



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**PIHUSTUSPÜROLÜÜSIGA SÜNTEESITUD TiO₂
ÕHUKESTE KILEDE OPTIMAALSE
SADESTUSTEMPERATUURI LEIDMINE
FOTOKATALÜÜTILISEKS KASUTAMISEKS**

**OPTIMAL TEMPERATURE DETERMINATION OF SPRAYED
TiO₂ THIN FILMS PREPARED FOR PHOTOCATALYTIC
APPLICATIONS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Julia Komljuk

Üliõpilaskood 193362EANB

Juhendaja: Jekaterina Sydorenko,
doktorant-nooremteadur

Tallinn, 2022

(Tiitellehe pöördel)

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.

"....." 2022

Autor: Julia Komljuk

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

"....." 20.....

Juhendaja: Jekaterina Sydorenko

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

".....".....20... .

Kaitsmiskomisjoni esimees vanemlektor Tiia Plasmus

/ digitaalselt allkirjastatud /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Julia Komljuk

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Pihustuspürolüüsiga sünteesitud TiO₂ õhukeste kilede optimaalse sadestustemperatuuri leidmine fotokatalüütiliseks kasutamiseks”,

mille juhendaja on Jekaterina Sydorenko.

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.

_____ (kuupäev)

¹ 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 loomingu 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. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Julia Komljuk, 193362EANB (nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peeriala: EANB16/17, Materjalitehnoloogia.(kood ja nimetus)
Juhendaja(d): doktorant-nooremteadur, Jekaterina Sydorenko,
(+372) 620 3369

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Pihustuspürolüüsiga sünteesitud TiO₂ õhukeste kilede optimaalse sadestustemperatuuri leidmine fotokatalüütiliseks kasutamiseks.

(inglise keeles) Optimal temperature determination of sprayed TiO₂ thin films prepared for photocatalytic applications.

Lõputöö põhieesmärgid:

- Tutvuda TiO₂ kilede sadestamisega pihustuspürolüüsi meetodil
- Tutvuda TiO₂ kilede karakteriseerumis meetoditega
- Määrata optimaalse sadestustemperatuuri, et saada fotokatalüütiliselt aktiivseid TiO₂ kiled

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Katsete tegemine	31.01.2022
2.	Kirjanduse ülevaade	31.03.2022
3.	Töö kirjutamine ja vormistamine	30.04.2022

Töö keel: Eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....20.....a

Üliõpilane: Julia Komljuk ".....".....20.....a
/Digitaalselt allkirjastatud/

Juhendaja: Jekaterina Sydorenko ".....".....20.....a
/Digitaalselt allkirjastatud/

Programmijuht: Tiia Plamus..... ".....".....20.....a
/Digitaalselt allkirjastatud/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
1 SISSEJUHATUS.....	8
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
2.1 Veereostus.....	10
2.2 Fotokatalüüs	11
2.3 TiO ₂ fotokatalüsaator	13
2.4 Pihustuspürolüüs	15
2.5 TiO ₂ kilede kasutamine reoveepuhastuses.....	17
3 EKSPERIMENTAALNE OSA	19
3.1 TiO ₂ kilede sadestamine erinevatel sadestustemperatuuridel (250, 300, 350, 400, 450 °C) kasutades ultraheli pihusti.....	19
3.2 TiO ₂ kilede karakteriseerumine: UV-VIS mõõtmine, keelutsooni leidmine	20
3.3 XRD mõõtmine	25
3.4 Märgavuse mõõtmine	27
3.5 Metüüloranži fotokatalüütilise lagundamise mõõtmine	28
KOKKUVÕTE	31
KOKKUVÕTE (inglise keeles)	33
4 KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	35

EESSÕNA

Lõputöö teema oli sõnastatud TalTech ülikooli algatusel, materjalitehnoloogia eriala „materjalitehnoloogia projekt“ aine raames. Töö koostati TalTech Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboris. Jekaterina Sydorenko abistas andmetega ja andis konsultatsioonid. Käesolevas lõputöös oli kasutatud TalTech Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaborile kuuluvaid seadmeid ja reagente.

Töö autor avaldab tänu töö juhendajale, Jekaterina Syderenkole, kes abistas töö koostamisel. Käesolev uurimustöö on teostatud ja rahastatud Eesti Teadusagentuur PRG627 „Antimon-kalkogeniid õhukesed kiled järgmise põlvkonna pool-läbipaistvatele päikeseelementidele kasutamiseks elektrit tootvates akendes“ projekti poolt.

Lõputöö põhiosas antakse ülevaade vee reostumisest värvainetega ning kuidas fotokatalüüs võib aidata reostust vähendada. Selgitakse, mis on fotokatalüüs ja kuidas see protsess toimub. Antakse vastus küsimusele miks TiO_2 on kõige efektiivseim katalüsaator. Töö eksperimentaalses osas TiO_2 peenikesed kihid olid sadestatud klaasalustele. Olid uuritud saadud kihtide optilisi, struktuurseid ja fotokatalüütiliseid omadusi. Lähimalt, UV-VIS mõõtmine, keelutsooni leidmine, XRD mõõtmine, märgavuse mõõtmine ja metüüloranži fotokatalüütilise lagunemise mõõtmine. Lõputöö peamiseks eesmärgiks oli määrata optimaalse sadestustemperatuuri, et saada aktiivseid TiO_2 kiled, fotokatalüütiliseks kasutamiseks.

TiO_2 , õhukesed kiled, ultraheli pihustuspürolüüs, veereostus, fotokatalüüs, fotokatalüsaator, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

a – neeldumistegur

MO- metüüloranž

UV-VIS- Ultraviolett-nähtav spektroskoopia

XRD/ RDA- Röntgendifraktsiooni analüüs (ingl k *X-ray diffraction analysis*, XRD)

1 SISSEJUHATUS

Lõputöö teemaks on pihustuspürolüüsiga sünteesitud TiO₂ õhukeste kilede optimaalse sadestustemperatuuri leidmine fotokatalüütiliseks kasutamiseks. Teema valik on põhjendatud uurimistöo spetsialiseerumisega - funktsionaalsed materjalid ja elektronmaterjalid. Lõputöö raames oli võimalik õppida uusi asju ja saada kogemus teaduslaboris, seal hulgas sadestada TiO₂ pinnakatteid pihustuspürolüüsi meetodil ja õppida meetodeid kuidas neid karakteriseerida. Lõputöö teostamine andis võimalust saada laboritöö kogemust. Uurimis teema on seotud fotokatalüüsiga, mis omab suurt arendamise potentsiaali õhu-, vee- ja mulla puhastamisel.

Praegu maailmas on väga aktuaalsed järgmised teemad: õhu ja vee reostumine ning selle puhastamine, taastuvate energiaallikate kasutamine, inimeste elu lihtsustamine tänu tehnoloogia arengule. Fotokatalüütilise oksüdatsiooni protsess on seotud kõigi ülaltoodud teemadega. Fotokatalüütiline protsess võimaldab lagundada orgaanilisi saasteaineid katalüsaatori pinnal sobiva valguse toimel. Seda protsessi kasutatakse fotokatalüütilistes õhu- ja veepuhastusfiltrites. Fotokatalüüsi protsess kasutatakse ka isepuhastuvate pinnakatete tootmisel, näiteks aknaklaas, mis omab isepuhastuvaid omadusi ja tänu sellele, selline aknaklaas pole vaja pesta. Üks tuntud firma, mis toodab selliseid klaasid on Pilkington Activ™ [1]. Selliseid aknaklaase on võimalik osta ikka Eestis, kuigi nende klaaside fotokatalüütiline aktiivsus on madal. Paljud teadusrühmad uurivad kuidas sünteesida fotokatalüütilisi pinnakatteid, mis omavad suurt oksüdeerimist võimet. Sellel tehnoloogial on suur arendamise potentsiaal, kuna selle protsessi läbiviimiseks kasutatakse taastuv energiaallikas - päike ja taaskasutav katalüsaator.

Lõputöö eesmärgiks oli määrata optimaalse sadestustemperatuuri, et saada fotokatalüütiliselt efektiivseid TiO₂ kiled. Kile oksüdeerimis võime tõstmine võimaldab lagundada rohkem saasteaineid, mis tähendab, et selline kile aitab tõsta fotokatalüütiliste filtrite või isepuhastavate pinnakatte tõhusust.

Lõputöö ülesanneteks oli (1) sadestada isepuhastuvaid pinnakatteid klaas substraadile pihustuspürolüüsi abil; (2) karakteriseerida väljatöötatud pinnakatteid nende struktuursete ja optiliste omaduste ning isepuhastuse (märgamisvõime) võime poolest; (3) uurida saadud pinnakatete võimet oksüdeerida metüüloranži vee lahuses; (4) analüüsida saadud tulemusi ja määrata optimaalse sadestustemperatuuri kõige fotokatalüütiliselt aktiivsema kile saamiseks.

Lõputöö põhiosas antakse ülevaade vee reostumisest, kuidas fotokatalüüs võib aidata reostust vähendada. Seletatakse, mis on fotokatalüüs ja kuidas protsess toimub. Vastatakse küsimusele miks TiO_2 on kõige efektiivseim katalüsaator, võrreldakse TiO_2 katalüsaatorit kasutamist kile ja pulbri kujul. Seletatakse, mis on pihustuspürolüüs sadestusmeetod ja kuidas see toimub. Kirjeldatakse kuidas TiO_2 kiled kasutatakse reoveepuhastamiseks. Eksperimentaalses osas valmistatakse TiO_2 pinnakatteid erinevatel sadestustemperatuuridel pihustuspürolüüsi meetodil ja uuritakse nende omadusi.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Veereostus

Kaasaegses maailmas veereostuse probleem on väga aktuaalne. Vee reostust põhjustavad näiteks: heitvesi, naftareostus, jäätmed, tööstusjäätmed. Selles peatükis räägitakse veereostusest tööstusjäätmetega, täpsemalt – veereostusest värvainetega.

