



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Savaime nusivalančių statybinių medžiagų paviršiaus tyrimai veikiant ultravioletinei spinduliutei

Magistro baigiamasis projektas

Klaudijus Balsys

Projekto autorius

Doc. dr. Algirdas Augonis

Vadovas

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Savaime nusivalančių statybinių medžiagų paviršiaus tyrimai veikiant ultravioletinei spinduliutei

Magistro baigiamasis projektas

Statybos inžinerija (6121EX008)

Klaudijus Balsys

Projekto autorius

Doc. dr. Algirdas Augonis

Vadovas

Prof. dr. Danute Vaičiukynienė

Recenzentė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Klaudijus Balsys

Savaime nusivalančių statybinių medžiagų paviršiaus tyrimai veikiant ultravioletinei spinduliutei

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamąjo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Klaudijus Balsys

Patvirtinta elektroniniu būdu



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

Magistro baigiamojo projekto užduotis

Studijų programa: 6211EX008 Statybinių konstrukcijų ir gaminių inžinerija

Baigiamojo projekto tematika (lietuvių k.):
SAVAIME NUSIVALANČIŲ STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ PAVIRŠIAUS TYRIMAI, VEIKIANT UV

Baigiamojo projekto tema patvirtinta dekanų potvarkiu Nr.: ST18-F-09-1

(lietuvių k.):
SAVAIME NUSIVALANČIŲ STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ PAVIRŠIAUS TYRIMAI VEIKIANT ULTRAVIOLETINEI SPINDULIUOTEI

(anglų k.):
RESEARCH OF SELF-CLEANING BUILDING MATERIALS UNDER ULTRAVIOLET EXPOSURE

Pradiniai duomenys darbui:

| Baigiamojo projekto dalys: | Atlikti |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Įvadas | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Literatūros apžvalga | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Metodologija | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Eksperimentiniai tyrimai | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Analitiniai tyrimai | <input type="checkbox"/> |
| Skaitiniai tyrimai | <input type="checkbox"/> |
| Ekonominė dalis | <input type="checkbox"/> |
| Išvados | <input checked="" type="checkbox"/> |

Kita informacija (pagal poreikį):

Vadovas: Docentas Algirdas Augonis
(indėlis 100 %) *pareigos, vardas, pavardė*
Patvirtinta elektroniniu būdu

Konsultantas: _____
(indėlis _____ %) *pareigos, vardas, pavardė*

Konsultantas: _____
(indėlis _____ %) *pareigos, vardas, pavardė*

Studentas: Klaudijus Balsys
vardas, pavardė
Patvirtinta elektroniniu būdu

Balsys, Klaudijus. Savaiame nusivalančių statybinių medžiagų paviršiaus tyrimai veikiant ultravioletinei spinduliutei. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Algirdas Augonis; Kauno technologijos universitetas, Statybos ir architektūros fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Statybos inžinerija (E05).

Reikšminiai žodžiai: titano dioksidas, UV spinduliai, organinių teršalų valymas, savaiame nusivalančios paviršiai, TiO₂, metileno mėlynas.

Kaunas, 2022. 48 p.

Santrauka

Darbo tikslas yra pasigaminti savaiame nusivalančią gaminių dangas, kurioms pasigaminti yra naudojamas susintetintas nano-fotokatalizatorius ir įvertinti pasigamintų dangų nusivalymo efektyvumą veikiant UV. Darbas susideda iš trijų pagrindinių dalių: literatūros apžvalgos, naudotų medžiagų ir tyrimų metodikos bei eksperimentinių tyrimų rezultatų aptarimo.

Pirmoje dalyje yra aprašomas fotokatalizės veikimo principas, nagrinėjoms medžiagos ir jų fazės, kurios sukelia fotokatalizę (fotokatalizatoriai) ir kaip tie fotokatalizatoriai pasigaminami. Taip pat šiame skyriuje aptariamos dangos, kurios efektyviai skaido organiką, jų užnešimo ant kitų medžiagų paviršių metodai bei galimos dangų efektyvumo nustatymo metodikos.

Antroje baigiamojo magistro projekto dalyje aptariama naudotos medžiagos ir medžiagų sintezės metodika, kurios pagalba buvo pasigaminti fotokatalizatoriai. Taip pat yra aptariama naudotų eksperimentinių tyrimų eiga ir naudoti matavimo prietaisai bei įrenginiai, kurių pagalba nustatinėjamas susintetinto titano dioksido ir komercinio titano dioksido efektyvumas.

Trečiojoje darbo dalyje pateikiami atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatai. Pateikiamos darbo eigoje padarytos nuotraukos ir diagramos, kurių pagalba nustatinėjama susintezuotų medžiagų sudėtis, lyginama su komercinių medžiagų sudėtimi. Taip pat lyginamos naudotų bandinių dangų reakcijos į UV spindulius, analizuojamas UV spindulių poveikis medžiagų dangoms.

Darbo sudėtis:

1. Lentelių skaičius – 8;
2. Paveikslų skaičius – 47;
3. Literatūros ir šaltinių skaičius – 37;

Balsys, Klaudijus. Research of Self-Cleaning Building Materials Under Ultraviolet Exposure/ supervisor doc. Algirdas Augonis; Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Civil Engineering (E05).

Keywords: titanium dioxide, UV radiation, purification of organic pollutants, self-cleaning surfaces, TiO₂, methylene blue.

Kaunas, 2022. 48 p.

Summary

The main objective of this research is to synthesize photocatalyst and self-cleaning coatings and evaluate the cleaning efficiency of these surfaces under UV radiation. Master's thesis consists of three main parts: review of the literature, used materials and research methodology, also - systematization of experimental results.

In the first part, the fundamental principles of photocatalysis are reviewed. Also, a variety of photocatalyst materials is discussed, how these photocatalysts materials are produced. In addition, examples and the efficiency of coatings that can decompose organic pollutants and coating methods are analyzed.

In the second part of the master's thesis, all the used material and applied nanomaterial synthesis methodology is presented. This chapter describes the course of the experimental studies, used measuring techniques and measuring instruments that indicate the efficiency of synthesized and commercial TiO₂.

In the third part of this research, the results of the study are analyzed. Illustrations of work progress and diagrams of results are provided that introduce to synthesized material properties. These results are then compared to commercial material properties. Also, the reaction to UV radiation between used samples of coatings and UV impact to material coatings are analyzed.

Structure of the research:

1. Number of tables - 8;
2. Number of illustrations - 47;
3. Number of literature and sources - 37;

Turinys

| | |
|---|-----------|
| Lentelių sąrašas | 9 |
| Paveikslų sąrašas | 10 |
| Įvadas..... | 12 |
| 1. Literatūros apžvalga | 14 |
| 1.1. Fotokatalizės veikimo principas | 14 |
| 1.2. Fotokatalizę sukeliančios medžiagos ir jų sintezė..... | 15 |
| 1.2.1. Fotokatalizatoriai..... | 15 |
| 1.2.2. Fotokatalizatorių sintezė..... | 17 |
| 1.3. Efektyviai skaidančios organiką dangos | 19 |
| 1.3.1. Medžiagų padengimas TiO_2 turinčiais dažais..... | 19 |
| 1.3.2. Elektrocheminis padengimas..... | 19 |
| 1.3.3. Zolio-gelio padengimas | 20 |
| 1.3.4. Cheminis padengimas garais | 21 |
| 1.4. Fotokatalizės dangų efektyvumo nustatymo metodikos..... | 22 |
| 1.4.1. Elektroniniai skenuojantys tyrimai (SEM)..... | 22 |
| 1.4.2. Rentgeno spindulių difraktometras (XRD) | 22 |
| 1.4.3. Vandens hidrofobiškumo bandymai..... | 23 |
| 1.4.4. Spalvos pakitimo nustatymo bandymas | 24 |
| 1.4.5. Teršalų skaidymas veikiant UV spinduliams | 24 |
| 2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika | 25 |
| 2.1. TiO_2 sintezė peroksidiniu metodu..... | 25 |
| 2.2. Medžiagų padengimas komerciniu ir susintetinu TiO_2 | 27 |
| 2.3. Tyrimų metodika | 29 |
| 2.3.1. Dalelių fazės nustatymas remiantis XRD metodika..... | 29 |
| 2.3.2. Spalvos pakitimo nustatymas | 29 |
| 2.3.3. Vandens nubėgimo kampo nustatymas | 30 |
| 2.3.4. Vandens įsigeriamumo nustatymas | 30 |
| 2.3.5. Paviršiaus nusivalymo nustatymas..... | 31 |
| 3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas..... | 33 |
| 3.1.1. Dalelių fazės nustatymas remiantis XRD metodika..... | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.2. Spalvos pakitimo nustatymo bandymas | 34 |
| 3.1.3. Vandens nubėgimo kampo nustatymas | 37 |
| 3.1.4. Vandens įsigeriamumo nustatymas | 39 |
| 3.1.5. Paviršiaus nusivalymo nustatymas | 40 |
| Išvados | 43 |
| Literatūros sąrašas | 45 |
| Priedai..... | 48 |

Lentelių sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 lentelė. Bandinių su rudais dažais dangos sudėtys..... | 27 |
| 2 lentelė. Bandinių su baltais dažais reikšmės | 27 |
| 3 lentelė. Bandinių su Aquapel dangos sudėtys, kuriomis padengtos betono trinkelės..... | 28 |
| 4 lentelė. Rudų dažų dangos bandinių spalvos kodai prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams | 35 |
| 5 lentelė. Bandinių su baltais dažais nubėgimo kampo reikšmės (laipsniais) | 38 |
| 6 lentelė. Trinkelėlių nubėgimo kampo reikšmės prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams..... | 38 |
| 7 lentelė. Rudų dažų dangos bandinių nubėgimo kampo reikšmės prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams..... | 48 |
| 8 lentelė. Bandinių nubėgimo kampas paveikus dirbtiniam UV Aquapel danga (tamsiai pilka trinkelė): | 48 |

Paveikslų sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 pav. Fotokataliziško vandenilio gamyba tinkamo puslaidininkio pagalba [šaltinis https://encyclopedia.pub/11087] | 14 |
| 2 pav. Puslaidininkio juostos struktūra [šaltinis https://en.wikipedia.org/wiki/Valence_and_conduction_bands#/media/File:Semiconductor_band_structure_(lots_of_bands_2).svg] | 14 |
| 3 pav. Titano dioksidas [šaltinis https://sc04.alicdn.com/kf/Uc92a9774e1584ee4abd98a3fa4f9503a8.jpg]..... | 15 |
| 4 pav. TiO ₂ kristalinė sandara [šaltinis https://www.researchgate.net/profile/Yasmeen_Janzeer/publication/303315590/figure/fig3/AS:670033114066950@1536759751314/Crystal-structure-of-titanium-dioxide-phases-of-rutile-brookite-and-anatase-adapted.jpg] | 16 |
| 5 pav. Bismuto vanadatas BiVO ₄ [šaltinis https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Bismuthvanadat.jpg]..... | 16 |
| 6 pav. Grafenas [šaltinis https://sc04.alicdn.com/kf/HTB11E_RvxSYBuNjSsphq6zGvVXaJ.jpg] 17 | 17 |
| 7 pav. Solvoterminis ir hidroterminis metodai [šaltinis https://static.cambridge.org/binary/version/id/urn:cambridge.org:id:binary-alt:20160711153639-67037-mediumThumb-S088429141300366X_fig8g.jpg?pub-status=live] | 17 |
| 8 pav. Sonocheminis metodas [šaltinis https://d3i71xaburhd42.cloudfront.net/d7b2d913b94ad8ded9b1c19600bb451e5424b868/5-Figure2-1.png]..... | 18 |
| 9 pav. Sol-Gel metodas [šaltinis https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FSol-Gel-Dip-Coating-Process_fig34_338738487&psig=AOvVaw2yDfr5ECKbWTDnvnk0Ahp2&ust=1639993059440000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCMiO6bHI7_QCFQAAAAAdAAAAABAE] | 21 |
| 10 pav. SEM mikroskopas [šaltinis https://www.bosmal.eu/userfiles/opisy/1492171073697.jpg] . | 22 |
| 11 pav. Rentgeno spindulių difraktometras [https://articlepedia.xyz/wp-content/uploads/2021/11/X-Ray-Diffractometer.jpg] | 23 |
| 12 pav. Lašo kontaktinio kampo pavyzdys | 23 |
| 13 pav. NCS Colour Scan 2.0 spektrokolorimetras [šaltinis https://www.industry-plaza.com/img/ncs-colour-scan-2-0-003071678-product_zoom.jpg] | 24 |
| 14 pav. Vykstanti titano dioksido sintezė peroksidiniu metodu. | 25 |
| 15 pav. Gautas geltonos spalvos tirpalas su titano hidroksido naujadaru | 25 |
| 16 pav. Kairėje įprasto peroksido metodo metu išgautas tirpalas (pakartotinai naudotas titano metalas), dešinėje tirpalas įmaišius dar ir citrinos rūgštis | 26 |
| 17 pav. Nano titano dioksido kristalų auginimas autoklave | 26 |
| 18 pav. Titano dioksido tirpalai po autoklavo. (Kairėje su citrinos rūgštimi, dešinėje be citrinos rūgštis) | 26 |
| 19 pav. Sonifokatorius (ultragarsinis)..... | 27 |
| 20 pav. Plieninės plokštelės ir cementinės plytelės padengtos rudais dažais | 28 |
| 21 pav. Cementinės plytelės padengtos baltais dažais..... | 28 |
| 22 pav. Trinkelių padengimas Aquapel ir titano dioksido mišiniais..... | 28 |

| | |
|---|----|
| 23 pav. Vandens lašelis ant superhidrofobiško paviršiaus [šaltinis https://wonderfulengineering.com/wp-content/uploads/2014/05/superhydrophobic-1.jpg] | 30 |
| 24 pav. Plieninės plokštelės, cementinės plytelės ir trinkelės, kurioms užlašintas metileno mėlynas | 31 |
| 25 pav. Cementinės plytelės ant kurių užlašinta metilo oranžas ir metilo mėlynas..... | 31 |
| 26 pav. Trys bandiniai K – kontrolinis, M – su sintezuotu titano dioksidu, C – su komerciniu titano dioksidu | 32 |
| 27 pav. Nuosėdų titano dioksido kristalinė sandara..... | 33 |
| 28 pav. Mikrobanginio titano dioksido kristalinė sandara | 33 |
| 29 pav. Komercinio titano dioksido kristalinė sandara..... | 34 |
| 30 pav. S4550-Y80R Trečio ir penkto kontrolinių bandinių spalvos kodas prieš paveikiant UV spinduliams..... | 35 |
| 31 pav. S5040-Y80R Trečio ir penkto kontrolinių bandinių spalvos kodas prieš paveikiant UV spinduliams..... | 35 |
| 32 pav. S5030-Y80R Penkto bandinio vieno sluoksnio C1,80 spalva prieš paveikiant UV spinduliams..... | 36 |
| 33 pav. S5030-Y90R Penkto bandinio vieno sluoksnio C1,80 spalva paveikus UV spinduliams ... | 36 |
| 34 pav. S5040-Y90R Penkto bandinio dviejų sluoksnių C1,80 spalva prieš paveikiant UV spinduliams..... | 36 |
| 35 pav. S5030-Y90R Penkto bandinio dviejų sluoksnių C1,80 spalva paveikus UV spinduliams .. | 36 |
| 36 pav. Nubėgimo kampas prieš paveikiant UV..... | 37 |
| 37 pav. Nubėgimo kampas po UV paveikimo | 37 |
| 38 pav. Bandinių vandens įsigėrimas (pilka trinkelė)..... | 39 |
| 39 pav. Bandinių vandens įsigėrimas (tamsiai pilka trinkelė) | 39 |
| 40 pav. Trinkelių hidrofobiškumo tyrimas ant padengtų TiO ₂ trinkelių tik užlašinus lašą..... | 40 |
| 41 pav. Trinkelių hidrofobiškumo tyrimas ant padengtų TiO ₂ trinkelių praėjus dviem valandoms . | 40 |
| 42 pav. Bandinio nr. 1 M 0,16 Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis..... | 41 |
| 43 pav. Bandinio nr. 3 M 0,16 Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis..... | 41 |
| 44 pav. Bandinių su baltais dažais indikatorių skaidymasis | 41 |
| 45 pav. Metileno mėlyno indicatoriaus talpos prieš paveikiant UV | 42 |
| 46 pav. Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis paveikus UV po 45 min | 42 |
| 47 pav. Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis paveikus UV po 2 val. 22 min | 42 |

