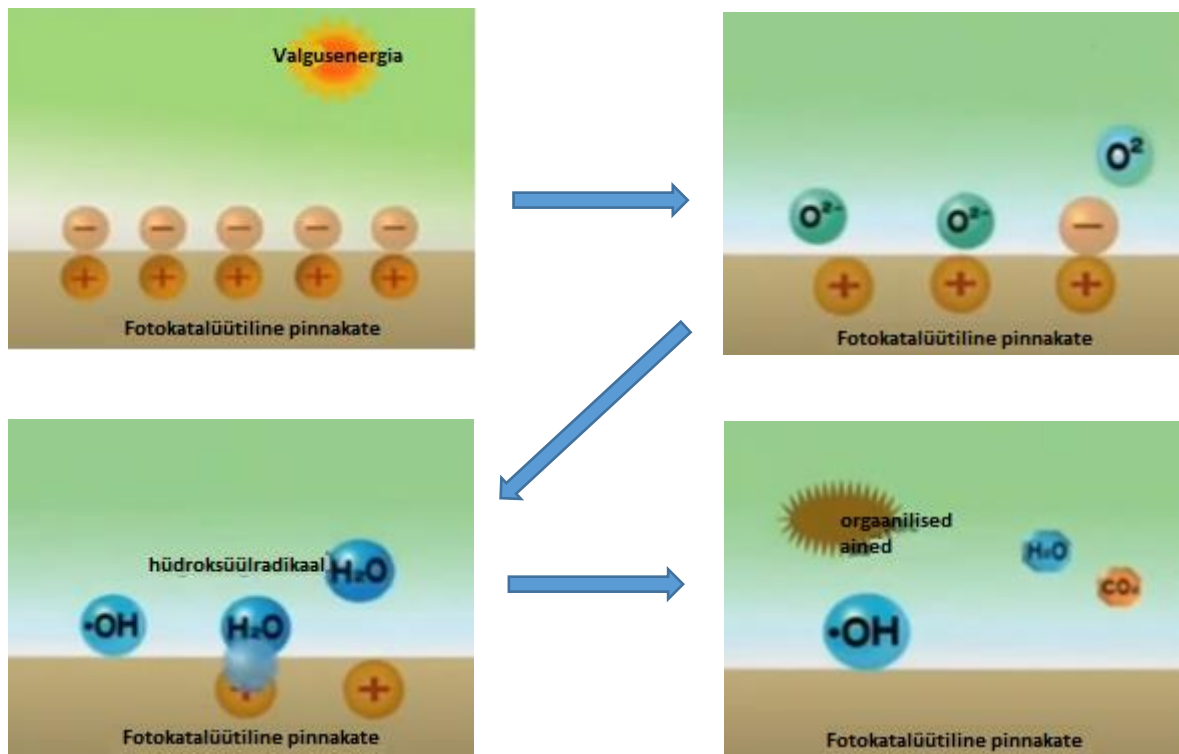
### 1.1.1 Fotokatalüüsi mehhanism

Fotokatalüüsi mehhanismi võib kirjeldada nelja tähtsa sammuga (Joonis 1.2). Esimeseks valguse absorbeerimine, et genereerida elektron augu paare. Augud tekivad tänu elektronide liikumisele valentstsoonist juhtivustsooni. Teiseks ergastatud laengute eraldamine. Kolmandaks elektronide ja aukude transport fotokatalüsaatori pinnale. Neljandaks laengute kasutamine pinnal redoksreaktsioonide jaoks. Kolmanda sammu puhul suur osa elektron-auk paare rekombineeruvad. Selle tulemusena hajub korjatud energia soojuse kujul või valguse kujul. Pikaealised fotogenereeritud laengud, mis asuvad katalüsaatori pinnal on võimelised käivitama erinevaid redoksreaktsioone. Tekivad •-OH radikaalid, mis on omakorda võimelised oksüdeerima erinevaid orgaanilisi saasteaineid. [6]

Kui valgus kiirgab TiO<sub>2</sub> kaetud pinnale, vabanevad ergastatud elektronid ja tekivad augud. Vabanenud elektronid reageerivad hapnikuga (O<sub>2</sub>) ja muutuvad hapniku aniooniks (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Tänu sellele, laetakse TiO<sub>2</sub> pind positiivselt. See meelitab ligi õhust vee molekule, mis reageerivad pinnaga. Veest saab •-OH radikaal. Pinnale jäänud O<sub>2</sub><sup>-</sup> ja •-OH hävitavad TiO<sub>2</sub> pinnale sattuvaid orgaanilisi ühendeid, sealhulgas viirused, bakterid ja muu. Hävitamise käigus vallandub vesi ja CO<sub>2</sub>. Antud protsess on kujutatud joonisel 1.3. [5]



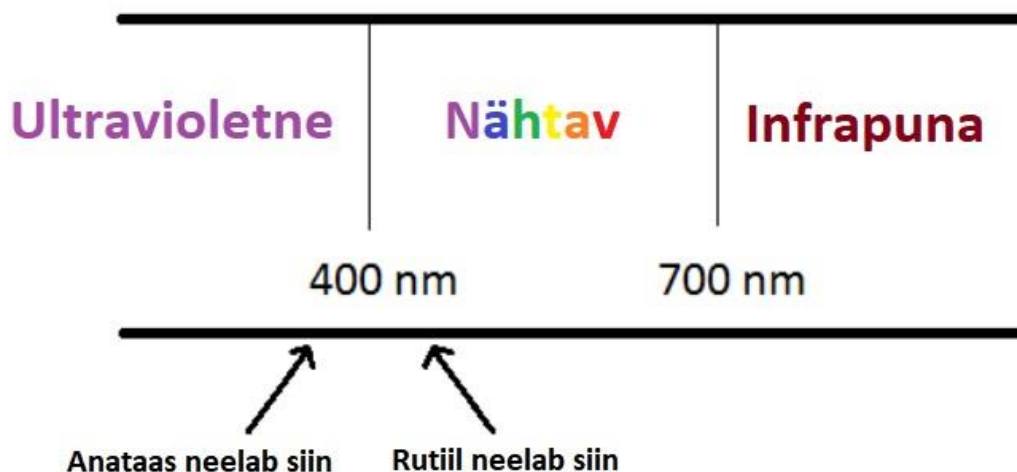
Joonis 1.2 Fotokatalüüsi mehhanismi skemaatiline kujutamine. [7]



Joonis 1.3 Isepuhastuva pinnakattel toimuv reaktsioon.

## 1.2 TiO<sub>2</sub> ja selle omadused

Titaandioksiid on looduses esinev titaani oksiid. Peamiselt saadakse titaandioksiidi kolmest mineraalsest allikast: ilmeniit, rutiil ja anataas. TiO<sub>2</sub> neelab violetset nähtavat valgust ja UV-lähist valgust. Kaks faasi, rutiil ja anataas, neelavad valgust spektri erinevates osades (Joonis 1.4). Rutiil neelab violetset valgust lainepikkusega 415 nm ( $E_{BG} = 3.0$  eV). Anataas aga on võimeline neelama nähtava valguse piiril ja UV-lähisel alal lainepikkusega 385 nm ( $E_{BG} = 3.2$  eV). [1] TiO<sub>2</sub>-l on väga lai kasutusvaldkond. Peamiselt kasutatakse TiO<sub>2</sub> värvides, päikesekreemides ja toiduvärvides. Titaandioksiid on valge anorgaaniline ühend, mida inimkond on praeguseks hetkeks kasutanud umbes 100 aastat. Tänu oma valgele värvile, kõrgele murdumisnäitajale ja UV kiirguse adsorbeerimisele, on TiO<sub>2</sub> muutunud väga populaarseks nii tööstustes ja ka tarbijasektoris. [8]



Joonis 1.4 Osa elektromagnet spektrumist nähtava valguse ümber. [9]

Tänu oma mitmetele erilistele omadustele on TiO<sub>2</sub> sobilik väga paljudes valdkondades. TiO<sub>2</sub> on omane väga kõrge sulamis temperatuur 1843°C ja keemis temperatuur 2972°C. TiO<sub>2</sub> peetakse kõige puhtamaks valgeks, sest ta adsorbeerib UV-kiirgust. Tänu sellele erineb TiO<sub>2</sub> teistest valgetest värvidest, mis päikese käes paistavad kollakana. [10]

TiO<sub>2</sub> on leidnud väga suurt kasutust erinevates keskkonnasõbralikes lahendustes. Kui võrrelda valget ja must värvi, siis on teada, et must värv neelab 70 – 90 % päikeselt kiirguvast energiast. Kiirgunud energia väljendub omakorda soojusena. Mida rohkem energiat neeldub, seda kõrgemat temperatuuri omab neelav pind ja vastupidi. Tänu sellele ei tõuse valgete pindade temperatuur nii kõrgeks, kui mustade oma. Kuna TiO<sub>2</sub>

on naturaalselt valget värvi, siis värvides hoonete, mis asuvad troopilistes kliimades, välisseinad valge värviga, mis sisaldab  $\text{TiO}_2$ , võib näha suurt langust energia tarbimises, sest see vähendab konditsioneeride kasutamist. [10], [11]

Titaandioksiid fotokatalüsaatorina, on leidnud kasutust ehituses nii värvides, tsemendis kui ka akna kattena. Seda just sellepärast, et  $\text{TiO}_2$  on võimeline lagundama ümbritsevas keskkonnas olevaid ohtlikke saasteaineid. Suure panuse  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilise omaduste avastamisel tegid Fujishima ja Honda 1972. aastal, kes uurisid vee fotolüüsi ja vee poolitamist vesinikuks  $\text{H}_2$  ja hapnikuks  $\text{O}_2$   $\text{TiO}_2$  elektroodidel. [12] Aastast 1983 alates on olnud  $\text{TiO}_2$  eelistatud materjal fotokatalüütiliste reaktsioonide loomisel pooljuhtmaterjalides. [5], [13], [14]  $\text{TiO}_2$  on laialt kasutatav fotokatalüsaator just sellepärast, et ta on keemiliselt ja bioloogiliselt inertne, väga fotoaktiivne, suhteliselt odav ja seda on väga lihtne sünteesida. Samuti omab  $\text{TiO}_2$  kõrget murdumisnäitajat, kõrget dielektrilist konstanti ja kõrget läbilaskvust. Ainuke puudus on tema keelutsooni laius,  $E_{\text{BG}} = 3.2$  eV kuni 3,41 eV, mis tähendab, et selle aktiveerumine toimub UV-kiirguse all, kuigi aktiivselt uuritakse erinevaid viise, kuidas keelutsooni laiust nihutada nähtava valguse poole. Selleks saab  $\text{TiO}_2$  ligeerida erinevate metallide või mittemetallidega. Vaatamata suuremale keelutsooni väärtusele on  $\text{TiO}_2$  siiani kõige laialdasemalt kasutatav katalüsaator vee ja õhu fotokatalüütiliseks puhastamiseks. [5]

$\text{TiO}_2$  pole ainukene fotokatalüütiline materjal. Kasutatakse ka  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Bi}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . [15] Nimetatud fotokatalüütilistest materjalidest on  $\text{TiO}_2$  kasutusel just isepuhastuvate omaduste pärast. Nagu ka enim mainitud, siis titaani esineb kolmes kristallilises vormis – anataas, rutiil ja brukiit. Rutiilile on omane kõige kõrgem murdumisnäitaja (2.61 – 2.90). Rutiil on samuti kõige paremini kasutatav paljudeks optilisteks kasutusalaadeks. Lisaks on ta ka termodünaamiliselt kõige stabiilsem. Kuigi anataasi eelistatakse teiste üle madalatel temperatuuridel õhukeste kiledes sadestamiseks. Seda sellepärast, et anataasi faas tekib madalamatel temperatuuridel ja paljud  $\text{TiO}_2$  optilised kasutusalaad nõuavad just madalaid temperatuure, et hoida ära termiliselt tundlike substraatidele kahju tekitamise. [16], [17], [18]

