

Tero Kärkkäinen

ITSEPUHDISTUVAT PINNAT

Opinnäytetyö

KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kesäkuu 2010

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Tekniikka ja Liiketalous, Kokkola	Aika Kesäkuu 2010	Tekijä/tekijät Tero Kärkkäinen
Koulutusohjelma Kemiantekniikan koulutusohjelma		
Työn nimi Itsepuhdistuvat pinnat		
Työn ohjaaja Laura Rahikka		Sivumäärä 60
Työelämäohjaaja		
<p>Opinnäytetyö tehtiin osana Oulun yliopiston Valokata-projektia. Työn tarkoituksena oli koota teoriaa itsepuhdistuvista pinnoista erilaisista tieteellisistä lähteistä yksiin kansiin. Itsepuhdistuvia ominaisuuksia omaavia pintoja ja pinnoitteita on tutkittu Suomen ulkopuolella jo jonkin aikaa, joten osa työssä käytetyistä lähteistä on englanninkielisiä.</p> <p>Opinnäytetyössä käydään läpi ensin, mitkä asiat liittyvät itsepuhdistuviin pintoihin. Tämän jälkeen opinnäytetyössä esitetään lyhyesti, mitä eri materiaaleja voidaan esimerkiksi pinnoittaa itsepuhdistuviksi. Pinnoitettavien materiaalien jälkeen opinnäytetyössä perehdytään itse pinnoitteisiin ja erityisesti titaanidioksidiin, koska tämänhetkisten tietojen perusteella se on monella tavalla edullisin itsepuhdistuva pinnoitemateriaali.</p> <p>Työssä esitellään myös pintojen erilaisia käsittelymahdollisuuksia ja pinnan itsepuhdistuvuuteen vaikuttavia tekijöitä sekä mahdollisia pinnoitusmenetelmiä, joita voidaan pinnoitetta tehtäessä käyttää. Opinnäytetyössä on omana kohtanaan itsepuhdistuvien pintojen karakterisointi, jossa selvitetään, minkälaisilla menetelmillä ja laitteilla itsepuhdistuvia pintoja ja niiden ominaisuuksia voidaan tutkia. Työ on ainoastaan tämänhetkinen katsaus itsepuhdistuviin pintoihin, sillä niitä tutkitaan edelleen ja nykyinen tieto voi joiltain osin muuttua tulevaisuudessa. Joka tapauksessa pintojen itsepuhdistuvuus tulee olemaan osa tulevaisuutta.</p>		
Asiasanat titaanidioksidi, itsepuhdistuvat pinnat, fotokatalyyysi, superhydrofiilisyyys, lootusefekti.		

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date June 2010	Author Tero Kärkkäinen
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis Self-cleaning Surfaces		
Instructor		Pages 60
Supervisor Laura Rahikka		
<p>This thesis was made as a part of the Valokata-project of Oulu University. The purpose was to collect up some theory of self-cleaning surfaces from different scientific sources. Surfaces and coatings which have self-cleaning properties have been studied outside Finland for some time, so most of the sources were in English.</p> <p>At first, things connected with the self-cleaning surfaces were examined. After this a brief description was presented of what kind of materials could have a coating with self-cleaning properties. After the materials which could be coated the study focused on different coatings with self-cleaning properties, like titanium dioxide, because according to the current information it is in many ways the most advantageous self-cleaning coating.</p> <p>Also the possibilities for different surface treatments and factors that influence on the surface's self-cleaning properties were presented. Possibilities for making the coating were examined, too. The thesis has a separate section of characterization of self-cleaning surfaces. This section tells what types of methods and devices there are with the help of which you can study the properties of self-cleaning surfaces and characterize them.</p> <p>This thesis is only a current review of the self-cleaning surfaces, because they are still being investigated, and the current information may change to some extent in the future. In any case, self-cleaning surfaces will be a part of the future.</p>		

Key words

titanium dioxide, self-cleaning surfaces, photocatalyst, superhydrophilicity, lotus -effect

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS**

1 JOHDANTO	1
2 YLEISTÄ ITSEPUHDISTUVISTA PINNOISTA	3
2.1 Lootusefekti	3
2.2 Kontaktikulma	5
2.3 Voimakkaasti hydrofiiliset itsepuhdistuvat pinnat	7
2.4 Voimakkaasti hydrofobiset itsepuhdistuvat pinnat	8
3 PINNOITETTAVAT MATERIAALIT	10
3.1 Lasi	10
3.2 Puu	12
3.3 Muut materiaalit	14
4 ITSEPUHDISTUVISSA PINNOITTEISSA KÄYTETTÄVÄT NANOMATERIAALIT	17
4.1 Titaanidioksidi TiO ₂	17
4.1.1 Käyttö ja ominaisuudet	20
4.1.2 Fotokatalyyttinen ilmiö	22
4.1.3 Fotokatalyyttiset reaktiot	25
4.1.4 Superhydrofiilinen ilmiö	26
4.2 Nanosilikaatit	28
4.3 Muut pinnoitemateriaalit	30
5 PINTOJEN KÄSITTELY	31
5.1 Puhdistus ennen pinnoitteen lisäystä	31
5.1.1 Mekaaniset puhdistusmenetelmät	31
5.1.2 Hiilihappojääpuhallus	32
5.1.3 Ultraäänipuhdistus	34
5.1.4 Muut puhdistusmenetelmät	35
5.2 UV-valo ja sen vaikutukset	35
6 PINTOJEN ITSEPUHDISTUVUUTEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ	39
6.1 Pinnan tasaisuus/karheus	39
6.2 Pinnoitteen kerrosten määrä	41
6.3 Pinnoitteen lisäämistapa	42
6.3.1 Chemical vapour deposition (CVD)	43
6.3.2 Spin coating	44
6.3.3 Dip coating	45
6.3.4 Terminen ruiskupinnoitus	46

7 ITSEPUHDISTUVIEN PINTOJEN KARAKTERISOINTIMENETELMIÄ	50
7.1 Röntgendiffraktio (XRD)	50
7.2 Röntgenviriteinen fotoelektronispektrosopia (XPS)	52
7.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)	53
8 YHTEENVETO	56
LÄHTEET	57

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö on tehty osana Oulun yliopiston Valokata-projektia. Projektin on rahoittanut TEKES. Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda yleiskatsaus itsepuhdistuvista pinnoista ja tehdä niistä kirjallinen selvitys. Työn tarkoituksena oli myös tutkia erilaisia pinnoitusvaihtoehtoja, joilla saadaan esimerkiksi puu- ja lasipinnat pinnoitettua itsestään puhdistuviksi. Lisäksi haluttiin selvittää, millaiset tekijät vaikuttavat itsepuhdistuvuuteen, sekä kartoittaa käytettävät karakterisointimenetelmät.

Opinnäytetyössä selvitetään, mitkä asiat ja ominaisuudet liittyvät pinnan itsepuhdistuvuuteen. Itsepuhdistuvalla pinnalla vesipisaran käyttäytyminen riippuu siitä, onko pinta hydrofobinen vai hydrofiilinen. Titaanidioksidipinnalla esiintyy niin hydrofiilisiä kuin hydrofobisiakin ominaisuuksia. Se, kumpaa ominaisuutta pinnalla milloinkin esiintyy, riippuu siitä, onko pinta tai pinnoite UV-valon vaikutuksen alaisena. Opinnäytetyö käsittelee lyhyesti, minkälaisissa materiaaleissa ja pinnoissa voidaan hyödyntää itsepuhdistuvia pinnoitteita.

Opinnäytetyössä käsitellään titaanidioksidipintaa tarkemmin kuin muita itsepuhdistuvia ominaisuuksia omaavia pinnoitteita, koska titaanidioksidipinnoite on tämänhetkisten tutkimusten perusteella ominaisuuksiltaan edullisin pinnoite, jolla saadaan pinnasta itsepuhdistuva. Titaanidioksidipinnoite on kestävyydeltään ja ominaisuuksiltaan ylivoimainen. Se ei ainoastaan pysy puhtaana, vaan myös tuhoaa bakteereja ja hajottaa ilmassa olevia epäpuhtauksia, kuten pakokaasupäästöissä syntyviä haitallisia kaasuja.

Itsepuhdistuvan pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttavat monet eri asiat, kuten valmistustapa, pinnoitteen karheus ja UV-valon määrä. Tämä opinnäytetyö käsittelee erilaisten pinnoitteiden valmistustapoja, esimerkiksi kastopinnoitusta ja termistä ruiskupinnoitusta. Opinnäytetyössä kerrotaan kunkin pinnoitusmenetelmän perusteet. Myös pinnan puhdistus ennen pinnoitteen lisäystä käsitellään. Opinnäytetyössä kerrotaan, mitä mahdollisia menetelmiä puhdistukseen on käytettävissä.

Pinnan puhdistus voidaan suorittaa menetelmällä, mikä lisää puhdistuksen yhteydessä pinnan karheutta. Pinnan karheus taas vaikuttaa pinnan ominaisuuksiin.

Opinnäytetyössä on myös omana osa-alueenaan itsepuhdistuvien pintojen karakterisointi, jossa kerrotaan, minkälaisilla menetelmillä ja laitteilla pintoja ja niiden ominaisuuksia voidaan tutkia. Opinnäytetyössä on esitelty pintojen karakterisointiin käytettyjä menetelmiä ja kerrottu näiden menetelmien perusteet lyhyesti.

2 YLEISTÄ ITSEPUHDISTUVISTA PINNOISTA

Itsepuhdistuvista pinnoista esimerkiksi titaanidioksidipinta voi hajottaa orgaanista epäpuhtautta ultraviolettivalon avulla. Toisin sanoen pinta, joka on pinnoitettu titaanidioksidilla, voi pääsääntöisesti puhdistaa itsensä ultraviolettivalon avulla. Tällä tekniikalla on tärkeä arvo teollisuudelle, koska se pystyy hyödyntämään vapaana olevaa auringon valoa tai fluoresoivista lampuista jätteenä muodostuvaa ultraviolettivaloa säästämään huoltokustannuksissa ja vähentämään puhdistusaineiden käyttöä. (Fujishima, Zhang & Tryk 2008, 515–582.)

Eniten pintoja, jotka ovat hyvin hydrofiilisiä eli omaavat vettä hylkiviä ominaisuuksia, löytyy luonnosta, esimerkiksi kasvien lehdistä ja perhosten siivistä. On löydetty jopa 200 kasvilajia, joiden pinnat omaavat vettä hylkivän ominaisuuden. Tunnetuin itsepuhdistuvan pinnan omaava kasvi on lootuskasvi. (Nimittrakoolchai & Supot-hina 2008, 947.)