Įvadas

Temos aktualumas

Visuomenei vis aktualesnėmis temomis tampa aplinkosauga, žalioji ekonomika, kadangi žmonių skaičius auga, o dėl to didėja energijos ir gamtinių išteklių poreikis ir sunaudojimas. Tarsi to būtų maža, naudojant gamtinius išteklius, didėja ir aplinkos tarša, klimato kaita, teršalai blogina žmonių sveikatą, naikina gyvūnus ir augalus. Klimato kaitą sukelia dėl žmonių teršalų yrantis ozono sluoksnis. Dėl to per ozono sluoksnio plonesnes vietas prasiskverbia stipresni UV spinduliai ir jų stipresnis veikimas daro žalą augalams, žmonėms ir žmonių kūriniais – statiniams ir pastatams, kuriems yra būtinybė atsikratyti teršalų, bakterijų, toksiškų teršalų ir mikrobu, kadangi sugeria visus nešvarumus.

Norėdami sumažinti aplinkos teršimą, žmonės kuria hibridinius ir elektrinius automobilius, kurie po truputį keičia mums įprastus dyzelinius ir benzininius automobilius. Taip pat siekiant mažinti aplinkos taršą kuriami atsinaujinantys energijos šaltiniai, kurie turėtų pakeisti mums įprastas elektrines. Kaip ir prieš tai minėta, dėl atmosferos teršalų, UV spinduliuotės ir temperatūrų skirtumų esami pastatai ir statiniai sensta, nusidėvi greičiau. Siekiant to išvengti kuriami metodai, kurie padėtų skaidyti organinius teršalus, savaime nusiplautų statinių konstrukcijų paviršiai ir taip būtų pailginamas konstrukcijų eksploatacijos laikas. Šiame darbe yra apžvelgiamas TiO_2 (titano dioksido) sintetinimas ir panaudojimas statybos pramonėje.

Darbo tikslas – pagaminti savaime nusivalančią gaminių dangą, naudojant susintetintą nano-katalizatorių bei įvertinti jos nusivalymo efektyvumą veikiant UV.

Darbo uždaviniai

1. apžvelgti mokslinę literatūrą apie fotokatalizę, jos veikimo principus, savaiminį gaminių paviršiaus padengimą ir nusivalymą, įvairių katalizatorių sintezę, jų efektyvumą ir taikomus paviršiaus savaiminio nusivalymo įvertinimo metodus bei tokių dangų panaudojimą;
2. skirtingose rūgštyse tirpinti titaną ir hidroterminiu būdu susintezuoti titano dioksido fotokatalizatorius;
3. su sintezuotais fotokatalizatoriais ir komerciniu nano-katalizatoriumi pagaminti savaime nusivalančias gaminių dangas;
4. įvertinti veikiančių UV savaime nusivalančių dangų paviršių efektyvumą, taikant įvairias metodus.

Mokslinis naujumas

Pasaulyje fotokatalizės principo pirmieji žingsniai mena dar XX a. pradžią, kai vokiečių mokslininkas A. Eibneris pastebėjo, kad cinko oksidas šviesina tamsiai mėlyną pigmentą Karaliaučiaus mėlį (ang. *Prussian blue*) [24], tačiau pagrindiniai atradimai fotokatalizėje padaryti per praeito amžiaus 7–9 dešimtmečius bei naujausius laikus. Lietuvoje tyrimai apie fotokatalizės pritaikymą pradėti dar ganėtinai neseniai, todėl reikia surinkti tinkamą medžiagą, kad būtų galima pasiekti norimą rezultatą – tinkamos kokybės titano dioksidą, kuris, veikiant fotokatalizei, nuvalytų paviršius. Šiame darbe nano- TiO_2 sintezei pasirinktas progresyvus ir vis didesnio mokslinio susidomėjimo sulaukiantis peroksidinis metodas, kurio pagalba taikant šį metodą galima reguliuoti nano-dalelių dydį. Medžiagų kokybė

tikrinama atliekant įvairius eksperimentinius tyrimus, kurių metu nustatinėjamos pasigaminto fotokatalizatoriaus savybės ir lyginamos su komerciniu titano dioksidu.

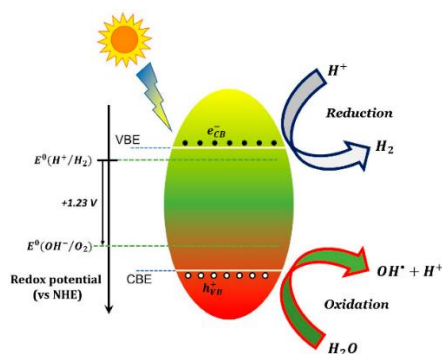
Praktinė vertė

Nano-fotokatalizatoriaus gamyba yra sudėtingas ir brangus procesas. Šiame darbe atliekami moksliniai tyrimai, kuriuose nėra naudojami brangūs reagentai, todėl peroksidinio metodo naudojimas fotokatalizatoriaus TiO_2 gamyboje yra labai perspektyvus, kadangi jis yra vienas pigesnių sintezės metodų.

1. Literatūros apžvalga

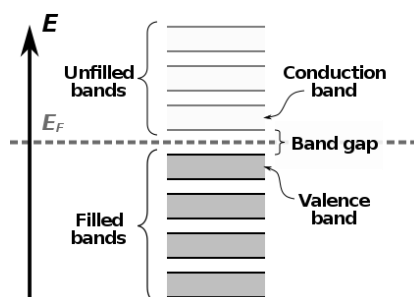
1.1. Fotokatalizės veikimo principas

Praktikoje ir moksliniuose tyrimuose jau kurį laiką nagrinėjamas fotokatalizės pritaikymas [1]. Vienas iš pavyzdžių būtų fasadinių statybinių medžiagų paviršiaus padengimas katalizatoriumi, kuris nusivalo savaime veikiant UV ir lietai. Fotokatalizėje yra pagreitinamos cheminės reakcijos veikiant UV ir katalizatoriui, pradedamas organikos skaidymas paviršiuje. Kaip šis metodas atsirado? Dar 1972 metais K. Honda ir A. Fujishima paskelbė tyrimus, kaip elektrocheminį vandenį išskaidyti į H_2 ir O_2 . Nuo to laiko buvo sukurta daugybė metodų ir fotokatalizatorių, kurie skatinio H_2 gamybą veikiant saulės spinduliuotei.



1 pav. Fotokataliziško vandenilio gamyba tinkamo puslaidininkio pagalba [šaltinis <https://encyclopedia.pub/11087>]

Kietoji medžiaga, kurią vadiname katalizatoriumi, lieka chemiškai nepakitusi reakcijos metu ir po pačios reakcijos, t.y. spinduliuotės paveiktas kietasis kūnas veikia kataliziškai, kai jo struktūra ir sudėtis nekinta. Fotokatalizės reakcija prasideda, kai puslaidininkio medžiagos paviršius sąveikauja su šviesos šaltiniu [2]. Vienu metu vyksta dvi pusinės reakcijos – oksidacija iš fotogeneruotų skylių ir redukcija iš fotogeneruotų elektronų. Kitaip sakant, šviesos energija yra paverčiama į cheminę energiją ir elektronai perkeliama iš valentinės juostos į kondukcinę juostą, taip sukurdami elektronų skylių poras [3].



2 pav. Puslaidininkio juostos struktūra [šaltinis

[https://en.wikipedia.org/wiki/Valence_and_conduction_bands#/media/File:Semiconductor_band_structure_\(lots_of_bands_2\).svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Valence_and_conduction_bands#/media/File:Semiconductor_band_structure_(lots_of_bands_2).svg)]

Prieš tai minėta puslaidininkio oksidacijos-redukcijos reakcija priklauso nuo aukščiausios energijos valentinės juostos būsenos ir žemiausios energijos kondukcinės juostos būsenos. Kondukcinės juostos lygis turi būti labiau neigiamas už vandens išskyrimo lygį, kad būtų galima katalizuoti vandens redukciją į vandenilį. Valentinė juosta turi būti labiau teigiama už vandens oksidacijos lygį

esant nepalankiam keturių skylių procesui. Fotokatalizės vandenilio generavimo, atskylant vandeniliui nuo vandens, efektyvumas yra labai mažas dėl perskirstymo elektronų porų skylių, netinkamos šviesos ir galimos atvirkštinės reakcijos tikimybės.

1.2. Fotokatalizę sukeliančios medžiagos ir jų sintezė

1.2.1. Fotokatalizatoriai

Tyrinėjant fotokatalizę ir ją sukeliančias medžiagas labai svarbu suprasti ryšį tarp fotokatalizatorių fizikinių ir cheminių savybių bei jų katalizatorinių procesų, tai yra svarbu kuriant ir gaminant fotokatalizines medžiagas. Fotokatalizė yra besivystanti technologija, kurią galima panaudoti įvairiose srityse [8]:

- 1) organinių medžiagų ir dažiklių skaidymo srityje;
- 2) antibakterinio poveikio srityje;
- 3) kuro gamyboje, kai skaidomas vanduo ir mažinamas anglies dioksido kiekis.

Pastaraisiais metais daugybė neorganinių puslaidininkių buvo iširta, kaip juos būtų galima panaudoti fotokatalizės srityje. Nagrinėjamoje srityje naudojamos medžiagos kaip metalo oksidai (pvz., TiO_2 , vadinamasis baltos spalvos titanas, ang. *Titanium White*), metalo organiniai karkasai (MOF), plazmonai ir hibridai, kurie yra skirti skaidyti vandenį ir pašalinti medžiagos teršalus.



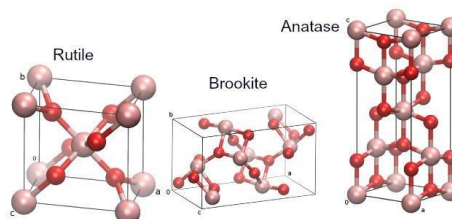
3 pav. Titano dioksidas [šaltinis <https://sc04.alicdn.com/kf/Uc92a9774e1584ee4abd98a3fa4f9503a8.jpg>]

TiO_2 yra plačiausiai naudojamas fotokatalizatorius siekiant pašalinti aplinkos teršalus, vandenilio išskyrimą ir anglies dioksido sumažinimą. Jis naudojamas dėl savo palyginti mažos kainos, netoksiškumo, aukšto cheminio stabilumo, aukšto fotokoroziškumo atsparumo ir didelio fotokatalizės efektyvumo veikiant UV spinduliams [9].

Įrodyta, kad Titano dioksido polimorfų (izomerijos forma, kai esant vienodai sudečiai egzistuoja skirtingos formos kietosios medžiagos) anatazės, rutilo ir brukites mineralų formos turi skirtingos efektyvumo fotokatalizes.

Anatazė, dėl savo didesnio lokalizuotų elektronų energijos būsenų tankio, ilgesnio elektronų skylių laiko rekombinacijos ir dėl didesnio paviršiuje adsorbuotų hidroksilo radikalų koncentracijos būtų pati efektyviausia medžiagos forma fotokatalizei pritaikyti. Anatezė geriausia yra naudoti kaip fotokatalizinę ląstelę. Norint naudoti šį polimorfą fotokatalizėje, yra svarbu UV spindulių bangos ilgis, kuris turi būti mažesnis nei 387 nm, taip pat itin svarbus yra šviesos intensyvumas, jei norima

optimizuoti fotokatalizinį aktyvumą. Taip pat fotokatalinei reakcijai galima naudoti natūralią šviesą. Kitas polimorfus rutilas dažnai yra naudojamas kaip pigmentas baltuose dažuose, bet turi gana mažą fotokatalinį reaktyvumą [10].



4 pav. TiO₂ kristalinė sandara [šaltinis

https://www.researchgate.net/profile/Yasmeen_Janzeer/publication/303315590/figure/fig3/AS:670033114066950@1536759751314/Crystal-structure-of-titanium-dioxide-phases-of-rutile-brookite-and-anatase-adapted.jpg]

Kitas binarinis metalo oksidas CeO₂ taip pat turi valomųjų savybių dėl savo cheminio stabilumo ir fotokorozinių savybių. Svarbiausios yra kataliziškai aktyvios paviršiaus vietos, kurios gali greitai keistis tarp Ce⁴⁺ ir Ce³⁺ ir su tuo sietų deguonies laisvų vietų formavimo ir naikinimo.

Fotokatalizėje naudojami ir sudėtingi metalo oksidai. Vienas iš pavyzdžių būtų bismuto vanadatas BiVO₄. Vienas iš trijų polimorfų, monoklininis klinobisvanitas, rodo geriausią fotokatalizinį efektyvumą. Taip yra dėl jo siauros juostos tarpo, mažos kainos ir didelio stabilumo.



5 pav. Bismuto vanadatas BiVO₄ [šaltinis

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Bismuthvanadat.jpg>]

CdS ir ZnS yra labiausiai naudojami metalo sulfidai fotokataliziniuose procesuose, tačiau tik CdS yra naudojamas fotokataliziniam valymui, kadangi ZnS pasireiškia fotokorozija. Fotokatalizę CdS sukelia naudodamas regiamąją šviesą, todėl turi gerą fotokatalizinį aktyvumą. Metalų sulfidų S²⁻ jonai turi stiprų poveikį, kad oksiduotųsi fotogeneracinės skylės, tai padaro metalo sulfidus ne tokiais chemiškai stabiliais, todėl mokslininkai kombinuoja metalų sulfidus kartu su kitais stabiliais fotokatalizatoriais.