## 1.3 Erinevad sadestusmeetodid

Õhukeste kilede valmistamiseks kasutatavaid meetodeid võib jagada kahte gruppi vastavalt sadestamise protsessile: füüsikaline ja keemiline. Füüsikaliste meetodite gruppi kuuluvad füüsiline aurufaasi sadestamine (ing. keeles PVD), laserablatsioon, *molecular-beam epitaxy* (MBE) ja tavaline pihustamine. Keemilisse gruppi kuuluvad keemilise auru sadestamine (ing. keeles CVD), aatomkiht sadestamine (ing. keeles ALD), ultraheli pihustuspürolüüs, sool-geel, tsentrifugaalsadestus (ing. *spinn-coating*) ja lahusesse kastmine (ing. *dip-coating*). [19], [20]

Keemiline sadestamine aurufaasist on üks enamlevinumaid meetodeid, õhukeste kilede tootmiseks. Tegemist on keemilise protsessiga, mida kasutatakse suure puhtusega materjalide tootmiseks. Protsessi käigus aurustatakse lähteained, mis spetsiaalses kambris reageerivad omavahel ja tänu sellele moodustavad vastavale aluspinnale vajalikku aine. Saadud aine kantakse koos gaasivooluga kambrist välja. Keemilise sadestamise meetodiga on võimalik valmistata mitmesuguse struktuuriga materjale. Nendeks on näiteks: monokristallid, polükristallid ja amorfsed ained. [21]

### 1.3.1 Sool-geel-meetod

Sool-geel meetod on keemiline sünteesimeetod, milles tekib geel hüdroolüüsi ja polükondensatsioonireaktsioonide tulemusena. Saadud geel koosneb kolloidlahuse diskreetsetest osakestest ja polümeeride ahelatest. Geeli peamiseks lähteaineteks on metallide alkoksiidid ja erinevad soolad nagu kloriidid, atsetaadid ja nitraadid. Sool-geel meetodit kasutatakse peamiselt tööstuses ja laborites erinevate metallide oksiidide valmistamiseks. Selle tõttu sobib see meetod hästi ka TiO<sub>2</sub> pinnakatete valmistamiseks. [14]

Sool-geel meetodi korral algab kõik kolloidlahusega. Aegamööda hakkab kolloidlahus muutuma geelisarnaseks kahefaasiliseks süsteemiks. Saadud süsteem sisaldab nii tahket kui ka vedelat faasi. Geeli moodustumiseks võib kuluda mõnest minutist kuni mitme tunnini. Saadud geel erineb soolist elastsuse poolest, mille annavad geelile osakeste vahelised sidemed. Eristatakse kahte geeli liiki: kolloidne ja polümeerne. Kolloidse geeli tahke faas koosneb nanoosakestest, polümeersel geelil aga pidevast polümeeride ahelatest. Kolloidse geeli puhul on aga osakeste ruumalaprotsent nii väike, et kui soovida geelilaadseid omadusi väljendada, tuleb eemaldada enamus vedelikust. [14]

Saadud sooli saab sadestada erinevate aluste peale kile kasvatamiseks, tõmmata soolist fiibreid, valada vastava kujuga anumasse või kasutada erinevate pulbrite sünteesimiseks. Sool-geel meetod on hea sellepärast, et tegu on suhteliselt odava protsessiga, mis ei nõua kõrgetemperatuurilist tehnikat. [14]

Nagu eelnevalt mainitud, siis sool-geel meetodiga saab sadestada erinevaid õhukesti kilesid. Seda protsessi kasutatakse optiliste objektide peegelduvuse, neeldumise või ülekandekvaliteedi muutmiseks. Heaks näiteks, kus on kasutatud sool-geel meetodiga sadestatud kilesid, on päikesepaneelid. Paneelide pinnale on sadestatud peegeldumisvastane kile, mis suurendab paneelide energia neeldumist ja samaaegselt parandab paneelide vastupidavust kahjulike lainepikkuste vastu. [22]

Sool-geel meetodit kasutatakse lisaks ka korrosioonikindlate pinnakatete valmistamiseks. Antud pinnakatted täidavad nn tõkke rolli, et vähendada korrosiooni tungivat mõju metallidele ja lisaks sellele ka aeglustada selle lagunemist. Metallide puhul kasutatavate korrosioonikindlate pinnakatete valmistamisel on kasutatud roostevaba terast, alumiiniumi, vaske ja magneesiumi. [22]

Komposiit sool-geel ühendid on heaks lahenduseks juhtudel, kui on vaja tugevdatud struktuure või matrikseid. Hiljutiste uurimusaruannete põhjal pakub palju huvi ka komposiit sool-geel pinnakatete kasutamine turbiinide labade ja keraamiliste tööriistade katmiseks. [23], [24] Varasemalt olid need detailid valmistatud kuumpressimise teel ja hiljem lisatud komposiidi osa. Nüüd, aga tänu komposiit sool-geel meetodile on võimalik detailid katta palju lihtsamalt. Sool-geel meetod muudab lihtsamaks ka väga keerulise geomeetriaga detailide katmise. [22]

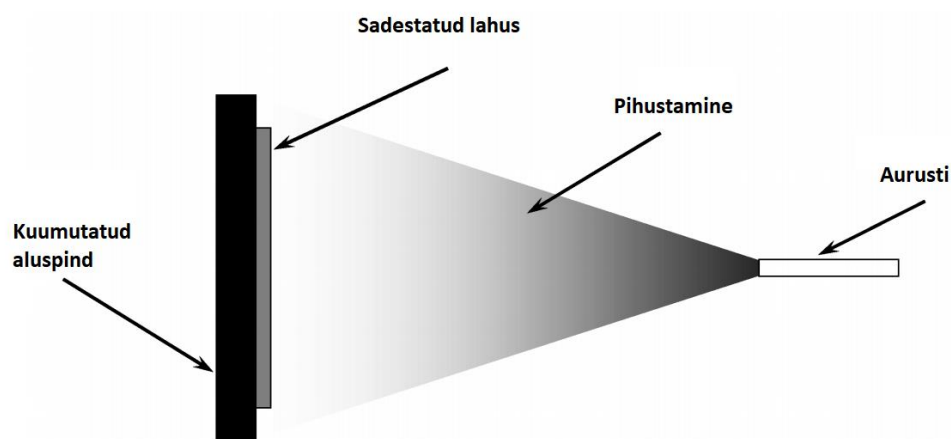
### **1.3.2 Ultraheli pihustus**

Ultraheli pihustuse korral on tegemist protsessiga, mida kasutatakse teadustöös nii õhukeste kui ka paksude kilede valmistamiseks, keraamiliste katete ja pulbrite valmistamiseks. Antud meetodit on kasutatud käesolevas lõputöös isepuhastuva TiO<sub>2</sub> pinnakatte sadestamiseks. Erinevalt teistest sadestusmeetoditest, ultraheli pihustus on väga lihtne ja suhteliselt odav meetod, pole vaja kasutada vaakumit. Tegemist on väga lihtsa tehnikaga, mis ei nõua kõrge kvaliteetseid substraate ega kemikaale. Selle meetodiga on võimalik sadestada kõrge stabiilsuse ja kvaliteediga õhukesti kilesid. Just eelmainitud eeliste pärast saigi just ultraheli pihustus meetod valituks kilede sadestamisel. Tüüpiline ultraheli sadestus tehnika sisaldab aurustit, substraadi küttekeha ja temperatuuriandurit. Aurusti koosneb järgnevatest komponentidest:



suruõhk (lahusesse suunatakse suruõhk), ultraheli tekitaja (ultraheli lained on vajalikud lahuse täpseks aurustamiseks) ja elektrivälja (lahus asetseb tugevas elektriväljas). [20]

Ultraheli sadestuse korral pihustatakse metalli soola lahus kuumutatud alusele (Joonis 1.5). Pihustatud osakesed langevad alusele ja toimub termiline lagunemine. Peale langenud osakeste kuju ja suurus sõltub pihustamise kiirusest, tilga mahust ja sadestus temperatuurist. Pihustatud lahuse tilgad sadestuvad üksteise peale ja toimub lahuse aurustumine ning substraadi peale moodustub metalli oksiidi kile. [20]



Joonis 1.5 Ultraheli pihustus skemaatiline protsess. [17]

Ultraheli pihustuse korral toimub väga palju erinevaid protsesse samaaegselt. Tähtsaimad neist on lahuse aurustumine, auru tekkimine ja selle transport, osakeste sadestumine ja järjestikune sadestamine. Kõigi eelmainitud protsesside juures mängib eriti tähtsat rolli temperatuur. Temperatuur määrab ära kile erinevad parameetrid ja omadused. Näiteks kui tõsta temperatuuri, muutub kile morfoloogiline mikrostruktuur pooremaks. Pihustustemperatuur mõjutab suuresti sadestatava metalli oksiidi kristallilist struktuuri. Samuti mõjutab temperatuur kile optilisi ja elektrilisi omadusi. [20]

Ultraheli pihustust on kasutanud paljud erinevad teadusgrupid. Chen et al. kasutasid oma uurimuses  $\text{TiO}_2$  kilede sadestamiseks just ultraheli pihustust. [25] Uurimuses uuriti kilede morfoloogia muutusi lisandite lisamisel lahusesse. Sadestatud  $\text{TiO}_2$  kiled muutusid mõradega kiledest täielikult mõra-vabaks pärast äädikhappe lisamist lahusesse. [20], [25]

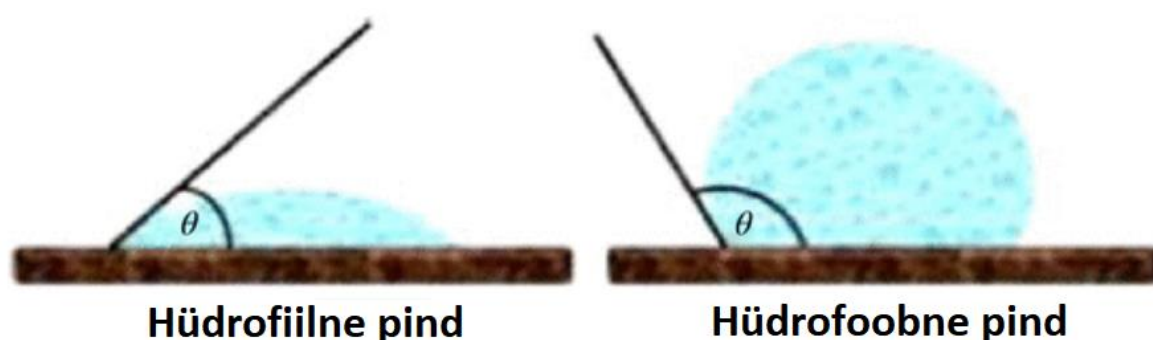
Pink et al. kasutasid samuti kilede sadestamiseks ultraheli pihustust. Uurimuses sadestati  $\text{SnO}_2$  kilesid gaasi sensorite tarbeks, kasutades nii anorgaanilist kui ka

orgaanilist lahust. Siledad, kuid mitte väga ühtlased kiled saavutati kasutades  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  lahust vees. Teisest küljest saavutati väga ühtlased, kuid väga ebatasased kiled kasutades  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$  lahust etüülatsetaadis. [20], [26]

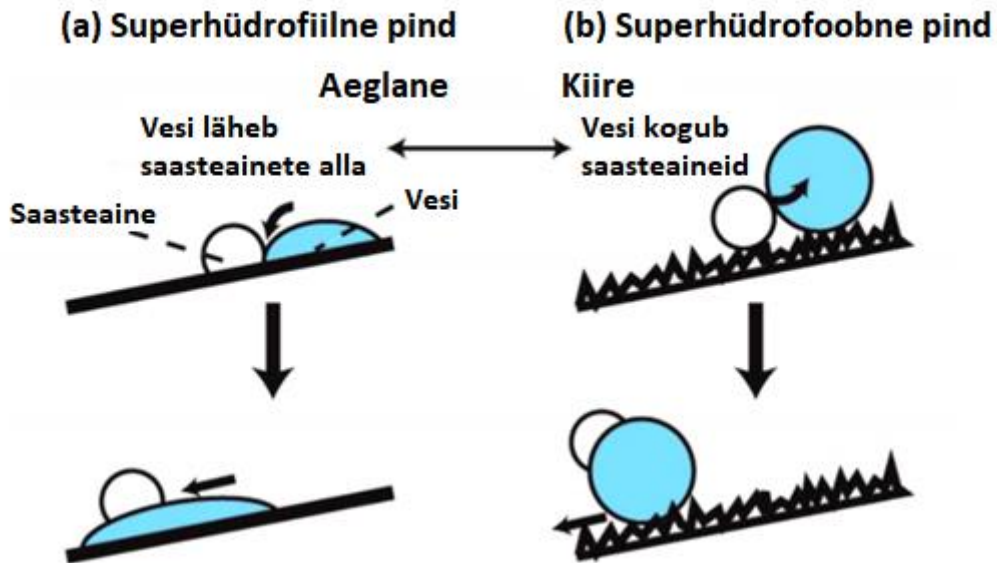
## 1.4 Isepuhastuvate pinnakatete kasutamine