Itsepuhdistuvia pintoja on kahta eri tyyppiä, hydrofiilinen ja hydrofobinen pinta. Hydrofiilisella pinnalla on ainoastaan nano-rakenne. Tämän nanorakenteensa johdosta vesi ei pisaroidu pinnalle ollenkaan, vaan levittäytyy ohueksi kalvoksi pinnan päälle. Hydrofobinen pinta taas sisältää mikro (15 μ m)- ja nano (<100nm)-rakenteen, jolloin vesi pisaroituu pinnalle ja tämän ansiosta pyörii helposti pois pinnalta. (Pieniniemi 2007.)

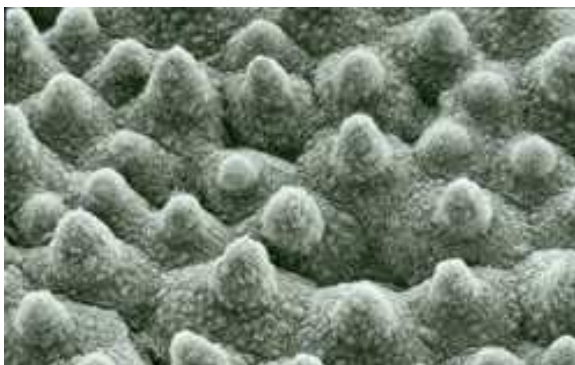
2.1 Lootusefekti

Lootusefekti nimi on peräisin lootuskasveista, joiden lehtien pinnat ovat rakenteeltaan ja kemialtaan sellaisia, että epäpuhtaudet eivät tartu niihin ja sadevesi puhdistaa lehtien pinnalle laskeutuneen pölyn sekä muut epäpuhtaudet (KUVIO 1). (Ritschkoff 2006, 72–73.)



KUVIO 1. Lootuskasvin lehti (Lotus 2010)

Lootuskasvin lehden pinta on topografialtaan hyvin karkea, siinä on hydrofobinen vahakerros, jossa on mikro- ja nanotason kumpareita (KUVIO 2). Tämän epätasaisen pintakerroksen ansiosta pinnan ja likapartikkeleiden väliin syntyy ilmataskuja, jotka vähentävät lian tarttumista ja näin ollen helpottavat likapartikkeleiden huuhtoutumista pois pinnalta. Tämä vahakerros on hydrofobinen, se estää pinnan likaantumista yhdessä pinnan epätasaisuuden kanssa. (Ritschkoff 2006, 72–73.)



KUVIO 2. Topografia kuva mikro- ja nanorakenteesta (Lotus 2010)

Lootusefektiiä voidaan hyödyntää teollisissa sovelluksissa. Tällöin pinnan topografiaa muutetaan siten, että pinta puhdistaa itse itsensä. Lootusefektissä pinnoitettavalle pinnalle voidaan rakentaa tietty pintaprofiili hydrofobisesta materiaalista. Tämä hydrofobinen pinta ehkäisee lian tarttumisen pinnalle. Syntyäkseen lootusefektii vaatii pinnan ja pisaran väliseksi kontaktikulmaksi yli 90 astetta. Lisäksi pinnan ja pisaran välisen kontaktipinta-alan tulee olla 2–3 % pisaran pinnasta. (Pieniniemi 2007.)

2.2 Kontaktikulma

Kontaktikulmalla tarkoitetaan kulmaa, joka syntyy nestepisaran pinnan ja kiinteän materiaalin pinnan välille. Nestepisaran ja pinnan välisestä kontaktikulman suuruudesta voi päätellä, onko pinta voimakkaasti hydrofiilinen vai voimakkaasti hydrofobinen. Kun kontaktikulman suuruus on noin 90 astetta, pinta on voimakkaasti hydrofiilinen. Kun taas kontaktikulma on yli 150 astetta, pinta on voimakkaasti hydrofobinen. Kontaktikulma pystytään määrittämään, jos tiedetään eri faasien välisen jännitysvoimien suuruudet. (Pieniniemi 2007.)

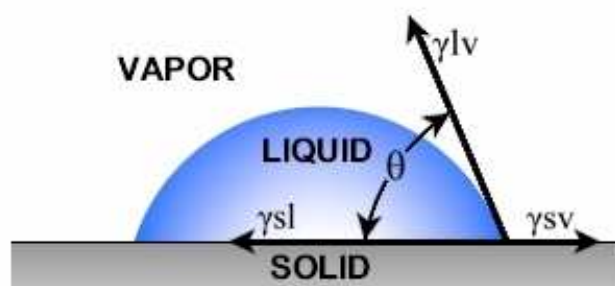
Kuviossa 3 näkyvät kontaktikulmaan ja sen suuruuteen vaikuttavat voimat. Kuvion 3 kontaktikulma θ voidaan laskea kaavalla 1. Pintaenergian suuruus taas pystytään laskemaan kaavalla 2. (Pieniniemi 2007.)

$$\cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} / \gamma_{LV} \quad (1)$$

$$E = A_{LV} \cdot \gamma_{LV} + A_{SL} \cdot \gamma_{SL} + (A_S - A_{SL}) \cdot \gamma_{SV} \quad (2)$$

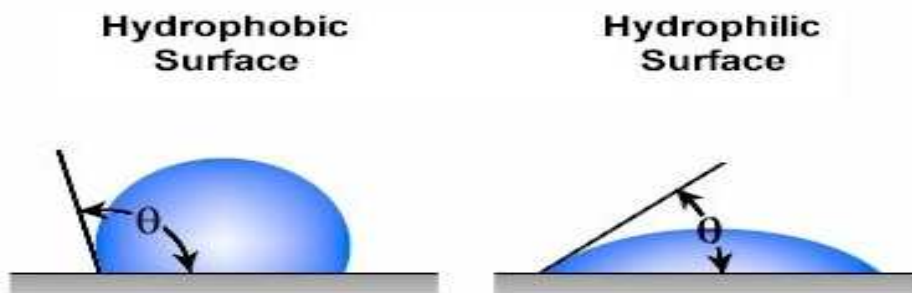
jossa

- γ_{SV} = kiinteän ja kaasun välinen pintajännitys
- γ_{SL} = kiinteän ja nesteen välinen pintajännitys
- γ_{LV} = nesteen ja kaasun välinen pintajännitys
- A_{LV} = nesteen ja kaasun välinen pinta-ala
- A_{SL} = kiinteän ja nesteen välinen pinta-ala
- A_S = kiinteän pinnan koko pinta-ala



KUVIO 3. Kontaktikulman suuruuteen vaikuttavat voimat (Pisara 2010)

Jos nestepisara kuroutuu "helmen" kaltaiseksi, sen kontaktikulma on suurempi kuin 90 astetta. Tällaista vuorovaikutusta luonnehditaan staattisella kontaktikulmalla. Mikäli taas pisara leviää näytteen pinnalle, tulee kontaktikulmaksi vähemmän kuin 90 astetta. Tällaista vuorovaikutusta taas voidaan luonnehtia dynaamisella kontaktikulmalla ajan funktiona. Kontaktikulman suuruus on suoraan verrannollinen nestepisaran muotoon (KUVIO 4). (Kontaktikulma 2009.)



KUVIO 4. Nestepisara hydrofobisella ja hydrofiilisellä pinnalla (Pisara 2010)

Kontaktikulmamittauksessa määritetään kiinteän aineen pintajännitystä eli vapaata energiaa. Tämä mittaus toteutetaan kahden eri faasin, nesteen ja kiinteän aineen vuorovaikutuksen perusteella. Käytännössä tämä mittaus tapahtuu seuraavasti: Kiinteän aineen pinnalle annostellaan pisara nestettä. Tämä nestepisara leviää sitten pinnalle kiinteän aineen pinnan energiatason mukaisesti. Mittauksia tehtäessä käytettävän nesteen pintajännitys täytyy tietää. Kiinteän pinnan vapaan pintaenergian suuruuden suhde nestepisaran pintajännitykseen vaikuttaa nestepisaran leviämiseen kiinteällä pinnalla. Kontaktikulma voi saada arvoja 0–180°:n välillä. Suurilla kontaktikulmilla kiinteän pinnan vapaa pintaenergia on nesteen pintajännityksen suhteen olematon, kun taas pienillä kontaktikulmilla kyseinen suhde on niin suuri, että se pystyy kumoamaan nesteen pintajännityksen täydellisesti, jolloin pisara leviää kiinteän aineen pinnalle. (Kontaktikulmamittaus 2010.)

2.3 Voimakkaasti hydrofiiliset itsepuhdistuvat pinnat

Superhydrofiilinen pinta puhdistuu itsestään. Superhydrofiilisen pinnan päälle joutunut vesi ei pisaroidu pinnalle, vaan se levittäytyy tasaiseksi kalvoksi pinnan päälle. Tämän vuoksi pinta ei huurru ja se peseytyy vedellä eikä siihen jää epäpuhtauksia. (Lenkkeri 2008.)

Pinnoitteen hydrofiilisyys voidaan esittää veden ja pinnoitteen kontaktikulman suuruudella. Kontaktikulma veden ja epäorgaanisen materiaalin, kuten lasin, välillä on 20–30 astetta. Veden kontaktikulmat hartsin ja hydrofobisen hartsin, kuten siliikonihartsin tai fluorihilipolymeerin, välillä on 70–90 astetta ja enemmän kuin 90 astetta. Tähän mennessä vain muutamilla materiaaleilla on pinnan ja veden välisen kontaktikulman havaittu olevan pienempi kuin 10 astetta. Kuitenkin näillä materiaaleilla on vain vähäinen kestävyys ja pienet kontaktikulmat eivät kestä kauaa. (Hydro 2009.)

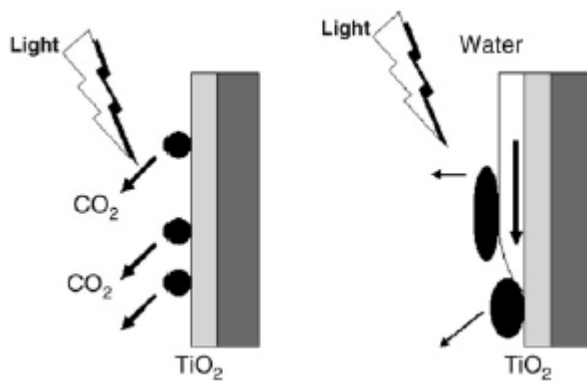
Fotokatalyyttinen superhydrofiilisyys on tärkeä teknologia, koska sillä on todellisuudessa laajempi sovellusten määrä kuin mitä superhydrofiilisestä teknologiasta tällä hetkellä tiedetään. Tällaisia teknologisesti tärkeitä ominaisuuksia ovat huurtumattomuus ja itsepuhdistuvuus. (Hydro 2009.)

Höyry sumentaa peilit ja lasit helposti, koska ilmakehän kosteus on jäähtynyt ja useat vesipisarot muodostavat lasin tai peilin pinnalle niin sanotun sumentavan kalvon. Superhydrofiilistä pinnoitetta käytettäessä vesi ei voi olla pisaramuodossa, vaan leviää tasaisesti superhydrofiilisen pinnan pinnalle. Superhydrofiilinen pinta ei tarvitse ulkoisia tekijöitä huurtumisen estämiseksi. (Hydro 2009.)