Taip pat yra naudojami metalų neturintys anglimi legiruoti nanolakštai, kurie yra chemiškai stabilūs ir kuriuos gali fotokataliziškai veikti regiamoji šviesa. Šios medžiagos pasižymi unikaliomis savybėmis dėl jų 2D elektroninių, optinių, cheminių ir mechaninių savybių. Plačiausiai naudojamas grafenas (anglis), kuris padeda pagerinti kitų fotokatalizatorių savybes. Jis yra mechaniškai stabilus

ir ilgaamžis, pasižymi dideliu šilumos ir elektros laidumu. Jo vieno fotokatalizės savybės yra gana prastos dėl nulinių juostų atotrūkio.



6 pav. Grafenas [šaltinis https://sc04.alicdn.com/kf/HTB11E_RvxSYBuNjSsphq6zGvVXaJ.jpg]

Yra daugybė būdų [4] kaip išgauti fotokatalizę sukeliančias puslaidininkių medžiagas. Atlikta daugybė mokslinių tyrimų, kurie nagrinėja kaip sintezuojamos medžiagos, aprašomos jų charakteristikos. Puslaidininkio medžiagos fotokatalistinis veikimas priklauso nuo medžiagos išgavimo technologijos. Puslaidininkius galima išgauti įvairiais pavidalais – milteliais, pluoštais ir plėvelėmis.

1.2.2. Fotokatalizatorių sintezė

1.2.2.1. Hidroterminis / solvoterminis metodai

Hidroterminė sintezė yra medžiagų mineralizavimo sintezės metodas, kuris priklauso nuo mineralų tirpumo aukštos temperatūros (100 °C – 250 °C) vandenyje esant aukštam garų slėgiui (daugiau nei 100 kPa). Mineralai yra auginami autoklave [6].

Šis metodas palaiko gerą poringumo ir sudėties kontrolę. Terminas „hidroterminis“ daugumoje literatūros šaltinių vartojamas kaip apibūdinimas visų gamybos tipų, kurie vyksta uždaroje talpoje esant kontroliuojamai temperatūrai ir slėgiui.

Solvoterminė sintezė nedaug skiriasi nuo hidroterminės sintezės, pagrindinis skirtumas yra tas, kad solvoterminėje sintezėje vietoj vandens naudojami kiti tirpalai. Ji apibūdinama kaip cheminė reakcija, kuri vyksta tirpale, kai temperatūra yra aukštesnė už virimo temperatūrą ir slėgis yra aukštesnis už 100 kPa [25]. Solvoterminėje sintezėje gali būti naudojama bet kuri aplinka nuo alkoholio iki kito organinės arba neorganinės kilmės tirpalo.

Pirmதாகai, naudojami šioje sintezėje, dažnai yra vandeninio pagrindo tirpalai, kurie turi druskų, pvz. metalų chloridų, nitratų ar acetatų. Priklausomai, kokia medžiaga yra sintezuojama, pasirenkami atitinkami metalo hidroksidai.



7 pav. Solvoterminis ir hidroterminis metodai [šaltinis

https://static.cambridge.org/binary/version/id/um:cambridge.org:id:binary-alt:20160711153639-67037-mediumThumb-S088429141300366X_fig8g.jpg?pub-status=live]

1.2.2.2. Sonocheminis metodas

Didelio intensyvumo ultragarso gali būti naudojamas naujų medžiagų ar jau žinomų medžiagų paprastesnei sintezei, kuriai nereikia naudoti aukštos temperatūros, aukšto slėgio ar laukti ilgo vykstančios reakcijos laiko. Keliais reiškiniais galima modifikuoti arba gaminti nanomedžiagas ultragarso spinduliavimo metu. Žinomiausias reiškinys būtų akustinė kavitacija – burbuliukų formavimasis, augimas ir sproginimas. Tai gali būti kategorizuojama į pirminę sonochemiją (garinės fazės chemija, kuri vyksta sproginant burbuliukams) bei antrinę sonochemiją (tirpiklio fazės chemija, kuri vyksta burbuliukų išorėje).

Sonochemija kyla iš itin trumpalaikių sąlygų, sukeltų ultragarso, kuris gali sukelti taškus, kurių temperatūra pakyla iki 5000 K ir slėgis iki 1000 atmosferų. Šios sąlygos skiriasi nuo hidroterminių / solvoterminių sąlygų. Cheminiai ir fiziniai ultragarso veiksniai kyla ne iš tiesioginio susidūrimo tarp cheminių junginių ir garso bangų, bet iš prieš tai minėto fizikinio reiškinio – akustinės kavitacijos. Kai ultragarso bangos su pakankama amplitudė prasiskverbia pro skystį, atsiranda tempimo įtempiai, dėl kurių atsiranda tankumo pokyčiai sukelti plėtimosi ir susitraukimo bangas. Susidariusios sąlygos leidžia gamintis reikalingoms išgauti medžiagoms kambario temperatūros aplinkoje.



8 pav. Sonocheminis metodas [šaltinis

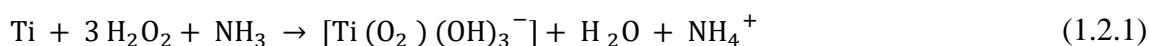
<https://d3i71xaburhd42.cloudfront.net/d7b2d913b94ad8ded9b1c19600bb451e5424b868/5-Figure2-1.png>

Mikrobangų sintezė – selektyviai kaitina tirpiklį arba pirmtako molekules, kad būtų paruoštos nanomedžiagos. Magnetinio šildymo metu spartus temperatūros kilimas leidžia nanomedžiagų sintezei vykti homogeniškai sumaišytame tirpale.

1.2.2.3. Peroksido metodas

Tai nebrangus ir saugus aplinkai oksidų išgavimo metodas, kuriam nenaudojami nuodingi metalo alkoksidai. Literatūroje galima rasti kaip išgauti pereinamųjų metalų perokso – kompleksus (pvz. vandenyje tirpius titano kompleksus) oksidų ir kristalų gamybai [18]. Vandenyje tirpus titano kompleksas yra draugiškas aplinkai ir nebrangus pirmtakas, kuriuo išginama nano dydžio metalo oksidų katalizatoriai. Įmanoma išgauti norimo pH titano kompleksą, tai leidžia kontroliuoti norimą dalelių dydį ir formą, kadangi įmanoma išgauti 100 % anatazės daleles, rutilą arba brukitą. Nuo to priklauso fotokatalistinis aktyvumas ir efektyvumas.

Šio titano dioksido metodo išgavimo metu gaunamas $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3^-$, tiesioginės reakcijos tarp titano metalo ir vandenilio peroksido vandeniniame amoniako tirpale. Priklausomai nuo gauto tirpalo pH, susiformuoja šviesiai oranžinės arba geltonos spalvos tirpalas [26].



1.3. Efektyviai skaidančios organiką dangos

Medžiagų danga jau daugybę metų naudojama siekiant apsaugoti medžiagas. Polimerinės dangos naudotos dar senovės Egipte, Graikijoje, Romoje ir Kinijoje. Šiais laikais yra gausybė medžiagų padengimo metodų – nuo paprastų padengimo metodų iki sudėtingo medžiagos padengimo dėl naudojamos įrangos ar padengimo sluoksnių.

1.3.1. Medžiagų padengimas TiO_2 turinčiais dažais

Dažuose vienas svarbiausių naudojamų pigmentų yra titano dioksidas, kuris sudaro 90 procentų dažų ir dangų industrijos, tačiau pastaraisiais metais jis susiduria su reguliacija [28, 29]. Jis dar geriau žinomas kaip „idealusis baltas“ ir „balčiausias“ pigmentas. Naudojant dažus su šiuo fotokatalizatoriumi šiltojo klimato kraštuose, galima sumažinti kaštus energijos suvartojime, mažinamas oro kondicionavimo poreikis. TiO_2 spindulių nepralaidumas leidžia mažinti padengimo sluoksnį, kas pagerina sluoksnių efektyvumą, mažina medžiagų išvaistymą. Šis pigmentas išsaugo pirminę padengto paviršiaus spalvą. Taip pat naudojant titano dioksidą yra pagerinamos mechaninio stiprumo, sukibimo su paviršiumi savybės. Dažai mažiau skilinėja. Naudojant baltąjį pigmentą ilgėja eksploatacijos laikas, danga yra atsparesnė senėjimui.

Komponavimas TiO_2 kartu su organinės kilmės dangomis yra vienas iš konstrukcijų padengimo būdų, dėl kurių gali prasidėti fotokatalizės procesas. Naudojant titano dioksidą pagerinamas konstrukcijų patvarumas UV spindulių spinduliuotei, kadangi TiO_2 yra geras UV šviesos sugėriklis, kuris apsaugo nuo žalingų UV spindulių [30]. Kasmet sunaudojama keturi milijonai pigmentinio TiO_2 [27]. Įprastai titano dioksidas naudojamas kaip baltas pigmentas dažų pramonėje, kuris šviesina dažų spalvas. Jis yra ryškus ir turi aukštą lūžio rodiklį. Aukštas lūžio rodiklis nusako medžiagos pralaidumą bangoms. Titano dioksido pralaidumas yra didesnis už deimanto ir tik kelios medžiagos kaip pvz. cinoberis (HgS , kuris būdavo naudojamas kaip raudonos spalvos pigmentas) turi didesnį lūžio rodiklį. Cinko oksidas (ZnO) taip pat buvo naudojamas kaip baltos spalvos pigmentas, tačiau jis nebuvo toks efektyvus.

Įmaišyti titaną į dažus galima keliais būdais – naudojant zolio-gelio proceso metu gautą tirpalą arba maišyti nano-daleles maišymo metodu. Komerciškai dažniausiai sutinkamos rutilo ir anatazės dalelių mineralinės fazės. Rutilas dažuose dažniau naudojamas, kadangi jis geriau paskirsto šviesą, yra stabilus ir patvarus. Neorganinės kilmės dangose titano dioksidas dažniausiai maišoma kartu su aliuminio oksidu arba silicio oksidu, kurių kiekis yra labai kontroliuojamas dėl norimo išgauti dangos tipo. Naudojamos neorganinės dangos, turi gerą dispersiją vandenyje, atsparumą karščiui ir / arba fotoredukcijai.

1.3.2. Elektrocheminis padengimas

Elektrocheminis padengimo metodas sukurtas mokslininkų R. Shacham, D. Avnir ir D. Mandler dar 1999 metais. Šis metodas dėl savo didelio efektyvumo ir universalumo gretinamas kartu su zolio-gelio padengimu, medžiagos panardinimo, apipurškimo metodais. Įrodyta, kad šis metodas gali padengti medžiagas hibridinėmis, organinėmis ir neorganinėmis silicio pagrindo medžiagomis, be to padengti sudėtingus paviršius, sukurti nano kompozitus [20]. Elektrocheminis padengimas yra vienas iš labiausiai naudojamų, nebrangių fotokatalizatorių užnešimo ant norimos medžiagos metodų. Metalų druskos tirpalai redukuojami iki metalinės būsenos, kad medžiagos paviršius būtų padengtas [19].

Šiame metode redukcijoje veikiantys elektronai yra patiekiami iš išorinio šaltinio. Aukšto reaktyvumo medžiagos, pavyzdžiui magnio lydiniai, gali greitai formuoti oksiduotą sluoksnį, kai yra tiesioginis kontaktas su oru. Oksiduotas sluoksnis turi būti panaikinamas prieš dengiant nano-danga.

Priklausomai nuo medžiagų, kurios yra dengiamos nano-danga, priklauso nano-dangos kokybė. Skirtingoms medžiagoms turi būti taikomas vis kitas medžiagos apdirbimas. Kitas šio metodo minusas yra nevienodo tankio pasiskirstymas dengimo vonelėse, dėl kurio padengimas gali būti nevienodas. Taip pat elektrocheminis padengimo kaštai gali išaugti dėl didelio kiekio sunaudotos elektros energijos. Kitaip nei zolio-gelio metodui šiam padengimui nėra reikalingas kaitinimas ir dėl to padengimo procesas gali vykti greičiau. Reikia turėti omenyje, kad naudojant šį metodą ir ruošiant titano dioksido paviršių, tai gali būti ne taip lengva, kadangi storio reguliavimas ir homogeniškumo palaikymas yra sudėtingas.

Dangos yra gaminamos vykstant cheminei arba elektrocheminei reakcijai ant metalo paviršiaus, kurios metu yra sukuriama metalo oksido, vanadato, chromato, cerato, molibdato, fosfato ar kitų cheminių junginių, kurie chemiškai yra surišti su pagrindo paviršiumi. Tai yra sąlyginai nebrangus padengimo būdas, kuris sukuria apsauginį sluoksnį, kad apsaugoti metalo paviršių nuo korozijos ir aplinkos.

Vienas iš padengimo metodų būtų anodavimas [19]. Tai yra elektrolitinis procesas naudojamas gaminti storą oksidinę dangą ant metalo ir lydinių paviršių.

Anodavimo procesas susideda iš šių fazių:

- 1) Mechaninis paruošimas;
- 2) Nuriebalinimas;
- 3) Elektropoliravimas;
- 4) Anodavimas naudojant kintamąją srovę arba nuolatinę srovę;
- 5) Dažymas arba kitas apdorojimas;

Anoduotos dangos susideda iš plono metalo dangos sluoksnio ir storo ląstelių sandaros sluoksnio. Kiekviena ląstelė susideda iš porų, kurių dydis priklauso nuo eksperimento sąlygų ir elektrolito. Nuo porų dydžio ir tankumo priklauso anoduoto padengimo kokybė. Dėl fazių atsiskyrimo medžiagos padengime susidaro elektrocheminis nehomogeniškumas. Dėl pažeidimų ar blogo mechaninio dengiamos medžiagos apdorojimo, padengtas bandinys gali koroduoti. Taip pat medžiagos stiprio savybės gali susilpnėti dėl lokalizuoto medžiagos šildymo padengimo vietose.

1.3.3. Zolio-gelio padengimas

Puslaidininkio fotokatalizatoriaus sintetinimas Zolio-gelio metodu yra labiausiai naudojamas pasaulyje. Zolio-gelio procesas – kai zolis yra koloidinė kietųjų dalelių suspensija skystyje, o dalelės yra tokios mažos, kad gravitacijos jėgos neveikia. Veikia tik Van der Wallo jėgos ir paviršiaus pokyčiai vyksta tiesiogiai. Gelis yra pusiau standi masė, kuri formuojasi kai tirpiklis iš zolio pradeda garuoti ir dalelės kartu su jonais tarpusavyje sukuria tinklą. Šis metodas leidžia padengti visą sudėtingų formų medžiagos paviršių [5], nes ji yra panardinama ir yra suformuojamas plonas oksido sluoksnis. Nepaisant to, kad džiūvant medžiagai vyksta didelis medžiagos susitraukimas, medžiagos

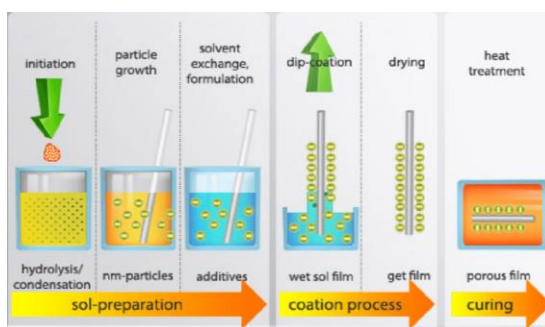
padengimas neskilinėja, jei jis yra paruošiamas teisingai – gelio plėvelė turi trauktis vertikalia kryptimi, o ne horizontalia.