Värvained on orgaanilised ühendid või segud, mis kasutatakse värvi andmiseks erinevate tööstusharude lõpptoodetele, näiteks tekstiili-, värvimis-, tselluloosi-, paberi-, kosmeetika-, toidu-, naha-, kummi-, farmaatsia- ja värvitootmises [2]. Tekstiilitööstus toodab suur kogus heitvett, milles on palju mürgiseid ja püsivaid ühendeid nagu värvained, milliseid mõjuvad keskkonnale ja inimestele halvasti. Peamised tekstiilitööstuse poolt keskkonnale tekitatud kahjud tulenevad puhastamata heitvee sattumisest veekogudesse. Selles tööstus heitvees on suur hulk mittebiolagunevaid orgaanilisi ühendeid, eriti tekstiilivärve. Tekstiilivärvid toimivad nagu toksilisi, mutageenseid, kantserogeenseid ja püsivaid keskkonnasaasteaineid [3]. Värvainete sattumine veekogudesse avaldub veekeskkonnale sellist katastroofilist mõju, nagu valguse tungimist läbi vee takistamine. See omakorda takistab fotosünteesi protsessile, hapniku tase vees väheneb, mõjutades negatiivselt kogu vee-elustikule ning bakterite kasvule ja häirides nende bioloogilist aktiivsust, põhjustades pinnavee värvumist [2].

Aso-tüüpi värvid, mis laialt kasutatakse tekstiili värvimiseks, on suur probleem arengumaades, kuna umbes 15–50% aso-tüüpi värvidest ei seostu värvimise käigus kangaga. Mitte seotud värvi jäägid satuvad reovette. Arengumaades inimesed kasutavad reovett kastmiseks. Asoühendite sisaldava reovee kasutamine omab negatiivse efekti mulla mikroobikooslustele ning taimede idanemisele ja kasvule [3]. Üks sellistest värvidest on metüüloranž (MO), see on sünteetiline asovärv, mis on üks tähtsamaid värvaineid, mida tavaliselt kasutatakse värvainena tekstiili- ja nahatööstuses. Seda kasutatakse laialdaselt trüki-, paberi-, farmaatsia- ja toiduainetööstuses ja uurimislaborites muudel saasteainena. MO on kantserogeenne vees lahustuv asovärv, mida peetakse ka happeliseks või anioonseks värvaineks. See aine võib põhjustada oksendamist ja kõhulahtisust, kui juua MO-ga saastanud vett või kasutada toidu valmistamiseks. Suured MO kontsentratsioonid võivad põhjustada surma. Metüüloranž on stabiilne värvaine, mis omab madalat biolagunevust ja hästi lahustub vees (5 g/L [4]), mistõttu on raske seda vesilahustest tavaliste veepuhastus- või töötlusmeetoditega eemaldada [2].

Eksisteerivad järgmised meetodid ja tehnoloogiad mida kasutatakse reovee puhastamiseks värvidest: osoneerimine, koagulatsioon, elektrooksüdatsioon, adsorptsioon, elektrokeemiline redutseerimine jne. Praegu kasutataval meetoditel on palju puudusi. Näiteks, koagulatsioon ei saa eemaldada väiksemaid osakesi ja protsessi käigus tekib palju sademeid. Osoneerimisel kasutatakse mürgine aine-oon, ning meetodi teostamine on kallid. Adsorptsiooni/adsorptsiooni puudus on selles, et on vaja absorbeeriv lahus või sorbent tihti muuta, sellest tuleb kõrge meetodi hind. Elektrooksüdatsioon vajab suurt energiat ja kemikaalide kulusid. Seega kõik need meetodid sobivad rohkem tavalise heitvee puhastamiseks, kuigi tööstusvee puhastamine vajab uute tehnoloogiate arenemist.

Seega majandusliku ja sotsiaalse arengu seisukohast on ülioluline leida leebemad reaktsioonitingimused ja tõhusad katalüsaatorid erinevate saasteainete eemaldamiseks reoveest [5]. Lahenduseks on näiteks fotokatalüüs, selle abiga võib lagundada orgaanilisi saasteaineid vees ja õhus. Protsessi toimumiseks on vaja valgust ja katalüsaator, mis tähendab et see on keskkonna sõbralik protsess ja selle toimumiseks võib kasutada taastuvat energiaallikat - päike. See tehnoloogia omab suurt arendamise potentsiaali, kuna praegu pööratakse suur tähelepanu erinevate protsesside muutmiseks keskkonnasõbralikuks, püüakse kasutada rohkem taastuvat energiat ja jälgitakse et ei tekki mürgiseid ja toksilisi jääke.

2.2 Fotokatalüüs

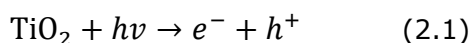
Fotokatalüüs on oksüdeerimis reaktsioon, mille jooksul orgaanilised saasteained lagunevad. Oksüdatsioon toimub valguse toimele katalüsaatori pinnal tekkinud vabade radikaalide abil [6]. Fotokatalüütilised reaktsioonid toimuvad sobiva valguse toimele ja katalüsaatorina kasutatakse tavaliselt pooljuhtmaterjali. Materjali, mis valguse neelamisel tekitab elektroon-auk paare ja toimib keemiliste reaktsioonide katalüsaatorina, tuntakse fotokatalüsaatorina. Kõik fotokatalüsaatorid on enamasti pooljuhid. Fotokatalüüs on nähtus, mille käigus pooljuhtmaterjali pinnal valgusega kokkupuutel tekib elektron-augu paar [7]. Fotokatalüütilised reaktsioonid võib jagada kahte tüüpi sõltuvalt reagenti ja katalüsaatori füüsilisest olekust: homogeenne fotokatalüüs ja heterogeenne fotokatalüüs. Kui katalüsaator ja reagent on samas faasis, st gaasilises, tahkes või vedelikus, nimetatakse selliseid fotokatalüütilisi reaktsioone homogeenseks fotokatalüüsiks. Kui pooljuht ja reagent on erinevates faasides, seda nimetatakse heterogeenseks fotokatalüüsiks [7].

Kui fotokatalüsaator puutub kokku sobiva lainepikkusega (piisava energiaga) valgusega toimub katalüsaatori aktiveerumine. Footonite energia neelamisel toimub valentstsoonis

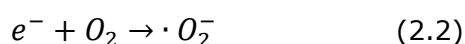
asuvate elektronide (e^-) ergastumine. Elektronid liiguvad valentsoonist juhtivustsoonis. Protsessi käigus luuakse valentstsoonis auk (h^+). Protsess viib fotoergastuse oleku tekkimiseni ja genereeritakse e^- ja h^+ paar. Seda ergastatud elektroni kasutatakse aktseptori redutseerimiseks, milles auku kasutatakse doonormolekulide oksüdeerimiseks. Fotokatalüüsi tähtsus seisneb selles, et fotokatalüsaator tagab samaaegselt nii oksüdatsiooni- kui ka redutseerimiskeskonna [7].

Fotokatalüütilise protsessi peamised etapid on järgmised:

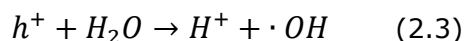
1. Valgusenergia satub pooljuhi pinnale (Joonis 2.1). Kui pinnale sattuva valguse footoni energia on võrdne või suurem kui pooljuhi keelutsooni energia (E_g , energiavahemik valentstsooni ja juhtivustsooni vahel) [8]. Valentstsoonis asuvad (VB) elektronid lähevad pooljuhi juhtivustsoonis (CB), moodustades elektroon (e^-) - auk (h^+) paar. TiO_2 aktiveerimist footonitega kirjeldab võrrand 2.1 [9]:

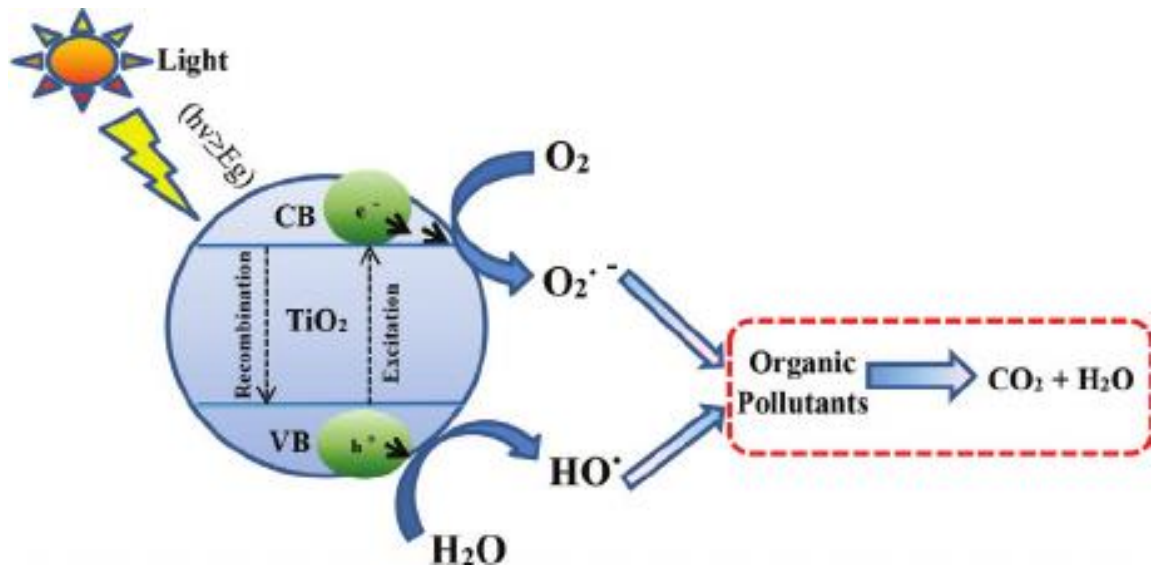


2. Juhtivustsoonis asuvad elektronid (e^-) reageerivad hapnikuga, moodustades superoksiide anioone. Seda kirjeldab järgmine võrrand 2.2 [9]:



3. Avad (h^+) valentstsoonis võivad doonormolekule oksüdeerida ja reageerida veemolekulidega, moodustades hüdroksüülradikaale, millel on tugev oksüdeerimisvõime. Reaktsiooni kirjeldab järgmine võrrand 2.3 [9]:





Joonis 2.1. Fotokatalüüsi mehhanism [10].

Nagu Joonisel 2.1. on näha fotokatalüüsi protsessis orgaanilised saasteained lagunevad süsihapegaasiks ja veeks. Antud näitel katalüsaatoriks kasutatakse titaandioksiidi. Protsess mis on Joonisel 2.1. kujutatud, on kirjeldatud ülal pool.