Fotokatalyyttisten ominaisuuksien lisäksi titaanidioksidipinnalla on kyky muuttua erittäin hydrofiiliseksi UV-säteilyn vaikutuksesta. Kyseinen pinta puhdistuu pelkällä vedellä, koska vesi syrjäyttää kaikki pinnalle absorboituneet yhdisteet ja partikkelit ja huuhtoo ne pois. Oletettavasti ohut vesikalvo myös haihtuu nopeammin pois kuin isommat pisarat, jolloin pinta kuivuu nopeammin eikä siihen jää mahdollisten suolajäämien aiheuttamia laikkuja. Kuivissa ja valoisissa olosuhteissa orgaaninen

epäpuhtaus hajoaa fotokatalyyttisesti, kun taas kosteissa olosuhteissa, esimerkiksi sateella, lika ja pöly huuhtoutuvat pois. (Lenkkeri 2008.)

Kuviossa 5 näkyy, miten titaanidioksidilla pinnoitettu superhydrofiilinen itsepuhdistuva pinta poistaa likaa. Ensin likapartikkelit pilkkoutuvat pienemmiksi UV-valon vaikutuksesta synnyttäen hiilidioksidia CO_2 , jonka jälkeen pinnalle satanut vesi tunkeutuu likapartikkeleiden ja titaanidioksidipinnoitteen väliin ja huuhtoo likapartikkelit lopullisesti pois pinnalta. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 5. Itsepuhdistuvuusmekanismin toiminta titaanidioksidipinnoitteella (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

2.4 Voimakkaasti hydrofobiset itsepuhdistuvat pinnat

Lootusefektiksi kutsutaan ilmiötä, jossa voimakkaasti hydrofobinen pinta estää veden levittäytymisen pinnan päälle hylkimällä vettä. Voimakasta hydrofobisuutta käytetään hyväksi, kun halutaan jostakin pinnasta vettä hylkivä tai jos halutaan estää pinnan likaantuminen. Pinnan hydrofobisuutta voidaan mitata kontaktikulman suuruuden perusteella. Mitä suurempi kontaktikulma pinnan ja nesteen välillä on, sitä hydrofobisempi pinta on. Kun halutaan tehdä superhydrofobisia pintoja, on pinnan kemian modifioinnin lisäksi tehtävä pinnalle myös karhennus. Karhennus on pinnan kemian modifioinnin ohella pinnan hydrofobiseen ominaisuuteen eli nesteen ja pinnan välisen kontaktikulman suuruuteen vaikuttava menetelmä. (Vuorio 2005, 41–42.)

Koska voimakkaasti hydrofobisissa itsepuhdistuvissa pinnoissa vesi pisaroituu palomaiseksi, niin se myös vierii helposti pois pinnan päältä. Mutta pinnan hydrofobisuus ei estä esimerkiksi lasin sumentumista, sillä pisaroitten on liikuttava jonkin voiman ansiosta pois pinnalta, jotta esimerkiksi näkyvyys pysyisi hyvänä. Ehkä kaikkein tunnetuin hydrofobinen pinnoite on paistinpannuissa todella paljon käytetty teflon. (Vesipisara 2009.)

3 PINNOITETTAVAT MATERIAALIT

3.1 Lasi

Materiaalina lasimainen eli amorfinen olomuoto on eräs aineen metastabiili epätasapainotila, johon voidaan jäähdyttää mikä tahansa aine tai yhdiste, kunhan olosuhteet ovat sopivat. Lasi ei ole alijäähtynyt neste, kuten usein virheellisesti sanotaan. (Hase, Komppa, Lokio, Riistama & Vuori. 2000, 240.)

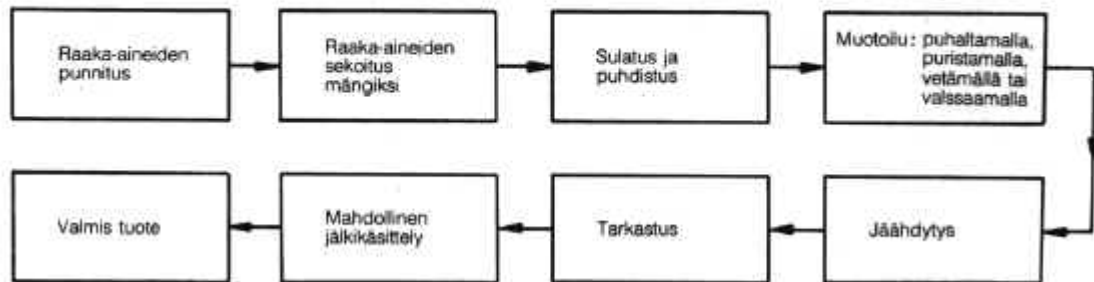
Yleensä lasin ominaistilavuus on kidettä suurempi ja taas lämpölaajenemiskerroin pienempi verrattuna alijäähtyneeseen nesteeseen. Laseja muodostavista oksideista tärkeimpiä ovat silikaatti (SiO_2), boraatti (B_2O_3), fosfaatti (P_2O_5) ja germanaattilasi (GeO_2). Kaupallisesti kaikkein tärkein on silikaattilasi eli SiO_2 . Lasi koostuu atomien muodostamasta avaruusverkosta, josta puuttuu perusrakenneyksikkö, joka on ominainen kiteisille aineille. (Hase ym. 2000, 240.)

Eräitä epäorgaanisia aineita, esimerkiksi silikaatteja tai niiden seoksia, sulattamalla ja jäähdyttämällä saadaan massa, jota kutsutaan lasiksi. Lasin raaka-aineita ovat mm. kvartsihiekkä, joka on puhdasta ja seulottua, sisältää suurimmaksi osaksi piidioksidia. Muita raaka-aineita ovat sooda, kalkkikivi sekä lasinvalmistuksessa sivutuotteena muodostuvaa hylkylasi. Piidioksidia on noin 40–80 % lasilajin mukaan. Kalsinoitua soodaa, Na_2CO_3 :a, tarvitaan alentamaan sulatuslämpötilaa lasin valmistuksessa. Kalkkikiven eli kalsiumkarbonaatin CaCO_3 tehtävänä lasin valmistuksessa on lisätä lasin kemiallista kestävyttä. Hylkylasin tehtävä lasin valmistuksessa on nopeuttaa raaka-aineen sulamista. Näiden raaka-aineiden lisäksi lasin valmistuksessa käytetään myös pieniä määriä lisäaineita, kuten selkeyttämisaineita, värinpoistoaineita, samennusaineita ja väriaineita. (Lasi 2009.)

Lasin valmistus voidaan jakaa kahdeksaan eri vaiheeseen, jotka on esitetty kuviossa 6. Lasin valmistus on pitkälle automatisoitu, esimerkiksi raaka-aineiden kuljetus, punnitus ja sekoitus tapahtuvat tehtaalla automaattisesti. Kvartsihiekkä kuivataan ennen annostelua tuntemattoman vesimäärän takia öljylämmitteisessä putkiuunissa. Tasarakeiset raaka-aineet sekoitetaan ns. mänkimylyssä homogeeni-

seksi seokseksi, jota kutsutaan mængiksi. Tähän mængisatsiin lisätään sirut sekä väri- ja värinkompensoimis-, selkeytys- ym. lisäaineet sisältävä ns. väriseos. Lasin laadun kannalta ensiarvoisen tärkeää on seoksen homogeenisuus ja homogeenisuuden säilyttäminen uuniin saakka. (Lasi 2009.)

Lasin valmistuksen vaiheet



KUVIO 6. Lasin valmistuksen vaiheet (Lasi 2009)

Lasiuunissa lämpötila on noin 1300–1550 °C. Uunissa mængi sulaa ja muodostuu melko herkkäliikkeen sekä runsaasti kuplia sisältävä sulate. Uunin jälkeen sulate jäähdytetään hitaasti työlämpötilaan, joka on 1000–1200 °C. Lämpötilan laskiessa lasi muuttuu sitkeäksi, keltahehkuiseksi massaksi, jolloin sen viskositeetti on sopiva muokkausta varten. Sulasta lasimassasta muovataan erilaisia tuotteita mm. valsaamalla tai puhaltamalla. (Lasi 2009.)

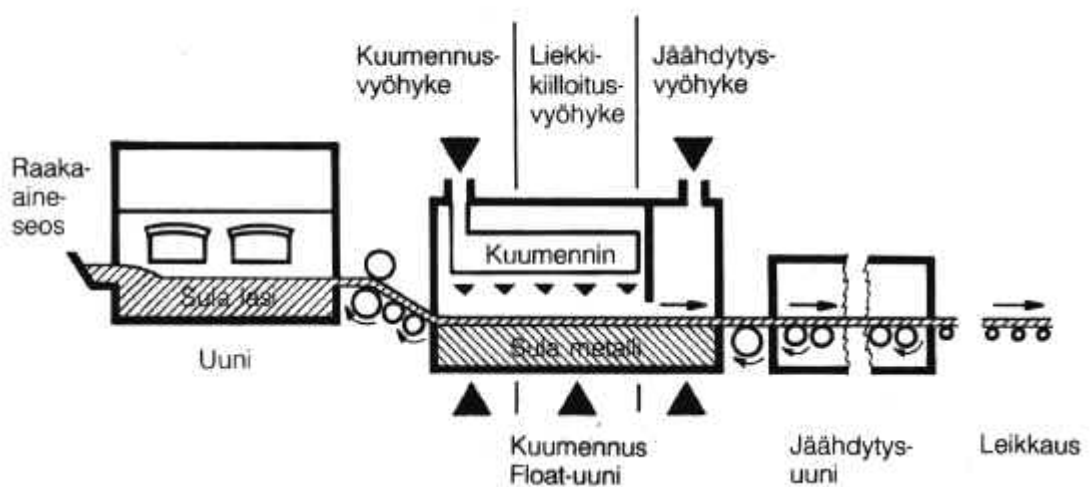
Itsestään puhdistuvista laseista tunnetuin on Pilkington-lasi. Tämä lasi on kirkas float-lasi, jossa on kaksivaikutteinen pinnoite. Päivänvalossa tapahtuu kaksi kemiallista reaktiota. Ensimmäisessä reaktiossa auringon valo aktivoi fotokatalyysi-reaktion, orgaaninen aine rikkoutuu ja irtoaa lasista. Toisessa kemiallisessa reaktiossa UV-säteilyn avulla lasin pinta muuttuu hydrofiiliseksi. Pinnoite ei kulu eikä vanhene, koska se toimii vain katalysaattorina. Koska Pilkington-lasin pinnoite on kovaa ja kulutusta kestävä, sitä voidaan leikata, karkaista ja pestä koneellisesti sekä laminoida. (Pilkington 2009.)