Šis metodas yra tinkamas padengti skirtingų paviršių medžiagas. Plačiausiai šis metodas yra naudojamas padengti stiklo gaminius, rečiau matomi tyrimai, kuriuose bandoma būtų padengti metalus. Siekiant išvengti stiklo besikaupiančių nešvarumų ir norint, kad stiklo paviršius savaime nusivalytų naudojama Zolio-gelio metodika, kur ant stiklo auginamas TiO_2 anatazės mineralinės fazės sluoksnis, kuris suteikia savaime išsivalančios medžiagos savybes. Fotokatalizatoriaus savybės priklauso nuo to, kokį anatazės dalelės dydį išgaunamas [16].

Norint apsisaugoti plienines konstrukcijas nuo korozijos, jos yra padengiamos TiO_2 nano-danga naudojant Zolio-gelio metodą, o po to pagerinamos antikorozinės savybės apdirbant plieno paviršių hidroterminiu metodu. Šio proceso metu anatazės TiO_2 nano-dalelės nusėda ant plieno paviršiaus ir apdoravimo metu padidina plieno apsaugą nuo korozijos [17].

Zolio-gelio metodas yra draugiškas aplinkai padengimo būdas, o dangos yra ilgalaikės. Vienas iš šio padengimo metodo minusų yra blogas sukibimas su medžiagos paviršiumi. Temperatūriniai skirtumai tarp padengimo sluoksnio ir medžiagos paviršiaus ir dėl to kylančių įtempių gali būti sunkumų išgauti visiškai sutankintą dangą, kas paskatina blogą sukibimą. Taip pat yra ribotas padengimo sluoksnis, kuris neviršija 1 μm [21].

Šis metodas smarkiai priklauso nuo padengimo medžiagos klampumo. Klampumas turi būti išlaikomas pastoviu. Metodo metu medžiaga panardinama į vonelę reikiamo klampumo dengiamos medžiagos, o medžiagos panardinimo ir ištraukimo laikas gali smarkiai įtakoti padengto paviršiaus reikiamas savybes [19]. Ištraukus panardintą medžiagą, ji paliekama džiuoti. Medžiaga gali būti džiovinama krosnelėje arba taikomas priverstinis džiovinimas kitais įrenginiais.



9 pav. Sol-Gel metodas [šaltinis

[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FSol-Gel-Dip-Coating-](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FSol-Gel-Dip-Coating-Process_fig34_338738487&psig=AOvVaw2yDfr5ECKbWTDnvkn0Ahp2&ust=1639993059440000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCMiO6bHI7_QCFQAAAAAdAAAAABAE)

[Process_fig34_338738487&psig=AOvVaw2yDfr5ECKbWTDnvkn0Ahp2&ust=1639993059440000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCMiO6bHI7_QCFQAAAAAdAAAAABAE\]](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FSol-Gel-Dip-Coating-Process_fig34_338738487&psig=AOvVaw2yDfr5ECKbWTDnvkn0Ahp2&ust=1639993059440000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCMiO6bHI7_QCFQAAAAAdAAAAABAE)

1.3.4. Cheminis padengimas garais

Yra daugybė cheminio padengimo garais technikų: atmosferinio slėgio cheminio padengimo garais metodas, metalinis-organinis cheminio padengimo garais metodas, mažo slėgio cheminio padengimo garais metodas, lazerinis cheminio padengimo garais metodas ir kitos.

Vienas plačiausiai naudojamų padengimo metodų, kuris naudojamas padengti praktiškai bet kuri metalinį ar keramikinį junginį. Tai yra metodas, kuris atliekamas vakuume, kur garais nusodinama vientiso kūno garinė forma ir yra suformuojama plona plėvelė. Kitaip sakant, cheminio padengimo garais metu nusodinama vientiso kūno garinė forma ant dengiamo kūno paviršiaus [19]. Tai yra ypatingai dažnai naudojamas metodas siekiant apsaugoti brangiuosius metalus [22]. Cheminio padengimo garais metodas pakeičia optines, elektrines ir mechanines savybes, pvz. tam tikrų medžiagų atsparumą korozijai, kai yra naudojamos tam reikalingos medžiagos.

Garinė forma pasiekama veikiant cheminei reakcijai tarp lakiųjų pirmtakų ir padengiamų paviršių. Kai pirmtako dujos pasklinda po visą pakaitintos dengiamos medžiagos paviršių, galiausiai cheminė reakcija suformuoja vientisą medžiagos padengimą. Junginio būseną yra ypatingai svarbi ir nuo jos priklauso ant paviršiaus vykstančios reakcijos efektyvumas. Titano dioksido cheminis padengimas garais atliekamas iš titano tetrachlorido reakcijos, kur deguonis gamina $Ti(OPri)_4$. Nuo šio metodo atlikimo priklauso TiO_2 ar kitų nano-medžiagų dydis ir sudėtis [23].

1.4. Fotokatalizės dangų efektyvumo nustatymo metodikos

1.4.1. Elektroniniai skenuojantys tyrimai (SEM)

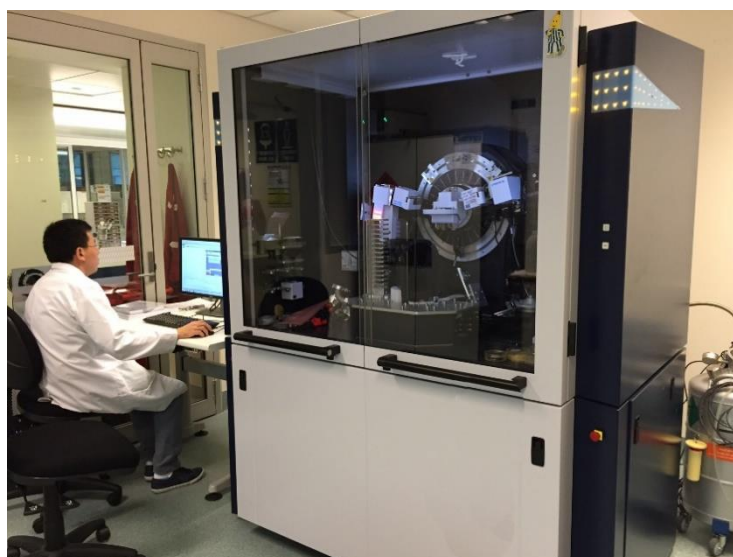
Skenuojamasis elektronų mikroskopas skleidžia koncentruotą aukštos energijos elektronų spindulį (apie 100 nA), kad pagaminti skirtingus signalus ant bandinių paviršiaus, kurie atskleidžia informaciją apie tiriamą mėginį: išorinę morfologiją, cheminę sudėtį ir kristalinę sandarą. Daugumoje tyrimų renkama informacija bandinio plote ir sugeneruojama dvimatės erdvės nuotrauka. Bandinių plotuose, kurių plotis yra nuo 5.0×10^{-6} m iki 0.01 m gali būti naudojamas skenavimo režimas, kuris naudoja įprastus SEM metodus (didinama nuo 20 iki 30000 kartų, o skiriamoji geba yra nuo 50 iki 100 nm). Su SEM galima atlikti analizę norimos bandinio vietos, kas yra naudinga norint sužinoti mineralinę sudėtį. Atliekant SEM analizę bandinys turi būti vakuuminėje aplinkoje [37].



10 pav. SEM mikroskopas [šaltinis <https://www.bosmal.eu/userfiles/opisy/1492171073697.jpg>]

1.4.2. Rentgeno spindulių difraktometras (XRD)

Rentgeno spindulių difraktometras yra labai universali tyrimo metodika, kuri suteikia informacijos apie bandinio elementinę, kartais ir izotopinę sudėtį bei fazinę būseną. Be cheminės sudėties XRD gali atlikti ir įtempių matavimus, tekstūrinę analizę. Atliekamo tyrimo bandiniai turi būti mineralinės būsenos, tačiau XRD gali nustatyti ir kristališkumo laipsnį esančiuose polimeruose [31]. Įprastai ši metodika buvo naudojama storiems bandiniams, tačiau dėl optinių sistemų tobulėjimo plonų sluoksnių bandiniai taip pradėti tirti. Kartais XRD metodika negali atskirti fazių, kurios turi panašią panašią mineralinę sudėtį (pvz. Fe_2O_3 and Fe_3O_4) [31].



11 pav. Rentgeno spindulių difraktometras [https://articlepedia.xyz/wp-content/uploads/2021/11/X-Ray-Diffractometer.jpg]

1.4.3. Vandens hidrofobiškumo bandymai

Užlašinant vandens lašelį ant bandinio, galima labai daug sužinot apie paviršiaus energiją. Kad įsitikinti kokį paviršių mes turime – hidrofilinį ar hidrofobinį, naudojami bandymai kaip vandens nubėgimo kampo nustatymas, vandens išigeriamumo nustatymas, kurie skirti nustatyti tempimo ir atstūmimo jėgas, dangos atsparumą drėgmei [32].

Hidrofobinis paviršius yra vandenį atstumiantis, turintis mažą dangos energiją, kuris yra atsparus drėgmei. Drėgmės kontakto kampo bandymai parodys ar bandinys yra hidrofobinis, jei lašo kontaktinis kampas viršys 90 laipsnių. Viršijant 150 laipsnių paviršius yra klasifikuojamas kaip superhidrofobinis paviršius. Vanduo nuteka iškart nuo tiriamo bandinio. Paprastai superhidrofobiški bandinių nubėgimo kampas būna mažiau nei 5 laipsniai, tačiau labai aukštos kokybės bandiniai gali nubėgti mažiau nei 1 laipsnio kampu [33].

Hidrofilinis paviršius yra vandenį sugeriantis paviršius, turintis didelę paviršiaus energiją, kuris nėra atsparus paviršiaus energijai. Įprastai jų kontaktinis kampas yra mažesnis už 90 laipsnių. Bandymų rezultatai priklauso nuo paviršiaus šiurkštumo, bandinio paviršiaus energijos.



12 pav. Lašo kontaktinio kampo pavyzdys

1.4.4. Spalvos pakitimo nustatymo bandymas

Titano dioksidas yra baltos spalvos pigmentas, kuris gali keisti dažų spalvos kodą, dangos funkcionalumą. Dangos gaminimo metu įmaišant TiO_2 gali pasikeisti spalvos šviesumas ir dažų matinės savybės. Yra daugybė metodikų kaip nustatyti spalvą. Geriausias būdas yra spalvos nustatymas žmogaus akimi, kadangi tai padaryti yra tiksliausia, tačiau kadangi dauguma žmonių spalvas mato skirtingai, mokslininkai, inžinieriai ir gamintojai priskyrė spalvoms jų kodus, kurie nustatinėjami įvairių įrenginių pagalba. Šie metodai gali padėti sulygtinti spalvas, kontroliuoti gamybos kokybę. Yra dviejų tipų technologijos, kurios nustato vyraujančias spalvas – kolorimetrija ir spektrofotometrija. Kolorimetrija yra mokslo sritis, kuri matuoja šviesą ir paverčia į X (raudona), Y (žalia/geltona) ir Z (mėlyna) spalvos aplinką. Spektrofotometrija matuoja kiek energijos atsispindi nuo tiriamo paviršiaus nuo tam tikro bangų ilgio ir pateikia energijos informaciją tyrėjui [35]. Vienas iš metodų nustatyti spalvos kodą yra naudojimas prietaiso NCS Colour Scan 2.0. Su šiuo spektrokolorimetru nustatinėjama sienų, kilimų, baldų, įvairių tekstilijų spalvinė reikšmė. Dažniausiai nustatomos spalvų koduotės yra NCS, bet taip pat galima nustatyti RAL, Pantone ir kitas.



13 pav. NCS Colour Scan 2.0 spektrokolorimetras [šaltinis https://www.industry-plaza.com/img/ncs-colour-scan-2-0-003071678-product_zoom.jpg]

1.4.5. Teršalų skaidymas veikiant UV spinduliams

TiO_2 sugeria spinduliuotę žemiau matomo šviesos spektro diapazono. Kad aktyvuoti fotokatalizės veikimą, reikalinga spinduliuotė mažesnė arba lygi 384 nm, kuri turi 340 nm absorbciją. Anot literatūros, dauguma bandymų atliekami su 320-380 nm bangų ilgiais. Bandymuose naudojama dirbtinė UV spinduliuotė arba natūraliomis UV sąlygomis [36].

Paviršiaus nusivalymas yra viena iš pagrindinių pasigaminto fotokatalizatoriaus efektyvumo nustatymo savybių. Veikiant fotokatalizei paviršius skaido organinės kilmės teršalus. Spalvos indikatorių nusivalymas jau kurį laiką tiriamas fotokatalizės srityje. Tiriant bandinius dirbtinėmis laboratorijos sąlygomis bandiniai yra padedami tamsioje vietoje, pritvirtinamos UV lempos ir paliekama teršalams skaidytis. Metileno mėlynas ir metilo oranžinis skaidomas veikiant UV šviesos lempoms, nukreiptoms į pasigamintus bandinius.

2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

2.1. TiO₂ sintezė peroksidiniu metodu

Magistrinio darbo tyrimų metu buvo naudojamas dviejų tipų TiO₂ – komercinis ir mūsų susintetintas. Mūsų ruošiamas titano dioksidas buvo išgautas naudojant peroksidinį metodą [18], kuriam buvo naudojami šie cheminiai elementai ir junginiai:

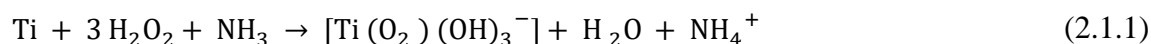
- 1) Titano metalas (Ti);
- 2) Vandenilio peroksidas (H₂O₂);
- 3) Vandeningis amoniako tirpalas (NH₃);

Pasigaminome dvejų tipų tirpalus su 1,908 g ir 1,916 g titano metalo gabaliukais. (žr. 14 pav.)

Atliekant šį titano dioksido sintezės metodą vyksta cheminė reakcija:



14 pav. Vykstanti titano dioksido sintezė peroksidiniu metodu.



Jos metu priklausomai nuo tirpalo vandenilio potencialo (**pH**), susidaro oranžinės arba geltonos spalvos tirpalas. Mūsų atveju, gautas geltonos spalvos tirpalas (žr. 15 pav.):



15 pav. Gautas geltonos spalvos tirpalas su titano hidroksido naujadaru



16 pav. Kairėje įprasto peroksido metodo metu išgautas tirpalas (pakartotinai naudotas titano metalas), dešinėje tirpalas įmaišius dar ir citrinos rūgštis

Laukiama, kol tirpalo sandara pasidarys skaidresnė, apmažės drumzlių kiekis. Gautas tirpalas įdedamas į autoklavą, gerai užsukamas ir paliekamas krosnelėje prie 180 °C temperatūros parai laiko. (žr. 17 pav.)