Isepuhastuvad pinnakatted on laialdaselt kasutusel olnud juba pikemat aega. Kasutatakse erinevateks otstarveteks ja eri kohtades nagu näiteks: sisetingimustes, erinevates kangastes, sisustuseks kasutatavatel toodetel, akende klaaside. Kasutatakse veel välitingimustes erinevate konstruktsiooni materjalides, katusekivides, auto peeglites ja ka päikesepatareides. Isepuhastuva pinnakattega kaetud tooteid või pindu saab väga lihtsalt puhastada kasutades tavalist vett. Toimib ka tavaline vihmavesi, mis omakorda muudab selliste pindade omamise ülimalt soodsaks. [8]

Isepuhastuvaid pindasid jagatakse kaheks: hüdrofiilsed ja hüdrofoobsed. Pinna märgavust saab määrata mõõtes nurka ( $\theta$ ) vedeliku tilga ja pinna vahel. Nurka mõõdetakse vedeliku poolt moodustunud nurga ja tangentsiaali vahel (Joonis 1.6). Hüdrofiilse pinna puhul on nurga väärtused väiksemad kui  $90^\circ$ . Hüdrofoobse pinna puhul aga suuremad kui  $90^\circ$ . Hüdrofiilsete pindade puhul laotuvad vee piisad pinna peale laiali ja moodustavad õhukese kile. Selle protsessi käigus pestakse mustus ja muud jäägid pinnalt koos veega ära (Joonis 1.7a). Hüdrofoobse pinna puhul võtab veepiisk kera kuju ja veereb kiirelt pinnalt ära, sest pind on vett hülgav ja tänu sellele võetakse mustus ja muud jäägid kaasa (Joonis 1.7b). [8]



Joonis 1.6 Hüdrofiilne ja hüdrofoobne pind. [8]



Joonis 1.7 Skeem, kuidas ise puhastuv protsess toimib (a) hüdrofiilse ja (b) hüdrofoobse pinna puhul. [8]

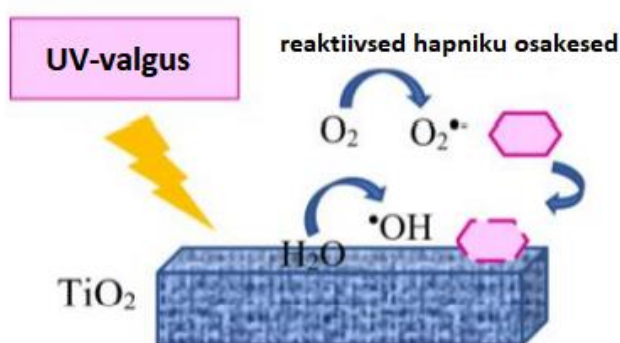
### 1.4.1 Antimikroobsed ja isepuhastuvad pinnad

Nakkushaigused ja kroonilised haigused ja ka COVID-19, mis põhjustavad maailmas märkimisväärset haigestumust ja sellega kaasnevat suremust on endiselt suur probleem. Kuna erinevatel pindadel on suur mõju nakkuste levikule, näiteks haiglates, koolides, ühistranspordis, kauplustes jne, siis erinevate bakterite, viiruste ja seente kasvu kõrvaldamine on endiselt suur väljakutse. Seetõttu on tungiv vajadus pöörata rohkem tähelepanu pindade saastele erinevates ruumides. Et võidelda pinna saastumisega on sobivaks lahenduseks antimikroobsete ja isepuhastuvate pinnakattete kasutuselevõtt. Antimikroobsed pinnakatted on kemikaalid nagu looduslikud aktiivsed polümeerid, keemiliselt sünteesitud polümeerid või nanoosakesed, mis suudavad tappa patogeenseid mikroorganisme või pärssida nende kasvu. Nad suudavad läbida mikroobide membraane, segades seeläbi metaboolset liikumist, tänu millele toimuvad muudatused membraanis, mis takistavad seeläbi mikroobide kinnitumist pindadele. [27]

Lisaks sellele saab käesolevas bakalaureuse töös valmistatud pinnakatteid kasutada ka nagu antimikroobseid pinnakatteid, kuna mikroobide, viiruste jne saab deaktiveerida pinnal tekkivate hüdroksüülradikaalide abil. Selline pinnakatte tööpõhimõte on toodud joonisel 1.8. [27]

## Antimikroobne pinnakate

### Fotoaktiveeritud



Joonis 1.8 Fotoaktiveeritud antimikroobne pinnakate. [27]

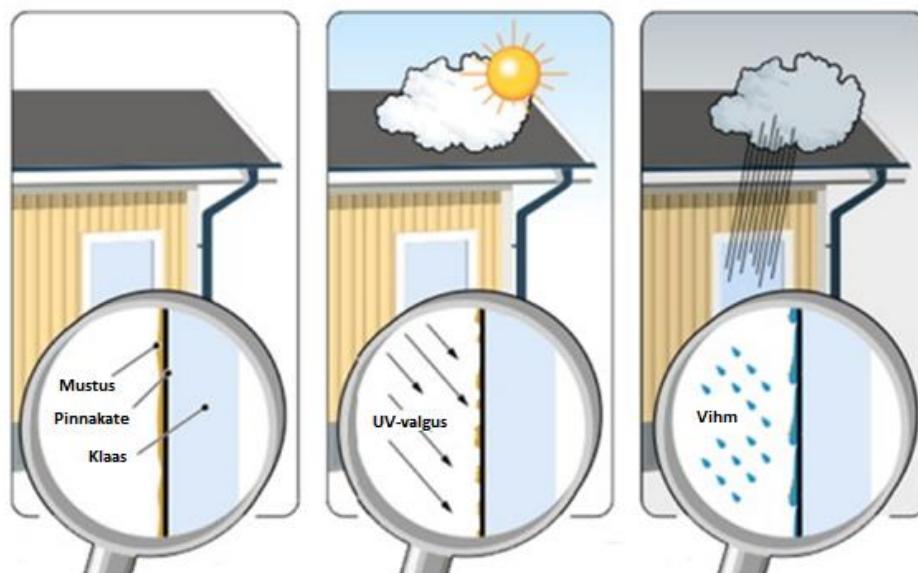
### 1.4.2 Kommertskasutusel olevad isepuhastuvad pinnad

$\text{TiO}_2$  fotoindutseeritud hüdrofiilseid omadusi on kommertsiaalselt ära kasutatud väga paljudeks erinevateks otstarveteks. Välja on töödeldud uduvastased ja isepuhastuvad pinnad. Neid on implementeeritud erinevatesse kangastesse, värvidesse, klaasi ja isegi tsementi. Väike kokkuvõtte isepuhastuvate pindade kasutusest on toodud tabelis 1.1. [8]

Tabel 1.1 Isepuhastuvate pindade kasutusala.

Pind	Kasutusala
Klaas	Sõidukite klaasid ja siseklaasid, aknad, tunnelid, tänavavalgustid ja erinevad sõidukid.
Keraamilised plaadid	Köögiplaadid, vannitoaplaadid, ehitiste katused ja seinad.
Tekstiil/kangad	Meditiinilised vahendid, mööbel, majapidamispinnad, kaitserõivastus.
Plastmass	Autotööstus ja ehitised.

Pindade isepuhastuv omadus hakkab tööle siis, kui aktiveerida fotokatalüütilist materjali sobiva valgusega. Antud protsess hakkab tööle siis, kui pinnale paistab peale päikesekiirgus. Antud toime on illustreeritud Pilkington Activ™ isepuhastuva klaasi näitel joonisel 1.9. [8]



Joonis 1.9 Skemaatiline illustratsioon isepuhastuva aknapinna tööst. [8]

Activ™ klaas, kaetud TiO<sub>2</sub> peenikese kihiga, mis on välja töötatud firma Pilkington poolt, on esimene ja kõige edukam isepuhastuv toode, mis on kasutusel erinevates ehitistes üle kogu maa. Activ™ klaasil on kõrge mehaaniline vastupidavus ja regenereriv fotokatalüütiline aktiivsus. Lisaks ka madal peegeldustegur (7%), mis soodustab päikesekiirguse absorbeerimist. Klaasi läbilaskvus soodustab samuti isepuhastuvat protsessi. Viimastel aastatel on tulnud kommertskasutusse ka palju teisi isepuhastuvaid klaase TiO<sub>2</sub> fotokatalüsaatori baasil nagu Radiance-Ti™, Sunclean™ ja Bioclean™. [8]

Hydrotech™, mis on välja töötatud Jaapani firma TOTO Ltd. poolt, kasutab saasteainete kõrvaldamiseks fotoindutseeritud TiO<sub>2</sub> superhüdrofiilsust. Antud toode on leidnud laialdast kasutust nii sise- kui ka välitingimustes [28]. Dubais asuv kriketi staadion (Joonis 1.10a) oli esimene ehitist väljapool Jaapani, kus staadioni katus oli ehitatud isepuhastuvate PTFE membraaniga, mis oli kaetud fotokatalüütilise TiO<sub>2</sub>-ga. [29] Itaalia tsemendi tootja Italcementi tootevalikust leiab kolme TiO<sub>2</sub> sisaldavat toodet TX Aria™, TX Active™ ja TX Millennium™. Neid erinevaid tsemente on kasutatud paljude ehitiste ehitamiseks, millest kõige silmapaistvamad on toodud joonisel 1.10b ja 1.10c. Neid

samu tsemente on kasutatud ka maanteedehitusel ja neid on testitud heitgaaside lagundamisel nagu NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, mis tekivad autode sise põlemismootorites. TioCem<sup>®</sup> tsement, mis on toodetud firma Heidelberg poolt, on näidanud märkimisväärset NO<sub>x</sub> ja teiste saasteainete lagundamist. Mitsubishi Materials Corp, Jaapan, on välja arendanud toote nimega NOxer<sup>™</sup>, mis on valmistatud TiO<sub>2</sub>-st, et eemaldada NO<sub>x</sub> saasteaineid õhust. Kõik need tooted ja materjalid suudavad lagundada NO<sub>x</sub> ühendeid, mis tekivad sõidukite väljalaskesüsteemist ja tänu sellele muuta meid ümbritsev õhk puhtamaks. [30]



Joonis 1.10 Ehitised, kus on kasutatud isepuhastuvaid ehitusmaterjale. (a) Dubai kriketi staadioni katus. (b) Dives'i kirik Roomas. (c) Cité de la Musique et des Beaux-Arts, Prantsusmaa. (d) Euroopa fotoreaktor (EUPHORE). [30]

