TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Ellen Leib

Erinevate pinnatöötluste mõju ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel põhinevate fotokatalüütiliste ja antimikroobsete pinnakatete toimele

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava, materjaliteaduse eriala

Juhendajad: Mati Kook, MSc,

Vambola Kisand, PhD

Tartu 2022

Infoleht

Erinevate pinnatöötluste mõju ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel põhinevate fotokatalüütiliste ja antimikroobsete pinnakatete toimele

Bakalaureusetöö eesmärk oli välja selgitada, kas ZnO osakestel ja akrüülsel maatriksil põhinevad fotokatalüütilised ning antimikroobsed pinnakatted on elulistes rakendustes jätkusuutlikud. Töös uuriti kolme erinevat pinnakatet, mis sisaldasid akrüülmaatriksis kas ise sünteesitud ZnO nanoosakesi, ZnO/Ag nanokomposiitosakesi või kommertsiaalselt saada oleva ZnO osakesi. Pinnakatteid töödeldi kahe erineva pinnatöötlusega: mehaaniline abrasioon ja keemiline puhastamine. Fotokatalüütilise aktiivsuse hindamiseks mõõdeti metüleensinise lagunemise määra vesilahuses. Tulemustest selgus, et kõige efektiivsem oli kommertsiaalseid ZnO osakesi sisaldav pinnakate. Samuti tõstis pinnatöötlus antud pinnakatte fotokatalüütilst aktiivsust. Lisaks juurutati uus standardile vastav meetod pinnakatete mehaaniliseks ja keemiliseks töötlemiseks.

Märksõnad: nanoosakesed, tsinkoksiid, hõbe, komposiitmaterjalid, fotokatalüüs

CERCS: T150 Materjalitehnoloogia

Influence of different surface treatments to photocatalytic and antimicrobial surface coatings based on ZnO and ZnO/Ag nanoparticles

The aim of this bachelor's thesis was to find out whether photocatalytic and antimicrobial surface coatings based on ZnO particles embedded in acrylic matrix are sustainable in real life applications. Three different coatings were studied, which contained either synthesized ZnO nanoparticles, ZnO/Ag nanocomposite particles or commercially available ZnO particles. The coatings were treated with two different surface treatments: mechanical abrasion and chemical exposure. Photocatalytic activity of surfaces was evaluated in an aqueous solution by degradation of methylene blue. The results showed that the coating containing commercial ZnO particles was the most effective. Surface treatments also increased the photocatalytic activity of this surface coating. In addition, a new standard method for mechanical and chemical treatment of coatings was introduced.

Keywords: nanoparticles, zinc oxide, silver, composite materials, photocatalysis

CERCS: T150 Material technology

Sisukord

Töös esinevad lühendid ja eestindused	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Antimikroobsed pinnad ja nanoosakesed	6
1.1.1. Nanomaterjalid	6
1.1.2. Tsinkoksiid	6
1.1.3. ZnO/Ag nanokomposiidid	7
1.2. Analüüsimeetodid	9
1.2.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia	9
1.2.2. Ultraviolett-nähtava valguse spektroskoopia	10
2. Metoodika	11
2.1. Kasutatud aparatuur ja kemikaalid	11
2.2. ZnO nanoosakeste süntees	12
2.3. ZnO/Ag nanokomposiidi valmistamine	13
2.4. Pindade katmine	14
2.5. Pinnakatete mehaaniline ja keemiline töötlemine	15
2.6. Pinnakatete ja nanoosakeste karakteriseerimine	15
2.7. Pinnakatete fotokatalüütilise aktiivsuse määramine	16
3. Tulemused ja arutelu	18
3.1. Nanoosakeste ja pinnakatete iseloomustamine	18
3.2. Pinnakatete fotokatalüütiline aktiivsus	19
Kokkuvõte	23
Kasutatud kirjandus	24

Töös esinevad lühendid ja eestindused

AU – suhteline ühik, ingl *arbitrary unit* AISI – Ameerika Raua ja Terase Instituut, ingl *American Iron and Steel Institute* EDX – energiadispersiivne röngtenspektroskoopia, ingl *energy-dispersive X-ray spectroscopy* Fotosadestamine – ingl *photodeposition* HAADF – ingl *high-angle annular dark field imaging* ISO – Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon, ingl *International Organization for Standardization* MB – metüleensinine, ingl *methylene blue* mol% - mooliprotsent, ingl *mole percentage* NaOCl – naatriumhüpoklorit SEM – skeneeriv elektronmikroskoop, ingl *scanning electron microscope* STEM – skaneeriv transmissioonelektronmikroskoop, ingl *scanning transmission electron microscope*

UVA – ultraviolett A ehk lähi-UV, ingl ultraviolet A

UV-Vis spektroskoopia – ultraviolett ja nähtava valguse spektroskoopia, ingl UV-visible spectroscopy

Vurrkatmine – ingl spin coating

Sissejuhatus

Tänapäeva ühiskonnas on suur vajadus erinevate patogeensete mikroobide leviku piiramise järele, kuna nende poolt põhjustatud haigused on suureks ohuks inimeste tervisele. Lisaks on muutumas väga suureks probleemiks antibiootikumiresistentsete bakterite leviku kasv. Seetõttu on antimikroobsete pinnakatete rakendamine oluline uurimisvaldkond aitamaks vähendada erinevate haiguste levikut ja seeläbi hoidmaks inimeste tervist. Samuti on oluline piirata mikroorganismide kasvu, et hoida pindade puhtust ja vältida biokile tekkimist, mis võib muuhulgas põhjustada materjali korrosiooni ning seeläbi muuta materjali välimust ja funktsionaalsust. Mainitud põhjuste tõttu esineb huvi antimikroobsete ja isepuhastuvate pindade kasutamise vastu erinevates valdkondades ja kohtades, näiteks haiglates, toiduainetööstuses, majapidamistes ja avalikes ruumides hügieeni tagamiseks. [1]

Üks võimalus antimikroobseid ja isepuhastuvaid pinnakatteid valmistada on kasutada fotokatalüütiliste omadustega tsinkoksiidi (ZnO) nanoosakesi, mis UVA-kiirguse toimel on võimelised orgaanilist ainet lagundama. Hõbeda (Ag) lisamine võib ZnO fotokatalüütilisi ja antibakteriaalseid omadusi parandada. Ehkki puhaste ZnO nanoosakeste ja ZnO/Ag nanokomposiitsete osakeste fotokatalüüsi võimet on põhjalikult uuritud [2–4], siis praktiliste rakenduste jaoks on pinnakatete kestvuse tagamiseks vajalik nanoosakesed kinnitada maatriksisse, mis võib oluliselt muuta nanoosakeste toimimise tingimusi. Kuigi ka selliseid komposiitmaterjale on varasemalt uuritud [5–7], siis on tähelepanuta jäänud pinnatöötluse (näiteks mehaaniline kulumine ja puhastamine kemikaalidega) mõju katete fotokatalüütilisele aktiivsusele, mis on väga oluline pinnakatete praktilistes rakendustes.