Po paros autoklavas ištraukiamas ir išėmus talpą bei perdėjus į kitą indą vanduo yra džiovinamas mikrobangų krosnelėje arba prieš tai naudotoje krosnelėje. Kadangi džiovinimas mikrobangų krosnelėje pasirodė efektyvesnis ir greitesnis, kitų titano dioksido sintezių metu pasirinkta buvo džiovinti bandinius mikrobangų krosnelėje. (žr. 17 pav.)

Gaminant titano dioksidą baltos spalvos dažų bandiniams buvo pakartotinai naudojamas titano metalas. Į peroksido metodu išgautą tirpalą įmaišoma dar ir citrinos rūgštis. (žr. 18 pav.) Bandiniai buvo pašildomi ant kaitlentės, o vėliau įdėti į autoklavą ir paliekami parai laiko. Gautas ryškiai geltonos spalvos tirpalas džiovinamas mikrobangėje ir vėliau, kad išgarinti anglies dioksidą dar dedamas į krosnį ir paliekamas džiūti prie 500 laipsnių.

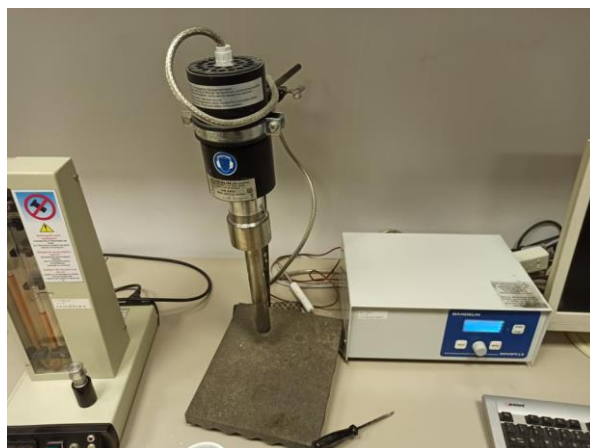


17 pav. Nano titano dioksido kristalų auginimas autoklave



18 pav. Titano dioksido tirpalai po autoklavo. (Kairėje su citrinos rūgštimi, dešinėje be citrinos rūgštis)

2.2. Medžiagų padengimas komerciniu ir susintetinu TiO₂



19 pav. Sonifikatorius (ultragarsinis)

Atliekant eksperimentus buvo naudojami trijų tipų bandiniai: dengiant statybines medžiagas rudais dažais, baltais dažais ir Aquapel silano - siloksano tirpalu. Pirmiausiai 35 bandiniai (keturios plieninės plokštelės bei septynios cementinės plokštelės) buvo padengti titano dioksido ir rudų ir baltų dažų danga. Kiekviena bandinių rūšis turi savo žymėjimą.

Vandenyje ultragarsinio sonifikatoriaus pagalba buvo išmaišomas titano dioksidas, o vėliau tirpalas maišomas su rudais dažais. Danga buvo gaminama iš 15 gramų vandens, 15 gramų dažų bei pateikto kiekio titano dioksido. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **M** – mūsų sintetintas TiO₂, **C** – komercinis TiO₂. Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį, kuris nurodytas gramais. Bandinių reikšmės pateikiamos 1 lentelėje:

1 lentelė. Bandinių su rudais dažais dangos sudėtys

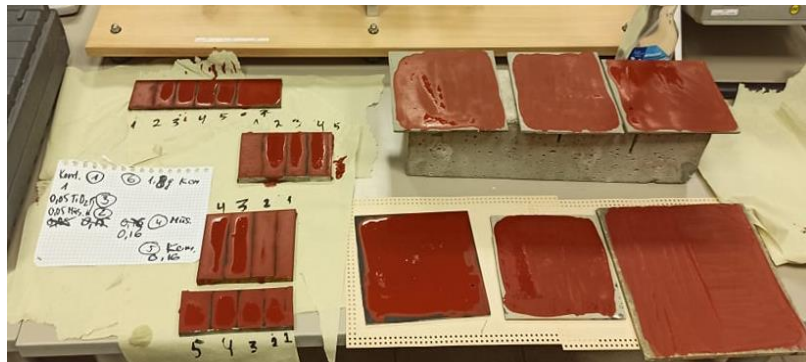
| Žymuo | H ₂ O, ml. | Dažų kiekis, g. | TiO ₂ kiekis, g | TiO ₂ procentinė dalis išdžiovintoje dangoje, % |
|-------|-----------------------|-----------------|----------------------------|--|
| K | 15 | 15 | - | - |
| M0.05 | 15 | 15 | 0,05 | 0,03 |
| C0.05 | 15 | 15 | 0,05 | 0,03 |
| M0.16 | 15 | 15 | 0,16 | 1,00 |
| C0.16 | 15 | 15 | 0,16 | 1,00 |
| C1,80 | 15 | 15 | 1,80 | 11,00 |

Vandenyje ultragarsinio sonifikatoriaus pagalba buvo išmaišomas titano dioksidas, o vėliau tirpalas maišomas su baltais dažais. Danga buvo gaminama iš 20 gramų vandens, 30 gramų dažų bei pateikto kiekio titano dioksido. Bandinių reikšmės pateikiamos 2 lentelėje:

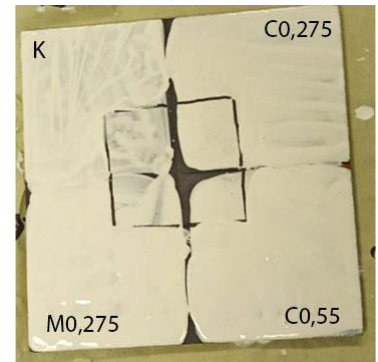
2 lentelė. Bandinių su baltais dažais reikšmės

| Žymuo | H ₂ O, ml. | Dažų kiekis, g. | TiO ₂ kiekis, g | TiO ₂ procentinė dalis išdžiovintoje dangoje, % |
|--------|-----------------------|-----------------|----------------------------|--|
| K | 20 | 30 | - | - |
| M0.275 | 20 | 30 | 0,275 | 1,00 |

| | | | | |
|--------|----|----|-------|------|
| C0.275 | 20 | 30 | 0,275 | 1,00 |
| C0.550 | 20 | 30 | 0,550 | 2,00 |
| K | 20 | 30 | - | - |
| M0.275 | 20 | 30 | 0,275 | 1,00 |
| C0.275 | 20 | 30 | 0,275 | 1,00 |
| C0,550 | 20 | 30 | 0,550 | 2,00 |



20 pav. Plieninės plokštelės ir cementinės plytelės padengtos rudais dažais



21 pav. Cementinės plytelės padengtos baltais dažais.

Toliau atliekamas eksperimentas naudojant Aquapel. 20 bandinių ultragarsinio sonifikatoriaus pagalba buvo išmaišomas titano dioksidas, trinkelės padengiamos nano-danga.

Kiekviena bandinių rūšis turi savo žymėjimą. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **A** – bandinys tik su Aquapel, **M** – mūsų sintetintas TiO₂, **C** – komercinis TiO₂. Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį, kuris nurodytas gramais. Naudojamų bandinių reikšmės pateikiamos 2 lentelėje.

3 lentelė. Bandinių su Aquapel dangos sudėtys, kuriomis padengtos betono trinkelės

| Žymuo | Aquapel, ml | TiO ₂ kiekis, g |
|--------|-------------|----------------------------|
| K | 10 | - |
| A | 10 | - |
| C 0.12 | 10 | 0,12 |
| M 0.12 | 10 | 0,12 |
| C 0.25 | 10 | 0,25 |



22 pav. Trinkelių padengimas Aquapel ir titano dioksido mišiniais

2.3. Tyrimų metodika

Magistro baigiamajame darbe naudojama eksperimentinių tyrimų metodika, kuri tyrė susintetinto ir komercinio titano dioksido savybes. Atliekami tyrimai:

- 1) Naudotų titano dioksido kristalų būsenos nustatymas – naudojant XRD metodiką nustatoma kokios dalelės susidaro susintetintame ir komerciniame titano dioksido.
- 2) Spalvos pakitimo nustatymas – nustatinėjama tik cementinėms plytelėms ir plieninėms plokštelėms. Dėl titano dioksido pigmento naudojamo dažų gamyboje buvo atliekamas tyrimas kaip tai paveikia bandinių spalvą.
- 3) Vandens nubėgimo kampas – su visais naudotais bandiniais buvo atlikinėjamas šis tyrimas. Priklausomai nuo titano dioksido efektyvumo, kinta vandens nubėgimo kampas.
- 4) Vandens įsigeriamumo nustatymas – trinkelėms kartu su Aquapel ir titano dioksido mišiniais buvo atliekamas vandens įsigeriamumo nustatymas, lyginama su kontroliniais bandiniais.
- 5) Paviršiaus nusivalymo nustatymas – atliekama dvejomis metodikomis. Pirmas variantas - visiems bandiniams dedamas organinės kilmės teršalai (pvz. Metileno mėlynasis, metileno oranžas ir mėlynių dėmės), stebima kaip skaidosi medžiagos prie laboratorinių UV spindulių. Antras variantas – į tris atskiras talpas dedamas metileno mėlyno tirpalas – pirmas yra kontrolinis, antras yra su mūsų pasigamintu titanu, trečias yra su komerciniu titanu bei stebima kaip skaidosi metileno mėlyno tirpalas.

2.3.1. Dalelių fazės nustatymas remiantis XRD metodika

Dalelių fazės nustatymas atliekamas su pasigamintu titano dioksidu ir su komerciniu titano dioksidu. Buvo nusiųsti į laboratoriją dvejų rūšių mūsų pasigaminti titano dioksidai – po autoklavo ir krosnies sintezės gautas tirpalas padalintas iš vienos talpos į du bandinius. Vienas bandinys buvo imamas nuo dugno (nuosėdinis) ir džiovinamas krosnyje, kitas imamas nuo viršaus ir džiovinamas mikrobangų krosnelėje (mikrobanginis).

Abu gauti titano dioksidai buvo nusiųsti į laboratoriją ištirti dalelių mineralinė sandara. Ištirti komercinio titano dioksido dalelių fazę buvo siunčiama tik vienos rūšies bandinys. Laboratorijoje atliekami Rentgeno spindulių difraktometro tyrimai. Plačiau apie XRD veikimo principą aptariama 1.1.1. skyriuje.

2.3.2. Spalvos pakitimo nustatymas

Spalvos pakitimo nustatymas atliekamas su cementinėms plytelėms ir plieninėms plokštelėms, kurios nudažytos rudos spalvos dažais.

Medžiagos polimorfai rutilas dažnai yra naudojamas kaip pigmentas baltuose dažuose, todėl daroma prielaida, kad pradėjęs veikti TiO_2 gali pradėti keisti bandinių spalvą. Nustatinėjant spalvą naudojamas prietaisas spektrokolorimetras, kurio pavadinimas yra NCS Colour Scan 2.0 ir lyginama kaip titano dioksido sumaišymas su dangomis padarė įtaką bandinių spalvai. Spalvos pakitimas nustatinėjamas naudojant šią metodiką:

- 1) Bandiniai yra dedami ant lygaus paviršiaus;

- 2) Pridedamas prietaisas NCS Colour Scan 2.0;
- 3) Nustatomas spalvos kodas.
- 4) Duomenys surašomi duomenų lentelėje.

2.3.3. Vandens nubėgimo kampo nustatymas

Vandens nubėgimo kampas buvo atlikinėjamas šis tyrimas su visais naudotais bandiniais. Priklausomai nuo titano dioksido efektyvumo, kinta vandens nubėgimo kampas. Medžiagai esant hidrofobiškai, vandens nubėgimo kampas yra mažesnis. Ant bandinių lašinami lašai ir lyginami kampai, prie kokių vandens lašas nubėga. Vandens nubėgimo kampas nustatinėjamas naudojant šią metodiką:

- 1) Kampamatis padedamas ant lygaus paviršiaus;
- 2) Sulyginami jo kraštai ir nunulinami;
- 3) Ant kampamačio dedamas bandinys;
- 4) Ant bandinio naudojant pipetę yra užlašinamas vandens lašas;
- 5) Po truputį bandinys yra verčiamas iki kol lašas praranda vandens įsitempimą su bandinio paviršiumi ir nurieda;
- 6) Rezultatai fiksuojami ir užrašomi lentelėse;

2.3.4. Vandens įsigeriamumo nustatymas

Vandens įsigeriamumo nustatymas atliekamas su betoninėms trinkelėms, kurios yra padengtos Aquapel danga. Siekiama išsiaiškinti kuris paviršius yra labiau įsigeriantis, kuris rodo efektyvesnes hidrofobiškumo savybes. Ant bandinių užlašinami lašai ir tiriama kaip vandens lašai įsigeria į paviršių. Ant bandinių atliekamas vandens įsigeriamumo nustatymas naudojant šią metodiką:

- 1) Bandiniai yra dedami ant lygaus paviršiaus;
- 2) Ant bandinio naudojant pipetę yra užlašinamas vandens lašas;
- 3) Chronometru fiksuojamas laikas;
- 4) Rezultatai fiksuojami ir užrašomi lentelėse;



23 pav. Vandens lašelis ant superhidrofobiško paviršiaus [šaltinis <https://wonderfulengineering.com/wp-content/uploads/2014/05/superhydrophobic-1.jpg>]

2.3.5. Paviršiaus nusivalymo nustatymas

Paviršiaus nusivalymo nustatymas atliekamas su betoninėmis trinkelėmis, plieninėmis plytelėmis ir cementinėmis plokštelėmis. Taip pat žiūrimas indikatoriaus skaidymas vandenyje titano dioksido pagalba. Padengus medžiagą titano dioksido dangomis, bandinių paviršius pradeda skaidyti organinės kilmės teršalus veikiant ultravioletiniams spinduliams. Bėgant laikui teršalai pradeda nykti, paviršius po truputį nusivalo. Paviršiaus nusivalymo nustatymas atliekamas naudojant dvi metodikas.

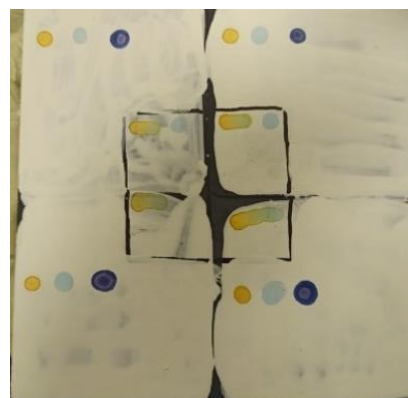
Pirmoji metodika atliekama:

- 1) Plieninių plokštelių ir cementinių plytelių paviršius nuvalomas;
- 2) Ant bandinio naudojant pipetę yra užlašinamas metileno mėlynas ir kiti indikatoriai;
- 3) Paliekama per naktį išdžiūti;
- 4) Įjungiamas UV skleidžianti lempa;
- 5) Rezultatai stebimi ir fiksuojami;

Metileno mėlyno indikatoriaus koncentracija vandenyje – 0,03 g / 100 ml vandens (H₂O). Metileno oranžo indikatoriaus koncentracija vandenyje – 0,15 g / 100 ml vandens (H₂O).