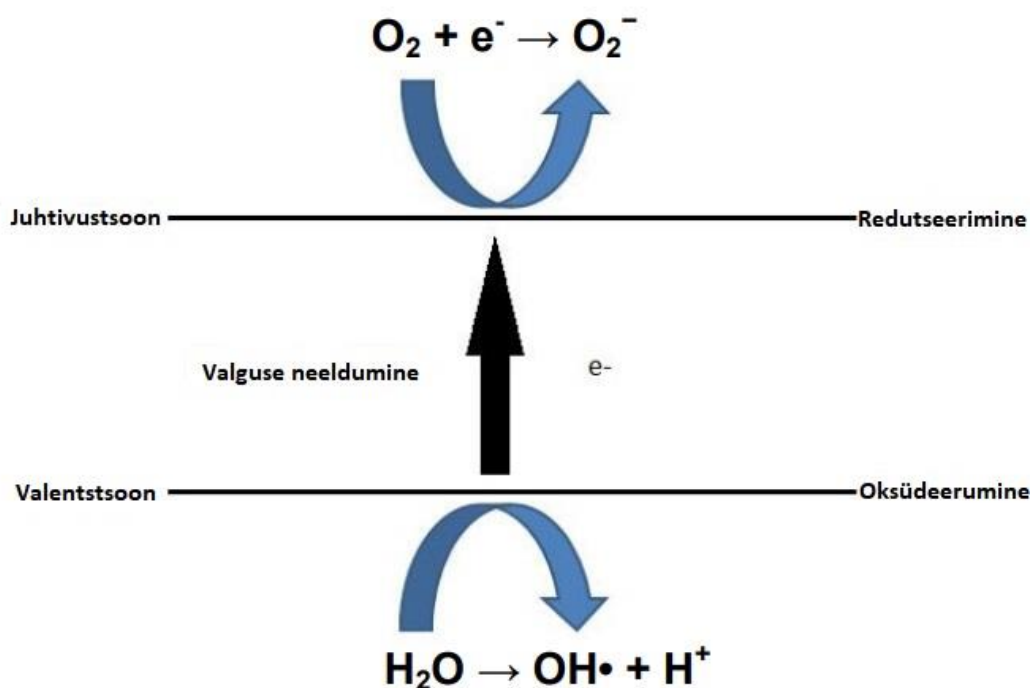
### 1.4.3 Vee puhastamine

Viimasel ajal on veepuudus muutumas maailmas üha suuremaks probleemiks teaduse edusammude tõttu. Pärast tööstuse kiiret kasvu ja keskkonnasaasteid on veevarud ammendumas. [31], [32] Kooskõlas riikliku arengu, kasvu ja poliitikaga muutub tööstusreovesi saastatumaks ja seda on raskem töödelda. Orgaanilised ühendid ja

mürgised pestitsiidid ning sõnnikuheitmed reostavad joogivett ja jõgesid, mis on muutumas üha raskemini puhastatavaks. [33], [34]

TiO<sub>2</sub> on üks peamine fotokatalüsaator vee puhastamisel, sest tal on hea fotokatalüütiline aktiivsus, kõrge keemiline ja bioloogiline stabiilsus, suhteliselt madal hind ja madal mürgilisus. Orgaanilisi molekule ja mikroorganisme on võimalik vees hävitada oksüdatsiooni tulemusena. Vee oksüdatsioon elektron aukude abil tekitab ROS (reaktiivsed hapnikuühendid) ühendeid (•OH). Hüdroksüülradikaalid on tugevamad oksüdeerivad ained, kui kloor (Cl) ja osoon (O<sub>3</sub><sup>+</sup>), mida mõlemat kasutatakse vee desinfitseerimisel. Hüdroksüülradikaalid suudavad lagundada orgaanilisi molekule CO<sub>2</sub>-ks, H<sub>2</sub>O-ks ja hävitada bakterite raku struktuure. Seda nimetatakse mineraliseerumiseks. [9]

Vee molekul kaotab elektroni positiivselt laetud elektron augule valentstsoonis (Joonis 1.11). Selle tulemusena moodustub hüdroksüül vaba radikaal (•OH). Vee molekul saab elektroni negatiivselt laetud juhtivustsoonist ja moodustub superoksiidi anioon (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).



Joonis 1.11 Fotokatalüsaatorina käituv pooljuhtmaterja. [9]

TiO<sub>2</sub> abil on võimalik aidata vee tööstust. Üheks näiteks on vett transportivad välistorustikud, mis on tehtud polüvinüülkloriidist (PVC). Utahi ülikooli professori Steven Folkmani uuringu andmetel on PVC hinnanguline eluiga umbes 100 aastat juhul, kui seda on korrapäraselt hooldatud. [35] PVC torusid paigaldatakse enamasti pinnasest

allapoole, kuigi on palju näiteid, kus neid kasutatakse keskkondades, kus nad on paljastatud kõrgetele tasemetele UV-valgusele. Kui kaitseta PVC toru on paljastatud päikesevalgusele, UV-radiatsiooni tulemusel hakkavad toimuma paljud keerulised reaktsioonid, mis lagundavad PVC polümeerstruktuuri. Siin aga on  $TiO_2$ -l suur roll, see hajutab ja neelab suurema osa UV-kiirgusest, kaitstes seega PVC molekule. Austraalia plastikutööstuse toruliidu (PIPA) sõnul: „Uuringud näitavad, et  $TiO_2$  pakub suurepäraselt kaitset PVC torudele UV-kiirguse eest.“ [36] Austraalia standardid PVC torude kohta ütlevad aastast 1980, et torud peavad sisaldama mitte vähem, kui 1,5 phr  $TiO_2$ -e. [36] Veepuhastusjaamades on  $TiO_2$  omadused laialt levinud.  $TiO_2$  on tihtipeale kasutusel, et muuta klaaside ja betooni puhastamine lihtsamaks. Kuna  $TiO_2$  reageerib päikesevalgusele ja lagundab orgaanilisi ühendeid nii pindadel ja ka nende ümbruses, muudab see veepuhastusjaamade keskkonna puhtamaks ja alandab hoolduskulusid. [37]

Pooljuht fotokatalüsaatorite kasutamisel vee töötlemisel tuleb täita järgmised nõuded: operatsioon tuleb läbi viia toatemperatuuril ja rõhul, täielik mineraliseerumine ilma sekundaarse reostuseta, korduvad tsüklid ja madalad operatsioonikulud. Kui vees suspendeeritud  $TiO_2$  pinda kiiritatakse UV-valgusega, osalevad juhtivustsoonis olevad fotoindutseeritud elektronid redutseerimisprotsessides, mis reageerivad õhus lahustunud hapnikuga, tekitades superoksiidi radikaali anioone ( $O_2^{\bullet-}$ ). Fotoindutseeritud valentstsooni augud difundeeruvad  $TiO_2$  pinnale ja reageerivad adsorbeerunud veemolekulidega, moodustades  $OH^{\bullet}$ , mis omakorda suudab lagundada vees leiduvaid orgaanilisi saasteaineid. [7]



## 2. Praktiline osa

### 2.1 Kasutatud vahendite loetelu

Käesolevas projektis on kasutatud TalTech Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaborile kuuluvaid vahendeid ja meetodeid. Kasutatud seadmed on toodud tabelis 2.1 ja kasutatud ained tabelis 2.2. Kilede sadestamiseks kasutati laboris varasemalt välja töötatud ultraheli pihustus pürolüüsi aparatuuri.

Tabel 2.1 Kasutatud seadmed.

Seadme nimetus	Milleks kasutati
CAAAG SMART CUT	Klaasaluste lõikamine.
Ultraheli puhasti FinnSonic m03	Klaasaluste puhastamine.
Jasco V-670 spektrofotomeeter	UV-VIS optiliste omaduste nagu läbilaskvus, uuringud.
Rigaku Ultima IV röntgendifraktomeeter	Röntgendifraktsioon kilede struktuuriomaduste uuringud.
Chemat Technology KW-4A tsentrifuugimismasin	Steariinhappe lisamine katsekehadele.
Perkin Elmer Spectrum 6x v2.00 Fourier' teisendusega infrapunaspetsroskoop	Infrapunase spektri mõõtmine.
Ultraviolettlamp, UV Philips Actinic BL 15 W, kiirgustihedus 3.5 mW cm <sup>-2</sup> , maksimaalne kiirgus 365 nm.	Kilede foto indutseerimine.

Tabel 2.2 Kasutatud ainete nimekiri.

Aine	Valem
Steariinhape (95%, Sigma-Aldrich)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Atsetüülatseton (>99%, Sigma-Aldrich)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
Etanool (99%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Titaan(IV)isopropoksiid (98+%, Acros Organics)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$

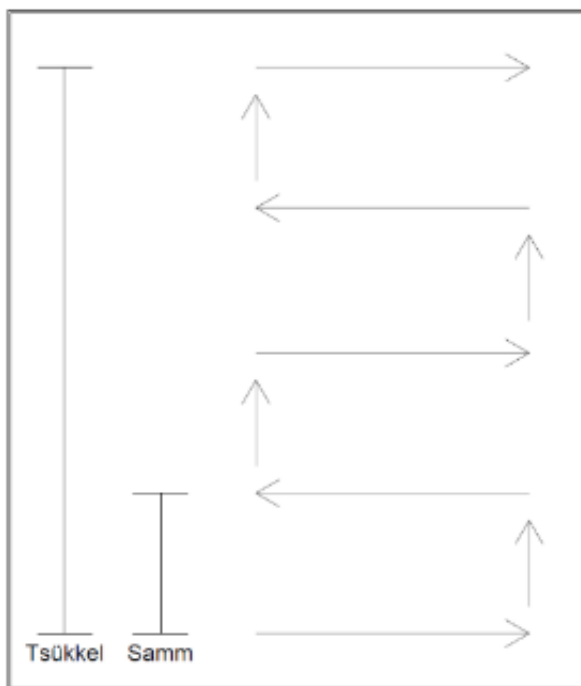
## 2.2 Eksperimentaalne osa

Esmalt tuli valmistada 60 ml 0,2M  $\text{TiO}_2$  lahus, mille titaan(IV)isopropoksiid: atsetüülatseton molaarseks suhteks oli 1:8. Selleks kasutati tabelis 2.2 toodud aineid. Valmistatud lahuse kontsentratsioon ja koostis oli varem välja töödeldud seoses doktoritööga [39]. Lahuse valmistamisel kasutati autopipetti. Lahused asetati segistisse ja lasti seal seguneda tund aega. Huvitav nähtus selle lahuse juures on see, et selleks et ei toimus titaan(IV)isopropoksiidi hüdrolüüsi, tuleb titaan(IV)isopropoksiidist valmistada kompleksühend kasutades selleks atsetüülatsetonati. Vastasel juhul reageerib titaan(IV)isopropoksiid etanools oleva veega ja hüdrolüüsi tagajärjel tekib valge titaandioksiidi pulber.

Enne sadestamist tuli ette valmistada 10tk 2x2 cm suurused klaasalused, kuhu peale pihustada valmistatud lahus. Klaasaluseks kasutati borosilikaat klaasi, sest see ei sisalda Na, mis saab termilise töötlemise tagajärjel difundeeruda kilesse ja mõjutada selle omadusi. Klaasi lõikamiseks kasutati CAAAG SMART CUT klaasilõikamis alust. Järgmiseks tuli valmis lõigatud klaasalused puhtaks pesta. Algul, et eemaldada rasva pesti aluseid kasutades tavalist nõudepesuvahendit ja destilleeritud vett. Järgmiseks asetati kõik 10 klaasalust etanooli ja pandi ultraheli puhastisse FINN SONIC M03. Ultraheli puhastuses olid klaasid 10 minutit. Pärast kuivatati klaasalused suruõhuga.

Valmis segatud lahust valati ultraheli generaatorisse. Enne seda veel aetasime klaasalused pihustuslase, mis oli kuumutatud temperatuurini 350°C. Pihustamiseks kasutati sammude ja tsüklite süsteemi, mis toimis järgnevalt:

Liikumine koosnes 4 sammust ja 6 tsüklit (Joonis 2.1).



Joonis 2.1 Pihustuse skeem.

Tabel 2.3 Katsetulemused.

Katsekeha nr	Eksperimentaalsed andmed		TiO <sub>2</sub> kilede omadused		
	Pihustus temperatuur, °C	Järeltöötlus temperatuur, °C	Keelutsoon, eV	Nurk enne UV-A, °	Nurk pärast UV-A, °
<b>1-350</b>	350	-	3,4	68,3	67,8
<b>2-400</b>	350	400	3,4	45,9	≈0
<b>3-450</b>	350	450	3,4	47,7	≈0
<b>4-500</b>	350	500	3,3	53,7	≈0
<b>5-550</b>	350	550	3,4	53,3	≈0

## 2.3 TiO<sub>2</sub> pinnakatte keelutsooni arvutamine

Keelutsooni arvutamiseks on kasutatud UV-VIS spektroskoopiast saadud andmeid. Mõõtmised toimusid lainepikkustel 1500 – 250 nm.