2.3 TiO₂ fotokatalüsaator

Katalüsaator on aine, mis suurendab reaktsiooni kiirust (suurendab reagentide muundumist lõpp produktideks) ja ise reaktsioonides ei tarbitakse [11]. Katalüsaator saab regenereerida end oma esialgsesse olekusse iga tsükli lõpus kogu eluea jooksul, mis tähendab, et katalüsaator ei saa olla tarbitud või lõpule jõuda [12]. Fotokatalüsaator on materjal, mis neelab valgust, et viia see kõrgemale energiatasemele, ja annab sellise energia reageerivale ainele keemilise reaktsiooni toimumiseks [13].

Praegu maailmas on olemas rohkem kui 150 erinevaid fotokatalüsaatoreid, mille hulka kuuluvad metallioksiidid, sulfiidid, karbiidid, halogeniidid, kalkogeniidid, oksühalogeniidid ja hüdroksiidid [14]. Metallioksiididel on palju sobivaid omadusi, näiteks: nõutav elektrooniline struktuur, valguse neeldumisomadused, laengu transpordiomadused. Mõned metallioksiidid, nagu: TiO₂, V₂O₅, ZnO, Fe₂O₃, CdO, CdS ja Al₂O₃ olid testitud nende võimetele eemaldada orgaanilisi värviliste saasteaineid, nagu asovärvid (MO, metüülpunane), hape, oranž 7, metüleensinine [7].

Chan et al. (2011) jagas fotokatalüsaatoreid kolmeks kategooriaks:

1. titaanoksiid,
2. tsinkoksiid
3. muud metalloksiidid nagu molübdeenoksiid, vanaadiumoksiid, indiumoksiid, volframoksiid ja tseeriumoksiid [7].

Nendest titaandioksiid (TiO_2) on kõige sagedamini kasutatav fotokatalüsaator tänu oma rikkalikule saadavusele, mittetoksilisusele, keemilisele stabiilsusele, madalale hinnale ja teistele omadustele. Titaandioksiid (TiO_2) on multifunktsionaalne, pooljuht- ja polümorfne materjal, mida turustatakse rutiili või anataasi faasis. TiO_2 on kasutatud tööstuses alates 1918. aastast pigmendina värvides, paberis, plastis, ravimites, kosmeetikas jne [15].

TiO_2 keelutsooni laius on suurem kui 3 eV ($\sim 3,0$ rutiili ja $\sim 3,2$ anataasi puhul), mis teeb puhta TiO_2 peamiselt aktiivseks UV-valguse all. Kõige tavalisem kaubanduslik fotokatalüsaator on Degussa P-25, pulber, mis koosneb nii rutiili (85%) kui ka anataasi (15%) kristallitidest [16]. Kui ultraviolettvalgus lainepikkusega vahemikus 200 nm kuni 400 nm valgustab TiO_2 , ergastatakse TiO_2 aatomite sees olevaid elektrone ja kantakse üle juhtivustsooni poole. Selle protsessi käigus luuakse palju elektron-augu paare, mis viivad keerukate oksüdatiivse-redutseerivate ahelreaktsioonideni. Samal ajal moodustab ultraviolett-A-kiirgus umbes 5% päikesevalgusest, seega on päikesevalguse footoni efektiivsus üsna madal. Selle tulemusena on selle kohaldamine majanduslikus mahuses piiratud. Seetõttu on TiO_2 aktiveerimiseks vajalik ultraviolettlamp, kuid kunstvalgusallikatele võib lisada ka päikesevalgust [17].

TiO_2 toodetakse tavaliselt nanopulbri või kile kujul. TiO_2 õhukesi kilesid kasutatakse optiliste seadmete (lineaarsete ja mittelineaarsete) valmistamisel tänu läbilaskvusele kogu nähtava spektri ulatuses, dielektrilistele omadustele, kõrgele lineaarsele ja mittelineaarsele murdumisnäitajale, mis muutub sõltuvalt lainepikkusest [15]. Titaandioksiidi sünteesitud kiled omavad piisavalt suur adhesiooni alusmaterjaliga, see teeb kiled mehaaniliselt stabiilsem, kui pulbrist tehtud katteid. Fotokatalüütiline aktiivsus toimub enamasti fotokatalüütilise materjali pinnal, selleks, et fotokatalüütilise efektiivsuse suurendada, on vaja suurendada katalüsaatori pindala [18].

Nanopulbrist tehtud katetel on madal läbilaskvus nähtavas spektrivahemikus, mis piirab kasutusvaldkonda sise- või välistingimustes kasutatavate fotokatalüsaatoritena [19]. Nanopulbritest valmistatud katted on mehaaniliselt vähem stabiilsed, sest nad omavad

vähem adhesioonivõimet substraatiga [19]. Mitte mobiliseeritud pulbri kasutamise fotokatalüütilistest protsessidest puuduseks on nanopulbri katalüsaatorisakeste täielik eraldamine töödeldud veest pärast puhastumist, see põhjustab sekundaarset saastumist nanopulbriga ja fotokatalüsaatori kadu [20]. On uuringud mis näitavad, et TiO_2 nanoosakesed, mis on väiksemad kui 20–30 nm, sattudes eluorganismi võivad põhjustada terviseriski [19].

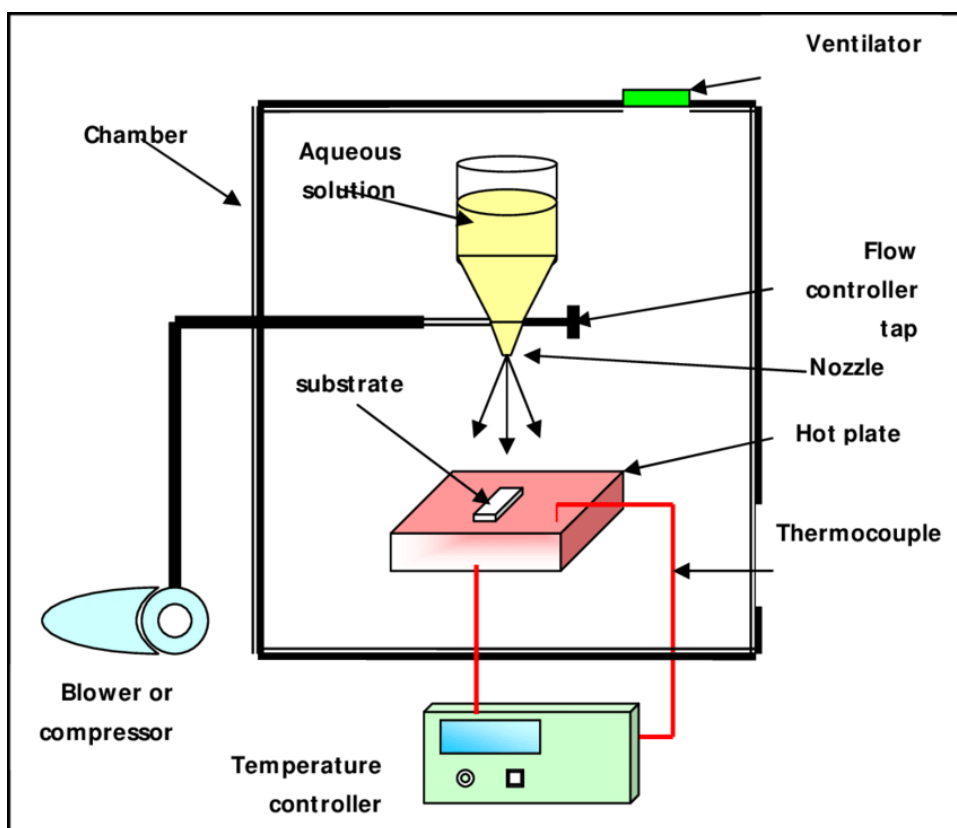
Kõige eelneva põhjal võib jõuda järeldusele, et praktiliseks kasutamiseks rohkem sobivad titaandioksiidi kiled. Kiled ei tekita sekundaarset reostust võrreldes pulbritega. Kiled omavad suurem adhesioonivõimet substraadiga võrreldes nanopulbrist tehtud kattega. Kilega võib katta suurem pind, mis suurendab fotokatalüütilist efektiivsust. Kiledel on hea läbilaskvus kogu nähtava spektri ulatuses võrreldes nanopulbrist tehtud kattega.

2.4 Pihustuspürolüüs

Eksisteerivad erinevad sadestus meetodid TiO_2 sadestamiseks aluspinnale/kilede valmistamiseks. Antud töös titaandioksiidi sadestamiseks klaasalusele kasutati pihustuspürolüüsi meetodit.

Pihustuspürolüüs on protsess, mille käigus õhuke kile sadestatakse kuumutatud pinnale prekursori lahuse pihustamisel, kus komponendid reageerivad, moodustades keemilise ühendi [21]. Protsess hõlmab lahuse pihustamist eelkuumutatud substraadidele. Tavaliselt kasutatakse vesilahuseid, milliseid sisaldavad soovitud ühendi aatomite lahustuvaid sooli. Iga pihustatud tilk, mis satub kuuma substraadi pinnale, läbib pürolüütilise (endotermilise) lagunemise ja moodustab produktina monokristalli või kristalliidikogumi. Muud lenduvad kõrvalsaadused ja lahustid auruvad aurufaasis. Substraadi kuumutamine annab soojusenergiat lahuse koostisosade termiliseks lagunemiseks ja rekombinatsiooniks, millele järgneb kristalliitide klastrite paigutamine ja kristalliseerumine, mille tulemuseks on amorfse kile moodustamine. Õhukeste kilede omadused sõltuvad sadestatud lahuse koostisest, kontsentratsioonist, pihustuskiirusest, substraadi temperatuurist, ümbritsevast atmosfäärist, kandegaasist, tilkade mahust ja jahutuskiirusest pärast sadestamist. Kile paksus sõltub düüsi ja aluspinna vahelisest kaugusest, lahuse kontsentratsioonist, sadestamis ajast ning aluspinna temperatuurist. Kile moodustumine sõltub tilkade sadestumisprotsessist, reaktsioonist ja lahusti aurustumisest, mis on seotud tilkade suuruse ja selle impulsiga.

Soodsad sadestustingimused on, kui tilk jõuab substraadile just siis, kui lahusti on täielikult aurustanud [22].