Lasissa oleva näkymätön pinnoite muodostaa pinnalleen aktiivisen molekyylikerroksen käyttäen apunaan ilmankosteutta ja päivänvalon UV-säteilyä. Tähän aktivoitumiseen menee muutama päivä, mutta sen jälkeen pinnalle tulevat orgaaniset

likapartikkelit eivät tartu lasin pintaan vaan putoavat pois. Mikäli pinnalle jää joitain partikkeleita, ne huuhtoutuvat pois lasin pinnalta sateen aikana. Pinnoitteessa on toinenkin hyvä puoli, sateen jälkeen lasin kuivuttua pinnalle ei jää mitään valuma jälkiä. (Pilkington 2009.)

Float-lasin valmistus (KUVIO 7) poikkeaa tavallisen lasin valmistuksesta siten, että sula lasimassa valutetaan ilmatiiviisti suljettuun tilaan sulan tinakylvyn pinnalle. Täällä lasi muotoutuu sulan tinan ja yläpuolisen lämmityksen vaikutuksesta tasolevyksi. Muodostuttuaan kuuma sula lasinauha johdetaan jäähdytystunneliin, jossa se jäähdytetään hitaasti jännitteettömäksi n. 60°C:n leikkuulämpötilaan. Jäähdytyksen loppuvaiheessa lasi pestään, tarkastetaan optisesti ja katkotaan halutun kokoisiksi lasilevyiksi. Valmis float-lasi on erittäin tasapaksua ja optisesti tasalaa tuista hitaan muotoutumisen ja tinakylvyn ansiosta. (Lasi 2009; Hase ym. 2000, 240.)

Float-lasin valmistus

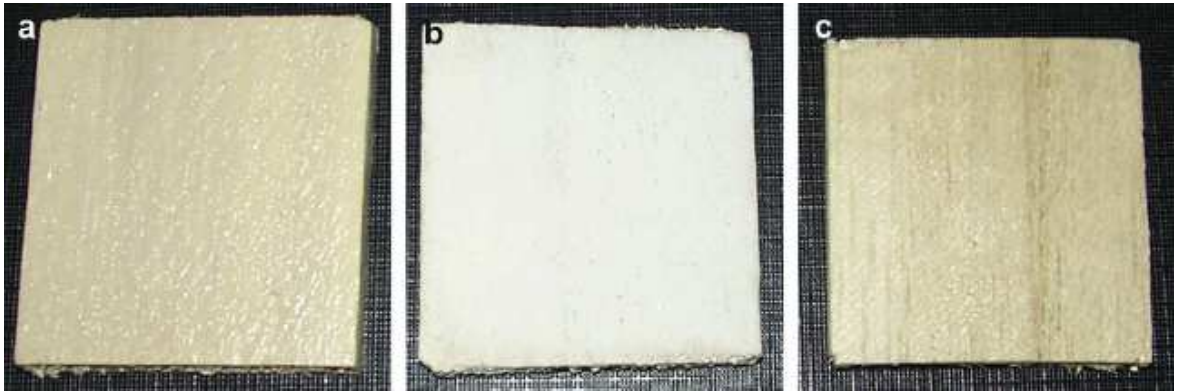


KUVIO 7. Esimerkki float-lasin valmistusmenetelmästä (Lasi 2009)

3.2 Puu

Kuviossa 8 on kolme eri pinnoitteella pinnoitettua puun palasta. Titaanidioksidilla on kolme eri kidemuotoa, jotka on selitetty tarkemmin luvussa 4.1. Kuvion 8 kohdassa a on titaanidioksidi 1 -pinnoitetta, joka koostuu täysin anataasista, jonka

keskimääräinen partikkelikoko on 6 nm. Kuvion 8 kohdassa b on titaanidioksidi 2 -pinnoitetta, joka koostuu 80 %:sta anataasia ja 20 %:sta rutiilia. Kuvion 8 kohdassa c ei ole ollenkaan titaanidioksidia pinnoitteessa. Kuvion 8 puun palat on pinnoitettu dip coating- eli kastopinnoitusmenetelmällä. Pinnoitetuissa puun palasissa, joiden koko on 25 x 25 mm ja paksuus 2 mm, titaanidioksidipinnoitteen määrä on suurin piirtein 1,5 mg/cm². (Chen, Yang & Wu 2009, 1088–1093.)



KUVIO 8. Titaanidioksidilla pinnoitetut puupalat (Chen ym. 2009, 1088–1093.)

Puun pinnalla olevia titaanidioksidipinnoitteita on tutkittu monilla eri menetelmillä. Esimerkiksi puun pinnoituksesta on testi, jossa pinnoitettujen puun palasten pinnalle on sivelty vanupuikolla *A. niger* -homeitiöitä. Tämän jälkeen osaa puun paloista kasteltiin ionisoidulla vedellä ja toisella osalla pinnoitetuista puun palasista oli vain tietty ilman kosteusprosentti ja lämpötila viikon ajan, jotta palasiin saatiin tasainen suhteellinen kosteus (ERH). (Chen ym. 2009, 1088–1093.) Taulukossa 1 on tuloksia testistä, johon on laskettu homeitiöiden keskimääräiset kasvumäärät jokaisesta kolmesta eri kokeesta.

TAULUKKO 1. *A. niger* -homeitiöiden keskimääräinen kasvumäärä käsitellyillä puun palasilla (Chen ym. 2009, 1088–1093.)

Kosteus pitoisuus	Valon lähde	käsittelemätön	Titaanidioksidi 1	Titaanidioksidi 2
Kasteltu sterilisoidulla vedellä	Luonnon valo	4,0	5,0	5,0
	UV365 Light	2,0	0,5	0,5
ERH = 90%	Luonnon valo	4,0	5,0	4,0
	UV365 Light	0,5	0,0	0,0

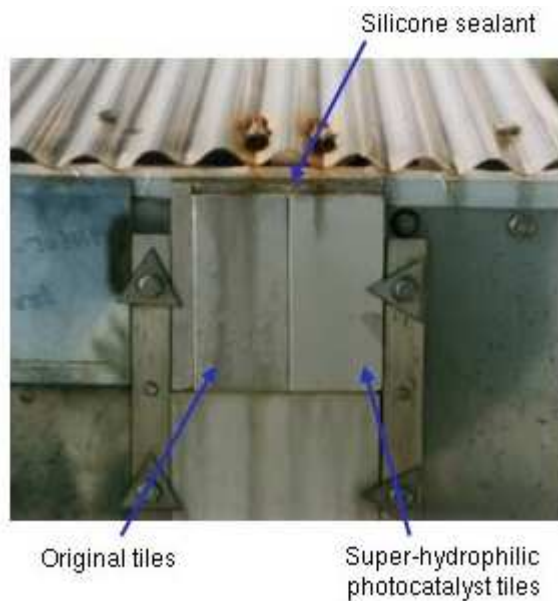
Kuviossa 9 on esitetty eri pinnoitteilla pinnoitetut puun palaset, joihin kaikkiin on sivelty *A. niger* -homeitiötä ja niiden on annettu olla UV-valolle alttiina 20 päivän ajan. Kuvion 9 kohdassa (a) on käsittelemätön puun pala, ja kuvasta voidaan nähdä mustien pilkkujen eli itiöpesäkkeiden määräästä, missä puun palasista löytyy vielä kasvustoa 20 päivän jälkeen. Kuvion 9 kohdassa (b) on puun pala, joka on pinnoitettu titaanidioksidi 1 -pinnoitteella, kun taas kuvion 9 kohdassa (c) on puu pala pinnoitettu titaanidioksidi 2 -pinnoitteella. Kummatkin puun palaset, joissa on käytetty titaanidioksidia pinnoitteessa, ovat lähes puhtaita homeitiöistä ja tämä osoittaa, että titaanidioksidi tuhoaa epäpuhtauksia. (Chen ym. 2009, 1088–1093.)



KUVIO 9. Homeella sivelly pinnat olleet UV-valon vaikutuksen alaisena 20 päivän ajan (Chen ym. 2009, 1088–1093.)

3.3 Muut materiaalit

Muita käyttökohteita, joissa käytetään titaanidioksidia ja muita fotokatalyyttisiä aineita hyödyksi, ovat muun muassa seuraavat: autojen sivupeilit ja alustat, betonielementit ja -seinät (KUVIO 10), kosteiden tilojen kaakelit, saniteettikalusteet, katukäytävälaatat, ilmanpuhdistimet, katto ja -seinäpinnoitteet, vedenpuhdistus ja ruokien pilaantumisen esto. (Hannuksela 2006, 1845–1847.)



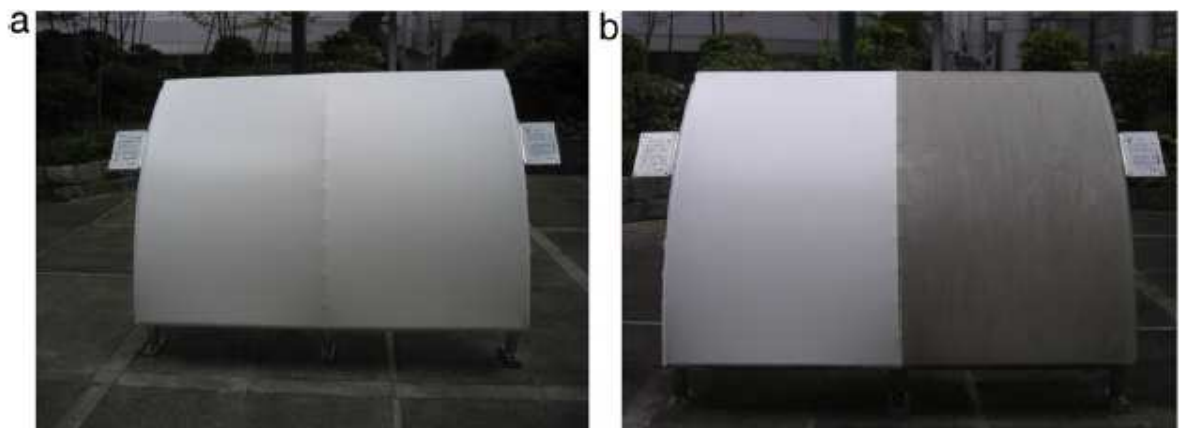
KUVIO 10. Pinnoittamaton ja superhydrofiilisellä fotokatalyytillä pinnoitettu tiili (Hydro 2009)

Auton sivupeileissä (KUVIO 11) ja alustoissa sekä kosteiden tilojen kaakeleissa itsepuhdistuvuus saadaan aikaan pinnoittamalla ne titaanidioksidin nanokerroksella. Betonielementit ja -seinät tehdään itsepuhdistuviksi sekoittamalla titaanidioksidi valmistusvaiheessa itse betoniin. Saniteettitilat saadaan hoidettua itsepuhdistuviksi pinnoittamalla ne hopeoidulla titaanidioksidikerroksella. Katto- ja seinäpinnoitteissa sekä katukäytävälaatoissa titaanidioksidi sekoitetaan itse pinnoitteen sekaan. Ilmanpuhdistimissa käytetään TiO_2 -pintaisia levyjä yhdessä ultraviolettisäteilijän kanssa. Vedenpuhdistuksessa käytetään TiO_2 -pintaista kennoa tai itse TiO_2 -jauhetta. (Hannuksela 2006, 1845–1847.)