Keelutsooni arvutamiseks kasutatakse järgmist valemit: [38]

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m$$

$\alpha$  – neeldumis koefitsient;

A – optiline konstant;

$E_g$  – optiline keelutsoon;

m – ½ kaudse keelutsooni puhul;

hv – footoni energia;

$$\alpha = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$E_g = \sqrt{\alpha * hv}$$

$$hv = \frac{1240}{\lambda}$$

Järgnev arvutuskäik on katsekeha 1-350 põhjal ja sarnaselt arvutatakse ka ülejäänud katsekehade kohta (Tabel 2.4):

Tabel 2.4 Keelutsooni arvutus.

Lainepikkus $\lambda$ (nm)	TT (%)	TT	TR (%)	TR	hv	ln(1/T)	alfa	Eg
1500	79,2331	0,7923	26,4003	0,2640	0,8266	0,2327	0,0007	0,0243
...								

TT – kile läbilaskvus

TR – kile peegeldus

d – kile paksus

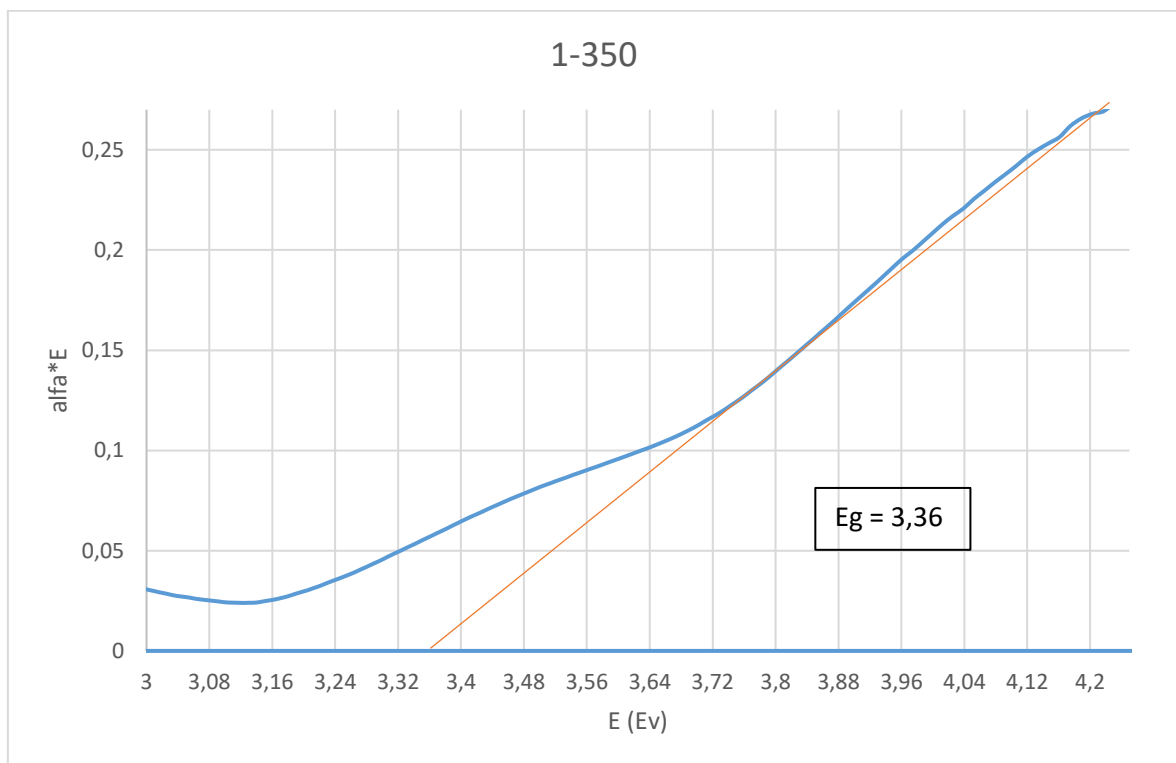
$$hv = \frac{1240}{\lambda} = \frac{1240}{1500} = \mathbf{0,8266}$$

$$\ln\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\frac{1}{0,7922}\right) = \mathbf{0,2327}$$

$$\alpha d = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{324} * \ln\left(\frac{1}{0,7922}\right) = \mathbf{0,000718}$$

$$E_g = \sqrt{\alpha d * hv} = \sqrt{0,000718 * 0,8266} = \mathbf{0,024370}$$

Saadud arvutustulemuste järgi, koostatakse graafiku (Tauc plot), mille abil on võimalik leida antud katsekeha keelutsooni laius (Joonis 2.2). [38] Laius leitakse, kui saadud graafikule tõmmata puutuja. Seal kus puutuja lõikab x-telge, ongi keelutsooni laius. Sarnaselt koostatakse kõigi teiste katsekehade puhul graafikud. Leitud keelutsoonide väärtused on toodud Tabelis 2.3.

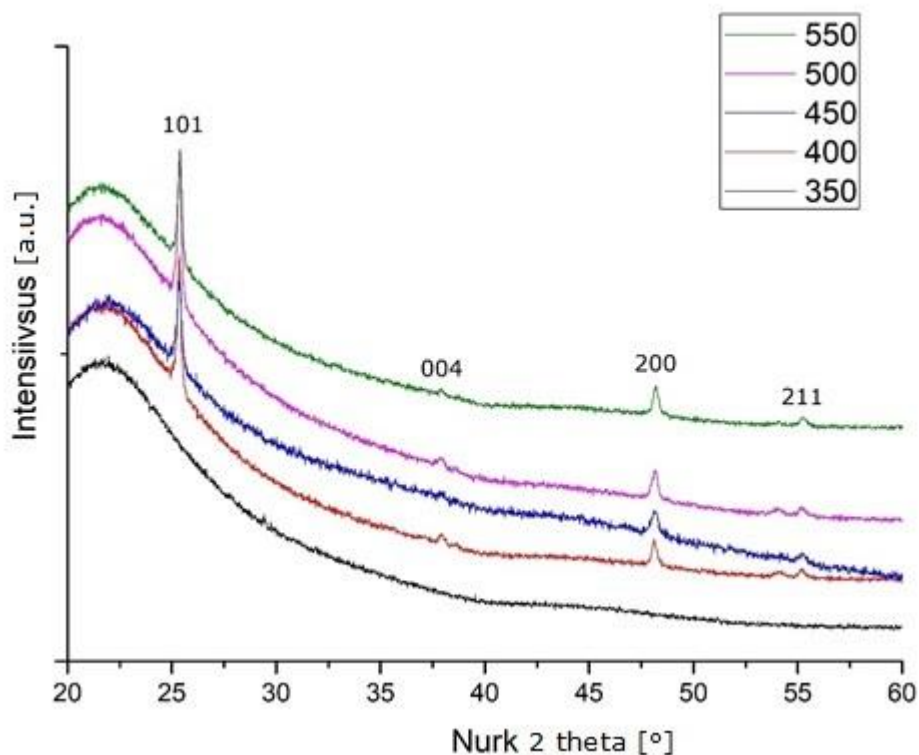


Joonis 2.2 1-350 keelutsooni leidmise graafik.

## 2.4 Struktuursed omadused

TiO<sub>2</sub> struktuursete omaduste mõõtmiseks kasutati röntgendifraktsioon analüüsi (XRD). XRD mõõtmiste tulemusel saadi teada sadestatud kilede kristallilisus ja faasikoostis. Kõik sadestatud kiled koosnesid ainult anataasi faasist. Joonisel 2.3 on toodud TiO<sub>2</sub> sadestatud kilede XRD mõõtmiste tulemused. Lisaks saab joonisel 2.3 välja lugeda, et difraktsiooni jooned tekivad 2 theta 25.3°, 37.8°, 48.1° ja 55.1° juures ja vastavad TiO<sub>2</sub> anataasi faasi peegeldustasanditele (101), (004), (200) ja (211). [39] Ühtegi difraktsiooni tippu, mis kuuluksid rutiili või brukiidi faasile ei leitud.

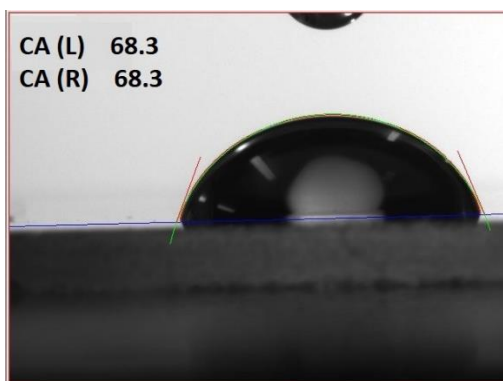
XRD tulemustest näeme, et kõikidel katsekehadel peale 1-350 on 2 theta juures difraktsiooni tipud (Joonis 2.3). Seda sellepärast, et katsekeha 1-350 oli sadestatud 350°C juures. See temperatuur on aga liiga madal, et TiO<sub>2</sub> sadestatud kile struktuur muutuks kristalliliseks. Katsekeha 1-350 puhul on tegemist amorfse struktuuriga ja tänu sellele ei avaldu ka pinnakatte isepuhastuvad omadused ja pind ei muutu UV-A kiirguse all super hüdofiilseks (Tabel 2.3). Teiste katsekehade puhul on aga tegemist kristallilise struktuuriga. Sellest saame järeldada, et isepuhastuvate omaduste saavutamiseks on vaja TiO<sub>2</sub> sadestatud kilesid järeltöödelda vähemalt 400°C juures.



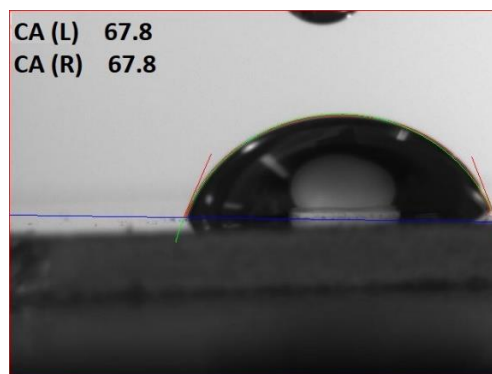
Joonis 2.3 Röntgendifraktsioon analüüsi (XRD) tulemused erinevatel järeltöötlus temperatuuridel 350 - 550°C TiO<sub>2</sub> sadestatud kilede puhul.

## 2.5 Märguvus

Märguvust mõõdeti kõigil viiel katsekehal. Esmalt mõõdeti vee tilga nurk pinnakattel, mis oli ladustatud pimedas 1,5 kuud pärast sadestamist ja hiljem asetati katsekehad 15 minutiks UV-A kiirguse alla ja mõõdeti tilga nurk uuesti. UV-kiirguse all aktiveeritakse TiO<sub>2</sub> pind ja selle tulemusena tulevad esile pinnakatte isepuhastuvad omadused ja pind muutub super hüdrofiilseks. [27] Nagu joonistelt 2.4 ja 2.5 (Lisa 1.1 – 1.8) näha, siis enne UV-A kiirgust on kilede puhul tegu hüdrofiilse pinnaga ja pärast UV-A kiirgust muutub pind super hüdrofiilseks (vee nurk  $\leq 5^\circ$ ). Erandiks on katsekeha nr 1-350, sest tegu on amorfse pinnaga ja tänu sellele ei oma UV-kiirgus märguvusele mõju. Ülejäänud katsekehad on aga kristallilise struktuuriga ja tänu sellele muutub pind UV-kiirguse all super hüdrofiilseks.



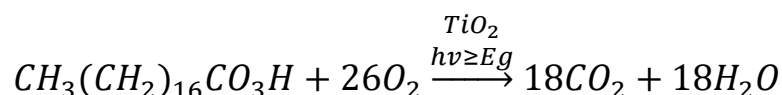
Joonis 2.4 1-350 vee tilk enne UV-A.



Joonis 2.5 1-350 vee tilk pärast UV-A.