24 pav. Plieninės plokštelės, cementinės plytelės ir trinkelės, kurioms užlašintas metileno mėlynas



25 pav. Cementinės plytelės ant kurių užlašinta metilo oranžas ir metilo mėlynas

Antroji metodika atliekama:

- 1) Trys buteliukai, kurių tūris 20 ml išdėstomi ant stalo;
- 2) Kontroliniui bandiniui supilama 14 ml vandens ir 6 ml metileno, kurio koncentracija vandenyje yra 0,00014 g / ml vandens (H₂O).
- 3) Mūsų bandiniui supilama 14 ml vandens kartu su pasigamintu titano dioksidu ir 6 ml metileno, kurio koncentracija vandenyje yra 0,00014 g / ml vandens (H₂O) ir 0,007 g mūsų titano dioksido.
- 4) Komerciniui bandiniui supilama 14 ml vandens kartu su komerciniu titano dioksidu ir 6 ml metileno, kurio koncentracija vandenyje yra 0,00014 g / ml vandens (H₂O) ir 0,007 g komercinio titano dioksido.

- 5) Įjungiamą UV sklaidžiantį lempą;
- 6) Rezultatai stebimi ir fiksuojami;

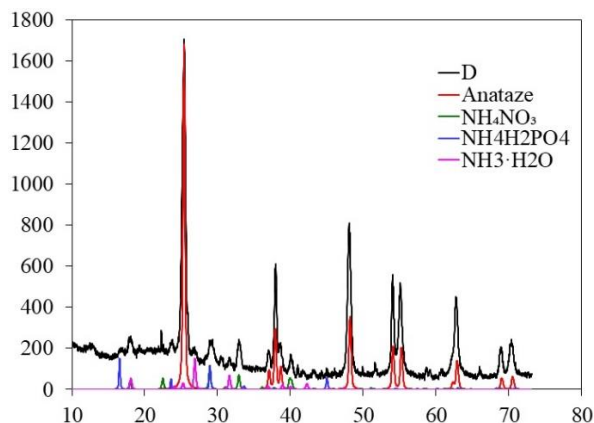


26 pav. Trys bandiniai K – kontrolinis, M – su sintezuotu titano dioksidu, C – su komerciniu titano dioksidu

3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas

3.1.1. Dalelių fazės nustatymas remiantis XRD metodika

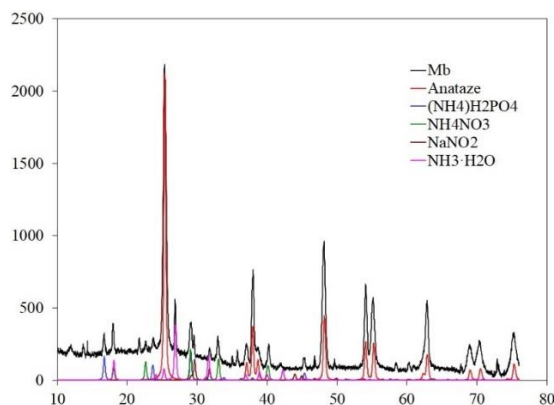
Atlikus XRD tyrimą pagal 2.3.1 skyriuje bei literatūros apžvalgoje aprašytą metodiką gauti rezultatai pateikiami diagramose žemiau.



27 pav. Nuosėdų titano dioksido kristalinė sandara

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo metu buvo gauta pasigaminto nuosėdų titano dioksido nano-dalelių sudėtis, kurią galima pažiūrėti diagramoje **27 pav.** Pagal gautus rezultatus matome, kad peroksido metodu išgautas titano dioksidas nėra grynas. Diagramoje matome, kad gautoje medžiagoje daugiausiai yra anatazės kristalinių dalelių, kurių intensyvumas yra didžiausias. Gautoje medžiagoje pasitaiko ir gerokai mažiau kitų cheminių elementų dalelių kaip pvz. amonio nitrato (NH_4NO_3) ir amonio dihidrofosfato ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$).

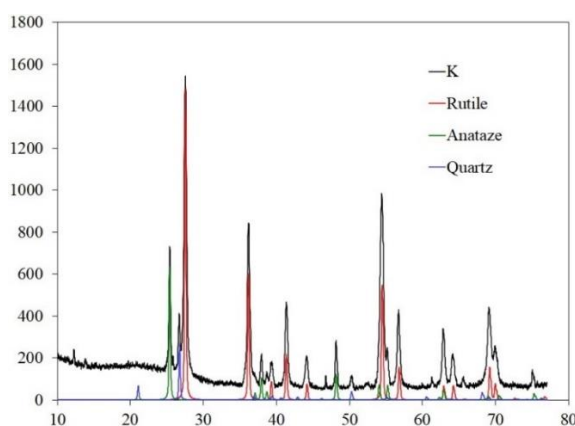
Taip gali būt dėl dvejų priežasčių. Pirmoji gali būti, kad po ištraukimo autoklavo iš krosnies bandinį dar reikėjo padžiovinti prie aukštos temperatūros, kad išsiskaidytų likusi dar amoniako dalis, tačiau matome, kad bandinyje yra ir fosforo priemaišų, todėl galima daryti išvadas, kad indai, kuriuose buvo atliekama titano dioksido sintezė peroksido metodu nebuvo pilnai švarūs. Grynesnė medžiaga gautųsi prie švirių indų.



28 pav. Mikrobanginio titano dioksido kristalinė sandara

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo metu buvo gauta pasigaminto Mikrobanginio titano dioksido nanodalelių sudėtis, kurią galima pažiūrėti diagramoje **28 pav.** Pagal rezultatus matome, kad peroksido metodu išgautas titano dioksidas nėra grynas, tačiau vyrauja TiO_2 . Diagramoje matome, kad gautoje medžiagoje daugiausiai yra anatazės kristalinių dalelių, kurių intensyvumas ir yra didžiausias.

Bandinyje pasitaiko ir gerokai mažiau kitų cheminių elementų dalelių kaip pvz. amonio nitrato (NH_4NO_3), amonio dihidrofosfato ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) ir natrio nitrato (NaNO_2). Taip gali būt dėl dvejų priežasčių. Pirmoji - po ištraukimo autoklavo iš krosnies bandinį dar reikėjo padžiovinti prie aukštos temperatūros, kad išsiskaidytų likusi dar amoniako dalis. Antroji - bandinyje yra ir natrio bei fosforo priemaišų, todėl galima daryti išvadas, kad indai, kuriuose buvo atliekama titano dioksido sintezė peroksido metodu nebuvo pilnai švarūs. Grynesnė medžiaga gautųsi prie švirių indų.



29 pav. Komercinio titano dioksido kristalinė sandara

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo metu buvo gauta komercinio titano dioksido nanodalelių sudėtis, kurią galima pažiūrėti diagramoje **29 pav.** Rezultatai rodo, kad gautas titano dioksidas yra grynesnis negu prieš tai buvę bandiniai, nes yra mažiau priemaišų.

Pagal diagramą matome, kad didžiausias intensyvumas yra Rutilo kristalinės sandaros dalelių, tuo tarpų Anatazės kristalinių dalelių intensyvumas yra mažesnis. Šiame mėginyje galima rasti ir kvarco arba kitaip silicio dioksido (SiO_2) dalelių, kuris galėjo atsirasti pramoninės sintezės metu.

Atlikę XRD tyrimus, nustatėme, kad pas mus gautas Anatazės tankis buvo didesnis, lyginant su komerciniu titano dioksidu, tačiau komercinis titano dioksidas buvo chemiškai grynesnis, t.y. nebuvo azoto junginių, jei lyginsime su mūsų pasigamintu titano dioksidu.

Jei žiūrėsime pagal kristalinę titano dioksido sudėtį, tai mūsų gautas titano dioksidas turėtų geriau skaidyti organinės kilmės teršalus, kadangi Anatazės kristalai fotokatalizėje yra efektyvesni ir geriau skaido organiką, tuo tarpų Rutilas yra labiau naudojamas kaip pigmentas dažuose. Plačiau apie titano dioksido sandarą kalbama literatūros apžvalgos skyriuje.

3.1.2. Spalvos pakitimo nustatymo bandymas

Atlikus spalvos pakitimo nustatymo bandymo tyrimą pagal 2.3.2 skyriuje aprašytą metodiką gauti rezultatai pateikiami lentelėse žemiau. Pirmoji žymens raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **M** – mūsų sintetintas TiO_2 , **C** – komercinis TiO_2 . Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį, kuris nurodytas gramais.

4 lentelė. Rudų dažų dangos bandinių spalvos kodai prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams

| Žymuo | Bandinio nr. | | | | | | | | | |
|---------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------|------------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV |
| K | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5040-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5040-Y80R |
| M 0,05 | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5040-Y80R |
| C 0,05 | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5040-Y80R |
| M 0,16 | S5040-Y80R | S5040-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5040-Y80R |
| C 0,16 | S4550-Y80R | S4550-Y80R | - | - | - | - | S4550-Y80R | S4550-Y80R | S5030-Y80R | S5030-Y80R |
| C 1,80 | S5040-Y80R | S5040-Y80R | - | - | - | - | - | - | 1 sl. S5030-Y80R | 1 sl. S5030-Y90R |
| | | | | | | | | | 2 sl. S5040-Y90R | 2 sl. S5030-Y90R |

Atlikus tyrimą ir surašius rezultatus į lentelę matome, didžioji dalis bandinių spalvų nepasikeitė. Pasikeitė tik keturių bandinių spalvos kodai, kurie pažymėti pilkai. Matome, kad dalis pasikeitusių spalvų kodų priklauso kontrolinių bandinių tipui. Kontrolinių bandinių spalvos išbluko bandinius paveikus ultravioletiniams spinduliams. Prieš paveikiant UV spinduliams spalvos kodas buvo S4550-Y80R, po UV poveikio spalvos kodas buvo S5040-Y80R.



30 pav. S4550-Y80R Trečio ir penkto kontrolinių bandinių spalvos kodas prieš paveikiant UV spinduliams



31 pav. S5040-Y80R Trečio ir penkto kontrolinių bandinių spalvos kodas prieš paveikiant UV spinduliams

Bandiniai, kurių paviršiaus dangos sudėtyje yra 1,80 gramo komercinio titano dioksido, spalvą pakeitė paveikus dangą UV spinduliams. Pažymima, kad nors ir bandinių dangos paruošimo tipai vienodi, tačiau viena pusė bandinio buvo padengta vienu sluoksniu, kita bandinio pusė buvo padengta dviem sluoksniais. Taip pat būtina paminėti, kad bandiniai, kurie pakeitė spalvą buvo cementinių plytelių. Prieš paveikiant UV spinduliams vieno sluoksnio bandinį spalvos kodas buvo S5030-Y80R, po UV poveikio spalvos kodas buvo S5030-Y90R.



32 pav. S5030-Y80R Penkto bandinio vieno sluoksnio C1,80 spalva prieš paveikiant UV spinduliams



33 pav. S5030-Y90R Penkto bandinio vieno sluoksnio C1,80 spalva paveikus UV spinduliams

Prieš paveikiant UV spinduliams dviejų sluoksnių bandinį spalvos kodas buvo S5040-Y90R, po UV poveikio spalvos kodas buvo S5030-Y90R.



34 pav. S5040-Y90R Penkto bandinio dviejų sluoksnių C1,80 spalva prieš paveikiant UV spinduliams.

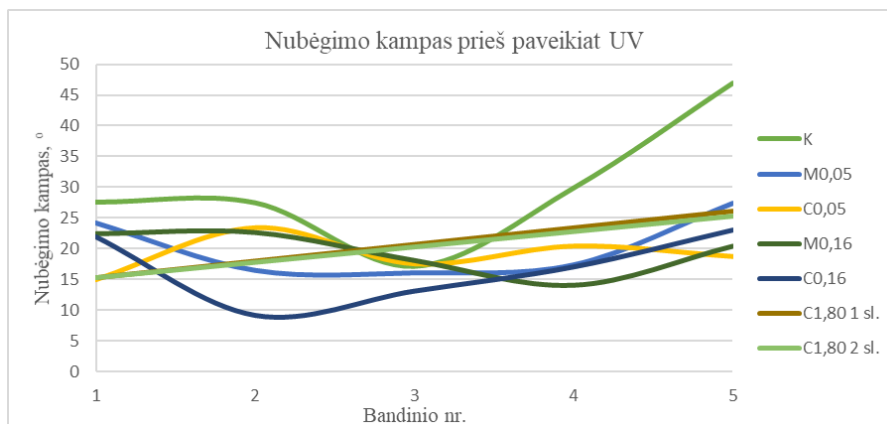


35 pav. S5030-Y90R Penkto bandinio dviejų sluoksnių C1,80 spalva paveikus UV spinduliams

Matome, kad dažant bandinius dviem sluoksniais keičiasi bandinių spalva. Bandiniai tampa tamsesniais. Paveikus bandinius UV spinduliams, bandinių spalva išblunka ir tampa šviesesnė. Didžiajai daliai bandinių UV spindulių poveikis neturėjo prasmės ir spalvų kodas nepasikeitė. Matoma tendencija, kad įmaišius titano dioksido į bandinių dangas, didėja atsparumas spalvos blukimas dėl veikiančių UV spindulių.

3.1.3. Vandens nubėgimo kampo nustatymas

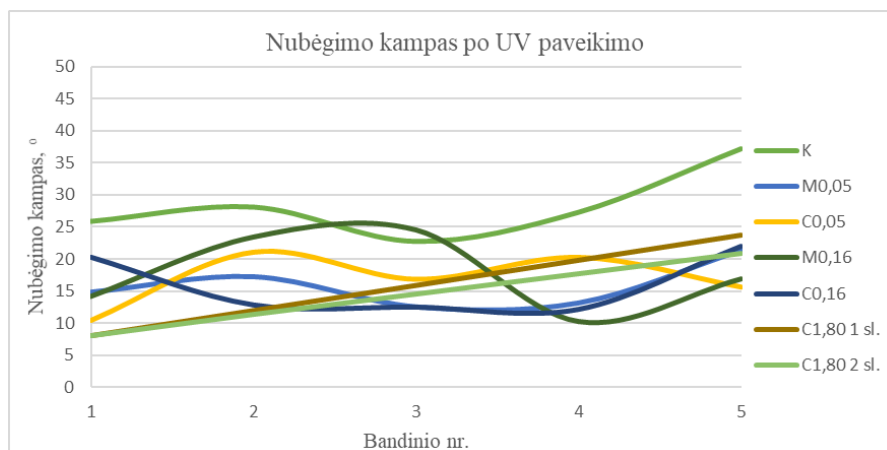
Atlikus vandens nubėgimo kampo nustatymo bandymo tyrimą pagal 2.3.3 aprašytą metodiką gauti rezultatai pateikti žemiau. Pirmojo tipo bandiniams (rudais dažais padengtomis plieninėms plokštelėms ir cementinėms plytelėms) atliekamas vandens nubėgimo kampo nustatymo tyrimas. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **M** – mūsų sintetintas TiO₂, **C** – komercinis TiO₂. Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį titano dioksido, kuris nurodytas gramais.