Joonis 2.2 Pihustuspürolüüsi protsess, seadmed [23]

Pihustuspürolüüsi seade tavaliselt koosneb (Joonis 2.2.): düüsist (nozzle), kompressorist (blower or compressor), vesilahuse mahutist (aqueous solution), kuumutusplaadist temperatuuri regulaatoriga (hot plate; temperature controller), termopaarist (thermocouple), vooluregulaatori kraanist (flow controller tap) ja kambrist (chamber) [22].

Pihustuspürolüüs on lihtne ja odav tehnoloogia kvaliteetsete läbipaistvate ja juhtivate oksiidkilede valmistamiseks. Saadud kiled omavad madalat takistust ja suurt läbipaistvust. Pihustuspürolüüsi suuremateks eelisteks on, et kilede saab väga lihtsalt legerida, lisades pihustuslahusele teatud elemente, protsess viiakse läbi õhus, mis tähendab, et vaakumtingimusi pole vaja ja seda kasutatakse mõõdukatel temperatuuridel [21]. Veel sellel meetodil on järgmised eelised: võime sünteesida erineva keemilise koostisega ja kõrge puhtusastmega materjale, pideva tootmise korraldus, ökonoomsus, transformatsiooniprotsessi suur kiirus, erineva morfoloogiaga materjalide saamine [24].

Pihustuspürolüüsi meetodit laialdaselt kasutatakse kuivtoidu, väetiste, oksiidkeraamika ja ravimite tootmisel [24]. Samuti pihustuspürolüüsi meetodit kasutatakse katalüsaatorite sadestamiseks erinevatele materjalile (aluspinna), näiteks tänu sellele meetodile on võimalik sadestada titaandioksiidi kile erinevatele tasapinnatele.

L.da Silvaa ja teised [25] valmistasid titaandioksiidi kile kasutades ultrahelipihustuspürolüüsi meetodit. Titaaniioone sisaldav lahus valmistati titaanhüdrosiidi ja 9% H₂O₂ lahuse segamisega. Alguses hüdroksiid segati veega ja pidevalt segades aeglaselt tilkhaaval lisati H₂O₂ lahusele. 24 tunni möödudes viidi läbi ultraheli pürolüüsi süntees. Lahus asetati ultrahelipihustisse ja aurustati ahjutorus temperatuuril 700 °C. Õhuvoolu kasutati aurustunud prekursori tõmbamiseks ja läbi ahju viimiseks. Viibimisaeg voolutee kuumutatud osas oli ~ 40 s, mis oli oluline kiire kristalliseerumise ja piiratud karestamise jaoks. Sünteesitud materjal koguti toruahju väljalaskeava külge paigaldatud torukinnitusesse [25].

2.5 TiO₂ kilede kasutamine reoveepuhastuses

Fotokatalüüs on laialiselt uuritav oksüdatsiooniprotsess, millest on võimalik saada perspektiivne reoveepuhastustehnoloogiat paljude orgaaniliste saasteainete (värvained, farmatseutilised ühendid, pestitsiidid, fenoolid) ja toksiliste metalliioonide täielikuks lagundamiseks või mineraliseerumiseks ümbritseva õhu temperatuuril ja rõhul. Katalüsaatorid nagu titaandioksiid (TiO₂), tsinkoksiid (ZnO), volframtrioksiid (WO₃), kaadmiumsulfid (CdS), tsinksulfid (ZnS), tinadioksiid (SnO₂), molübdeentrioksiid (MoO₃), magnetiit (Fe₃O₄) galliumfosfiidi (GaP), grafiidi süsiniknitrüüdi (g-C₃N₄) jne kasutatakse reovees olevate kahjulike orgaaniliste saasteainete mineraliseerumiseks vähemtoksilisteks/mittetoksilisteks anorgaanilisteks ühenditeks - CO₂ ja H₂O [26].

Antud töös TiO₂ oli kasutatud katalüsaatorina. TiO₂ omab väga lai kasutamise valdkond: seda kasutatakse heterogeenses katalüüsis; fotokatalüsaatorina; päikesepatareides vesiniku ja elektrienergia tootmiseks; valge pigmendina; kosmeetikas; korrosioonikaitse või optilise kattena. Muud TiO₂ kasutusvaldkonnad hõlmavad vee lõhustamist, vee ja õhu desinfitseerimist ja saastest puhastamist, CO₂ vähendamist gaasilisteks süsivesinikeks, pindade isepuhastumist ja antimikroobseid biomeditsiinilised materjalid [26].

Edasi on esitatud mõned näited kirjandusest efektiivse TiO₂ kilede kasutamisest reoveepuhastamisel.

TiO₂ kile kasutamine MO lagunemiseks: Radha ja teised [27] uurisid MO fotokatalüütiline lagundamine nähtava valguse toimel kasutades TiO₂ kiled, mis olid tehtud kasutades sol-gel meetodit. Kile sukeldati 25 ml MO lahusesse (10 mg/L) ja segati 30 minuti jooksul pimedas, et saavutada adsorptsiooni-desorptsiooni tasakaal. Fotokatalüütiline reaktsioon käivitati nähtava valguse kiiritamisel, kasutades 200 W lampi. Teatud ajavahemike järel (iga 30 minuti järel) võeti 2 ml MO lahust. MO lahuste neeldumisspektrid registreeriti UV-nähtava spektrofotomeetriga. TiO₂ õhukeste kilede fotokatalüütilist aktiivsust hinnati mõõtes fotokatalüütilise lagunemise reaktsioonikiirust vesilahustes, nähtava valgusega kiiritamisel. Titaandioksiidi kile näitas suuremat lagunemistõhusust. Pärast 6-tunnist kiiritamist oli lagundatud umbes 79,97% MO-värvist (25 ml, 10 mg/L). Antud eksperimendist on nähtav, et TiO₂ kiled on efektiivsed värvide lagunemisel, ehk selle kilede kasutamine on hea lahendus värvireostuse vastu võitlemiseks [27].

Lia ja teised [28] uurisid TiO₂ kilede fotokatalüütilist aktiivsust happelise reoveepuhastuse jaoks, valiti tüüpilised saasteained, sealhulgas RhB, fenool ja õli. Valmistati nendest sünteetilist reovett ning reovee pH reguleeriti H₂SO₄-ga väärtuseni 2. TiO₂ näitas suurepärasest saasteainete eemaldamise võimet, saasteainete eemaldamise efektiivsus oli vastavalt 97,4%, 98,4% ja 99,1% RhB, fenooli ja õli puhul. Seevastu TiO₂-iga eemaldati ainult 92,2% õlist [28].

Foulady-Dehaghi ja teised [29] uurisid TiO₂ kilede fotokatalüütilist aktiivsust asovärvide (25 mg/L, pH 5,9) vesilahuse lagunemisel nähtava ja päikesevalguse kiiritamisel. Asovärvide segud (Basic Blue 41, Basic Red 46 ja Basic Yellow 28) valiti näidisühenditeks, kuna need on osa põhilistest ja tekstiilitööstuses enim kasutatavatest värvainetest. Oli saadud, et puhas titaandioksiid annab pärast 8-tunnist nähtava valgusega kiiritamist lagundamistõhususe 21%, 45% ja 64% Basic Yellow 28, Basic Red 46 ja Basic Blue 41 puhul [29].

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 TiO₂ kilede sadestamine erinevatel sadestustemperatuuridel (250, 300, 350, 400, 450 °C) kasutades ultraheli pihusti.

Käesolevas lõputöös oli kasutatud TalTech Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaborile kuuluvaid seadmeid ja reagentid. Kasutatud seadmed on toodud tabelis 3.1 ja kasutatud ained tabelis 3.2.

Kasutatud ainete ja instrumentide loetelu:

Tabel 3.1 Kasutatud seadmete loetelu.

Seadme nimetus	Milleks kasutati
Klaasalus	Klaasalusele sadestati TiO ₂ lahuse
Klaasnõud	Lahuse valmistamiseks
Ultraheli pihusti, FINNSONIC M03	TiO ₂ lahuse sadestamiseks
Magnetsegaja	Lahuse segamiseks
Lõikamislaud, CAAAG SMART CUT	Klaasi lõikamiseks

Tabel 3.2 Kasutatud ainete loetelu.

Aine	Valem
Etanool (99%)	C ₂ H ₅ OH
Atsetüülatseton (>99%, Sigma-Aldrich)	C ₅ H ₈ O ₂
Titaani (IV)isopropoksiid (98+%, Acros Organics)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti

Esiõlgelt valmistati 50 ml 0,2 M titaan (IV) isopropoksiidi lahust atsetüülatsetooni lisamisega ja lahustati etanoolis. Titaan (IV) isopropoksiid: atsetüülatsetooni molaarsuhe oli 1 : 8. Selleks võeti 3 ml titaan (IV) isopropoksiidi, 8,2 ml atsetüülatsetooni ja 38,8 ml etanooli. Lahus segati 1 tunni jooksul magnetsegajas. Selle aja jooksul klaasiproovid suurusega 2 cm X 2 cm olid välja lõigatud klaasitükist, selleks kasutati CAAAG SMART CUT klaasilõikamis alust. Kokku oli tehtud 10 klaasiproovi. Seejärel klaasiproovid tehti puhtaks. Pesti pesuvahendiga, loputati veega ning pandi etanooli ja ultraheli puhastisse FINNSONIC M03 10 minutiks. Pärast kuivatati klaasalused suruõhu abil. Klaasiproovid olid valmis kilede sadestamiseks. TiO₂ lahus valati ultraheli pihusti sisse. Pandi klaasiproovid pliidile, esimene sadestamine oli 250°C juures. Kui pliit soojenes, pandi ultraheli pihusti töötama. Ühe proovi sadestusprotsess võttis liigikaudselt 15 minutit. Edasi võeti TiO₂ kihiga klaas välja, valati pihustisse värske lahus ja pandi uued klaasiproovid pliidile, korrati sadestamist pliiti temperatuuriga 300, 350, 400 ja 450°C. Kui kõik proovid olid valmis, siis pandi neid ahjusse 500°C 1 tunniks, selleks et saada anataas faasi TiO₂ kiled. Klaasiproovid TiO₂ kihiga olid valmis.