## 2.6 Steariinhappe test

Steariinhappe testi eesmärgiks on uurida isepuhastuva pinnakatte aktiivsust ja efektiivsust. Uurida kui hästi ja kui kiiresti katsekehad lagundavad steariinhapet. Selleks kantakse hapet foto indutseeritud materjali pinnale ja uuritakse kui hästi pind hapet lagundab. Reaktsiooni, mis toimub steariinhappe lagundamisel võtab kokku järgmine valem [39]:

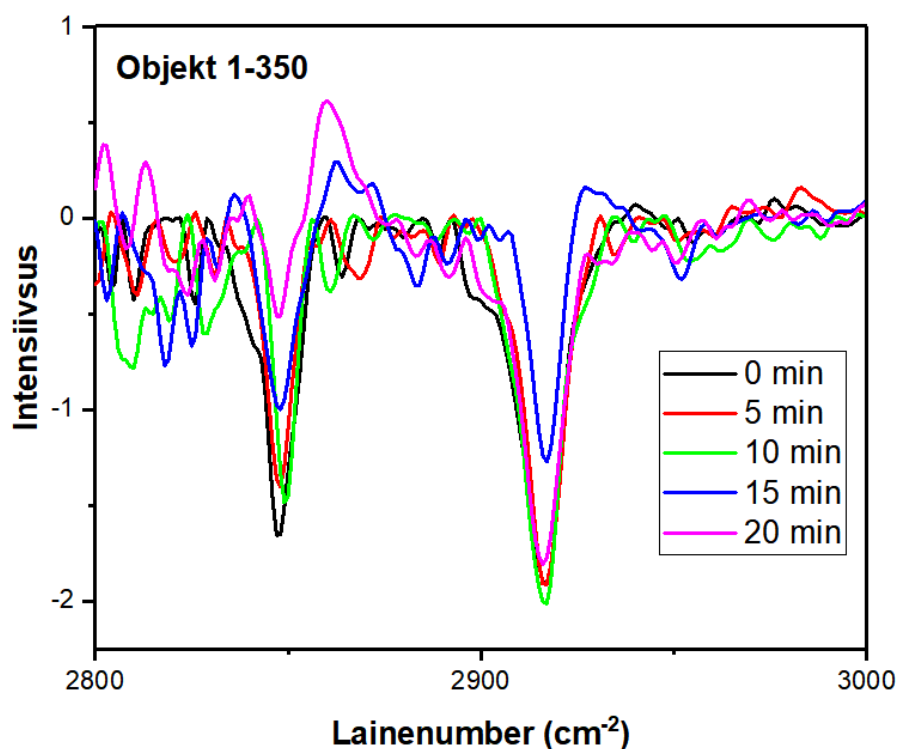


Kõige enim kasutatud meetod steariinhappe lagunemise uurimiseks on infrapuna peegeldumise spektroskoopia. Enne steariinhappe kandmist katsekehadele eeltöödeldi 30 min UV-A kiirguse all, et foto indutseerida katsekeha pind ja muuta see super hüdrofiilseks. Peale seda kanti igale katsekehale 100 µl 8,8 mM steariinhappe lahust.

Viimaseks pindvurritamise teel kaeti TiO<sub>2</sub> pind steariinhappe lahusega. Pindvurritamise eesmärgiks oli ühtlustada happe kogus katsekeha pinnal ja moodustada rasvhappe kile.

Ühtlustumisel kasutati kahte erinevat kiiruse parameetrit. Esimeseks keerutati katsekeha kiirusel 2000 pööret minutis 9 sekundit. Teiseks 1250 pööret minutis 20 sekundit. Pärast happe kandmist katsekehadele, hakati uurima steariinhappe lagundatavust. Lagundatavust uuriti FTIR spektrite abil. Pärast iga katsekeha mõõtmist asetati katsekehad uuesti UV-A kiirguse alla. Seda protsessi korrati vastavalt iga 5, 10, 15 ja 20 minuti tagant.

Joonistel 2.6 (Lisa 2.1 – 2.4) on näidatud iga katsekeha FTIR spektrid. Steariinhappe lagunemist on hästi näha lainenumbrite vahemikus 2800 – 3000 cm<sup>-2</sup>, sest just selles vahemikus on steariinhappe neeldumine kõige tugevam [39]. Joonistel on eri värvidega näidatud spektrid, vastavalt ajale, kui kaua katsekeha UV-A kiirguse all oli. Joonistel on ilusti näha, kuidas maksimumpunktide väärtus langeb, mida kauem on katsekeha UV-A kiirguse all olnud. Siit saab järeldada, et toimub steariinhappe lagunemise protsess.



Joonis 2.6 1-350 steariinhappe lagundamine.

Selleks, et saada joonise 2.6 andmetest kätte katsekeha steariinhappe lagundamise võimekus tuli koostada uus graafik, kus x teljel on t ja y teljel on A/A<sub>0</sub>. Graafiku moodustamiseks tuli leida kahe difraktsiooni joone integreeritud pindala, vastavalt



lainenumbril 2850 cm<sup>-1</sup> ja 2917 cm<sup>-1</sup>. Saadud tulemuste põhjal moodustati tabel 2.5. Steariinhappe lagundamise võimekuse arvutamiseks kasutati valemit:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{(v_{2850} + v_{2917})}{(v_{2850} + v_{2917})} * 100$$

A – kahe difraktsiooni joone pindala konkreetsel ajal;

A<sub>0</sub> – kahe difraktsiooni joone pindala ennem UV-A, kui t=0.

v<sub>2850</sub> – lainenumber 2850 cm<sup>-1</sup>

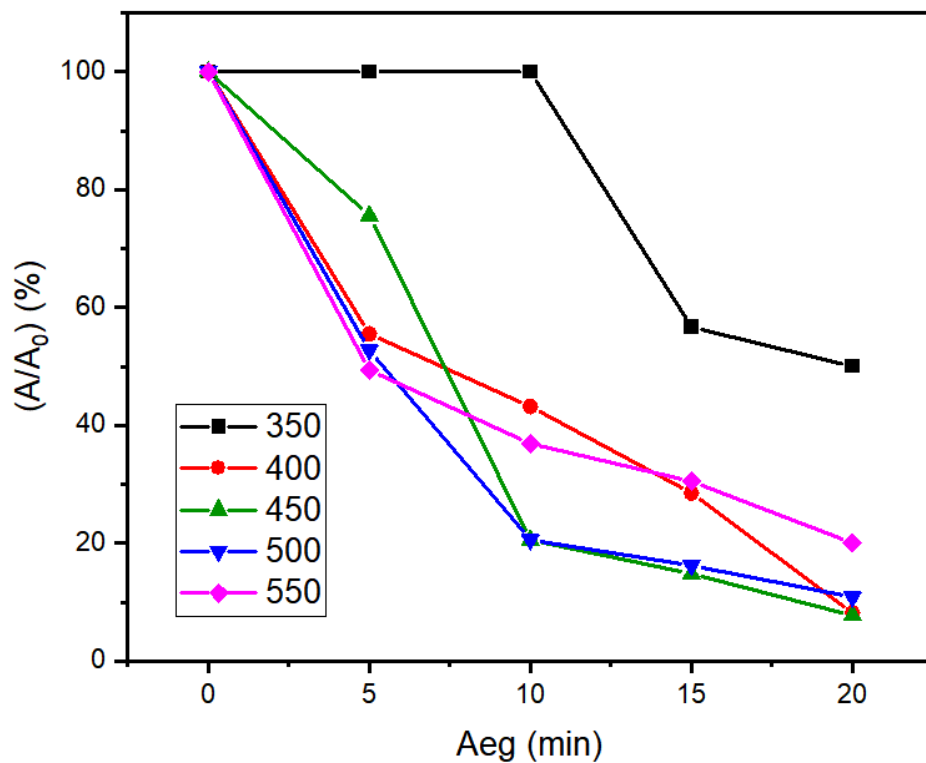
v<sub>2917</sub> – lainenumber 2917 cm<sup>-1</sup>

Tabel 2.5 Steariinhappe lagundamise võimekuse arvutus, katsekeha 1-350 puhul.

<b>Katsekeha 1-350</b>					
Nr	Aeg, min	Area		A/A <sub>0</sub> *100	Ln(A/A <sub>0</sub> )
		v=2850	v=2917		
1	0	19,24	35,37	100,00	0
2	5	30,2	42,88	100,00	0
3	10	29,78	43,12	100,00	0
4	15	13,28	37,02	92,11	-0,08221
5	20	12,14	21,84	90,00	-0,086

Saadud arvutuste tulemused näitavadki iga katsekeha steariinhappe lagundamise võimekuse. Lagundamise võimekus iga katsekeha kohta on toodud joonisel 2.7. Jooniselt näeme, et katsekeha 1-350, mille puhul oli kasutatud järeltötlus temperatuuri 350°C, ei lagunda steariinhapet väga hästi võrreldes teiste katsekehadega. See tuleneb sellest, et 1-350 puhul on kile amorfne. Tänu sellele ei oma UV-A kiirgus erilist mõju ja kile ei suuda nii hästi ka hapet lagundada.

Vaadates ülejäänud katsekehi võime öelda, et happe lagundamise võimekus on kõigil katsekehadel ligilähedane. Katsekeha 5-550 on võrreldes teistega vähem võimekam. See võib tuleneda sellest, et järeltöötlus temperatuur on liiga kõrge ja struktuuris on toimunud muudatused, mis vähendavad kile fotokatalüütilisi omadusi.



Joonis 2.7 TiO<sub>2</sub> kilede efektiivsus steariinhappe lagundamisel, vastavalt nende järeltöötlus temperatuuridele 350 - 550°C.

## KOKKUVÕTE (eesti keeles)

Antud bakalaureuse töö eesmärgiks oli uurida ja tutvuda erinevate õhukeste kilede sadestusmeetoditega. Töö käigus leida valmistatavatele kiledele optimaalne järeltöötlustemperatuur ja uurida, kui hästi valmistatud kiled lagundavad steariinhapet. Fotokatalüüsi toimel on meil võimalik lagundada meid ümbritsevas keskkonnas leiduvaid baktereid, viiruseid ja muid kahjulikke ühendeid. Fotokatalüüsi protsessi käivitamiseks on vaja fotokatalüütilisi materjale ja valgust. Antud bakalaureuse töös kasutati selleks TiO<sub>2</sub> õhukesi kilesid. TiO<sub>2</sub> kilede omadus on UV-kiirguse all fotoindutseerida ja selle tulemusel lagundada tema pinnale sattunud mustust, viiruseid ja erinevaid baktereid.

TiO<sub>2</sub> kiled olid sadestatud pihustuspürolüüsi meetodil 350°C juures ning järeltöödeldud 400, 450, 500 ja 550°C juures. UV-VIS spektroskoopia abil oli leitud saadud kilede keelutsoonid. Saadud tulemuste järgi saame väita, et saanud keelutsooni laiused sarnanevad kirjanduse andmetele ja TiO<sub>2</sub> keelutsooni väärtusele 3,2 eV. [1]

Lisaks keelutsooni väärtuse leidmisele uuriti bakalaureuse töö raames ka kilede märguvust. Selleks mõõdeti kilede märguvus pärast 1.5 kuud pimedas hoides ja 15 minuti UV-A kiirguse all. Enne UV-A kiirgust on kilede puhul tegu hüdrofiilse pinnaga ja pärast UV-A kiirgust muutub pind super hüdrofiilseks (vee nurk  $\leq 5^\circ$ ). Erandiks on katsekeha nr 1-350, mis ei olnud termiliselt töödeldud, tegu on amorfse pinnaga ja tänu sellele ei oma UV-kiirgus märguvusele mõju. Ülejäänud katsekehad, mis olid termiliselt töödeldud erinevatel temperatuuridel on aga kristallilise struktuuriga ja tänu sellele muutub pind UV-kiirguse all super hüdrofiilseks.

Fotokatalüütilist aktiivsust uuriti kasutades kilede võimekust lagundada hapet. Uuriti, kui hästi suudab katsekeha lagundada steariinhapet.

Kõik katsekehad peale 1-350 lagundasid steariinhappe 20 minuti jooksul. Jällegi on põhjuseks see, et 1-350 kile on amorfne ja tänu sellele on selle fotokatalüütiline aktiivsus madalam.