36 pav. Nubėgimo kampas prieš paveikiant UV

Diagramoje (36 pav.) matome nubėgimo prieš paveikiant UV spinduliams rezultatus, kurie rodo, kad priklausomai nuo bandinio paviršiaus hidrofobiškumo kinta vandens lašo nubėgimo kampas. Vandens lašai skirtingai nubėgdavo nuo visų testuotų bandinių (plieninių paviršių plytelių bei cementinių plokštelių). Taip yra todėl, nes bandiniai nėra vienodi – plieninės plokštelės ir cementinės plokštelės turi skirtingus paviršius, t. y. medžiagų paviršiai yra skirtingo apdirbimo, skirtingos tekstūros.

Matome tendenciją, kad **K** bandinys, kuris yra padengtas dažais be TiO₂ turi didžiausią nubėgimo kampą, kas rodo didžiausią paviršiaus energiją. Galima daryti prielaidą, kad jis yra hidrofiliškas ir lašo kontaktinis kampas yra mažesnis už 90°. Geriausias hidrofobines savybes parodė bandiniai **C 0.16**, kurio vienas iš bandinių parodė mažiausią nubėgimo kampą 9,2° ir daroma prielaida, kad dėl hidrofobiškumo lašo kontaktinis kampas yra didesnis už 90°.



37 pav. Nubėgimo kampas po UV paveikimo

Diagramoje, kurioje rodomi rezultatai paveikus bandinius UV spinduliams (37 pav.) matome, kad priklausomai nuo bandinio paviršiaus hidrofobiškumo kinta vandens lašo nubėgimo kampas.

Didžiausias nubėgimo kampas išlieka kontroliniuose **K** bandiniuose, kas taip pat rodo didžiausią paviršiaus energiją ir bandinio hidrofiliškumą. Geriausias hidrofobines savybes parodė bandiniai **C 0.16**, kurio vienas iš bandinių parodė mažiausią nubėgimo kampą $8,3^\circ$ ir daroma prielaida, kad dėl hidrofobiškumo lašo kontaktinis kampas yra didesnis už 90° .

Antrojo tipo bandiniui (baltais dažais padengtai cementinei plytelei) atliekamas vandens nubėgimo kampo nustatymo tyrimas. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **M** – mūsų sintetintas TiO_2 , **C** – komercinis TiO_2 . Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį titano dioksido, kuris nurodytas gramais.

5 lentelė. Bandinių su baltais dažais nubėgimo kampo reikšmės (laipsniais)

| Žymuo | Bandinio padengimas | | | |
|---------|---------------------|-------|----------|-------|
| | 1 sl. | | 2 sl. | |
| | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV |
| K | 24,9 | 24,4 | 36,8 | 37,1 |
| M 0.275 | 21,9 | 17,6 | 32 | 29,3 |
| C 0.275 | 28,5 | 23,1 | 33,5 | 27,8 |
| C 0.550 | 27,2 | 21,2 | 31,6 | 30,4 |

Matome, kad pagal užfiksuotus rezultatus vienu sluoksniu padengtose plytelės vietose, **M 0.275** dalis rodo geriausią nubėgimo kampą $17,6^\circ$, todėl daroma prielaida, kad šis paviršius su 0,275 g mūsų pasigamintu titano dioksidu yra hidrofobiškiausias. Hidrofiliškiausias paviršius kaip ir prieš tai nagrinėtuose atvejuose išlieka kontrolinis, kuriame nėra visiškai titano dioksido.

Trečiojo tipo bandiniams (trinkelėms, kurios padengtos Aquapel silano-siloksano tirpalu) atliekamas vandens nubėgimo kampo nustatymo tyrimas. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **A** – bandinys padengtas su Aquapel skystu stiklu, **M** – mūsų sintetintas TiO_2 , **C** – komercinis TiO_2 . Skaičiai šalia klasės tipo reiškia titano dioksido kiekį, kuris nurodytas gramais.

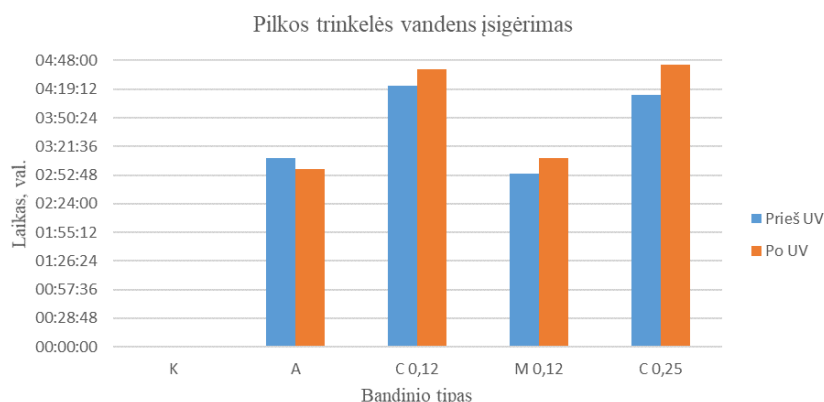
6 lentelė. Trinkelėlių nubėgimo kampo reikšmės prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams

| Žymuo | Bandinio padengimas | | | |
|--------|---------------------|---------|------------------------|---------|
| | Pilka trinkelė | | Tamsiai pilka trinkelė | |
| | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV |
| K | Įsigėrė | Įsigėrė | Įsigėrė | Įsigėrė |
| A | 38,4 | 26,3 | 37,3 | 37 |
| C 0,12 | 36 | 25 | 36 | 31,2 |
| M 0,12 | 33,8 | 31,9 | 33,8 | 25,5 |
| C 0,25 | 28,8 | 31,1 | 31,5 | 26 |

Komercinio titano dioksido **C 0.12** ir **C 0.25** vandens nubėgimo kampas paveikus UV spinduliams yra mažiausias, kas rodo mažiausią paviršiaus energiją. Betoninių trinkelėlių nubėgimo kampų rodmenys yra didžiausi. Daroma prielaida, kad naudoti bandiniai ir jų paviršiai yra hidrofiliški.

3.1.4. Vandens įsigėriamumo nustatymas

Atlikus vandens įsigėriamumo nustatymo bandymo tyrimą pagal 2.3.4 aprašytą metodiką gauti rezultatai pateikti žemiau. Trinkelėms, kurios padengtos Aquapel skystu stiklu atliekamas įsigėriamumo nustatymo tyrimas. Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **A** – bandinys padengtas su Aquapel skystu stiklu, **M** – mūsų sintetintas TiO₂, **C** – komercinis TiO₂. Skaičiai šalia klasės tipo reiškia titano dioksido kiekį, kuris nurodytas gramais.

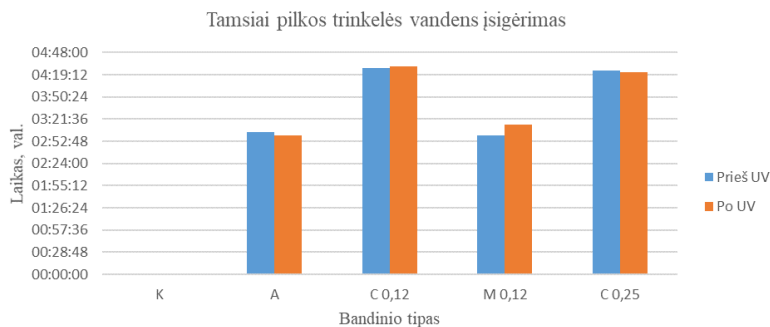


38 pav. Bandinių vandens įsigėrimas (pilka trinkelė)

38 pav. pateiktoje diagramoje matome pilkos trinkelės vandens įsigėrimo rezultatus, kurie parodo, kad priklausomai nuo bandinio paviršiaus hidrofobiškumo kinta vandens lašo įsigėrimas. Kuo medžiaga hidrofobiškesnė, tuo lėčiau vandens lašas į ją įsigeria.

Pirmuoju atveju pilkos trinkelės įsigėrimas prieš paveikiant UV spinduliuotei geriausias Aquapel sumaišius su komerciniu titano dioksidu, kurio grynas kiekis yra 0,12 g ir 0,25 g. Mūsų susintetintas titano dioksidas parodė geresnį hidrofobiškumą negu tiesiog Aquapel padengta betono trinkelė, tačiau lyginant su komercinio titano dioksido dangomis, mūsų parodė prastesnius vandens įsigėriamumo rezultatus. Taip gali būti dėl papildomų cheminių priemaišų esančių pasigamintoje medžiagoje.

Matome, kad kai medžiaga padengta tik Aquapel skystu stiklu, paveikus medžiagą UV spinduliams, medžiagos įsigėrimo laikas mažėja, kas rodo, kad medžiagos hidrofiliškumas didesnis negu kitomis dangomis padengtų bandinių.



39 pav. Bandinių vandens įsigėrimas (tamsiai pilka trinkelė)

38 pav. pateiktoje diagramoje matome pilkos trinkelės vandens įsigėrimo rezultatus, kurie parodo, kad priklausomai nuo bandinio paviršiaus hidrofobiškumo, kinta vandens lašo įsigėrimas. Tamsiai

pilkos trinkelės neįsigėrimas prieš paveikiant UV spinduliuotei geriausias Aquapel sumaišius su komerciniu titano dioksidu, kurio grynas kiekis yra 0,12 g ir 0,25 g. Mūsų susintetintas titano dioksidas parodė geresnius rezultatus negu tiesiog Aquapel padengta betono trinkelė tačiau lyginant su komercinio titano dioksido dangomis, mūsų parodė prastesnius vandens įsigėriamumo rezultatus. Taip gali būti dėl papildomų cheminių priemaišų esančių pasigamintoje medžiagoje.

Lyginat mūsų pasigaminto titano dioksido abejus atvejus matome, kad laiko įsigėrimas prieš paveikiant UV ir po UV paveikimo padidėjo. Galima teigti, kad mūsų pasigamintas titano dioksidas padidino hidrofobines savybes pasigamintai dangai.



40 pav. Trinkelių hidrofobiškumo tyrimas ant padengtų TiO₂ trinkelių tik užlašinus lašą



41 pav. Trinkelių hidrofobiškumo tyrimas ant padengtų TiO₂ trinkelių praėjus dviem valandoms

3.1.5. Paviršiaus nusivalymo nustatymas

Atlikus paviršiaus nusivalymo nustatymo bandymo tyrimą pagal 2.3.4 aprašytą metodiką gauti rezultatai pateikti žemiau. Bandiniams (rudais dažais padengtomis plieninėms plokštelėms ir cementinėms plytelėms, baltais dažais nudažytoms cementinėms plytelėms ir betoninėms trinkelėms) atliekamas paviršiaus nusivalymo tyrimas. Taip pat tikrinamas titano dioksido efektyvumas stebint kaip skaidosi organinis indikatorius vandenyje.

Pirmoji raidė reiškia bandinio klasę: **K** – kontrolinis bandinys, **M** – mūsų sintetintas TiO₂, **C** – komercinis TiO₂, **A** – bandinys padengtas su Aquapel skystu stiklu. Skaičiai šalia klasės tipo reiškia kiekį titano dioksido, kuris nurodytas gramais.

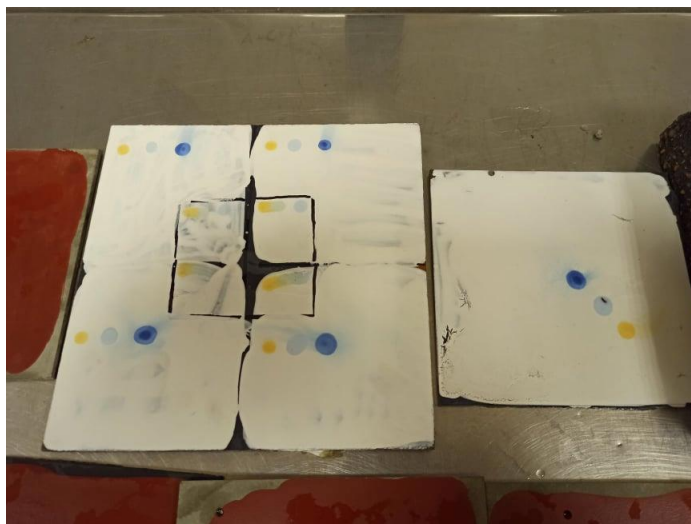


42 pav. Bandinio nr. 1 M 0,16 Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis



43 pav. Bandinio nr. 3 M 0,16 Metileno mėlyno indicatoriaus skaidymasis

Bandinio nr. 1 M 0,16 ir bandinio nr. 3 M 0,16 pirmieji skaidymo požymiai pastebėti praėjus 24 val. padėjus bandinius po UV spindulius skleidžiančios lempos. Požymiai pasimato, kai bandiniai pakišami po vandens srove. Pastebima, kad kas 24 val. palaikius bandinius prie UV lempų ir padrėkinus bandinius vandeniu, organiniai teršalai yra vis labiau skaidomi. Daroma prielaida, kad norint greitesnio organinių terašlų skaidymo reikia padaryti tinkamas sąlygas, kad medžiaga reguliariai būtų drėkinama.



44 pav. Bandinių su baltais dažais indikatorių skaidymasis

Bandinių su baltais dažais pirmieji skaidymo požymiai pastebėti praėjus 24 val. padėjus bandinius po UV spindulius skleidžiančios lempos. Požymiai taip pat pasimato, kai bandiniai pakišami po vandens srove. Reikia atkreipti dėmesį, kad skaidoma organika yra ir ant kontrolinių bandinių, kuriuose galimai yra pigmento titano dioksido rutilo. Geriausius skaidymo požymius rodo mūsų pasigamintas titano dioksido bandinys, kuriame yra 0,275 gramo titano dioksido. Bandinys, kuriame buvo įmaišyta mūsų pasigaminto titano dioksido peroksido metodu ir įmaišius dar ir citrino rūgšties didesnio skaidymo efektyvumo nepastebėta.



45 pav. Metileno mėlyno indikatoriaus talpos prieš paveikiant UV



46 pav. Metileno mėlyno indikatoriaus skaidymasis paveikus UV po 45 min



47 pav. Metileno mėlyno indikatoriaus skaidymasis paveikus UV po 2 val. 22 min

Stebimas indikatoriaus skaidymas vandenyje titano dioksido pagalba. Pirmasis pradėjo skaidytis bandinys, kuriame yra 0,007 g komercinio titano dioksido. Pirmieji organinės kilmės indikatoriaus skaidymo požymiai pastebėti praėjus 45 min po UV spinduliuotės pradžios. Mūsų susintezuotas titano dioksido fotokatalizės veikimo pirmieji požymiai pasimatė tik praėjus 2 val. 22 min. Komercinis titano dioksidas po 2 val. 22 min atrodė kaip pilnai išvalęs metileno mėlyno indikatorių.