Selle katse eesmärgiks oli sadestada TiO₂ kiht klaasidele edasiseks uuringuteks.

3.2 TiO₂ kilede karakteriseerumine: UV-VIS mõõtmine, keelutsooni leidmine

Kasutatud ainete ja instrumentide loetelu:

Klaasiproovid TiO₂ kihiga

Jasco V-670 spektrofotomeeter

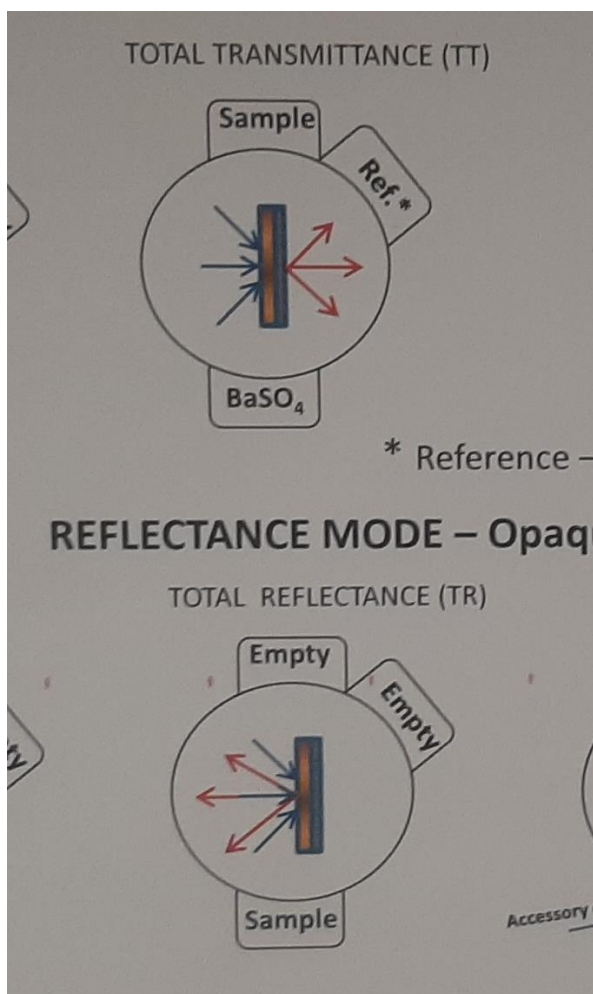
Klaas

BaSO₄ tükk

Spetsiaalne tarkvara

UV-VIS spektrofotomeetriga olid mõõdetud kogu läbilaskvus (total transmittance) ja kogu peegeldus (total reflectance). Saadud mõõtmise abil olid leitud kilede paksused ja leiti keelutsoonide laiused.

Kogu läbilaskvuse mõõtmisel pandi UV-VIS spektrofotomeetrisse klaasiproov TiO₂ kihiga, vastas küljel BaSO₄ tükk, klaasproovi küljele pandi puhas klaasi tükk võrdluseks. UV-VIS spektrofotomeetri integreeriva sfääri skeem on esitatud Joonisel 3.1.



Joonis 3.1 UV-VIS spektrofotomeetri integreeriva sfääri skeem, kogu läbilaskvus (total transmittance), kogu peegeldus (total reflectance)

Esimesena olid mõõdnud klaasiproovide läbilaskvuse protsendid spektris 250-1500 nm. Nähtavas piirkonnas (500-1200 nm) keskmised läbilaskvuse protsendid on toodud Tabelis 3.3.

Tabel 3.3 Klaasiproovide läbilaskvuse protsendid

Sadestustemperatuur (°C)	Keskmine läbilaskvuse protsent nähtavas spektris
250	84%
300	86%
350	85%

400	87%
450	84%

Kõik klaasi proovid omasid lähedaid väärtused, kõige suurem väärtus oli klaasil mis oli sadestatud 400°C juures. Võrdluseks tavalise klaasi läbilaskvuse protsent, sõltuvalt klaasi paksusest, on kuskil 80-90%. See tähendab, et TiO₂ kile ei takista valguse läbilaskmisele.

Järgmisena olid arvatud klaasiproovide TiO₂ kilede paksused. Nad on saadud spetsiaalse tarkvara abil kasutades interferentside maksimumid ja miinimumid. (Tabel 3.4)

Tabel 3.4 Kilede paksused (µm)

Sadestustemperatuur (°C)	Kile paksus (µm)
250	0,172
300	0,371
350	0,374
400	0,562
450	0,587

Kilede paksused tugevasti varieerisid sõltuvalt sellest, millisel temperatuuril nad olid sadestatud. Kõige peenem - 0,172 µm on sadestatud 250°C juures, kõige paksem - 0,587 µm, on sadestatud 450°C juures. See tähendab et kõrgemal temperatuuril TiO₂ kihi sadestumine klaasile toimub intensiivsem.

Keelutsoonide laiuste leidmine.

Keelutsoonide laiused leiti läbilaskvuse ja peegelduse abil. Kogu läbilaskvus ja kogu peegeldus olid mõõdetud järgmises lainepikkuse diapsoonis 1500 - 250 nm. Kogu läbilaskvuse ja kogu peegelduse protsendid olid leitud UV-VIS abiga. Leiti kogu läbilaskvuse ja kogu peegelduse arv, ehk jagati saadud tulemused protsentides sajaga. Edasi leiti footoni energiat E . E oli leitud kasutades valemit 3.1

$$E = hv = \frac{h \cdot c}{\text{lainepikkus}} = 1240 / \text{lainepikkus} \quad (3.1),$$

kus E – footoni energia, J,

ν – sagedus, Hz,

h - Planki konstant, eV,

c - valguse kiirus, m/s.

Järgmiselt leiti alfat. Selle leidmiseks on järgmine valem 3.2

$$a = \frac{1}{d} * \ln \frac{1-R}{T} \quad (3.2),$$

kus d - kile paksus, nm,

a – neeldumistegur,

R- peegeldus,

T – läbilaskvus.

Pärast leiti keelutsooni optilist energiat, (Optical energy band gap E_g) kasutades valem 3.3 [30]

$$(a * E)^{\frac{1}{2}} = E_g - E \quad (3.3),$$

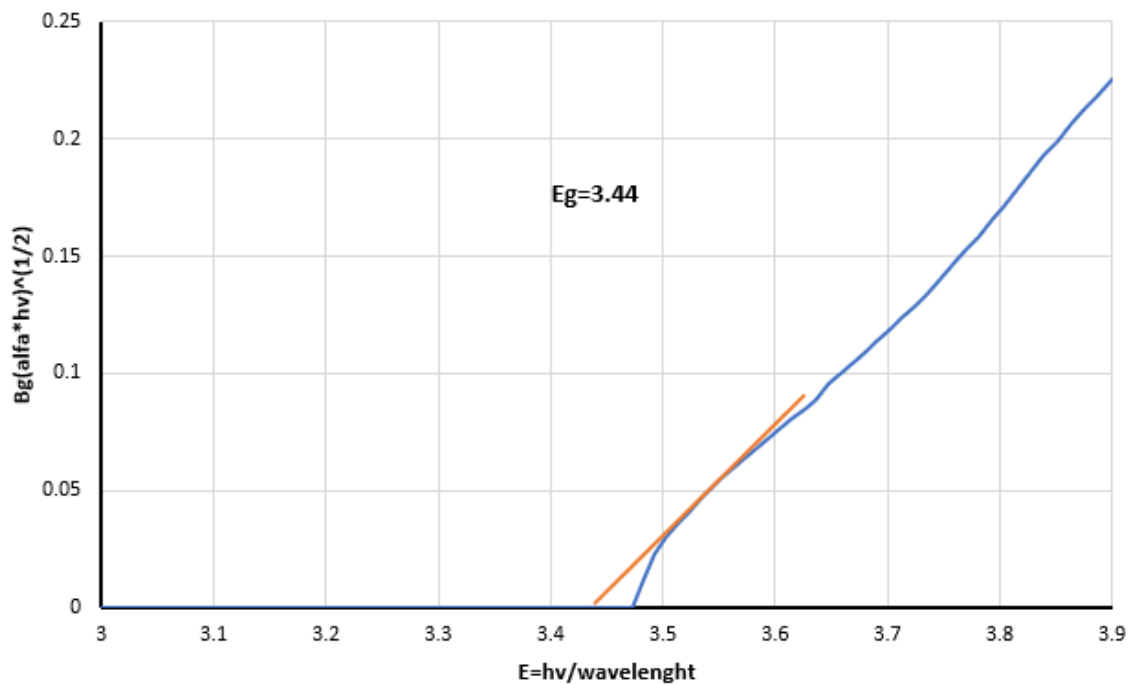
kus a – neeldumistegur,

E - footoni energia, J.