Kokkuvõtteks võib öelda, et bakalaureuse töö õnnestus. Töö käigus suudeti valmistada isepuhastuvad pinnakatted ja uurida selle reaalsel toimimist rasvhappe lagundamisel. Töö raames oli leitud, et optimaalne temperatuur TiO<sub>2</sub> kilede järeltöötlemiseks on vahemikus 400-500°C. Sellistel temperatuuridel saadakse anataas faas, mis on kirjanduse järgi kõige sobilikum fotokatalüüsi jaoks. Saadi hea ülevaade erinevatest õhukeste kilede sadestusmeetoditest ja isepuhastuvate pinnakatete kasutamisest.

## **KOKKUVÕTE (inglise keeles)**

This bachelor's thesis aimed to study and come up with different methods of deposition of thin films. To find out the optimal post-processing temperature for the sprayed TiO<sub>2</sub> films and to study how well the prepared films decompose stearic acid. Photocatalysis allows us to break down bacteria, viruses, and other harmful compounds in the environment around us. To initiate the photocatalysis process, photocatalytic materials and light are required. For this, TiO<sub>2</sub> thin films were used in this bachelor's thesis. Under UV radiation TiO<sub>2</sub> photo induces, and as a result, decompose bacteria, viruses, and dirt.

TiO<sub>2</sub> thin films were deposited using spray-pyrolysis at 350°C, and post-processed at 400, 450, 500 and 550°C. UV-VIS spectrophotometry was used to determine the bandgap of the films. According to the results, we can say that the bandgap of deposited films is similar to literature data of TiO<sub>2</sub> bandgap of 3,2 eV. [1]

In addition to finding the bandgap value, the wettability of the films was also studied. For this purpose, the wettability of the films was measured after 1.5 months in the dark, and after 15 minutes under UV light. Before UV radiation the films are hydrophilic, and after UV radiation the surface becomes super hydrophilic (water droplet angle  $\leq 5^\circ$ ). The exception is test piece 1-350, which was not post-processed, it is an amorphous surface and therefore UV radiation does not affect on wettability. However, the others test specimens, which were post-processed at different temperatures, have a crystalline structure, making the surface super hydrophilic under UV radiations.

The photocatalytic activity was studied under the ability of the films to degrade acid. The ability of the test piece to degrade stearic acid was investigated.

All films, except 1-350 test specimens degraded stearic acid within 20 minutes. Again, the reason is that the film 1-350 is amorphous and therefore has a lower photocatalytic activity.

In conclusion, it can be said that the bachelor's thesis was successful. In the course of the work, it was possible to prepare self-cleaning coatings and to study their real function in the decomposition of stearic acid. The optimal temperature for the post-processing of TiO<sub>2</sub> films was found to be in the range of 400-500°C. At these temperatures, the anatase phase is obtained, which is the most suitable for photocatalytic applications according to the literature. A good overview of different thin films deposition methods and the use of self-cleaning coatings were obtained.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Schneider, J. Bahnemann, D.Y., Jinhua, P., Li Dionysiou, G., Dionysios D.. (2016). Photocatalysis - Fundamentals and Perspectives - 1.1 Introduction. (pp. 3). Royal Society of Chemistry. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110LX53/photocatalysis-fundamentals/introduction>
- [2] Wu, J., Zheng, W., Chen, Y. (2021) Definition of photocatalysis: current understanding and perspectives, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100580>.
- [3] Schneider, J., Bahnemann, D. Y., Jinhua P., Dionysiou, G., Dionysios D. (2016). Photocatalysis - Fundamentals and Perspectives - 1.2 A Brief Summary of Semiconductor Physics. (pp. 4,5,6). Royal Society of Chemistry. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110LX61/photocatalysis-fundamentals/brief-summary-semiconductor>
- [4] Tsooniteooria, Vaadatud 16.12.2021. [Online]. <https://et.wikipedia.org/wiki/Tsooniteooria>
- [5] Mills, S., Lepre, A., Elliott, N., Bhopal, S., P. Parkin, I., S.A. O'Neill, (2003). Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst?. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160 (2003). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003002053>
- [6] Zhu, S., Wang, D., Adv. Energy Mater. (2017), Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, 7, 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [7] Lee, S-Y., Park, S-J. (2013) TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 19, Issue 6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13003092>
- [8] Banerjee, S., D. Dionysiou, D., C. Pillai, S. (2015), Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 176–177. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315001794>
- [9] TiO<sub>2</sub>: A New Kind of Water Treatment. Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://edu.rsc.org/download?ac=13772>

- [10] What is titanium dioxide? <http://tdma.info/what-is-titanium-dioxide/>. Vaadatud 15.12.2021. [Online].
- [11] How Does Exterior Color Affect Home Temperature? Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://shorelinepaintingct.com/blog/how-does-exterior-color-affect-home-temperature/>
- [12] Fujishima, A., N. Rao, T., A. Tryk, D. (2000) Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 1, Issue 1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556700000022>
- [13] Mills, A., Lee, S-K. J. (2002) *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152, 233. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603002002435>
- [14] Shigeyuki, S. (2013). *Handbook of Advanced Ceramics - Materials, Applications, Processing, and Properties (2nd Edition) - 11.1.2.4.5.3 Improvement of Photocatalytic Activity.* (pp. 883, 884, 885, 896). Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BWU9E1/handbook-advanced-ceramics/improvement-photocatalytic>
- [15] Sun, X., Wang, C., Su, D., Wang, G., Zhong, Y. (2020) Application of Photocatalytic Materials in Sensors. *Adv. Mater. Technol.* 5, 1900993. <https://doi.org/10.1002/admt.201900993>
- [16] L. Hitchman, M., E. Alexandrov S. (2001) New Approaches to Titania and Silica CVD. <https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum01/IF6-01-Pages40-45.pdf>
- [17] Rausch N., Burte, E.P. (1993) *J. Electrochem. Soc.*, 140, 145. Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2056076>
- [18] Vaija, P., Lahouidak, J., Durand, D., Cot, L. (1993) Application of methods of fuzzy mathematics to the determination of the micromorphology of TiO<sub>2</sub> CVD thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 11, Issue 6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0955221993901158>
- [19] Stefanov, B., Österlund, L. (2014). Tuning the Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films by Modifying the Preferred <001> Grain Orientation with Reactive DC Magnetron Sputtering. The Ångström Laboratory, Department of Engineering Sciences, Uppsala University, P.O. Box 534, SE-75121 Uppsala, Sweden; Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://www.mdpi.com/2079-6412/4/3/587/htm>

- [20] Perednis, D., Gauckler, L.J. (2005) Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *J Electroceram* 14, 103–111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- [21] binti Hamzan, N., Yi, C., Ng, B., Sadri, R., Lee, M.K., Chang, L.J., Tripathi, M., Dalton, A., Goh, BT. (2021) Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 851. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820330577>
- [22] Dehghanghadikolaei, A., Ansary, J. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*. 2. 10.11605/j.pnrs.201802008. [https://www.researchgate.net/publication/325809840\\_Sol-gel\\_process\\_applications\\_A\\_mini-review](https://www.researchgate.net/publication/325809840_Sol-gel_process_applications_A_mini-review)
- [23] Rams, J., Campo, M., Ureña, A. (2004). Sol-gel coatings to improve processing of aluminium matrix SiC reinforced composite materials. *Journal of Materials Research - J MATER RES*. 19. 2109-2116. 10.1557/JMR.2004.0270. [https://www.researchgate.net/publication/250012633\\_Sol-gel\\_coatings\\_to\\_improve\\_processing\\_of\\_aluminium\\_matrix\\_SiC\\_reinforced\\_composite\\_materials](https://www.researchgate.net/publication/250012633_Sol-gel_coatings_to_improve_processing_of_aluminium_matrix_SiC_reinforced_composite_materials)
- [24] Mo, C.B., Cha, S.I., Kim, K.T., Lee, K.H., Hong, S.H. (2005) Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process. *Materials Science and Engineering: A*. 395(1-2), 124. doi: 10.1016/j.msea.2004.12.031. <https://www.koreascience.or.kr/article/CFKO200422105766863.pdf>
- [25] Chen, C.H., Schoonman, J. (2004) *Thin-Film Techniques for Advanced Energy Conversion and Storage Systems*, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Anuhi Hefei 230026, P. R. China. <https://www.cheric.org/PDF/JIEC/IE10/IE10-7-1114.pdf>
- [26] Pink, H., Treitinger, L., Vite, L. *Jpn. J.* (1980) Preapration of fast detecting SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Appl. Phys.*, 19(3), 513.
- [27] Hosseini, S. (2020). Self-Cleaning surfaces for different purposes: Review of production methods and future prospects. [https://www.researchgate.net/publication/346027684\\_Self-Cleaning\\_surfaces\\_for\\_different\\_purposes\\_Review\\_of\\_production\\_methods\\_and\\_futur\\_e\\_prospects](https://www.researchgate.net/publication/346027684_Self-Cleaning_surfaces_for_different_purposes_Review_of_production_methods_and_futur_e_prospects)
- [28] TOTO LTD Super-Hydrophilic Photocatalyst And Its Applications, Vaadatud 15.12.2021. [Online]. [www.toto.co.jp/hydro\\_e/](http://www.toto.co.jp/hydro_e/)

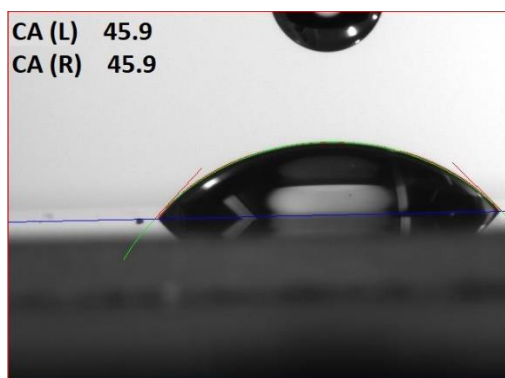
- [29] Zhang, L., Dillert, R., Bahnemann, D., Michaela V. (2012). Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: Models and reality. *Energy & Environmental Science*. 5. 7491-7507. 10.1039/C2EE03390A. [https://www.researchgate.net/publication/239708329\\_Photo-induced\\_hydrophilicity\\_and\\_self-cleaning\\_Models\\_and\\_reality](https://www.researchgate.net/publication/239708329_Photo-induced_hydrophilicity_and_self-cleaning_Models_and_reality)
- [30] Ghosh, S. (2018). Visible-Light-Active Photocatalysis - Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications - 11.5.2 Bactericidal. (pp. 303,304,305,306,307). John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01107I02/visible-light-active/bactericidal>
- [31] Tollefson, J. How green is my future?. *Nature* 473, 134–135 (2011). Vaadatud 16.12.2021. [Online]. <https://www.nature.com/articles/473134a.pdf>
- [32] Rodell, M., Velicogna, I., Famiglietti, J. (2009) Satellite-based estimates of groundwater depletion in India. *Nature* 460, 999–1002. Vaadatud 16.12.2021. [Online]. <https://www.nature.com/articles/nature08238.pdf>
- [33] Heikkinen, M., Poutiainen, H., Liukkonen, M., Heikkinen, T., Hiltunen, Y. (2011) Subtraction analysis based on self-organizing maps for an industrial wastewater treatment process, *Mathematics and Computers in Simulation*, Volume 82, Issue 3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378475410003289>
- [34] Tajeddine, L., Nemmaoui, M., Mountacer, H. (2010) Photodegradation of fenamiphos on the surface of clays and soils. *Environ Chem Lett* 8, 123–128. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10311-008-0198-2.pdf>
- [35] Folkman, S. (2014) PVC Pipe Longevity Report, A Comprehensive Study of PVC Pipe Excavations, Testing, Life Cycle Analysis, Utah State University. Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://www.ipexna.com/media/3074/pvc-pipe-longevity-report.pdf>
- [36] Whittle, A. (2010) Weathering of PVC Pipes and Fittings, *Plastics Industry Pipe Association of Australia Limited*. Vaadatud 16.12.2021. [Online]. <https://www.pipa.com.au/wp-content/uploads/2018/09/tn006.pdf>
- [37] How titanium dioxide helps create cleaner and safer drinking water. Vaadatud 15.12.2021. [Online]. <https://tdma.info/how-titanium-dioxide-helps-create-cleaner-and-safer-drinking-water/>



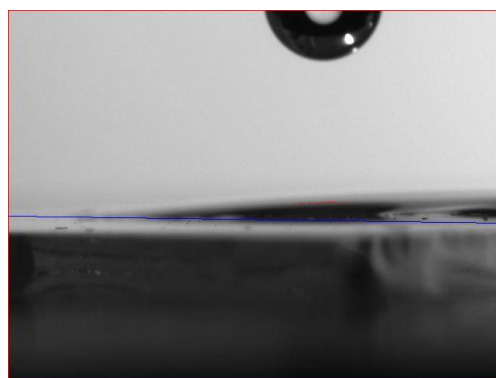
[38] Ghobadi, N. (2013) Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int Nano Lett* 3, 2. <https://link.springer.com/article/10.1186/2228-5326-3-2#citeas>

[39] Spiridonova, J., Katerski, A., Danilson, M., Krichevskaya, M., Krunks, M., Oja Acik, I. (2019). Effect of the Titanium Isopropoxide:Acetylacetone Molar Ratio on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Molecules*. 24. 4326. [10.3390/molecules24234326](https://doi.org/10.3390/molecules24234326).