Töö eesmärgiks on valmistada kolme erinevat sorti akrüülsel maatriksil põhinevaid komposiitpinnakatteid, mis sisaldavad vastavalt ise sünteesitud ZnO nanoosakesi, ZnO/Ag nanokomposiitosakesi ja kommertsiaalselt saada oleva ZnO osakesi, ning nende fotokatalüütilist aktiivsust omavahel võrrelda. Lisaks on eesmärk uurida kahe erineva praktilist kasutust imiteeriva pinnatöötluse (standardiseeritud abrasioon ja keemiline puhastamine) mõju valmistatud pinnakatete fotokatalüütilisele aktiivsusele. Bakalaureusetöö aitab kaasa mõistmisele, kuidas oleks ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel põhinevaid antimikroobseid pinnakatteid kõige parem reaalelulistes tingimustes rakendada.

Autori panuseks antud töös on ZnO nanoosakeste süntees, pinnakatete valmistamine, sünteesitud nanoosakeste ja pinnakatete karakteriseerimine, fotokatalüütiliste testide teostamine ja tulemuste analüüs.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Antimikroobsed pinnad ja nanoosakesed

1.1.1. Nanomaterjalid

Nanotehnoloogia on kiiresti arenev teadusharu, mis tegeleb nanoskaalas erinevate struktuuride loomise, karakteriseerimise ja mõjutamisega. Nanomaterjalide arendusega tegeletakse paljudes erinevates valdkondades, nagu elektroonikas, keemias, füüsikas, materjaliteaduses, molekulaarbioloogias ja meditsiinis. Näiteks võimaldab nanotehnoloogia luua uudsete või paremate elektriliste, optiliste, keemiliste, magnetiliste ja mehaaniliste omadustega materjale. Nanomaterjalide eripära tuleneb aine omaduste muutustest osakeste mõõtmete vähenemisel ning nende omadused võivad olulisel määral erineda sama koostisega makromaterjalide omadustest. [8]

Nanostruktuuridele eriomased jooned tulenevad peamiselt nende suurest pindalast võrreldes makromaterjalidega: pinna-aatomid moodustavad suure osa kogu aatomite hulgast, mistõttu avaldavad need suurt mõju materjali üleüldistele omadustele. Näiteks võib nanomaterjalil olla oluliselt kõrgem keemiline aktiivsus kui tavalisel makromaterjalil suure eripinna tõttu. Samuti mängivad pinnaenergia efektid suurt rolli ning nanokristallide sulamistemperatuur on väiksem võrreldes makromaterjalidega. [9]

Käesolevas töös kasutatavate pooljuhi ZnO ja metalli Ag nanoosakeste omadused sõltuvad nii nende suurusest, koostisest, kristallifaasist kui kujust. Osakeste suuruse muutmine nanoskaalasse suurendab oluliselt nende eripinda, mis tähendab ka suuremat fotokatalüütilist aktiivsust, kuna katalüüs toimub aine pinnal. See võimaldab rohkem mõjutada bakterite rakumembraane, mille kaudu avaldub ka nanoosakeste antibakteriaalne mõju. Nende omaduste tõttu on nanoosakesed oluline biotehnoloogia uurimisvaldkond. [10]

1.1.2. Tsinkoksiid

Antimikroobsete pindade valmistamisel on mitmeid erinevaid lähenemisviise ja mehhanisme. Üks võimalus antimikroobseid pinnakatteid valmistada on kasutada fotokatalüütiliste omadustega pooljuhte, mis on sobiva lainepikkusega valguse toimel võimelised mikroobe tapma ja lagundama. Ühed uuritumad sellised pooljuhid on ZnO ja TiO₂ nende heade fotokatalüütiliste omaduste, madala hinna, stabiilsuse ja mittetoksilisuse tõttu. Lisaks on nii ZnO kui TiO₂ fotokatalüüsiks võimelised päikesevalguses sisalduva UVA-kiirguse toimel. [11] Joonisel 1 on kujutatud pooljuhtide fotokatalüüsi mehhanismi. Pooljuhtide elektronide energiaolekud saab jaotada kolmeks tsooniks: valentstsoon, mis on täidetud elektronidega, keelutsoon ning tühi juhtivustsoon. Footonite toimel, mis ületavad keelutsooni energia, võivad elektronid ergastuda juhtivustsooni, tekitades nii elektron-auk paare. Juhtivustsooni elektronid ja tekkinud augud võivad vastavalt ühendeid redutseerida või oksüdeerida, mille mõjul tekivad omakorda väga reaktiivsed hapnikuühendid ($\cdot O_2^-$, $\cdot OH$, H_2O_2). Saadud reaktiivsed hapnikuühendid on võimelised kahjustama mikroobide membraane, põhjustades sellega pindadel olevate mikroobide hävimise. Samuti lagundavad reaktiivsed hapnikuühendid fotokatalüüsi tagajärjel surnud mikroobidest tekkivaid orgaanilisi jääke. See aitab vältida pindadele edasist biokile tekkimist. ZnO keelutsooni laius on 3,37 eV, mistõttu ZnO ergastamiseks piisava energiaga footoneid annab UV-kiirgus. [10]



Joonis 1. Fotokatalüüsi mehhanism. Keelutsooni energiat ületava energiaga footoni toimel tekib aines elektron-auk paar, mis on võimeline ühendeid vastavalt kas redutseerima või oksüdeerima. [12]

Vastavalt sünteesitingimustele on võimalik sünteesida väga erineva kujuga ZnO nanostruktuure, nagu vardad, sfäärid, torud, traadid, lilled, tähed, taldrikud. Nanoosakeste kuju mõjutab ka nende fotokatalüütilisi ja antibakteriaalseid omadusi. Samuti on oluline mõju osakeste suurusel, kusjuures antimikroobne ja fotokatalüütiline mõju suurenevad osakeste mõõtmete kahanemisel. [10,13]

1.1.3. ZnO/Ag nanokomposiidid

Fotokatalüütiliste nanoosakeste praktiliste rakenduste kitsaskohaks on vajadus sobiva lainepikkusega UV-kiirguse järele, mis Maale langevast päikesevalgusest moodustab väikese osa. Lisaks toimub pidev ning kiire tekkinud elektronide ja aukude rekombineerumine, mis samuti vähendab fotokatalüüsi efektiivsust. Üheks võimalikuks lahenduseks on ZnO nanoosakeste pinnale väärismetallide, nagu hõbe, kuld või plaatina, lisamine, mis võimaldab parandada ZnO fotokatalüütilist aktiivsust. Väärismetallide sadestamine pooljuhi pinnale takistab elektronide ja aukude rekombineerumist, kuna elektronid liiguvad juhtivustsoonist üle metallile ja seeläbi suureneb elektron-auk paaride eluiga. [14]

Kõige lihtsam ja odavam on väärismetallidest ZnOle lisada hõbedat. Lisaks on hõbedal ka bakteri-, viiruse- ja seenevastased omadused [15]. ZnO/Ag nanokomposiitide fotokatalüütilist aktiivsust on juba varasemalt uuritud. Näiteks Fouladi-Fard *et al* [15] leidsid, et ZnO/Ag nanokomposiit omab suuremat värvainet lagundavat võimet kui tavalised ZnO nanoosakesed. Samasugust efekti nägid ka värvaine rodamiin 6G lagundamisel Georgekutty *et al* [16], kes leidsid, et hõbeda lisamine ZnO nanoosakestele suurendas päikesevalguse käes fotokatalüütilist aktiivsust 5 korda.