Siis ehitati graafik, kus x teljel on E väärtused ja y teljel on keelutsooni optiline energia, võrrand (3.3). Joonistati graafikule puutuja liini ja leiti keelutsoonide laiused, näide on joonisel 3.3. Kasutatud meetodi nimetus on Tauc graafik (Tauc plot). Kõik arvutused olid tehtud Excelis, näide on joonisel 3.2.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Wavelengt	TT%	TR%	TT	TR	(1-R)/T	ln(1-R)/T	alfa	hv	alfa*hv
2	1500	84.8573	21.3451	0.848573	0.213451	0.926908	-0.0759	-0.000441285	0.82666667	#NUM!
3	1499	84.8411	20.8511	0.848411	0.208511	0.932908	-0.06945	-0.000403774	0.82721815	#NUM!
4	1498	84.8521	21.0516	0.848521	0.210516	0.930424	-0.07212	-0.000419275	0.82777036	#NUM!
5	1497	84.5148	21.2731	0.845148	0.212731	0.931516	-0.07094	-0.000412452	0.82832331	#NUM!
6	1496	84.019	21.2893	0.84019	0.212893	0.93682	-0.06526	-0.000379441	0.82887701	#NUM!
7	1495	83.4731	21.094	0.834731	0.21094	0.945287	-0.05627	-0.000327135	0.82943144	#NUM!
8	1494	83.4071	20.8385	0.834071	0.208385	0.949098	-0.05224	-0.000303741	0.82998661	#NUM!
9	1493	83.5541	21.1446	0.835541	0.211446	0.943765	-0.05788	-0.000336503	0.83054253	#NUM!
10	1492	84.4467	20.8463	0.844467	0.208463	0.937321	-0.06473	-0.000376332	0.8310992	#NUM!
11	1491	84.1025	20.6878	0.841025	0.206878	0.943042	-0.05864	-0.000340955	0.83165661	#NUM!
12	1490	83.9526	21.0111	0.839526	0.210111	0.940875	-0.06095	-0.000354331	0.83221477	#NUM!
13	1489	84.393	21.1503	0.84393	0.211503	0.934316	-0.06794	-0.000395006	0.83277367	#NUM!
14	1488	84.279	20.983	0.84279	0.20983	0.937565	-0.06447	-0.000374824	0.83333333	#NUM!
15	1487	83.9239	20.8776	0.839239	0.208776	0.942787	-0.05891	-0.000342526	0.83389375	#NUM!
16	1486	83.3938	20.8313	0.833938	0.208313	0.949336	-0.05199	-0.000302285	0.83445491	#NUM!
17	1485	83.4052	21.015	0.834052	0.21015	0.947003	-0.05445	-0.000316585	0.83501684	#NUM!
18	1484	84.0577	20.9141	0.840577	0.209141	0.940853	-0.06097	-0.00035447	0.83557951	#NUM!
19	1483	84.0024	21.1539	0.840024	0.211539	0.938617	-0.06335	-0.0003683	0.83614295	#NUM!
20	1482	84.3069	21.4999	0.843069	0.214999	0.931123	-0.07136	-0.000414906	0.83670715	#NUM!
21	1481	84.1571	21.1593	0.841571	0.211593	0.936828	-0.06526	-0.000379395	0.83727211	#NUM!
22	1480	83.7038	21.0969	0.837038	0.210969	0.942647	-0.05906	-0.000343395	0.83783784	#NUM!
23	1479	84.0957	20.9891	0.840957	0.209891	0.939536	-0.06237	-0.000362614	0.83840433	#NUM!
24	1478	83.8931	20.8713	0.838931	0.208713	0.943209	-0.05847	-0.000339929	0.83897158	#NUM!
25	1477	83.8042	20.7966	0.838042	0.207966	0.945101	-0.05646	-0.000328278	0.83953961	#NUM!
26	1476	83.4526	20.5094	0.834526	0.205094	0.952524	-0.04864	-0.000282791	0.8401084	#NUM!
27	1475	83.5778	20.2727	0.835778	0.202727	0.953929	-0.04717	-0.00027422	0.84067797	#NUM!
28	1474	84.3902	20.221	0.843902	0.20221	0.945359	-0.05619	-0.000326692	0.8412483	#NUM!
29	1473	84.2806	20.5285	0.842806	0.205285	0.942939	-0.05875	-0.000341589	0.84181942	#NUM!

Joonis 3.2. Arvutamise näide, arvutused kilele mis oli sadestatud 250°C juures.



Joonis 3.3 Keelutsoonide laiuste leidmine, Tauc graafik kilele mis on sadestatud 250°C juures

Olid saadud järgmised keelutsoonide laiused (Tabel 3.5)

Tabel 3.5 Keelutsoonide laiused

sadestustemperatuur (°C)	Keelutsooni laius, eV
250	3.4
300	3.4
350	3.4
400	3.4
450	3.4

Kõikide saadud kilide keelutsoonide laiused olid umbes 3.4 eV, mis vastab kirjandusel saadud anataas TiO₂ kilide keelutsoonile [31]. Keelutsooni laius määrab materjali elektrilised ja optilised omadused, lähtudes sellest kõik proovid omavad enam-vähem samasugused elektrilised ja optilised omadused. Väärtused selles vahemikus tähendavad, et materjal on pooljuhi omadustega ja omab fotokatalüütilised omadused ultravioletvalguse all.

3.3 XRD mõõtmine

Kasutatud ainete ja instrumentide loetelu:

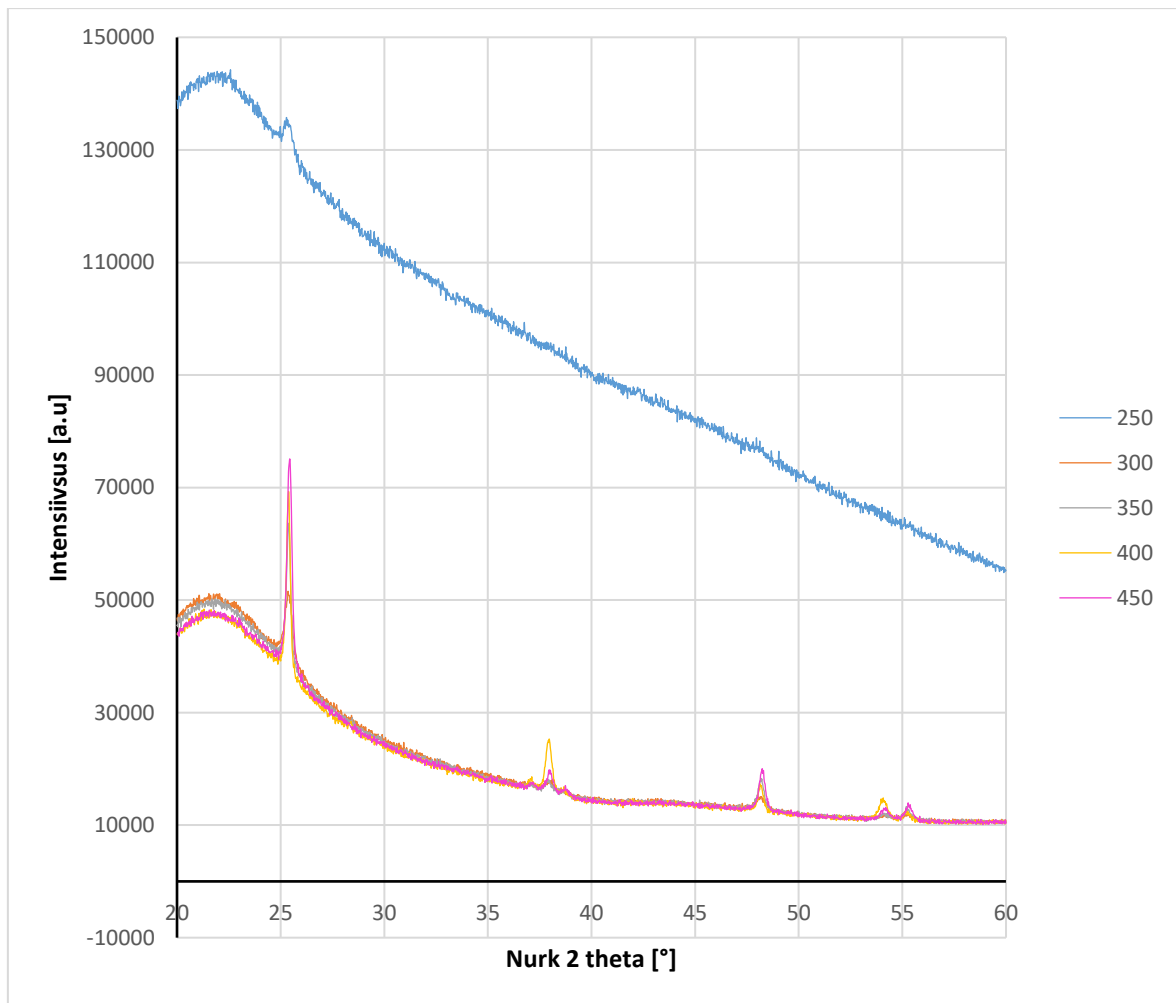
Klaasiproovid TiO₂ kihiga

Klaas

Rigaku Ultima IV röntgendifraktomeeter

Klaasproov pandi XRD seadmesse, et mõõta struktuuriomadusi. Skannimisvahemik oli 20 - 60 kraadi all klaasproovi pinnale.

XRD abiga saadud graafik (Joonis 3.4):



Joonis 3.4. XRD analüüsi graafik.

Igal proovi faasil on oma röntgendifraktsiooni tipud. Teravad tipud saadakse proovi kristallilistest faasidest ja mittelineaarne taust on amorfsest faasist. Difraktogramm sisaldab tippe proovi kõikidest faasidest, sõltumata nende arvust. Difraktsioonimustri tippude asukoht määrab, millised kristalsed faasid proovis esinevad, s.t. toimub faasi tuvastamine. Identifitseerimine saavutatakse, leides andmebaasist samad röntgenipiigid, mis uuritava proovi difraktogrammil [32].

Kvalitatiivse analüüsi tulemused näitasid, et 250°C juures saadud kile asub anataas faasis. See kile omab üks tipp, mis oli anataas faasis, kristallivõre orientatsiooniga (1, 0, 1). Faasi keemiline valem on TiO_2 . 300°C juures saadud kile asub anataas faasis. See kile omab 5 tippu, mis olid anataas faasis, kristallivõre orientatsiooniga (1,0,1), (0,0,4), (2,0,0), (1,0,5), (2,1,1). Faaside keemiline valem on TiO_2 . 350°C juures saadud kile asub anataas faasis. See kile omab 7 tippu, mis olid anataas faasis, kristallivõre orientatsiooniga : (1,0,1), (1,0,3), (0,0,4), (1,1,2), (2,0,0), (1,0,5), (2,1,1). Faaside keemiline valem on TiO_2 . 400°C juures saadud kile asub anataas faasis. See kile omab 7 tippu, mis olid anataas faasis, kristallivõre orientatsiooniga: (1,0,1), (1,0,3), (0,0,4),

(1,1,2), (2,0,0), (1,0,5), (2,1,1). Faaside keemiline valem on TiO_2 . 450°C juures saadud kile asub anataas faasis. See kile omab 7 tippu, mis olid anataas faasis, kristallivõre orientatsiooniga: (1,0,1), (1,0,3), (0,0,4), (1,1,2), (2,0,0), (1,0,5), (2,1,1). Faaside keemiline valem on TiO_2 .

Röntgendifraktsiooni analüüs näitas, et keemiline koostis on ühesugune - TiO_2 ning kõik kiled omavad samasuguse faasi – anataas. Veel oli leitud et kile, mis oli sadestatud 250°C juures omab 1 tipp, 300°C juures - omab 5 tippu, kõik ülejäänud omavad 7 tippu, lähtudes sellest, kiled mis olid sadestatud 250°C ja 300°C juures olid vähem kristalliseeritud, (1,0,1) anataas piigi intensiivsus suurenes sadestustemperatuuri suurenemisega. Optimaalne kristallisatsioon oli saavutanud alates 350°C.