KUVIO 11. Auton sivupeilistä puolet pinnoitettu huurtumattomaksi (Mäntylä 2007.)

Kuviossa 12 näkyy polyvinyylidikloridi (PVC) -kalvosta valmistettu telta, jonka toinen puoli on pinnoitettu titaanidioksidin fotokatalyyttisellä materiaalilla ja toinen on jätetty pinnoittamatta. Kuvion 12 kohdassa a näkyy telta heti pinnoituksen jälkeen, jolloin kumpikin puoli teltasta on pysynyt puhtaana. Kuvion 12 kohdassa b taas teltan on annettu olla alttiina ympäristön olosuhteille noin kolme vuotta, jolloin titaanidioksidilla pinnoitettu puoli teltasta näkyy yhä puhtaana, kun taas pinnoittamaton puoli on muuttunut tumman harmaaksi. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 12. PVC -teltan titaanidioksidipinnoitustesti (Fujishima ym. 2008, 515–582)

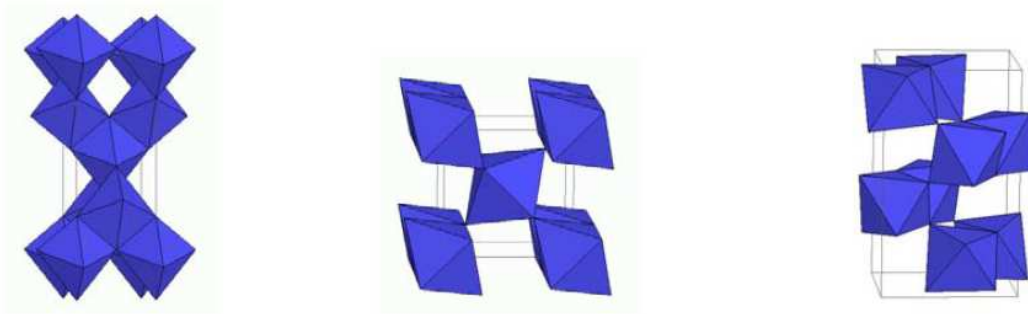
4 ITSEPUHDISTUVISSA PINNOITTEISSA KÄYTETTÄVÄT NANOMATERIAALIT

Itsepuhdistuvissa pinnoitteissa voidaan käyttää muutamia eri nanomateriaaleja, kuten nanosilikaatteja, titaanidioksidia ja muutamia muita pinnoitemateriaaleja. Seuraavassa on tietoja ja esimerkkejä edellä mainituista pinnoitemateriaaleista ja niiden ominaisuuksista. Eniten teksti käsittelee titaanidioksidia ja sen ominaisuuksia, koska titaanidioksidilla on havaittu tähän mennessä olevan käytännön kannalta parhaat ja erilaisissa olosuhteissa kestävimmit itsepuhdistuvan pinnoitteen ominaisuudet.

4.1 Titaanidioksidi TiO_2

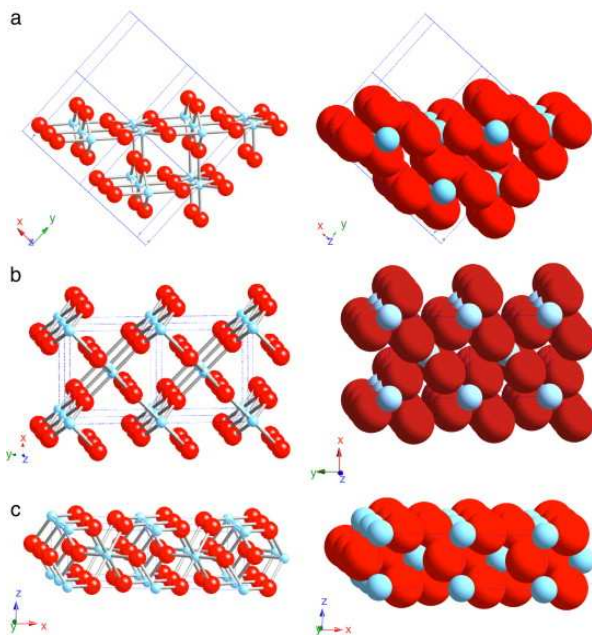
Titaanidioksidi, TiO_2 , on laajimmin käytetty fotokatalyytti muun muassa sen optisten sekä elektronisten ominaisuuksien, matalan hinnan, kemiallisen pysyvyyden ja myrkyttömyytensä ansiosta. Energia-aukkonsa (Band-Gab) takia titaanidioksidi hyödyntää vain hyvin pienen murto-osan auringon spektristä virittyäkseen. (Chun, Yuchao & Hongxiao 2004, 325–326.)

Titaanidioksidi eli titaanivalkoinen on hyvin kestävä ja monipuolinen yhdiste. Titaanidioksidilla on kolme eri kiderakennetta: rutiili, anataasi ja brukiitti (KUVIO 13). Anataasi on fotokatalyyttisesti aktiivisin kiderakenne titaanidioksidista, sillä sen energia-aukon koko on 3,2 eV, joka vastaa aallonpituutena UV-valon aallonpituutta, eli UV-valo saa titaanidioksidin aktivoitumaan. Titaanidioksidin muodoista brukiitin on todettu olevan stabiilein. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



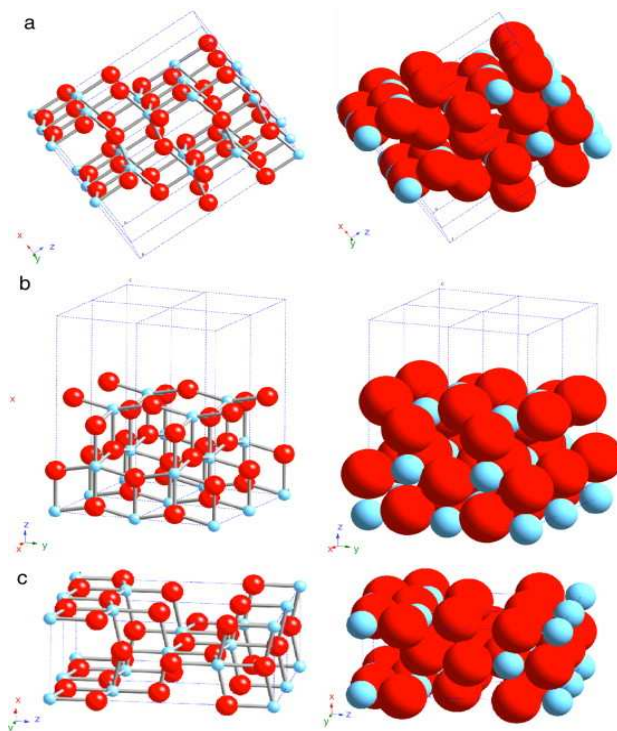
KUVIO13. Titaanidioksidin kiderakenteet, vasemmalla anataasi, keskellä rutiili ja oikealla brukiitti. (Laukkonen 2007, 73.)

Titaanidioksidin rutiili-kiderakenteella on kolme eri pääkide muotoa (KUVIO 14). Kahdella niistä on melko alhainen energia, jonka takia niitä pidetään mm. tärkeinä käytännön jauhemateriaaleina. Nämä kaksi muotoa ovat 110 ja 100. Termisesti stabiilein on rutiilin kiderakenne 110. Siinä on happisiltarivejä, jotka ovat kiinnittyneet kahteen titaaniatomiin. Rutiilin kiderakenne 100:n pinnalla happisillat ja viisi-koordinaattiset titaaniatomirivit vuorottelevat, mutta nämä ovat eri geometrisissä suhteissa toisiinsa nähden. Rutiilin kolmas kiderakenne on 001, jonka rakenteessa vuorottelevat kahdessa rivissä olevat happisillat ja yhdessä rivissä olevat alttiit titaaniatomit. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



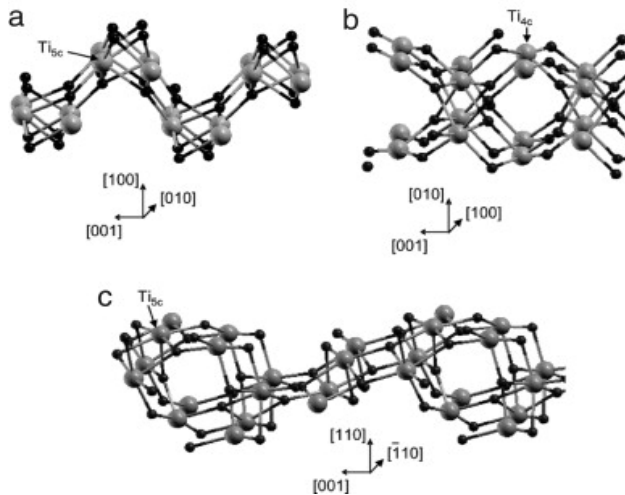
KUVIO 14. Rutiilin kolme kiderakennetta: (a) (110); (b) (100); ja (c) (001) (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Titaanidioksidin anataasi-kiderakenteella on kaksi matalaenergistä muotoa, 101 ja 001 (KUVIO 15), jotka ovat yleisiä luonnollisille kiteille. Anataasin 101-kiderakenne on hallitsevin anataasin nanokiteistä. Se on aaltoileva ja muodostuu vaihtelevista riveistä viisikoordinaattisia titaaniatomeita ja happisilloja, jotka ovat aaltojen päissä. Anataasin 001 pinta on melko litteä, mutta voi läpikäydä (1 x 4) uudelleen rakentumisen. Anataasin kiderakenne 100 on vähemmän yleinen tyypillisistä nanokiteistä, mutta tankomaisen anataasin on havaittu kasvavan sähkötermisesti normaaliolosuhteissa. Tällä pinnalla vuorottelevat kaksiriviset viisikoordinaattiset titaaniatomit ja kaksoisriviset happisillat. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 15. Anataasin kolme kiderakennetta: (a) (101); (b) (100); ja (c) (001) (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Titaanidioksidin brukiitti-kiderakenne on harvinaisin ja vaikein valmistaa. Sen kiderakenteiden stabiilisuusjärjestys on (010) < (110) < (100) (KUVIO 16.). (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 16. Brukiitin rakenne (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Rutiililla, anataasilla ja bruikiitilla on sama molekyylikaava, TiO_2 , mutta ne esiintyvät eri muodoissa. Korkeammassa lämpötiloissa eli noin 750°C :ssa bruikiitti palautuu rutiili- kiderakenteeseen. Rutiili on yleisin ja parhaiten tunnettu mineraali näistä kolmesta. Bruikiitilla on monia samoja ominaisuuksia kuin rutiililla, kuten esimerkiksi väri ja kiilto. Osa ominaisuuksista on melkein samoja, kuten esimerkiksi kovuus ja tiheys. (Mineraalit 2009.)