Joonis 2. HAADF-STEMi ja hõbeda (Ag, L_{α}) EDX kaardistamise tulemusel saadud kujutis fotosadestatud ZnO/Ag nanokomposiitsetest osakestest. ZnO nanovarrastele sadestatud hõbe on märgitud joonisel sinisega. [7]

ZnO/Ag nanokomposiidi valmistamiseks on võimalik kasutada fotosadestamist UV-valgusega Ag⁺-ioone sisaldavast lahusest. UV-kiirguse toimel tekkivad fotoelektronid on võimelised lahusest Ag⁺-ioone redutseerima, mille tulemusena moodustub ZnO/Ag nanokomposiit. [17] Toimuvate reaktsioonide võrrandid on järgmised:

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO(h^{+} + e^{-})$$

 $ZnO(e^{-}) + Ag^{+} \rightarrow ZnO + Ag$

Joonisel 2 on kujutatud ZnO/Ag nanokomposiitosakesed, mis on saadud hõbeda fotosadestamisega ZnO nanovarrastele, vaadelduna skaneeriva transmissioonelektronmikroskoobiga (STEM).

1.2. Analüüsimeetodid

1.2.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on mikroskoopia meetod, mis põhineb pinna skaneerimisel fokuseeritud elektronkiirega, mille interaktsioonil ainega võivad tekkida erinevad signaalid. Tekkivaid Auger' elektrone ja röntgenkiirgust kasutatakse tavaliselt proovi koostise uurimiseks, kujutise saamiseks kasutatakse peamiselt sekundaar- või tagasipeegeldunud elektrone. [18]

Sekundaarelektronid (*secondary electrons* ehk SE) on ainest primaarelektronide poolt välja löödud elektronid. Primaarelektronide interaktsioonil ainega võib osa nende kineetilisest energiast mitteelastse hajumise teel üle kanduda aatomite nõrgalt seotud valentselektronidele, mis selle tulemusena eemalduvad aatomituuma mõjualast ja võivad ainest väljuda. Kuna sekundaarelektronide kineetiline energia ei ole eriti suur, siis on nende väljumissügavus ainest väga väike (alla 2 nm) ja tänu sellele on võimalik SE signaali kasutades saada kujutis proovi topograafiast. Tagasipeegeldunud elektronid (*backscattered electrons* ehk BSE) tekivad aga primaarelektronide elastsel hajumisel, kui need interakteeruvad aatomituumadega ja väljuvad uuesti ainest. Kuna interaktsiooni tugevus sõltub aatomnumbrist, siis on BSE signaali kasutades saadud kujutiselt võimalik saada infot ka proovi elementkoostise kohta. Suurema aatomnumbriga elemendid annavad intensiivsema signaali. [18]

Tänapäevased skaneerivad elektronmikroskoobid võivad saavutada lahutusvõime kuni 1 nanomeeter. Lahutusvõime ei saa kunagi olla suurem kui elektronkiire diameeter, mis on elektronmikroskoopia puhul piiratud läätsede aberratsioonide poolt. Mõõtmine tuleb läbi viia vaakumkambris, et vältida primaarkiire- ning signaalelektronide hajumist. Enamike juhtivate proovide korral SEM erilist proovi ettevalmistust ei nõua, proov peab olema vaakumit taluv ja väikese aururõhuga. Mittejuhtivate proovide korral on probleemiks laengu kogunemine proovi pinnale, kuna aine pole võimeline üleliigseid elektrone ära juhtima. Sel juhul tõukub elektronkiir prooviga ning pole võimalik saada kvaliteetset pilti. Seepärast kasutatakse mittejuhtivate ainete korral proovi katmist õhukese juhtiva materjalikihiga (tavaliselt kuld), mis laenguid ära kannaks. Vähejuhtivate proovide korral võib piisata ka skaneeriva elektronkiire energia vähendamisest. [18]

Antud töös kasutatakse SEMi sünteesitavate nanoosakeste karakteriseerimiseks ning valmistatavate pinnakatete uurimiseks. Kuna uuritakse proovide topograafiat, siis on kasutusel sekundaarelektronide režiim.

1.2.2. Ultraviolett-nähtava valguse spektroskoopia

Ultraviolett ja nähtava valguse (ingl UV–Visible, lühendatult UV-Vis) spektroskoopia on analüüsimeetod, mis põhineb aine omadusel neelata elektromagnetilist kiirgust teatud karakteerses piirkonnas. UV-Vis spektroskoopia leiab laialdast kasutust nii kvantitatiivseks kui kvalitatiivseks analüüsiks lihtsuse, kiiruse, mitmekülgsuse ja täpsuse tõttu ning see sobib nii orgaaniliste kui anorgaaniliste ühendite uurimiseks. UV-Vis spektroskoopia puhul teostatakse mõõtmised ultravioletses (190-400 nm) või nähtavas (400-800 nm) spektrialas. UV-Vis spektroskoopia töötab põhimõttel, et kiirguse interaktsioonil ainega võib osa sellest neelduda. Molekulile langev elektromagnetkiirgus võib molekuli ergastada kõrgema energiatasemega olekusse, mille tulemusel kiirgus neeldub. Mõõtes ainele peale langenud ja seda läbinud valguse intensiivsuste suhet erinevatel lainepikkustel, saadakse ainele iseloomulik neeldumisspekter. [19]

Mida paremini molekul elektromagnetilist kiirgust neelab ning mida rohkem on lahuses neid molekule, mis kiirgust neelavad, seda suurem on lahuse optiline neelduvus. Neid seoseid kirjeldab Lambert-Beeri seadus

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l ,$$

kus A on lahuse optiline neelduvus, I_0 valguse intensiivsus enne lahuse läbimist, I valguse intensiivsus peale lahuse läbimist, \mathcal{E} molaarne neelduvustegur, mis on iseloomulik ainele ning sõltub ka pealelangeva valguse lainepikkusest, c aine molaarne kontsentratsioon, l kihi paksus, mida valgus läbib. Rakendades Lambert-Beeri seadust, on võimalik aine kontsentratsiooni lahuses neelduvuse järgi hinnata. [20]

UV-Vis spektroskoopia mõõtmistel tuleb kasutada monokromaatset kiirgust, kuna molaarne neelduvustegur sõltub ka lainepikkusest. Lisaks tuleb jälgida, et lahuse hoidmiseks kasutatav küvett ei neelaks oluliselt vastavas spektrialas valgust. Lahuse neelduvust mõõdetakse tühiproovi suhtes, milleks on puhta lahustiga täidetud küvett. Kvantitatiivse analüüsi teostamiseks tuleks valida lainepikkus, mis on lahuse optilise neelduvuse maksimumis, kus neelduvus muutub kontsentratsiooni muutumisel kõige rohkem. [19]

Käesolevas töös määratakse UV-Vis spektroskoopia abil pindade fotokatalüütilist aktiivsust, mõõtes pinnaga kontaktis oleva metüleensinise (ingl *methylene blue*, lühendatult MB) värvainelahuse kontsentratsiooni vähenemist.