Išvados

1. Šiame darbe buvo susintezuotas nano TiO₂ fotokatalizatorius naudojant peroksidinį metodą. Atlikus rentgeno spindulinę difrakcinę analizę (XRD), nustatyta, kad susintetinto nano TiO₂ kristalus sudaro anatazės fazė, tuo tarpu komercinio titano dioksido anatazės ir rutilo fazės. Pasigaminant titano dioksido aptikta azoto junginių priemaišų, tačiau tikėtina, kad jas galima pašalinti ilgiau padžiovinus.
2. Su komerciniu ir laboratorijoje pagamintu TiO₂ fotokatalizatoriumi, naudojant ultragarsinį sonifikatorių buvo pagamintos įvairios koncentracijos titano dioksido dangos, kuriomis buvo padengtos metalinės, cementinės ir betoninės medžiagos:
 - 1) baltais dažais su nano-TiO₂ padengtos cementinės plokštelės, kur titano dioksido koncentracija dangose yra atitinkamai 1 % (mūsų pagamintas), 1 % (komercinis), 2 % (komercinis);
 - 2) rudais dažais su nano-TiO₂ padengtos plieninės plokštelės ir cementinės plokštelės, kur titano dioksido koncentracija dangose yra 0.03 % (mūsų pagamintas), 0.03 % (komercinis), 1 % (mūsų pagamintas), 1 % (komercinis), 11 % (komercinis);
 - 3) silano – siloksano tirpalo danga su nano-TiO₂ padengtos betoninės trinkelės, kur titano dioksido koncentracija dangose yra 0.12 g (mūsų pagamintas), 0.12 g (komercinis), 0.25 g (komercinis);
3. Atlikus šių dangų su metileno oranžo ir metileno mėlyno organinėmis dėmėmis nusivalymo efektyvumo tyrimus veikiant UV nustatyta:
 - 1) kontroliniai bandiniai paveikus UV spinduliams turi tendenciją keisti savo spalvą, 40 % kontrolinių bandinių po ultravioletinės spinduliuotės poveikio išbluko. Tuo tarpu 90 % bandinių, kuriuose buvo įmaišyta mūsų susintezuoto ir komercinio titano dioksido, spalvos nepakito;
 - 2) geriausias hidrofobines savybes cementinėms plytelėms ir plieninėms plokštelėms, su mažiausiais nubėgimo kampais, parodė komercinio titano dioksido dangos (koncentracija 1 %, atitinkamai 8.3° ir 9.2°). Plytelėse su baltais dažais geriausias rezultatas nustatytas mūsų pasigaminto titano dioksido bandinyje (koncentracija 1 %, kampas 17.6°). Betoninių trinkelių bandiniuose nustatyti kampai paveikus UV yra didžiausi, todėl daroma prielaida, kad šie bandiniai hidrofiliškiausi, kadangi jų paviršiaus energija yra didžiausia;
 - 3) silano-siloksano danga padengtų bandinių vandens įgėrio laikas paveikus UV spinduliuotei sumažėjo 6 % pilkai trinkelei ir 3 % tamsiai pilkai trinkelei. Matome, kad titano dioksido įmaišymas į silano-siloksano tirpalą ir padengus šia medžiaga bandinius, trinkelių įsigėriamumo laikas pailgėjo, kas rodo medžiagų hidrofobiškumo padidėjimą. Geriausią rezultatą parodo komercinio titano dioksido bandinys (titano dioksido kiekis 0.25 g), kurio įsigėrimo laikas padidėjo 12 %;
 - 4) dvejuose rudais dažais padengtuose bandiniuose, kuriuose yra 1% mūsų susintezuoto titano dioksido, pastebėtas organinio indikatorius metileno mėlyno skaidymasis po 24 val. palaikymo prie UV spindulių ir drėkinimo vandens srove. Bandiniuose su baltais dažais

po 24 val. ir po drėkinimo vandens srove taip pat pastebėtas metileno mėlyno ir metileno oranžo indikatorių skaidymasis (ant kontrolinių bandinių taip pat). Taip gali būti dėl dažuose esančio pigmento – titano dioksido rutilo. Geriausias metileno mėlyno indikatoriaus skaidymasis pastebėtas vandenyje, kur pirmi skaidymosi požymiai pasimato komercinio titano dioksido bandinyje, kuris pradeda skaidytis paveikus UV jau po 45 min. Bandinys pilnai išskaidomas praėjus 2 val. 22 min;

4. Atlikus fotokatalizės efektyvumo tyrimus su nano-titano dioksido fotokatalizatoriais nustatyta, kad geriausia metodika organinių teršalų skaidymo nustatymui yra metileno mėlyno indikatoriaus skaidymo tyrimas vandeniniame tirpale veikiant UV spinduliuotei, kurio pagalba nustatinėjamas susintetinto ir komercinio titano dioksido fotokatalizatoriaus efektyvumas. Rezultatai parodė, kad efektyviausiai skaidosi su komerciniu titano dioksidu sumaišytas MM (metileno mėlynas) indikatorius. Todėl galima numanyti, kad ir nano-TiO₂ katalizatoriumi padengtos dangos žymiai geriau nusivalytų veikiant jas ne tik UV spinduliuotei, bet ir reguliariai drėkinant jas vandeniu.

Literatūros sąrašas

1. Ohtani, B. Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts. New and Future Developments in Catalysis [interaktyvus]. 2013. [žiūrėta 2021-03-28]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00006-6>
2. Chiarello G. L., Selli E. Photocatalytic production of hydrogen. Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution [interaktyvus]. 2014. [žiūrėta 2021-03-29]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1533/9780857097736.2.216>
3. Deng, F. ir kt. Nanomaterial-Based Photocatalytic Hydrogen Production. Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2021-03-29]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00003-2>
4. Medina-Ramírez, I. ir kt. Synthesis Methods for Photocatalytic Materials. Photocatalytic Semiconductors [interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2021-03-29]. Prieiga per doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2_3
5. Mackenzie, J. D. Applications of the sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids [interaktyvus]. 1988. [žiūrėta 2021-03-29] Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90013-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90013-0)
6. Dahiya, M. S ir kt.. Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery. Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery [interaktyvus]. 2018. [žiūrėta 2021-03-29] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813741-3.00032-7>
7. Diana-Maria, M. Self-Cleaning Concrete for Landscaping Applications. CONCRETE SOLUTIONS 2019, MATEC Web of Conferences [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2021-03-29] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201928905004>
8. SHEN, S. ir kt. An overview of photocatalytic materials. Journal of Materiomics [interaktyvus]. 2017. [žiūrėta 2021-03-29] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.12.004>
9. REN, H. ir kt. Photocatalytic materials and technologies for air purification. Journal of Hazardous Materials [interaktyvus]. 2017. [žiūrėta 2021-04-01] Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.072>
10. BEELDENS, A. An environmental friendly solution for air purification and self-cleaning effect: the application of TIO₂ as photocatalyst in concrete [interaktyvus]. 2021. [žiūrėta 2021-04-01] Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Anne-Beeldens/publication/228892841_An_environmental_friendly_solution_for_air_purification_and_self-cleaning_effect_the_application_of_TIO2_as_photocatalyst_in_concrete/links/0c96051e7b7afbd5e2000000/An-environmental-friendly-solution-for-air-purification-and-self-cleaning-effect-the-application-of-TIO2-as-photocatalyst-in-concrete.pdf
11. ELIA, H. ir kt. Using Nano-and Micro-Titanium Dioxide (TiO₂) in Concrete to Reduce Air Pollution. Journal of Nanomedicine & Nanotechnology [interaktyvus]. 2018. [žiūrėta 2021-04-01] Prieiga per doi: 10.4172/2157-7439.1000505

12. HASSAN, M. ir kt. Evaluation of Nano Titanium Dioxide Additive on Asphalt Binder Aging Properties. Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2021-04-01] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3141/2207-02>
13. BENEDIX, R. ir kt. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. Lacer [interaktyvus]. 2000. Prieiga per: <http://www.protecsolutions.com.tr/uploads/0448e8a631771ff503d2f4633f1cdc96.pdf>
14. YU, H. ir kt. Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating. Holzforschung [interaktyvus]. 2010. [žiūrėta 2021-04-02] Prieiga per doi:10.1515/hf.2010.114
15. MUFTI, N. ir kt. The effect of TiO₂ thin film thickness on self-cleaning glass properties. Journal of Physics: Conference Series [interaktyvus]. 2017. [žiūrėta 2021-04-03] Prieiga per doi:10.1088/1742-6596/853/1/012035
16. NAM, H. J. ir kt. Photocatalytic Activity of Sol–Gel TiO₂ Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na⁺ and Primary Particle Size. Journal of Physical Chemistry [interaktyvus]. 2004. [žiūrėta 2021-04-03] Prieiga per doi:10.1021/jp037170t
17. ABDEEN, D. ir kt. A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. An open access journal Materials [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2021-06-03] Prieiga per doi:10.3390/ma12020210
18. ИЛЬКАЕВА, М. В. ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ SiO₂/TiO₂. Диссертация [interaktyvus]. 2005. [žiūrėta 2021-06-03] Prieiga per: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/ilkaeva-marina-viktorovna>
19. MAKHLOUF, A.S.H. - TIGINYANU, I. Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications. 2011. Cambridge, Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-0-85709-490-2.
20. SHACHAM, R. ir kt. Electrodeposition of Methylated Sol-Gel Films on Conducting Surfaces. Advanced Materials [interaktyvus]. 1999. [žiūrėta 2021-06-03] Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199903\)11:5<384::AID-ADMA384>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<384::AID-ADMA384>3.0.CO;2-M)
21. INNOCENZI, P. ir kt. Coating of metals by the sol-gel dip-coating method. Journal of the European Ceramic Society [interaktyvus]. 1992. [žiūrėta 2021-06-05] Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90018-9)
22. XIA, L. Importance of nanostructured surfaces. Bioceramics From Macro to Nanoscale [interaktyvus]. 2021. [žiūrėta 2021-06-05] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102999-2.00002-8>
23. TAHIR, M.B. ir kt. Photocatalytic nanomaterials for degradation of organic pollutants and heavy metals. Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2021-06-05] Prieiga per doi: 10.1016/B978-0-12-821192-2.00008-5
24. Eibner, A. Action of Light on Pigments I. Chemiker Zeitung. 1911. 35: 753–755.

25. NUNES, D. ir kt. Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. Metal Oxide Nanostructures [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2021-06-08]. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811512-1.00002-3>
26. KAKIHANA, M. ir kt. Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes. Bulletin of the Chemical Society of Japan [interaktyvus]. 2010. [žiūrėta 2021-06-08] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20100103>
27. Titanium Dioxide Uses [Interaktyvus]. [žiūrėta 2021-06-08]. Prieiga per: <https://pventerprises.co.in/products/titanium-dioxide-tio2/titanium-dioxide-uses/>
28. The Tio2 Factor. Business Standard India. 1997. [žiūrėta 2021-08-02]. Prieiga per: https://www.business-standard.com/article/specials/the-tio2-factor-197091001156_1.html.
29. Hirsch, M. Titanium Dioxide: The Misunderstood Pigment. In Prospector Knowledge Center [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2021-08-02]. Prieiga per: <https://knowledge.ulprospector.com/10363/pc-titanium-dioxide-the-misunderstood-pigment/>
30. DIEBOLD, M.P. Optimizing the benefits of TiO₂ in paints. Journal of Coatings Technology and Research [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2021-08-02]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00295-2>.
31. NASRAZADANI, S., HASSANI, S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry [interaktyvus]. 2016. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8>
32. SMITH, D.D. Using Water Drop Contact Angle to Improve Fouling Resistance [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per internetą: <https://www.silcotek.com/coatings-for-energy-blog/using-water-drop-contact-angle-to-improve-fouling-resistance>.
33. ZHAO, J. ir kt. Antifogging and Frost-Resisting Polymeric Surfaces. Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments [interaktyvus]. 2018. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per doi: https://doi.org/10.1007/12_2017_42.
34. SHARAFUDEEN, R. The manufacturing process parameters affecting color and brightness of TiO₂ pigment. International Journal of Industrial Chemistry [interaktyvus]. 2012. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per doi: DOI:10.1186/2228-5547-3-26.
35. BECKER, D. Color Measurement. Color Trends and Selection for Product Design [interaktyvus]. 2016. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39395-9.00037-2>.
36. MUKHERJEE, D. Development of a Novel TiO₂-polymeric Photocatalyst for Water Purification both under UV and Solar illuminations. Electronic Thesis and Dissertation Repository [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2021-09-08]. Prieiga per internetą: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/187>.
37. Scanning Electron Microscope A To Z [interaktyvus]. [žiūrėta 2021-09-08] Prieiga per internetą: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf

Priedai

7 lentelė. Rudų dažų dangos bandinių nubėgimo kampo reikšmės prieš paveikiant UV spinduliams ir paveikus UV spinduliams

| Žymuo | Bandinio nr. | | | | | | | | | |
|-------|--------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|---------------|---------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV |
| K | 27,6 | 25,9 | 27,5 | 28,1 | 17,2 | 22,8 | 29,9 | 27,3 | 46,9 | 37,1 |
| M0,05 | 24,2 | 14,8 | 16,5 | 17,2 | 16,1 | 12,5 | 17,4 | 13,1 | 27,4 | 21,3 |
| C0,05 | 15 | 10,4 | 23,5 | 21 | 17,6 | 16,8 | 20,5 | 20,2 | 18,8 | 15,6 |
| M0,16 | 22,4 | 14,2 | 22,6 | 23,4 | 18,1 | 24,5 | 14,1 | 10,3 | 20,4 | 16,9 |
| C0,16 | 22 | 20,3 | 9,2 | 8,3 | - | - | 17,1 | 12,1 | 23,1 | 22 |
| C1,80 | 15,3 | 8,1 | - | - | - | - | - | - | 1 sl. 26,1 | 1 sl. 23,7 |
| | | | | | | | | | 2 sl. 25,3 | 2 sl. 20,9 |

8 lentelė. Bandinių nubėgimo kampas paveikus dirbtiniam UV Aquapel danga (tamsiai pilka trinkelė):

| Žymuo | Bandinio tipas | | | |
|--------|----------------|---------|------------------------|---------|
| | Pilka trinkelė | | Tamsiai pilka trinkelė | |
| | Prieš UV | Po UV | Prieš UV | Po UV |
| K | Įsigėrė | Įsigėrė | Įsigėrė | Įsigėrė |
| A | 03:10 | 02:59 | 03:05 | 03:00 |
| C 0,12 | 04:23 | 04:39 | 04:28 | 04:30 |
| M 0,12 | 02:54 | 03:10 | 03:00 | 03:15 |
| C 0,25 | 04:13 | 04:44 | 04:25 | 04:22 |