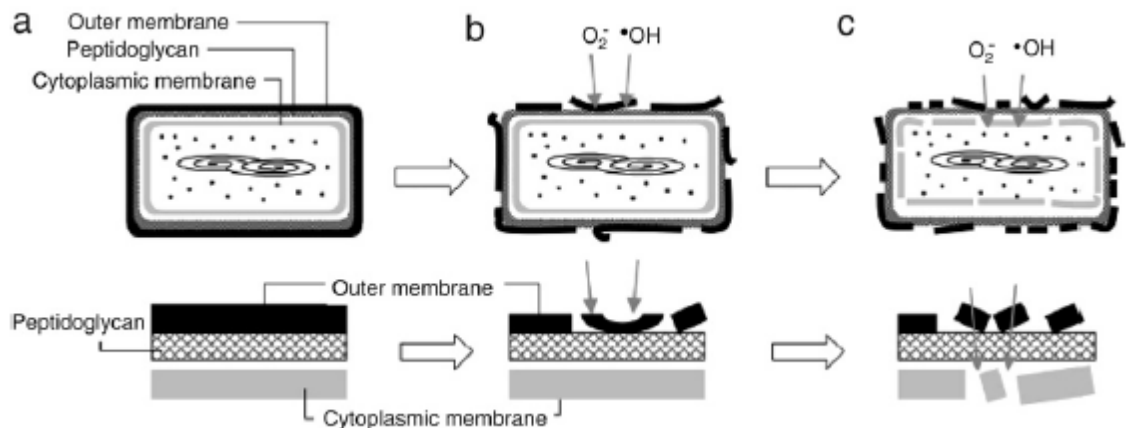
Viime aikojen tutkimuksissa on löydetty korkeapainetilassa esiintyvää titaanidioksidia, cotunniittia. Kyseisellä titaanidioksidilla on odotettu olevan pienempi energia-aukko mutta sama kemiallinen luonne kuin normaalipaineessa olevalla TiO_2 :lla. Korkeapainetilatitaanidioksidin olemassaolo ennustettiin ensin teoreettisesti ja myöhemmin todennettiin kokeellisesti. Titaanidioksidin cotunniitti-muoto valmistetaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa, jonka jälkeen se sammutetaan nestemäisellä tyypellä. Cotunniitti on kovin tunnettu oksidi. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

4.1.1 Käyttö ja ominaisuudet

Titaanidioksidia käytetään muun muassa pigmenttinä maaleissa, kosmetiikassa, muoveissa, musteissa sekä ruuissa. Titaanidioksidin huono mekaanisen kestävyuden ominaisuus rajoittaa sen käyttöä. (Laukkonen 2007, 73.)

Titaanidioksidia käytetään myös paljon lääkeaineiden täyteaineena sen inertiyden ansiosta. Fotokatalyyttisen ominaisuutensa takia titaanidioksidia käytetään, kun halutaan tehdä esimerkiksi huuruuntumattomia pintoja. Toisaalta taas titaanidioksidia käytetään myös aurinkovoiteissa suojaamaan ihoa UV-säteilyltä sekä myös aurinkokennojen valmistuksessa. Titaanidioksidin fotokatalyyttinen pinta tappaa syöpäsoluja, bakteereja sekä viruksia ja levää UV-valon vaikutuksen alaisena. Tämän ominaisuuden ansiosta titaanidioksidin pinta on tärkeä myös desinfiointaessa ilmaa, vettä ja erilaisia pintoja. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Bakteerien tuhoutumisnopeus riippuu itse bakteerien soluseinän paksuudesta. Paksun soluseinän omaava bakteeri tuhoutuu hitaammin kuin ohuen soluseinän omaava. Bakteerien lisäksi titaanidioksidipinnalla tuhoutuu myös bakteerien myrkylliset ainesosat. Kun UV-valon vaikutus kestää tarpeeksi kauan aikaa, niin bakteeri mineralisoituu täysin hiilidioksidiksi, vedeksi ja muiksi hivenaineiksi. Bakteerien lisäksi myös virukset ja sienet voidaan tuhota ja täysin mineralisoida fotokatalyyttisellä pinnalla, mutta sienien tuhoaminen niiden kemiallisen tasapainoisuuden takia on yleensä paljon hitaampaa. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



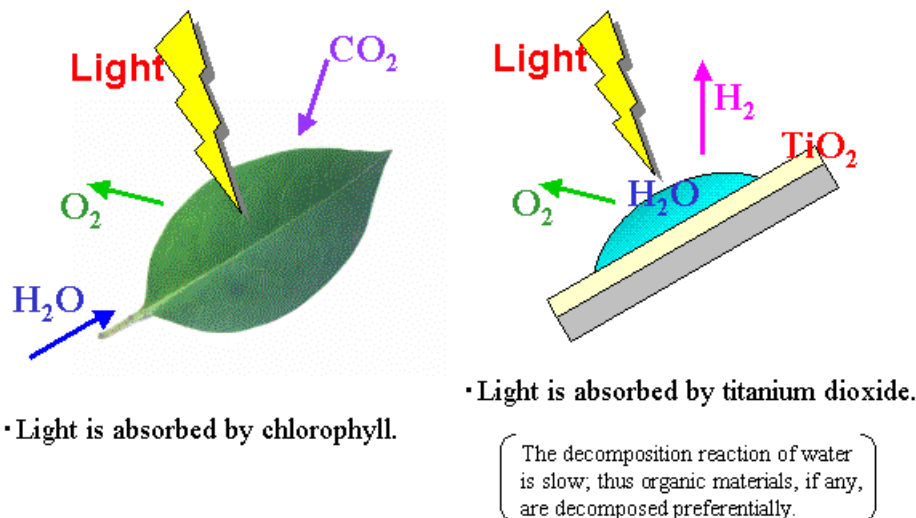
KUVIO 17. Bakteerien tuhoaminen fotokatalyyttisellä pinnalla (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Bakteerien tuhoaminen fotokatalyyttisellä pinnalla jaetaan kolmeen eri vaiheeseen (KUVIO 17): Ensimmäisessä vaiheessa aktiiviset hydroksyyli (OH), vetyperoksidi (H₂O₂), ja happiradikaali (O₂^{•-}) hajottavat bakteerin solun ulointa kalvoa (b). Toises-

sa vaiheessa radikaalit hajottavat bakteerin solulimakalvon ja tappavat solun (c). Kolmannessa vaiheessa radikaalit hajottavat kuolleen solun rippeet kokonaan. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

4.1.2 Fotokatalyyttinen ilmiö

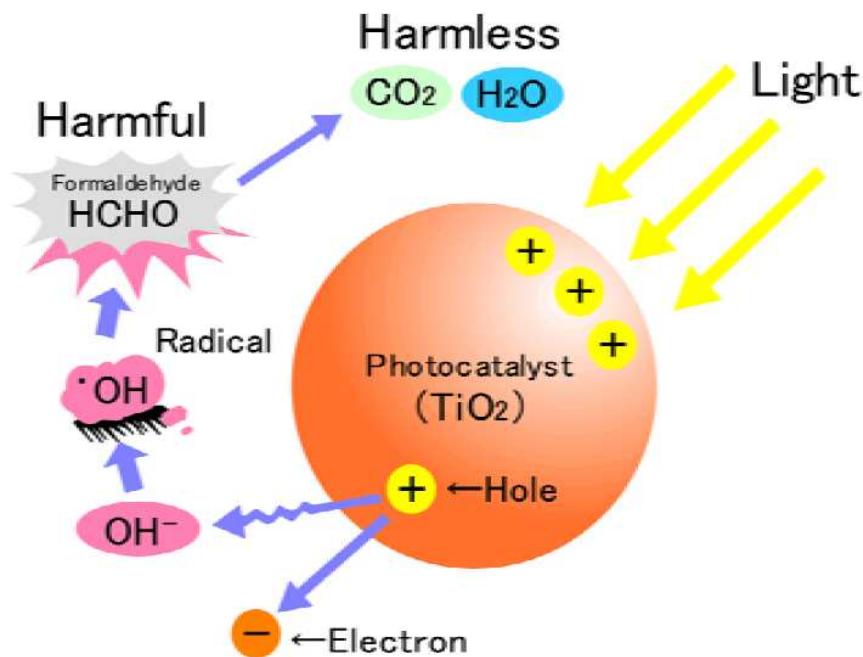
Fotokatalyyttinen ilmiö titaanidioksidipinnoitteen pinnalla on perusteiltaan juuri samanlainen kuin kasvien lehdissä tapahtuva fotosynteesi. Kuten kuviossa 18 fotosynteesissä valo absorboituu lehden klorofylliin eli lehtivihreään, kun taas fotokatalyyttisessä ilmiössä valo absorboituu titaanidioksidiin. (Fotosynteesi 2009.)



KUVIO 18. Vasemmalla fotosynteesin perusteet ja oikealla fotokatalyyysin perusteet (Fotosynteesi 2009.)

Fotokatalyyttiseen hapettavaan reaktioon liittyy useita aktiivisia hapetusmekanismeja, ja niissä keskeisessä roolissa ovat muun muassa vapaat ja sidotut energia-
aukot sekä OH-radikaalit, O_2^- , ja 1O_2 . Tämän ansiosta titaanidioksidin fotokatalyyttisellä on ylivoimainen kyky hapettaa melkein kaikkia orgaanisia ja polymeerisiä materiaaleja, tappaa mikrobeja ja mineralisoida näitä aineita molekyyllisen hapen avulla. Kaikki nämä reaktiot tapahtuvat fotokatalyyttisen titaanidioksidipinnalla tai hyvin lähellä pintaa. (Fujishima ym. 2008, 515–582.) Kuviossa 19 on yksinkertaistettu piirros fotokatalyyysistä titaanidioksidin pinnalla, sekä vieressä vasemmalla on

vertailun vuoksi piirros fotosynteesistä. Kuviosta 19 näkee, että fotosynteesi ja fotokatalyyysi eivät kovinkaan paljon eroa perusteiltaan toisistaan.



KUVIO 19. Yksinkertaistettu periaatekuva fotokatalyyttisestä reaktiosta (Fotokatalyytti 2009.)