2. Metoodika

2.1. Kasutatud aparatuur ja kemikaalid

Kasutatud aparatuur

- Analüütiline laborikaal KERN ALS 220-4N (max 220g, d = 0,1 mg)
- Magnetsegajaga pliit IKA C-MAG HS 7 ja temperatuurikontroller IKA ETS-D5
- Tsentrifuug Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1R
- Ultrahelivann Elmasonic P30H
- Segaja Scientific Industries Vortex-Genie 2
- Ahi Nabertherm P330 (30 3000 °C)
- UVA-sensor Delta Ohm LP 471 UVA Probe (lainepikkuse vahemik 315–400 nm)
- UV-diood (365 nm, $2 \times 3W$)
- Vurrkattur
- Kliimakamber Memmert CTC 256
- UV-lamp Philips HB 175 (4x Philips CLEO 15W, UV Type 3)
- UV-Vis-NIR spektrofotomeeter Agilent Technologies Cary 5000
- 15-pesaline magnestegajaplaat 2Mag MIXdrive 15
- Abrasioonitester

Kasutatud kemikaalid

- Tsinkatsetaat dihüdraat (Sigma-Aldrich, puhtusaste \geq 99.0%)
- Kaaliumhüdroksiid (Lach-Ner, puhtusaste 90%)
- Naatrium-2- etüülheksanaat (Sigma-Aldrich, puhtusaste 97%)
- Hõbenitraat (Alfa Aesar, puhtusaste $\geq 99.9\%$)
- Metanool (Sigma-Aldrich, puhtusaste $\geq 99.8\%$)
- 1-butanool (Sigma-Aldrich, puhtusaste \geq 99.5%)
- Atsetüülatsetoon (Fluka Analytical, puhtusaste $\geq 99.5\%$)
- Kommertsiaalne ZnO (Värvipigment Sennelier PW4 Zinc White)
- Kahekomponentne akrüüllakk Sirca Paints India Limited "Matt metal topcoat" F40P005 koos kõvendiga F901CT ja lahustiga DT542
- Metüleensinise vesilahus
- Pleegitusvahend ACE Classic (aktiivne komponet NaOCl)

2.2. ZnO nanoosakeste süntees

ZnO nanoosakeste süntees viidi läbi Pacholski *et al.* [21-22] ja varasematele töögrupi tööde [2,7] põhjal. Tsink(II)atsetaat dihüdraadi 27-massiprotsendilise lahuse valmistamiseks kaaluti seda 250 ml ümarkolbi 17,7 g ning lisati 47,5 g metanooli. Kolbi lisati magnetsegajapulk, kolb viidi õlivanni ning sellele asetati vesijahuti. Segu segati 80 °C juures kuni tsinkatsetaadi täieliku lahustumiseni, milleks kulus ligikaudu 4 tundi. Seejärel lisati süstlaga reaktsioonisegule 40,0 g kaaliumhüdroksiidi 27-massiprotsendilist lahust metanoolis. Lahust lisati ümarkolvis olevale reaktsioonisegule aeglaselt 10 minuti jooksul. Segu kuumutati õlivannis 80 °C juures pidevalt segades 72 tundi, misjärel lasti segul toatemperatuurini jahtuda. Ülesseatud katseaparatuuri on näha joonisel 3. Toimunud kaheastmeline asendusreaktsioon on järgmine:

 $Zn (CH_3COO)_2 + KOH \rightarrow Zn (CH_3COO)OH + KCH_3COO$

 $Zn (CH_3COO)OH + KOH \rightarrow ZnO + KCH_3COO + H_2O$



Joonis 3. Sünteesi aparatuur

Saadud suspensiooni puhastamiseks kaaliumatsetaadist ja reageerimata lähteainetest kasutati tsentrifuugi. Segu valati kahte 50 ml tsentrifuugituubi, millesse lisati ka magnetsegajapulgad kergendamaks hilisemat ZnO sademe dispergeerimist solventi, ning suspensioone tsentrifuugiti $2000 \times g$ juures 10 minutit nanoosakeste sadestamiseks. Seejärel valati vedelik

sademe pealt ära ning asendati uuesti metanooliga. Suspensioonid segati, kasutades Vortex segajat, ning tsentrifuugimise protsessi korrati veel 3 korda. Enne viimast tsentrifuugimist lisati mõlemasse tuubi pool esialgsest metanooli kogusest ning suspensioonid valati kokku ühte tuubi. Peale viimast tsentrifuugimist ZnO nanoosakeste sademele enam uut metanooli peale ei valatud, mille tulemusena saadi nanoosakesi sisaldav pasta, mida säilitati pimedas toatemperatuuri juures.

ZnO kontsentratsiooni määramiseks saadud pastas kasutati termogravimeetrilist analüüsi. Selleks kaaluti väike kogus pastat keraamilisse tiiglisse, mida kuumutati, kasutades temperatuuriprogrammi, kus temperatuur tõusis ühtlaselt 3 tundi ja püsis 600 °C juures 1 tund. Peale proovi jahtumist kaaluti see uuesti ning leiti ZnO sisaldus pastas, mida kasutati arvutustes vajaliku ZnO sisaldusega suspensioonide valmistamisel.

2.3. ZnO/Ag nanokomposiidi valmistamine

Hõbe-2-etüülheksanoaadi sünteesiks valati ühte 50 ml tsentrifuugituubi kokku 20 ml 0,1 M hõbenitraadi ja 20 ml 0,1 M naatrium-2-etüülheksanoaadi vesilahust. Saaduseks saadi valge hõljuv hõbe-2-etüülheksanoaadi sade, mida puhastati tsentrifuugimise teel. Selleks tsentrifuugiti suspensiooni 2000 × g juures 5 minutit, valati vesi pealt ära ning asendati uuega. Seejärel pandi tuub suspensiooniga 2 minutiks ultrahelivanni (sagedus 37 kHz). Kogu puhastamise protseduuri korrati veel 3 korda, viimasel korral sademele peale tsentrifuugimist vett ei lisatud ja sade jäeti nädalaks pimedasse toatemperatuuril kuivama.



Joonis 4. ZnO ja ZnO/Ag suspensioonide segamine UVA-valguse käes

Eelnevalt sünteesitud ZnO pastast valmistati kaks 8-massiprotsendilist suspensiooni butanoolis, millele lisati stabiliseeriva ligandina ZnO suhtes 40 mooliprotsenti (mol%) atsetüülatsetooni. Ühele suspensioonile lisati samuti ZnO suhtes 2,4 mol% eelnevalt sünteesitud hõbe-2-etüülheksanoaati. Saadud suspensioone segati 30 minutit. Tsinkoksiidi ja hõbeda nanokomposiidi valmistamiseks kasutati fotosadestamist UVA-valgusega, põhinedes Tzeng *et al.* tööl [23]. Selleks segati nii hõbedaga kui ka võrdluseks ilma hõbedata suspensioone UVA-valguse käes (intensiivsus 90 W/m²) 3 tundi (joonis 4). Hõbedat sisaldavas suspensioonis oli näha värvimuutust valgest pruuniks.