3.4 Märgavuse mõõtmine

Kasutatud ainete ja instrumentide loetelu:

Klaas TiO_2 kihiga

Vesi

Ristseade märgavuse mõõtmiseks

Spetsiaalne tarkvara

UV lamp UV Philips Actinic BL 15 W, kiirgustihedus 3.5 mW cm^{-2} , maksimaalne kiirgus 365 nm.

Klaas TiO_2 kihiga pannakse allapanekule, pritsisse kogutakse vesi ja tilgutakse üks tilk vesi klaasi pinnale. Kujutis ekraanil fokuseeritakse tilgale ja klaaspinnale, kui mõlemad on selgelt näha, on võimalik mõõteid alustada. Tarkvara mõõdab nurk klaasi pinna ja tilga pinna vahel. See nurk nimetatakse kontaktnurgaks. Selles katses kontaktnurk oli mõõdetud optiliselt. Mõõteid tehti kaks korda: esimene kui klaas asetses pimeduses (liigikaudselt 1 nädal), teine - kui klaas oli 15 min UV lampi all. Tulemused on Tabelis 3.6.

Tabel 3.6 Kontaktnurga mõõtmised

Sadestustemperatuur (°C)	Kontaktnurk enne UV töötlemist (°)	Kontaktnurk pärast UV töötlemist (°)
250	10	5
300	23	5
350	15	3
400	46	3
450	34	2

Kui kontaktnurk tahke materjali pinna ja vedeliku pinna vahel on rohkem kui 90 kraadi siis selline tahke materjal on hüdrofoobne, kui kontaktnurk on vähem kui 90 kraadi, siis see tahke materjal on hüdrofiilne. Hüdrofiilne pinnale saavutanud vee tilgad kas imenduvad või kogunevad vedelaks kileks ja voolavad alla, peaaegu jälgi jätmata. Hüdrofoobne pind tõrjub vett, vesi sellel pinnal moodustab vesi tilgad, mis seejärel allapoole voolavad [33].

Klaas TiO₂ kihiga oli hüdrofiilne, kontaktnurk oli vähem kui 90 kraadi. Pärast töötlemist UV lampi all klaas TiO₂ kihiga muutis superhüdrofiilseks, kontaktnurk oli vähem kui 5 kraadi. Sellest katsest oli näha, et UV kiirguse mõjul klaas TiO₂ kihiga muutub oma omadusi, UV kiirguse mõjul pind muutus superhüdrofiilseks, tähendab et pind omab kõrge veega märgavus.

Antud katsest on näha, et kõik pinnad pärast UV kiirgusega töötlemist omavad lähedad kontaktnurga väärtused, iga pind omab kõrge veega märgavus. Seda omadust nimetatakse ka isepuhastavaks omaduseks.

3.5 Metüüloranži fotokatalüütilise lagundamise mõõtmine

Kasutatud ainete ja instrumentide loetelu:

Metüüloranži 10 ppm veelahus

Klaas TiO₂ kihiga

UV lamp UV Philips Actinic BL 15 W, kiirgustihedus 3.5 mW cm⁻², maksimaalne kiirgus 365 nm.

UV-Vis spektrofotomeeter

Katseklaas

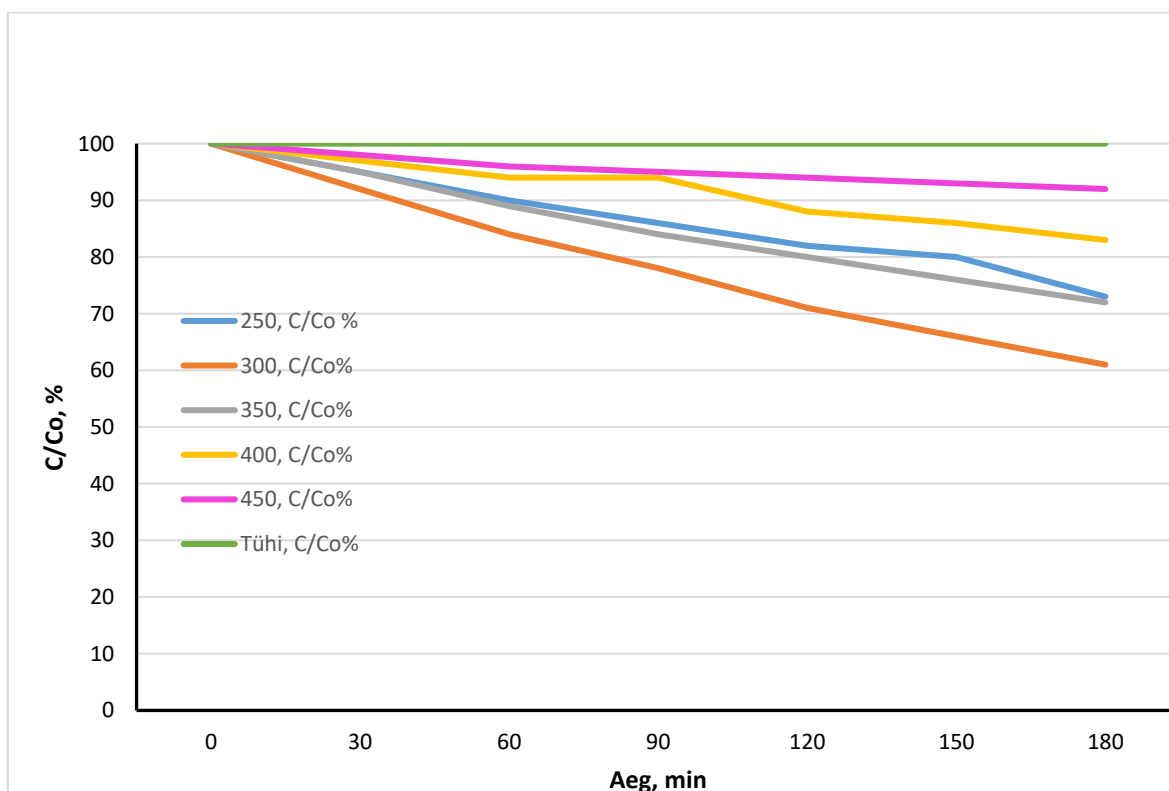
Esialgelt lõigati klaas, mis oli suurusega 2x2 cm, niimoodi et ta mahus spetsiaalsesse küvetisse. Uue klaasi suurus oli 2 cm pikkus ja 0,8 cm laius. TiO₂ klaasi proov oli pandud küvetisse, edasi valatakse 2 ml metüüloranži lahust algekonsentratsiooniga 10 ppm, lahust valatakse nii palju, et klaas oleks täielikult vedelikku sukeldatud. Kokku oli tehtud 6 proovid: 5 TiO₂ kihiga klaasiga ja üks võrdluseks ilma katalüsaatorita. Edasi oli mõõdetud esialgne lahuste kontsentratsioonid UV-Vis spektrofotomeetri abil lainepikkusel 465 nm. Pärast mõõtmist küvetid olid pandud UV lambi all 30 minutiks.

Kui aeg oli möödunud, kontsentratsioon mõõdeti uuesti ja niimoodi korrati 180 minuti jooksul, et jälgida kontsentratsiooni muutust ajast. Tulemused on toodud Joonisel 3.5.

Aeg, min	250, C (ppm)	300, C (ppm)	350, C (ppm)	400, C (ppm)	450, C (ppm)	Tühi, C (ppm)
0	10.6275	10.6327	10.422	11.056	11.067	10.8106
30	10.0466	9.82077	9.85641	10.6768	10.8327	10.7784
60	9.52962	8.96743	9.30841	10.3604	10.6713	10.7937
90	9.18034	8.31684	8.78725	10.348	10.5536	10.8266
120	8.69253	7.57106	8.32111	9.72809	10.4169	10.8503
150	8.49593	7.02865	7.89076	9.46048	10.3123	10.8859
180	7.7186	6.43826	7.50542	9.20946	10.1746	10.9002

Joonis 3.5 Kontsentratsiooni muutmised sõltuvalt ajast.

Joonis 3.5 näitab kuidas muutuvad metüüloranži lahuste kontsentratsioonid sõltuvalt ajast. Igal lahusel oli klaasiproov TiO_2 kihiga ja üks oli ilma klaasita, see oli tehtud selleks, et näidata, et kontsentratsiooni muutused toimuvad just tänu fotokatalüütilistele protsessile ja ainult UV kiirgus ei lagunda MO. Tulemusest on nähtav, et kontsentratsioon vähenes lineaarselt aja jooksul. Kontsentratsiooni vähenemine toimub tänu sellele, et UV kiirguse toimel TiO_2 kihis moodustavad radikaalid, mis lagundavad orgaanilisi aineid lahuses. Joonisel 3.6 on näidatud kui aktiivselt erinevad kiled lagundavad orgaanilisi aineid lahuses või, teiste sõnadega, vähenevad MO kontsentratsioon lahuses.



Joonis 3.6. Lahuste kontsentratsiooni vähenemine protsendides

Joonis 3.6 on tehtud niimoodi, et esialgne lahuse kontsentratsioon on 100% ja järgmised mõõtmised on osa sellest. Jooniselt 3.6 on nähtav, et kõige aktiivsem lagundab orgaanilisi aineid kile, mis oli sadestatud 300 kraadi juures. See kile lagundas ca 40% 10 ppm-st MO 180 min jooksul UV kiirguse toimetel. Teisel kohal on kile, mis oli sadestatud 350 kraadi juures, kile mis oli sadestatud 250 kraadi juures omab lähedast väärtused. Neid kiled lagundasid ca 30% 180 min jooksul. Kõige passiivsem lagundavad orgaanilisi aineid kiled, mis oli sadestatud 400 ja 450 kraadi juures. Neid kiled lagundasid vähem kui 20% värvaineid.