UV-valon vaikutuksesta titaanidioksidi pystyy hapettamaan kaasumaisia epäpuhtauksia merkittävän suurelta alalta yltäen 1 %:sta aina äärettömään, mikä on tärkeä ominaisuus puhdistettaessa sisä- ja ulkoilmaa. Kunhan on saatavilla riittävä määrä happea ja UV-valoa, niin kaasumaiset orgaaniset aineet voidaan saada hajotettua hiilidioksidiksi, vedeksi ja mineraalihapoiksi ohuella titaanidioksidikalvolla. Muutosnopeuteen vaikuttavat monet eri parametrit, kuten esimerkiksi valon intensiteetti, aineen konsentraatio, happimolekyylin osittainen paine, ilmankosteus, hapettava aine ja niin edelleen. Fotokatalyyttiset reaktiot toimivat parhaiten huoneenlämmössä, joten lämmitystä ei tarvita. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Vedessä olevista orgaanisista epäpuhtauksista pystytään suurin osa hajottamaan ja mineralisoimaan UV-valosta virittyneessä titaanidioksidin fotokatalyyttisessä pinnassa. Näihin kuuluvat muun muassa alkaanit, alkyylihalidit, alifaattiset alkoholit, karboksyylihapot, alkeenit, polymeerit, värit ja niin edelleen. Vaikka ainoastaan UV-valo ja happi ovat pakollisia reaktioille, niin monilla eri tekijöillä, kuten valon

intensiteetillä, pH:lla, ioneilla, fotokatalyyteillä, aineen eri muodoilla ja konsentraatioilla, on oma vaikutuksensa mineraalisaatioreaktion tehokkuuteen. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Fotokatalyyysi perustuu ”back-to-back” tai ”short-circuited” fotosähkökemiallisiin ja sähkökemiallisiin reaktioihin. Yleisesti fotokatalyyttisen reaktiosarjan voidaan kirjoittaa seuraavasti:



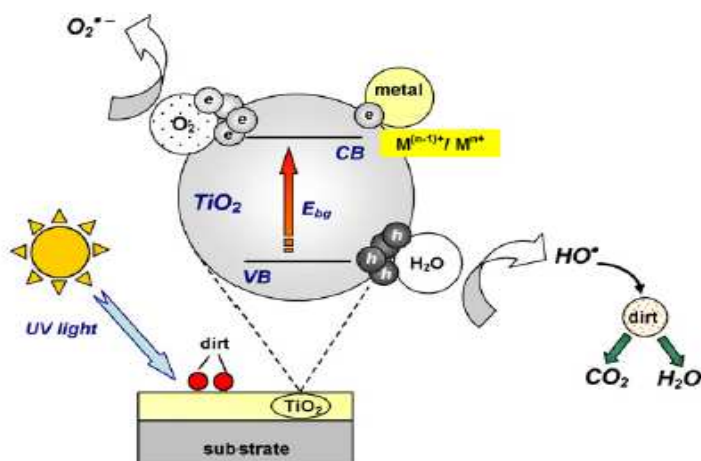
Reaktio (4) voidaan nimetä happifotoevoluutioreaktioksi (OPER=Oxygen Photoevolution Reaction), kun taas reaktio (5) voidaan nimetä hapen pelkistysreaktioksi (ORR=Oxygen Reduction Reaction). Reaktio voi tapahtua, kuten on kuvattu kaavassa 5, joko itse titaanin pinnalla tai erillisessä elektrodissa. Nämä prosessit voidaan tutkia erikseen standardilla sähkökemiallisilla menetelmillä. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

Kun UV-säteily absorboituu fotokatalyyttiseen pinnoitteeseen, alkavat elektronit liikkua pinnoitteessa ja syntyy energia-aukkoja. Syntyneet aukot liikkuvat pinnoitteen pintaan ja hajottavat pinnalle kiinnittynyttä orgaanista ainetta eli likaa. Fotokatalyyysiä voidaan hyödyntää itsepuhdistuvien pintojen lisäksi erilaisten myrkköjen hajottamisessa. Hiilidioksidi on ainut kaasumainen tuote, mitä fotokatalyyttisessä reaktiossa syntyy. Hajoamisnopeudet öljymäisillä yhdisteillä riippuvat valon intensiteetin neliöjuuresta. Orgaanisten yhdisteiden hajotus onnistuu tehokkaasti myös kuivassa ilmastossa, kunhan reaktiossa syntynyt vesi käytetään tehokkaasti hyödyksi. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

4.1.3 Fotokatalyyttiset reaktiot

Fotokatalyyttisen hajoamisen mekanismit ovat hyvin monimutkaisia. Hajoamisen edetessä voi erilaisia välituotteita esiintyä paljon, esimerkiksi joissakin tapauksissa syntyy radikaalivälituotteita, joilla on tärkeä osuus hapetusreaktioissa. Erilaisilla fotokatalyyteillä on eri määrä itse mekanismeja ja välituotteita, vaikka hajotettava tuote fotokatalyytin pinnalla olisikin sama. Tutkimalla hajoamisprosessin välituotteita ja niiden kinetiikkaa, voidaan fotokatalyytin mekanismeja kartoittaa. (Pore 2003, 4–14.)

Titaanidioksidi virittyessä UV-valon vaikutuksen alaisena valenssivyöltä siirtyy elektroni johtuvuusvyölle, jolloin valenssivyölle syntyy positiivinen energia-aukko. Virittyneet elektronit ja syntyneet energia-aukot siirtyvät titaanidioksidin pinnalle ja osallistuvat varauksen siirtoreaktioihin. Titaanidioksidin rajapinnan yli tapahtuviin varauksensiirtoreaktioihin tärkeimmät osallistujat ovat hydroksyyliiryhmä (OH), vesi (H_2O) ja happi (O_2). Hydroksyyliiryhmän tai vesimolekyylin hapettaessa hydroksyyliiryhmän tai vesimolekyylin, kun taas superoksidiradikaali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) syntyy, kun elektroni pelkistää happimolekyylin. Syntyneet radikaalit hajottavat orgaanisia molekyylejä hiilidioksidiksi ja muiksi molekyyleiksi, koska syntyneet radikaalit ovat vahvoja hapettimia. (Pore 2003, 4–14.) Edellä mainittu tapahtumasarja on kuvattu kuviossa 20.



KUVIO 20. Ensimmäiset hapetus-pelkistysreaktiot elektronin ja energia-aukon syntymisen jälkeen (Carneiro, Texeira, Portinha, Magalhães, Coutinho, Tavares & Newton. 2007, 144–150.)

Kuvion 20 kuvaamista tapahtumista on reaktioyhtälöt kaavoissa 6–10. Kaavassa 6 on titaanidioksidin virittyminen UV-valon vaikutuksesta. Kaavassa 7 on superoksidiradikaalin syntyminen. Kaavassa 8 on hydroksyyliiradikaalin syntyminen. Kaavassa 9 on esitetty se, kuinka metalli vetää vapaita elektroneja puoleensa ja näin edistää radikaalien muodostumista. Kaavassa 10 on reaktioyhtälö orgaanisen lian hajoamiselle. (Carneiro ym. 2007, 144–150.)

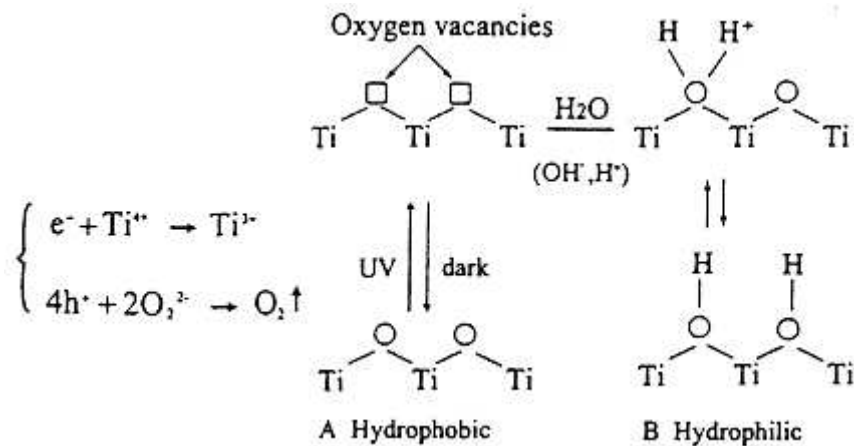


4.1.4 Superhydrofiilinen ilmiö

Superhydrofiilisellä ilmiöllä tarkoitetaan sitä, kun veden sekä pinnoitteen, esimerkiksi titaanidioksidin, välinen kontaktikulma lähenee nollaa UV-valon vaikutuksen alaisena, jolloin vesi ei pisaroidu pinnalle vaan levittäytyy tasaiseksi läpinäkyväksi kalvoksi pinnan päälle. Kyseinen prosessi voi tapahtua myös päinvastoin, eli pinnoitteesta voi tulla hydrofobinen ilman UV-valon vaikutusta, jolloin pinnan ja veden välinen kontaktikulma kasvaa. (Lenkkeri 2008.)

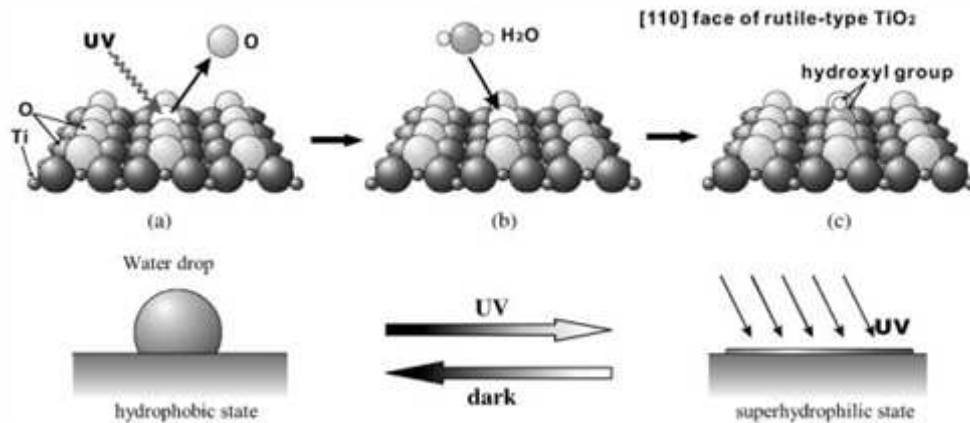
Superhydrofiilisyyden ja fotokatalyyttisen aktiivisuuden tekevät yhdessä titaanidioksidista itsepuhdistuvan. Superhydrofiilisyyden tapahtuu samalla pinnalla, mutta eri mekanismeilla kuin orgaanisten yhdisteiden fotokatalyyttinen hajoaminen. Pinnoitteella voi olla joko enemmän fotokatalyyttistä kuin superhydrofiilistä luonnetta tai enemmän superhydrofiilistä kuin fotokatalyyttistä luonnetta, mutta nämä riippuvat itse pinnoitteesta ja pinnoitteen valmistustavasta. (Lenkkeri 2008.)