Suspensioone pesti kaks korda üleliigse atsetüülatsetooni eemaldamiseks ning et vahetada lahusti metallilaki lahusti vastu. Selleks tsentrifuugiti suspensioone $2000 \times g$ juures 25 minutit, butanool asendati metallilaki lahustiga, suspensioone segati Vortex segajaga osakeste dispergeerimiseks lahustisse ning protseduuri korrati. Suspensioone hoiustati pimedas toatemperatuuril.

2.4. Pindade katmine

Alustena kasutati 20 mm diameetriga AISI 304 roostevabast terasest 2B pinnatöötlusega 2 mm paksuseid kettaid, mis kaeti ZnO nanoosakesi sisaldava metallilakiga vurrkatmise meetodil. Eelnevalt puhastati metallpindu Fairy nõudepesuvahendiga ja loputati veega, seejärel kasutati ultrahelivanni 10 minutiliste intervallidena, vahetades ketasetele peale valatavat lahustit järgnevas järjestuses: deioniseeritud vesi, atsetoon, deioniseeritud vesi, etanool, deioniseeritud vesi. Seejärel jäeti kettad õhu kätte kuivama.

Lisaks eelnevalt sünteesitud ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestele valmistati pinnakatted ka kommertsiaalselt saada olevast ZnOst, millest tehti samuti 8-massiprotsendine suspensioon metallilaki lahustis. Nanoosakestest valmistati komposiitpinnakate, dispergeerides osakesed maatriksisse, milleks kasutati kahekomponentset kommertsiaalset metallilakki. Pinnale kantava segu valmistamiseks segati kokku kõvendi, metallilakk ja vastavalt ise sünteesitud ZnO, ZnO/Ag või kommertsiaalseid ZnO osakesi sisaldav lahusti massisuhtega 1 : 4 : 2,14. Lisaks valmistati lakist ka kontrollproovid, mis fotokatalüütilisi nanoosakesi ei sisaldanud.

Lakk kanti pindadele vurrkatmise teel. Selleks kanti 80 µL valmistatud komposiitlakki automaatpipetiga alusele pöörlemiskiirusel 3000 pööret/min, lasti umbes 10 sekundi jooksul üle aluse jaotuda ning lakil lasti üle öö kuivada.

2.5. Pinnakatete mehaaniline ja keemiline töötlemine

Pindu töödeldi kahe erineva reaalelulist kasutust imiteeriva töötlusega: kuivabrasioon ja keemiline märgtöötlus. Selleks, et tulemused oleksid võrreldavad teiste töögruppide tulemustega, võeti pindade töötlemisprotsessi aluseks Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitseagentuuri (ingl United States Environmental Protection Agency) meetod [24], mis on mõeldud mitmekordse kasutusega antimikroobsete pinnakatete efektiivsuse testimiseks. Meetod imiteerib tavapärast pinnakatete kulumist tulenevalt korduvast keemiliste puhastusvahendite kasutamisest ning pinna mehaanilisest hõõrumisest. Selle meetodiga on võimalik toetada kuni nädalast pinnakatte antibakteriaalsuse väidet. Töötlust võib korrata kuni 4-nädalase antibakteriaalsuse väite toetamiseks. [24]

Abrasiooni seade liigutab kandurit lineaarselt 2,5 sekundiga 340 mm (edaspidi ülekäik). Kandurile on võimalik kinnitada neli käsnahoidjat, millele saab lisada raskused vastavalt vajadusele. Valmistatud pinnakatteid eksponeeriti 10 kuiv- või märgtöötlustsüklile, tsüklite vahel oli 30-minutiline ooteaeg. Töötluseks kasutati Scotch Brite Non-Scratch (mudel 529-5) käsnu, mida vahetati 5 tsükli järel. Kuivtöötluse korral käidi ühe tsükli jooksul pindadest käsnaga üle 16 korda. Käsnahoidjale lisaraskust ei lisatud, hoidja kaalus 230 g. Pärast töötlust pindu ei pestud. Märgtöötluse korral käidi tsükli jooksul pindadest üle 8 korda, käsnal oli kokku raskus 454 g. Märgtöötluse jaoks immutati käsnu eelnevalt ACE NaOCl-põhise pleegitusvahendiga, mida oli lahjendatud 25 korda tootjapoolsete soovituste järgi (klooriühendite kontsentratsioon ligikaudu 2000 ppm). Kasutatud keemiline töötlusvahend erineb standardis pakutud lahusest (puhas NaOCl 2000±100 ppm lahus), kuid on lähedase klooriühendite kontsentratsiooniga ja tavapäraselt kodumajapidamises kasutatav. Pärast 10 tsüklit loputati pinnad 3 korda destilleeritud veega.

2.6. Pinnakatete ja nanoosakeste karakteriseerimine

Sünteesitud ZnO nanoosakeste ja valmistatud pinnakatete karakteriseerimiseks tehti uuringud skaneeriva elektronmikroskoobiga FEI Nova NanoSEM 450. Eraldiseisvate nanoosakeste mõõtmisteks kanti nanoosakesi sisaldav suspensioon vurrkatmise teel ränialusele kiirusel 2000 pööret/min. Nanoosakesi sisaldav lakk kanti pinnale kiirusel 3000 pööret/min. Lisaks uuriti SEMiga ZnO nanoosakesi sisaldava metallilaki ristlõiget. Räniplaadid kinnitati SEMi alusele süsinikteibi abil.

2.7. Pinnakatete fotokatalüütilise aktiivsuse määramine

Valmistatud pinnakatete fotokatalüütilise aktiivsuse määramiseks uuriti värvaine metüleensinise (MB) lagunemist. Metüleensinine on mudelvärvaine, mis imiteerib pinnale sattuvat orgaanilist ainet. Kasutatud meetod põhineb ISO 10678:2010 standardil [25], mida on kohandatud vastavalt Millsi [26] soovitustele, arvestades laboritingimustega ning optimaalse ajakasutusega.

Metüleensinise $1,0 \cdot 10^{-5}$ M lahuse valmistamiseks lahjendati algset 0,002 M lahust. Metüleensinise lagunemishulga määramiseks mõõdeti värvaine UV-Vis neeldumisspekter enne pindadele kandmist ning pärast pindadel eksponeerimist. Taustspekter mõõdeti destilleeritud veega täidetud plastküvetist. Neeldumisspektrid mõõdeti vahemikus 200-800 nm, kuhu sisse jääb ka metüleensinise karakteerse neelduvuse maksimum (664 nm).



Joonis 5. Ülesseatud katse kliimakambris

Määrati ise sünteesitud ZnO, ZnO/Ag ja kommertsiaalseid ZnO nanoosakesi sisaldava pinnakatte värvaine lagundamise määra nii UV-valguse all kui pimedas erinevate pinnatöötluste korral (töötlemata, kuivtöödeldud ja märgtöödeldud pinnad). Kontrolliks teostati mõõtmised ka maatrikspindadega, mis nanoosakesi ei sisaldanud. Igast erinevast laki ja pinnatöötluse kombinatsioonist tehti UV-kiirguse all 6 ja pimedas 3 erinevat mõõtmist, mille tulemused keskmistati.