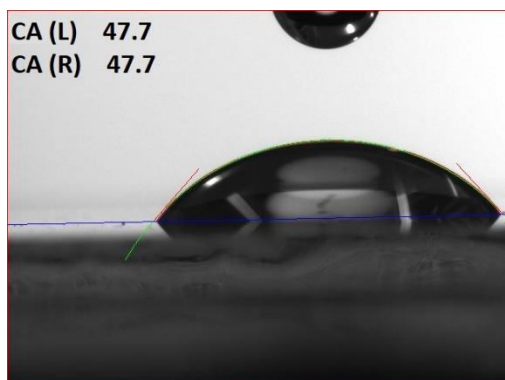
## LISA 1. Märguvuse mõõtmised



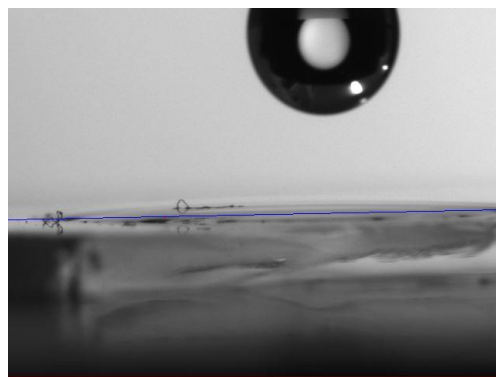
Lisa 1.1 2-400 vee tilk enne UV-A.



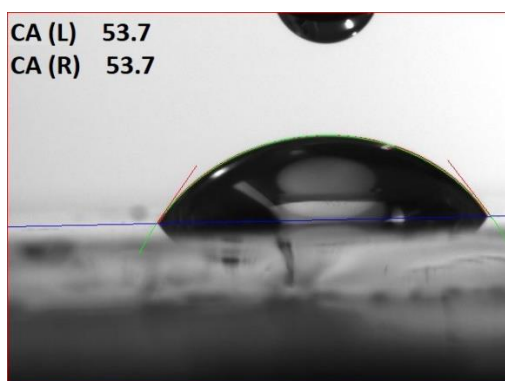
Lisa 1.2 2-400 vee tilk pärast UV-A.



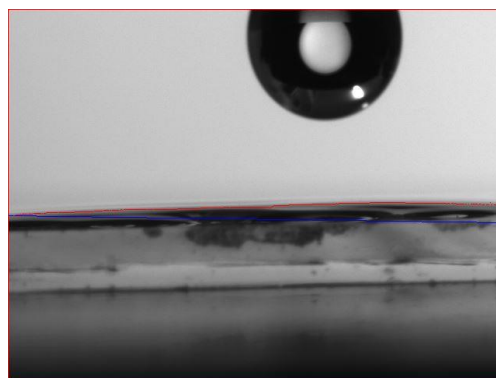
Lisa 1.3 3-450 vee tilk enne UV-A.



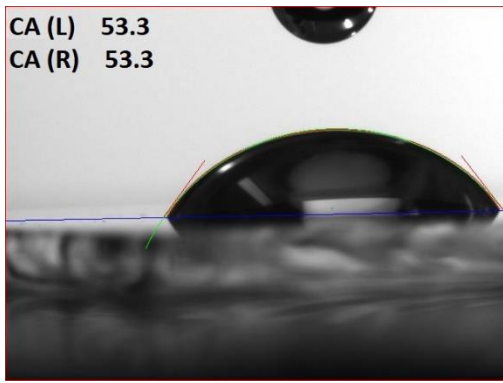
Lisa 1.4 3-450 vee tilk pärast UV-A.



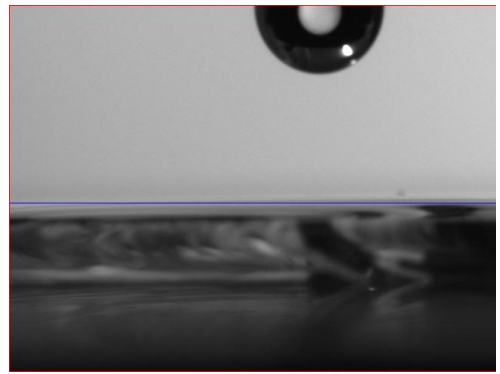
Lisa 1.5 4-500 vee tilk enne UV-A.



Lisa 1.6 4-500 vee tilk pärast UV-A.

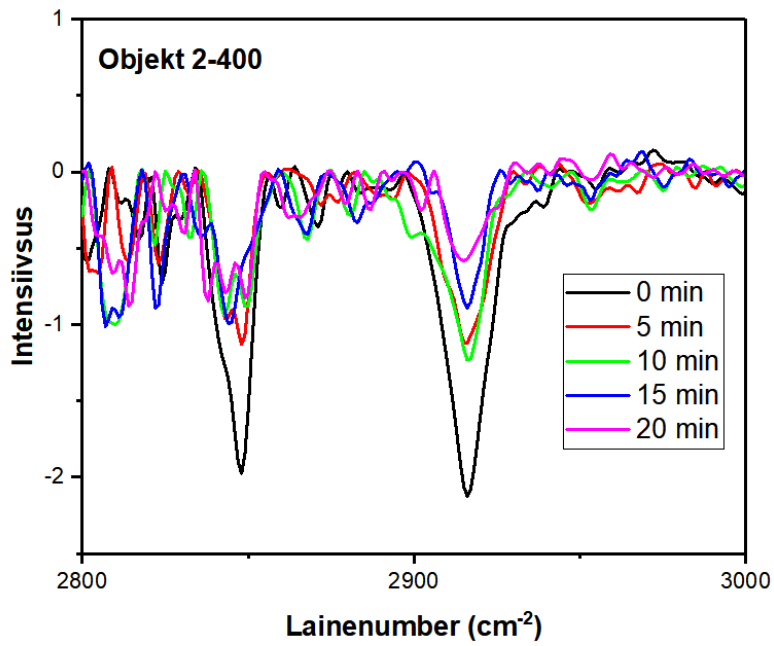


Lisa 1.7 5-550 vee tilk ennem UV-A.

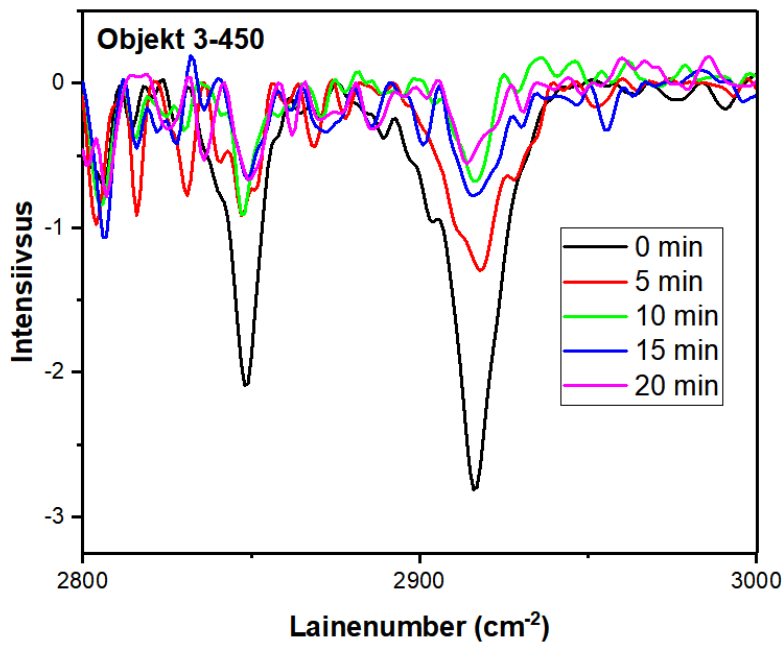


Lisa 1.8 5-550 vee tilk pärast UV-A.

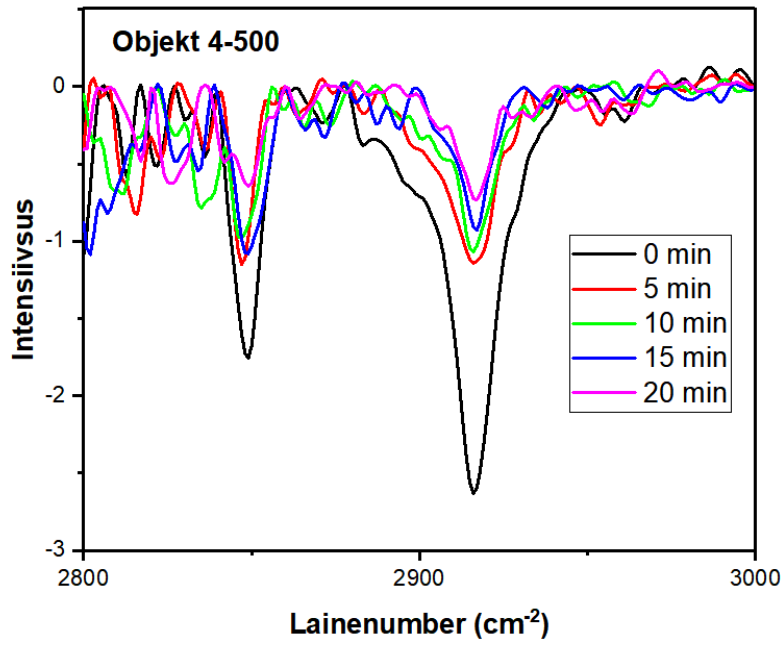
## LISA 2. Steariinhappe lagundamine



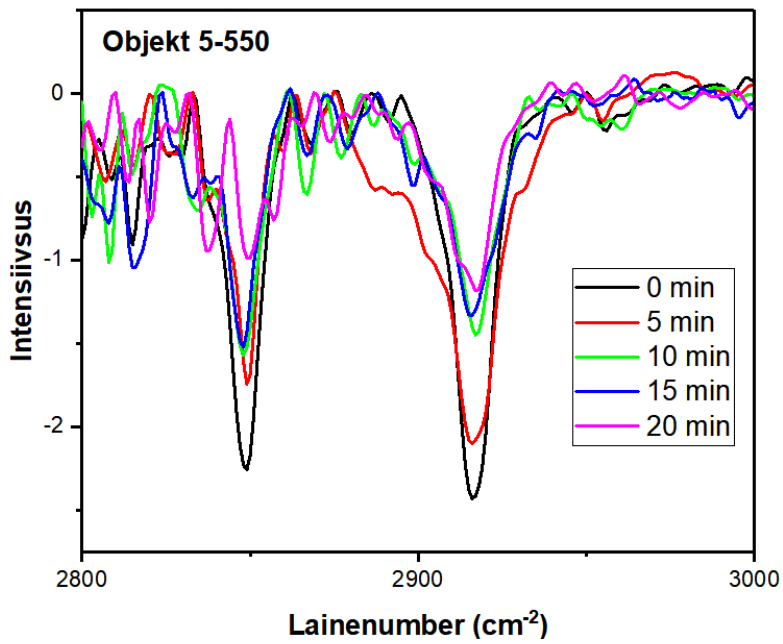
Lisa 2.1 2-400 steariinhappe lagundamine.



Lisa 2.2 3-450 steariinhappe lagundamine.



Lisa 2.3 4-500 steariinhappe lagundamine.



Lisa 2.4 5-550 steariinhappe lagundamine.