Sellest katsest on näha, et kõige aktiivsem fotokatalüütiline kile oli sadestatud 300 kraadi juures. See kile on kõige sobilik seepärast, et UV kiirguse mõjul see kile saab lagundada saasteaineid kõige efektiivsem. Antud kile on fotokatalüütilisest aktiivsem kui teised kiled, seega kõige efektiivsem fotokatalüütiline pind tuleb välja, kui sadestada seda temperatuuril 300 kraadi.

KOKKUVÕTE

Antud töös klaasalusele sadestati TiO₂ kiht ultraheli pihusti abiga. Olid tehtud järgmised uuringud: TiO₂ kilede karakteriseerumine: UV-VIS mõõtmine, keelutsooni leidmine, XRD mõõtmine, märgavuse mõõtmine ja metüüloranži fotokatalüütilise lagunemise mõõtmine.

TiO₂ kilede karakteriseerumine: UV-VIS mõõtmine, keelutsooni leidmine - olid leitud kilede keelutsoonide laiused. Keelutsoonide laiused olid umbes 3.4 eV, mis vastab anaatas TiO₂. Üldiselt kõik proovid omavad lähedad keelutsoonide laiuse väärtused. Keelutsooni laius määrab materjali elektrilised ja optilised omadused, lähtudes sellest kõik proovid omavad enam-vähem samasugused elektrilised ja optilised omadused.

XRD mõõtmine, selles katses oli tehtud kilede kvalitatiivne analüüs. Kõikide kilede keemiline koostis oli TiO₂. Analüüs näitas et kõik kiled olid anataas faasis, seepärast, et nad kõik on ühes faasis, kõik nad omasid lähedad omadused. Difraktogrammilt oli näha et kile, mis oli sadestatud 250°C juures omas 1 tippu, 300°C juures - omas 5 tippu, kõik ülejäänud omasid 7 tippu, lähtudes sellest, kiled mis olid sadestatud 250°C ja 300°C juures ei olnud piisavalt kristalliseeritud, optimaalne kristallisatsioon oli saavutanud alates 350°C.

Märgavuse mõõtmine, sellest katsest oli leitud et kõik klaasid TiO₂ kihiga on hüdrofiilsed, kontaktnurk oli vähem kui 90 kraadi. Pärast töötlemist UV lampi all klaas TiO₂ kihiga muutis superhüdrofiilseks, kontaktnurk oli vähem kui 5 kraadi. Sellest katsest oli näha, et UV kiirguse mõjul klaas TiO₂ kihiga muutub oma omadused, UV kiirguse mõjul pind muutus superhüdrofiilseks, tähendab et pind omab kõrge veega märgavus. Antud katsest on näha, et kõik pinnad pärast UV kiirgusega töötlemist omavad lähedad kontaktnurga väärtused, iga pind omab kõrge veega märgavus.

Metüüloranži fotokatalüütilise lagundamise mõõtmine. Sellest katsest oli leidnud, et kõige aktiivsem lagundab orgaanilisi aineid kile, mis oli sadestatud 300 kraadi juures. Teisel kohal on kile, mis oli sadestatud 350 kraadi juures, kile mis oli sadestatud 250 kraadi juures omab lähedad väärtused. Kõige aeglasem lagundavad orgaanilisi aineid kiled, mis oli sadestatud 400 ja 450 kraadi juures. Sellest katsest on näha, et kõige fotokatalüütiliselt aktiivseim kile oli sadestatud 300 kraadi juures. See kile on kõige sobilik seepärast, et UV kiirguse mõjul see kile saab lagundada orgaanilisi aineid kõige efektiivsem.

Kiled näitasid sarnaseid omadusi näiteks keelutsooni laius, faas, märgavus, keemiline koostis. Kuigi fotokatalüütilise aktiivsuse poolest oli erinevus. Oli võimalik hinnata, kui hästi ja aktiivselt kiled hakkavad lagundama saasteaineid kui need kiled kasutada reoveepuhastamiseks. Katsest oli leitud, et kõige aktiivsem lagundab orgaanilisi aineid kile, mis oli sadestatud 300 kraadi juures, seega see kile sobib kõige rohkem reoveepuhastamiseks.

Töö eesmärgiks oli: määrata optimaalse sadestustemperatuuri, et saada fotoaktiivseid TiO_2 kiled. Optimaalne sadestustemperatuur, et saada fotoaktiivseid TiO_2 kiled oli leitud 300°C.

KOKKUVÕTE (inglise keeles)

In this study, TiO₂ thin films were deposited on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis technique. Obtained films were characterized by UV-VIS measurement, XRD measurement, wettability measurement, and methyl orange photocatalytic degradation measurement.

The band gap of the films were determined from UV-VIS data. The band gaps of all films were about 3.4 eV, which corresponds to the anatase TiO₂. In general, all samples had close values of the band gap. The width of the band gap determines the electrical and optical properties of the material, based on the obtained results all samples have more or less similar electrical and optical properties.

Structural properties of the films were studied by XRD. The XRD analysis showed that all the films were in the TiO₂ anatase phase, since they all are in the same phase, they all had similar electrical properties. The diffractogram showed that the film deposited at 250 °C had only 1 peak, at 300 °C had 5 peaks, all the others had 7 peaks. Since the films deposited at 250 °C and 300 °C were not well-crystallized, optimal crystallization was reached starting from the deposition temperature 350 °C.

Wettability properties were studied by water contact angle measurement. It was found that all TiO₂ films are hydrophilic, the contact angles were less than 90 degrees. After treatment under a UV lamp, the TiO₂ films became super hydrophilic, the contact angles were less than 5 degrees. This experiment have shown that under the influence of UV radiation the glass with TiO₂ film changes its wettability properties. Under the influence of UV radiation, the surface of the film became super hydrophilic, which means that the surface has a high-water wettability. It could be concluded that all surfaces after UV treatment have close contact angle values; each surface has a high-water wettability.

The photocatalytic activity of the films were studied by degradation of methyl orange. It was found that the higher photocatalytic activity in methyl orange degradation had the film deposited at 300 °C. The film deposited at 350°C showed a lit bit smaller photocatalytic activity; the film deposited at 250 °C had the activity closer to 350°C value. The decomposition of organic matter on the films that were deposited at 400 and 450°C needed longer time. It can be concluded that the most active film for wastewater treatment was deposited at 300°C. This film is the most suitable for photocatalytic applications since under the UV irradiation, the decomposition of organic pollutants in wastewater was the most effective.

The aim of the work was to determine the optimal deposition temperature to obtain TiO₂ films with high photocatalytic activity. The optimal deposition temperature for photoactive TiO₂ films was found 300 °C.

4 KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] P. Activ, Pilkington Activ, 2022.
- [2] M. F. Hanafi ja N. Sapawe, A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes, 2020.
- [3] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile ja J. C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, 2019.
- [4] Chemicalbook, Methyl Orange, 2022.
- [5] G. Ren, H. Han, Y. Wang, S. Liu, J. Zhao, X. Meng ja Z. Li, Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review, 2021.
- [6] B. Rylan ja S. D. Joanna, Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review, 2007.
- [7] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin ja S. C. Ameta, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, 2018.
- [8] K. Demeestere, J. Dewulf ja H. V. Langenhove, Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air, 2007.
- [9] G. Magola, Fotokatalüütilise sünteesi eelised ja puudused, 2018.
- [10] H. Sharifah ja B. Abd, Mechanism of photocatalysis, 2015.
- [11] Britannica, catalyst, 2022.
- [12] С. А. Валентинович, Т. Н. Николаевич ja П. Б. Васильевич, катализатор, 2015.
- [13] Y. Oshida, Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials (Second Edition), 2013.
- [14] A. A. Malathi, J. M. Muthupandian ja A. Prabhakarn, A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, 2018.
- [15] N. D. S. Mohallem, M. M. Viana, M. A. M. L. d. Jesus, G. H. d. M. Gomes, L. F. d. S. Lima ja E. D. L. Alves, Pure and Nanocomposite Thin Films Based on TiO₂ Prepared by Sol-Gel Process: Characterization and Applications, 2018.
- [16] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, E. S. Alan Kramer ja M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, 2014.

- [17] C. Ksh ja P. D. Harsh, Chapter 9 - An overview of nanotechnology in water treatment applications and combating climate change, 2021.
- [18] A. Luminita ja D. Anca, The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, 2008.
- [19] I. Dundar, M. Krichevskaya, A. Katerski ja I. O. Acik, TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis as photocatalytic material for air purification, 2019.
- [20] R.Sayanna, D.Komaraiah, E.Radha, J.Sivakumar ja M. Reddy, Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films, 2020.
- [21] O. Malik, F. J. D. L. Hidalgo-Wade ja R. R. Amador, Spray Pyrolysis Processing for Optoelectronic Applications, 2017.
- [22] -, Thin film deposition and characterization techniques.
- [23] W. K ja K. D, Morphology, Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method, 2015.
- [24] A. Г. Юдин, Формирование наноструктурных оксидных и металлических микросфер в процессе спрей-пиролиза аэрозолей растворов солей, 2018.
- [25] A. L. Silvaa, F. J.Trindadeb, J.-L. Dalmassoa, B. Ramosa, A. Carlos ja S. D. Gouvêaa, Synthesis of TiO₂ microspheres by ultrasonic spray pyrolysis and photocatalytic activity evaluation, 2022.
- [26] N. Ungureanu, S.-S. Biris, V. Vladut ja B.-Ş. Zăbavă, TiO₂ photocatalyst in wastewater treatment – review, 2019.
- [27] E. Radha, D. Komaraiah, R.Sayanna ja J.Sivakumar, Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films, 2022.
- [28] C. Lia, G. Fenga, M. Suna, Z. Pana, X. Yana, X. Fana, C. Songa ja T. Wangab, Preparation and application of high-performance and acid-tolerant TiO₂/carbon electrocatalytic membrane for organic wastewater treatment, 2022.
- [29] R. Foulady-Dehaghi ja M. Behpour, Visible and solar photodegradation of textile wastewater by multiple doped TiO₂/Zn nanostructured thin films in fixed bed photoreactor mode, 2020.
- [30] B. Stefanov ja L. Österlund, Tuning the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Thin Films by Modifying the Preferred <001> Grain Orientation with Reactive DC Magnetron Sputtering, 2014.
- [31] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung ja K. Kern, TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region, 2014.

[32] L. Solutions, XRD-дифрактометрия, 2015.

[33] For-glass, Гидрофильные и гидрофобные поверхности, 2017.