Katses kasutati 6 kaevuga plastikust mikroplaate, mille ühe kaevu diameeter on 3,5 cm. Igasse kaevu asetati metallilakiga kaetud ketas, magnetsegajapulk, mis keerles objekti kõrval, ning pipeteeriti 5 ml 1,0 \cdot 10⁻⁵ M metüleensinise lahust. Seejärel viibisid proovid pideva segamisega 6 tundi kliimakambris (24 °C ja suhteline õhuniiskus 90%) vastavalt kas pimedas või UVA-kiirguse käes. UVA-kiirguse intensiivsus katses oli 2,1-2,8 W/m². MB lahuse pH-d mõõdeti enne ja pärast katset, et välistada pH muutusest tulenevaid efekte MB lagunemisele. Katse jooksul pH ei muutunud ning oli stabiilselt 7. Lisaks olid proovinõud kaetud UV-kiirgust läbi laskva borosilikaatklaasiga, et aurumist vähendada. Ülesseatud katset on näha joonisel 5. Peale 6 tundi pipeteeriti iga proovi kohta 2,5 ml metüleensinise lahust küvetti ning mõõdeti neelduvusspekter vahemikus 200-800 nm. Värvaine lagundamise fotokatalüütilise aktiivsuse määramiseks võrreldi neelduvusi lainepikkusel 664 nm enne ja pärast 6-tunnist katseaega ning arvutati selle põhjal lagunenud MB protsent.

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Nanoosakeste ja pinnakatete iseloomustamine

Nanoosakeste ja valmistatud pinnakatete karakteriseerimiseks kasutati SEMi. Ise sünteesitud ZnO nanoosakesi, ZnO/Ag nanokomposiidi ja kommertsiaalsete ZnO osakesi vaadelduna SEMiga on kujutatud joonisel 6. Sünteesil saadi varieeruva pikkusega, kuid sarnase kujuga nanovardad, mille pikkus jääb umbkaudu vahemikku 40-150 nm ja läbimõõt vahemikku 10-20 nm. Ise sünteesitud ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel SEMi lahutusvõime juures erinevusi näha ei ole, kuna pinnale kasvatatud hõbeda nanoosakesed on niivõrd väikesed. Kommertsiaalselt saada olevad ZnO osakesed on suuremad kui ise sünteesitud ZnO nanovardad ning samuti ebakorrapärase kuju ja varieeruvama suurusjaotusega, osakeste läbimõõt ulatub mõnekümnest nanomeetrist mikromeetrini.



Ise sünteesitud ZnO

Ise sünteesitud ZnO/Ag

Kommertsiaalne ZnO

Joonis 6. ZnO nanoosakesed vaadelduna SEMiga

Samuti uuriti SEMiga valmistatud pinnakatet, kus ZnO nanoosakesed olid dispergeeritud metallilaki maatriksisse. Joonisel 7 on näha ristlõiget ise sünteesitud ZnO nanoosakesi sisaldavast pinnakattest ränialusel. SEMi piltidelt on võimalik määrata ligikaudset pinnakatte paksust, milleks on keskmiselt umbes 10 µm, kuid paksus on üle pinna üsna varieeruv. Samuti on näha nanoosakesi laki sees, kuid pole võimalik täpselt määrata, kui suur osa nanoosakestest on laki pinnal. Nanoosakesed on lakis ühtlaselt jaotunud ja ei ole näha märkimisväärset aglomeerumist.



Joonis 7. Ristlõige ise sünteesitud ZnO nanoosakesi sisaldavast töötlemata pinnaga lakist vaadelduna SEMiga

Töötlemata akrüüllakiga kaetud pindu uuriti SEMiga ka pealtvaates (joonis 8). On näha, et pind on üsna krobeline ja ebaühtlane. Efekt tuleneb ilmselt sellest, et tegu on mati lakiga, mis annab kuivades pigem ebaühtlase pinna. SEMiga oli valmistatud pinnakatete uurimine raskendatud, kuna tegemist on elektrit mittejuhtiva akrüülmaatriksiga. Seega laadus lakk üsna kiiresti ja tugevalt ning kvaliteetset pilti oli keeruline saada.



Joonis 8. SEMi kujutis töötlemata laki pinnast

3.2. Pinnakatete fotokatalüütiline aktiivsus

ZnO nanoosakesi sisaldava metallilakiga kaetud pinnakatete fotokatalüütilise aktiivsuse määramiseks vaadeldi värvaine metüleensinise kontsentratsiooni vähenemist 6 h jooksul UV-kiirguse all ning võrdluseks pimedas erinevate pinnatöötluste korral. Selleks mõõdeti metüleensinise lahuse neelduvusspekter enne ja pärast katset. Joonisel 9 on näha 1·10⁻⁵ M MB

lahuse neelduvusspekter. MB lahuse 664 nm juures asetseva karakteerse maksimumi neelduvus on 0,7, mis on lähedane ISO standardi [25] soovitustele (0,74).



Joonis 9. Metüleensinise lahuse (konts $1 \cdot 10^{-5}$ M) neelduvusspekter vahemikus 450-800 nm Joonisel 10 on kujutatud valmistatud pinnakatete poolt 6 tunni jooksul UV-valguse toimel lagundatud MB osakaal. Saadud andmed on keskmistatud 6 paralleelmõõtmisest ning arvutatud on ka standardhälbed. Ise sünteesitud ZnOle 2,4 mol% hõbeda lisamine antud juhul pinnakatte fotokatalüütilisi omadusi ei parandanud ja statistiliselt olulist erinevust ei ole (p>0,05). Olgugi et ZnOle lisatud hõbeda hulk on kindel, siis pole teada, milline on tegelikult nanoosakeste pinnale fotosadenenud hõbeda kogus, mis võib olla 2,4 mol% oluliselt väiksem. Samuti on kirjandusest leitav hõbeda mõju varieeruv. Kuigi on leitud, et hõbeda sadestamine ZnO pinnale parandab selle fotokatalüütilisi omadusi [15-16], siis liiga kõrge hõbeda kontsentratsiooni puhul võib mõju olla hoopis pärssiv, kuna hõbeda kiht takistab UV-valguse jõudmist ZnO pinnani ning suuremad hõbeda osakesed võivad käituda elektron-auk paaride rekombinatsioonitsentritena [27].

Kõige efektiivsemaks fotokatalüütiliseks pinnakatteks osutus kommertsiaalseid ZnO nanoosakesi sisaldav lakk, ise sünteesitud ZnO ja ZnO/Ag nanokomposiiti sisaldava laki efektiivsus jäi oodatust väiksemaks. Ise sünteesitud ZnO nanoosakeste madala fotokatalüütilise aktiivsuse põhjuseid võib olla mitmeid. Kuigi osakeste suuruse vähenemisel nende eripind suureneb ning seega peaks suurenema ka fotokatalüütiline aktiivsus [28-29], siis on saadud ka vastupidiseid tulemusi, kus ZnO nanoosakeste fotokatalüütiline aktiivsus suureneb osakeste mõõtmete kasvamisel [30]. Sarnaselt antud tööga võrdlesid Xu *et al* [31] nanosuuruses ZnO osakesi (keskmine läbimõõt 50 nm) ja kommertsiaalseid ZnO osakesi (keskmine suurus 500

nm) ning avastasid, et kommertsiaalsel ZnOl oli suurem fotokatalüütiline aktiivsus. Seega võib osakeste valmistamismeetodil olla oluline mõju fotokatalüütilisele aktiivsusele.

On võimalik, et ise sünteesitud nanoosakeste aktiivsust tõkestab orgaaniliste ainete kiht osakeste pinnal või mõni muu lisand, mistõttu tuleks edaspidi kindlasti uurida täiendavaid puhastamisviise. Ise nanoosakeste sünteesitud nanoosakesed võivad erineda kommertsiaalsetest osakestest ka mitmete muude omaduste poolest, nagu pinnadefektide arvu ja fotokatalüütiliselt aktiivsete kristalltasandite poolest. On näiteks leitud, et teatud sorti defektid (hapniku vakantsid, tsingi interstitsiaalid) võivad ZnO fotokatalüüsi aktiivsust tõsta ja teatud defektid aktiivsust vähendada [32] ning et teatud kristalltasanditel esineb rohkem hapnikuvakantse, mis tõstavad antud tasandi fotokatalüütilist aktiivsust [33]. Samuti võivad maatriksisse kandmisel esineda erilised efektid. Kuna kommertsiaalse ZnO osakesed on märgatavalt suuremad kui ise sünteesitud ZnO, siis võib nende suurus anda maatriksisse kandmisel eelise, kuna on suurem võimalus, et osakesed pinnast välja ulatuvad.



Joonis 10. 6 h UV-kiirguse all viibinud proovide MB lagundamisvõime erinevate pinnatöötluste korral koos standardhälbega

Pinnatöötluse mõju vaadates on näha, et kommertsiaalseid ZnO osakesi sisaldava laki korral pindade töötlemine parendas nähtavalt fotokatalüütilist aktiivsust. Kuivhõõrumine parendas MB lagundamise efektiivsust 5% võrra ja märgtöötlus 15% võrra võrreldes töötlemata pindadega. Seega õnnestus näidata, et pinnakatte fotokatalüütiline aktiivsus säilis ja isegi paranes mehaanilise abrasiooni ja keemilise puhastamise järel. Efekt võib tuleneda sellest, et pinnakatete hõõrumine toob rohkem ZnO osakesi laki seest välja, mille tõttu suureneb fotokatalüütiliselt aktiivse pinna osakaal. Sarnane tulemus on saadud, uurides asfaldisegusse

dispergeeritud TiO₂ nanoosakeste fotokatalüütilisi omadusi, mis paranesid mehaanilise abrasiooni järgselt [34]. Töötlemine NaOCl-põhise pleegitusvahendiga suurendas efektiivsust veelgi rohkem kui kuivabrasioon. Efekt võib tuleneda klooriühendite korrodeerivast toimest, mis lakki lagundab ja ZnO osakesi veelgi rohkem pinnale toob.

Ise sünteesitud ZnO nanoosakesi ja ZnO/Ag nanokomposiiti sisaldava laki korral on trend vastupidine kommertsiaalseid ZnO osakesi sisaldava pinnakattega: nii kuiv- kui märgtöötlus vähendavad pinnakatete efektiivsust. Kuna sama efekt on märgatav ka kontrollpindade korral, siis tuleneb efekt ilmselt ZnOst sõltumatutest parameetritest.

Fotokatalüütilise aktiivsuse kontrolliks viidi läbi kõigi erinevate pinnakatetega katsed ka pimedas, mille tulemused on kujutatud joonisel 11. Tulemused on keskmistatud kolmest paralleelmõõtmisest. Pimedas viibinud ZnO sisaldavad pinnakatted kontrollpindadest statistiliselt ei erine (p>0,05) või on hoopis väiksema lagundamisvõimega. Nii ZnO kui ZnO/Ag nanoosakesi sisaldava laki korral on pimekatses MB kontsentratsioon märgtöötluse korral hoopis tõusnud, mis võib tuleneda vee liigsest aurumisest. Seega pimedas ZnO metüleensinise lagundamise efekti ei esine ja MB kontsentratsiooni muutumine on põhjustatud muude tegurite poolt kui ZnO fotokatalüütiline aktiivsus (näiteks MB adsorptsioon).



Joonis 11. MB lagunemine pimedas viibinud pinnakatete korral

Kuna sama efekt, et kuivtöötlus ja eriti märgtöötlus vähendavad MB lagundamise efektiivsust, on nähtav nii UV all viibinud kontrollproovide, ZnO ja ZnO/Ag sisaldavate proovide kui kõigi pimedas viibinud proovide korral, siis tuleneb see ilmselt pinnatöötluse mõjust metüleensinise kontsentratsioonile. On võimalik, et kasutatud keemilise puhastusvahendi jäägid mõjutavad MB lagunemist või adsorptsiooni. Saadud tulemused vajavad veel edasist uurimist.

Kokkuvõte

Töö eesmärgiks oli valmistada kolme erinevat sorti ZnO osakesi sisaldavaid akrüülsel maatriksil põhinevaid pinnakatteid, neid kahel erineval viisil töödelda ning uurida saadud pinnakatete fotokatalüütilist aktiivsust. Töö laiemaks eesmärgiks oli välja selgitada, kas valmistatud fotokatalüütilised ja antimikroobsed pinnakatted on reaalelulistes rakendustes jätkusuutlikud ning säilitavad oma omadused ka peale igapäevaseid puhastustoiminguid. Selleks sünteesiti ZnO nanovardad, mille pikkus jäi vahemikku 40-150 nm, ja valmistati fotosadestamist kasutades ZnO/Ag nanokomposiitsed osakesed. Sünteesitud ZnO ja ZnO/Ag nanoosakesed ning lisaks kommertsiaalselt saada olev ZnO dispergeeriti metallilaki sisse ning kanti pindadele vurrkatmise teel. Pinnakatteid töödeldi kuivabrasiooni ja keemilise puhastamisega. Pinnakatete fotokatalüütilise aktiivsuse hindamiseks mõõdeti pinnaga kontaktis oleva värvaine (metüleensinine) lagunemist vesilahuses.

Leiti, et ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel põhinevate pinnakate metüleensinise lagundamise võimel statistiliselt olulist erinevust ei olnud ja seega ei tõstnud hõbeda lisamine pinnakatte fotokatalüütilist aktiivsust. Kõige efektiivsemaks osutus valmistatud pinnakatetest kommertsiaalseid ZnO osakesi sisaldav lakk, ise sünteesitud nanoosakesi sisaldava laki fotokatalüüsi võime jäi oodatust väiksemaks. Kommertsiaalset ZnO sisaldava laki puhul parendas pindade töötlemine fotokatalüüsi võimet mõlema töötluse korral, keemilise märgtöötluse korral oli aktiivsuse tõus suurem kui kuivabrasiooni korral. Seega suudeti valmistada kommertsiaalsest metallilakist ja ZnOst fotokatalüütiliselt toimiv pinnakate, mille efektiivsus töötluse järgselt isegi paranes. ZnO ja ZnO/Ag pinnakatete korral oli pinnatöötluste mõju trend vastupidine, mis tõenäoliselt tulenes muudest teguritest. Lisaks võeti uurimistöö tulemusena kasutusele uus standardile vastav meetod pinnakatete mehaaniliseks ja keemiliseks töötlemiseks.

Uurimistöö jätkuks tuleks välja selgitada ise sünteesitud ZnO nanoosakeste madala fotokatalüütilise aktiivsuse põhjused ning leida võimalusi selle parendamiseks. Samuti tuleks teostada valmistatud pinnakatetele ka antibakteriaalsuse katsed ning jätkata erinevate pinnatöötluste mõju uurimisega pinnakatete fotokatalüütilisele aktiivsusele.

Kasutatud kirjandus

- 1. J. C. Tiller, "Antimicrobial surfaces," Bioactive surfaces 193–217 (2010).
- M. Visnapuu, M. Rosenberg, E. Truska, E. Nõmmiste, A. Šutka, A. Kahru, M. Rähn, H. Vija, K. Orupõld, V. Kisand, and A. Ivask, "UVA-induced antimicrobial activity of ZnO/Ag nanocomposite covered surfaces," Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 169, 222–232 (2018).
- 3. O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, and S. Sayadi, "Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity," Applied Surface Science 347, 414–420 (2015).
- O. Mekasuwandumrong, P. Pawinrat, P. Praserthdam, and J. Panpranot, "Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye," Chemical Engineering Journal 164(1), 77–84 (2010).
- P. J. P. Espitia, N. de F. F. Soares, J. S. dos R. Coimbra, N. J. de Andrade, R. S. Cruz, and E. A. A. Medeiros, "Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications," Food Bioprocess Technol 5(5), 1447–1464 (2012).
- P. Calza, L. Rigo, and M. Sangermano, "Investigations of photocatalytic activities of photosensitive semiconductors dispersed into epoxy matrix," Applied Catalysis B: Environmental 106(3), 657–663 (2011).
- M. Rosenberg, M. Visnapuu, K. Saal, D. Danilian, R. Pärna, A. Ivask, and V. Kisand, "Preparation and Characterization of Photocatalytically Active Antibacterial Surfaces Covered with Acrylic Matrix Embedded Nano-ZnO and Nano-ZnO/Ag," Nanomaterials 11(12), 3384 (2021).
- 8. G. Schmid, Nanoparticles: From Theory to Application (John Wiley & Sons, 2011).
- 9. V. Pokropivny, R. Lõhmus, I. nova, A. Pokropivny, and S. Vlassov, *Introduction in Nanomaterials and Nanotechnology* (2007).
- A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, and D. Mohamad, "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism," Nano-micro letters 7(3), 219–242 (2015).
- B. Pant, G. P. Ojha, Y.-S. Kuk, O. H. Kwon, Y. W. Park, and M. Park, "Synthesis and Characterization of ZnO-TiO2/Carbon Fiber Composite with Enhanced Photocatalytic Properties," Nanomaterials 10(10), 1960 (2020).

- C. Aprile, A. Corma, and H. Garcia, "Enhancement of the photocatalytic activity of TiO
 through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale," Physical Chemistry Chemical Physics 10(6), 769–783 (2008).
- N. Talebian, S. M. Amininezhad, and M. Doudi, "Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties," Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 120, 66–73 (2013).
- P. Fageria, S. Gangopadhyay, and S. Pande, "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light," RSC Advances 4(48), 24962–24972 (2014).
- R. Fouladi-Fard, R. Aali, S. Mohammadi-Aghdam, and S. Mortazavi-derazkola, "The surface modification of spherical ZnO with Ag nanoparticles: A novel agent, biogenic synthesis, catalytic and antibacterial activities," Arabian Journal of Chemistry 15(3), 103658 (2022).
- R. Georgekutty, M. K. Seery, and S. C. Pillai, "A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism," J. Phys. Chem. C 112(35), 13563–13570 (2008).
- 17. T. Alammar and A.-V. Mudring, "Facile preparation of Ag/ZnO nanoparticles via photoreduction," J Mater Sci 44(12), 3218–3222 (2009).
- 18. R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer, 2005).
- 19. D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis* (Cengage learning, 2017).
- 20. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy* (Cengage Learning, 2014).
- C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods," Angewandte Chemie International Edition 41(7), 1188–1191 (2002).
- C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, "Site-Specific Photodeposition of Silver on ZnO Nanorods," Angewandte Chemie 116(36), 4878–4881 (2004).
- S.-K. Tzeng, M.-H. Hon, and I.-C. Leu, "Improving the Performance of a Zinc Oxide Nanowire Ultraviolet Photodetector by Adding Silver Nanoparticles," J. Electrochem. Soc. 159(4), H440–H443 (2012).
- 24. US Environmental Protection Agency, "Interim Method for Evaluating the Efficacy of Antimicrobial Surface Coatings," (2020).

- 25. International Organization for Standardization, "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue (ISO 10678:2010)," (2010).
- 26. A. Mills, "An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films," Applied Catalysis B: Environmental 128, 144–149 (2012).
- C. Ren, B. Yang, M. Wu, J. Xu, Z. Fu, Y. Iv, T. Guo, Y. Zhao, and C. Zhu, "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance," Journal of Hazardous Materials 182(1–3), 123–129 (2010).
- H. D. Jang, S.-K. Kim, and S.-J. Kim, "Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties," Journal of Nanoparticle Research 3(2), 141–147 (2001).
- 29. L. Jing, Z. Xu, X. Sun, J. Shang, and W. Cai, "The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles," Applied Surface Science 180(3), 308–314 (2001).
- E. Kusiak-Nejman, J. Wojnarowicz, A. W. Morawski, U. Narkiewicz, K. Sobczak, S. Gierlotka, and W. Lojkowski, "Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution," Applied Surface Science 541, 148416 (2021).
- X. Xu, Z. Yi, D. Chen, X. Duan, Z. Zhou, X. Fan, and M. Jiang, "Evaluation of photocatalytic production of active oxygen and decomposition of phenol in ZnO suspensions," Rare Metals 30(1), 188–191 (2011).
- M. Y. Guo, A. M. C. Ng, F. Liu, A. B. Djurišić, W. K. Chan, H. Su, and K. S. Wong, "Effect of Native Defects on Photocatalytic Properties of ZnO," J. Phys. Chem. C 115(22), 11095–11101 (2011).
- G. R. Li, T. Hu, G. L. Pan, T. Y. Yan, X. P. Gao, and H. Y. Zhu, "Morphology–Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity," J. Phys. Chem. C 112(31), 11859–11864 (2008).
- 34. I. G. da Rocha Segundo, S. Landi Jr., S. M. B. Oliveira, E. F. de Freitas, and J. A. O. Carneiro, "Photocatalytic asphalt mixtures: Mechanical performance and impacts of traffic and weathering abrasion on photocatalytic efficiency," Catalysis Today 326, 94–100 (2019).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ellen Leib,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

"Erinevate pinnatöötluste mõju ZnO ja ZnO/Ag nanoosakestel põhinevate fotokatalüütiliste ja antimikroobsete pinnakatete toimele",

mille juhendajad on Mati Kook ja Vambola Kisand,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

- 2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
- 3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
- 4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Ellen Leib 31.05.2022