Kun titaanidioksidipintaa altistetaan UV-valolle, elektronit pelkistävät titaani(IV)-kationeja titaani(III)-tilaan ja aukot hapettavat O^{2-} -anioneja. Silta-asemassa olevat happiatomit irtoavat pinnasta, jolloin pintaan jää happivakansseja, jotka vesimolekyylit täyttävät. Näihin kohtiin muodostuu absorboituneita hydroksyyliiryhmiä. Nämä hydroksyyliiryhmät tekevät pinnasta hydrofiilisen (esitetty kuviossa 21). Kun titaanidioksidin pintaa altistetaan UV-valolle, siinä olevien OH-ryhmien konsentraatio kasvaa. Pimeässä, kun pinta ei ole altistunut UV-valolle, happivakanssit alkavat täyttyä jälleen hapella, jolloin pinta alkaa muodostua takaisin hydrofobiseen suuntaan. Kyseinen käänteinen prosessi on hidas, koska kontaktikulman palautuminen alkuperäiselle tasolle voi kestää useita vuorokausia. (Lenkkeri 2008.)



KUVIO 21. Hydrofobisuuden ja hydrofiilisuuden reaktiot yksinkertaistettuna (Lenkkeri 2008)

Kuviossa 22 on esitetty superhydrofiilisen ilmiön mekanismi, joka on jaettu kolmeen vaiheeseen. Nämä vaiheet ovat lyhyesti: a kohdassa on kuvattu hapen irtoaminen UV-säteilyn avulla, b kohdassa on vesimolekyylin kiinnittyminen, c kohdassa on hydroksyyliiryhmän syntyminen. Kuviossa 22 on hyvin kuvattu, kuinka pinta muuttuu hydrofobisesta hydrofiiliseen ja samalla kontaktikulman suuruus laskee, jolloin myös nestepisaran muoto pinnalla muuttuu. Kuvioista näkee myös sen, että tapahtuma on lisäksi käänteinen. (Pieniniemi 2007.)



KUVIO 22. Superhydrofiilisen ilmiön mekanismi (Pieniniemi 2007.)

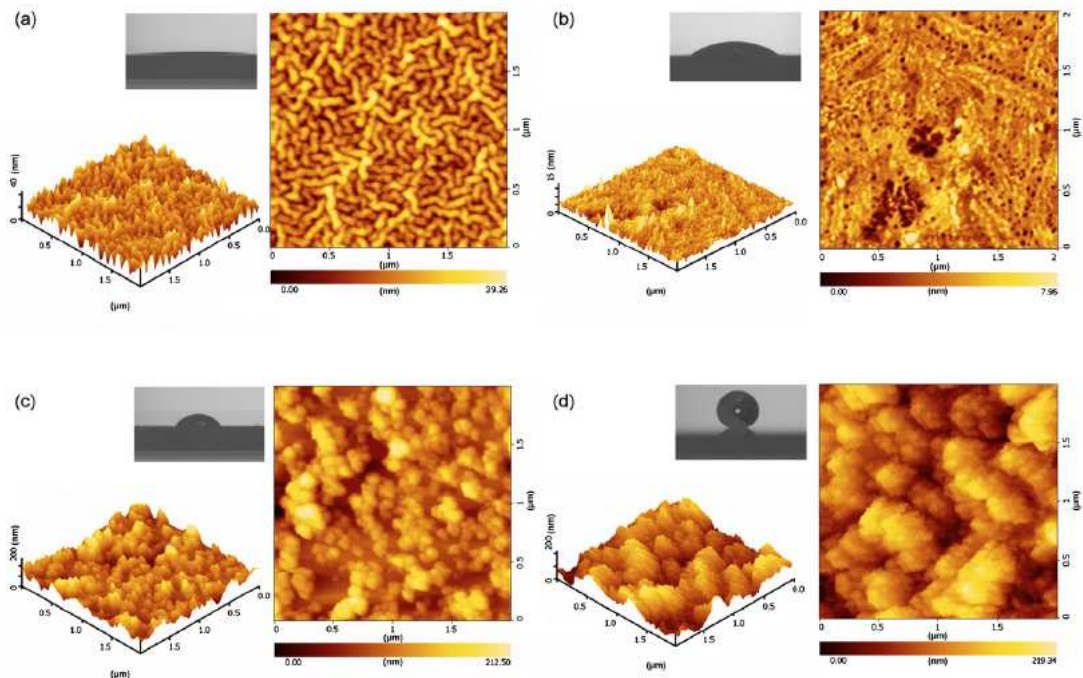
4.2 Nanosilikaatit

Silikaatti koostuu piistä, hapestä, yhdestä tai useammasta metallista sekä vedystä. Vakain silikaatti normaaliolosuhteissa on piidioksidi eli kvartsi. Silikaattipinnoitteita käytetään yleensä metallien korroosiosuojauksessa ja hapettamisen estossa, eri materiaalien kulumisen eston parantamisessa sekä itsepuhdistuvissa pinnoissa. Silikaattipinnoitteita voidaan valmistaa sooli-geeli-menetelmällä. Ne ovat stabiileja niin mekaanisesti kuin kemiallisesti. Silikaattien valmistuksessa valmistusparametreja muuttamalla pystytään vaikuttamaan niiden optisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin. Silikaattia voidaan käyttää lähes kaikissa metalleissa pinnoitteena, mutta usein pinnoitteissa on mukana muitakin komponentteja, jolloin pinnoite on yhdistelmäpinnoite, jolla on pelkkää silikaattipinnoitetta paremmat tietyt ominaisuudet. (Vuorio 2005, 29.)

Nanomateriaaleilla ja -partikkeleilla, verrattuna saman materiaalin makroskooppisen kokoihin rakenteisiin, on sekä uusia että yllättäviäkin ominaisuuksia. Nämä kyseiset eroavaisuudet johtuvat nimenomaan nanopartikkeleiden koosta. Koko lisäksi partikkelien pinta-alaa, jolloin myös reaktiivisuus vierekkäisten partikkeleiden kesken lisääntyy. Pienen kokonsa ansiosta myös kvantti-ilmiö tulee yhä tärkeämmäksi. Nanokomponentit käsittävät minkä tahansa materiaalin, joka sisältää nanokokoja olevia lisäainekerroksia tai niiden osia. Näitä ovat muun muassa erilaiset polymeereillä ympäröidyt silikaattipartikkelit. (Nanomateriaali 2007.)

Nanomateriaaleja valmistetaan kahdella eri menetelmällä, top-down-menetelmällä, jossa suuresta kokonaisuudesta lähdetään pilkkomaan ja pienentämään nanokomponentiksi, sekä bottom-up-menetelmällä, jossa pienemmistä kokonaisuuksista, kuten atomeista tai molekyyleistä, aletaan koota nanokomponentteja. (Nanomateriaali 2007.)

Kuviossa 23 on neljän eri lailla käsitellyn pinnan 2D- ja 3D-topografiakuvia, joiden vieressä on kultakin pinnalta otettuja vesipisaran kontaktikulmakuvia. Nämä pinnat ovat: (a) polyelektrolyyttikalvo, (b) polyelektrolyyttikalvo, jota on etsattu 60 minuuttia, (c) etsattu polyelektrolyyttikalvo, joka on päällystetty SiO_2 -nanopartikkeleilla, (d) etsattu polyelektrolyyttikalvo, joka on päällystetty SiO_2 -nanopartikkeleilla ja puoliksi fluorisoidulla silaanilla. Kuvioista 23 nähdään, että mitä karheampi ja epätasaisempi pinta on, sitä hydrofobisempi pinnoite on. Tällöin vesipisaran ja pinnoitteen välinen kontaktikulma on suuri, jolloin vesipisara on siis helpompi poistaa pinnalta. (Nimitrakoolchai ym. 2008, 947–948.)



KUVIO 23. Erilaisten pintojen 2D- ja 3D-topografiakuvia (Nimitrakoolchai ym. 2008, 947–948.)

4.3 Muut pinnoitemateriaalit

Fotokatalyytin vyörakenteen pitää olla sellainen, että veden hapettaminen ja hapen pelkistäminen on mahdollista. Metallikalkogeeneistä kadmiumsinkki CdS ja kadmiumseleeni CdSe absorboivat näkyvää valoa hyvin. Pienemmän energiaaukkonsa ansiosta ne absorboivat valoa jopa paremmin kuin itse titaanidioksidi. Näissä materiaaleissa valo aiheuttaa korroosiota ja tämän takia ne menettävät aktiivisuutensa nopeasti. Sinkkioksidilla ZnO, strontiumtitaanitrioksidi SrTiO₃:lla ja tinadioksidilla SnO₂ on todettu olevan fotokatalyyttisiä ominaisuuksia, mutta esimerkiksi sinkkioksidin on todettu olevan epästabili, koska se muodostaa pinnalle sinkkihydroksidia Zn(OH)₂, mikä johtaa ajan myötä fotokatalyyttisten ominaisuuksien katoamiseen. (Pore 2003, 21–23.)

UV-valon aiheuttamaa hydrofiilisyyttä on havaittu sinkkioksidilla ZnO, tinadioksidilla SnO₂, volframitrioksidilla WO₃ ja vanadiinipentoksidilla V₂O₅. (Pore 2003, 21–23.) Titaanidioksidin lisäksi on myös muita fotokatalyyttisiä pinnoitemateriaaleja, joita voidaan käyttää pinnoittamiseen. Näitä ovat esimerkiksi titaanioksinitridi, sinkkioksidi, alumiinirautaoksidi sekä metalleihin yhdistetty titaanidioksidi. Titaanidioksidi on näistä aineista kyseisiltä ominaisuuksiltaan paras. (Hannuksela 2006, 1845–1847.)

Titaanioksinitridipinnoitteen yksi valmistusmenetelmä on aktivoitulla reaktiivisella haihdutus (CVD)-menetelmä. Kyseisessä menetelmässä laitteistona käytetään kaksiosaista tyhjiökammiota. Elektronipommituksella kammion alaosassa haihdutettu titaani tarttuu pinnoitettavan materiaalin pintaan, minkä jälkeen kammion yläosassa aktivoitu happi- ja typpikaasun seos reagoi titaanin kanssa muodostaen titaanioksinitridikerroksen. Pinnoitteen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa valmistusvaiheessa typen ja hapen osittaispaineiden muutoksilla. Titaaninitridistä ja titaanioksidista koostuvan pinnoitteen päällä on kerros titaanidioksidia. Sinkkioksidipinnoitteen yksi valmistusmenetelmä on sooli-geeli-menetelmä. Volframitrioksidikalvoja voidaan valmistaa aerosoliavusteisella kemiallisella höyrystämismenetelmällä. (Kumulainen 2006, 59–60; Pore 2003, 21–23.)

5 PINTOJEN KÄSITTELY

Itsepuhdistuvien pintojen valmistuksessa ensimmäisenä tehtävänä on puhdistaa pinnoitettava materiaali, jotta itse pinnoitusvaiheessa ei syntyisi minkäänlaista kontaminaatiota, joka pilaisi pinnoituksen.

5.1 Puhdistus ennen pinnoitteen lisäystä

Pintojen käsittelyn vaiheet jaetaan yleensä kolmeen eri pääryhmään, koska yleensä käsittely tapahtuu monessa eri vaiheessa. Ensimmäisenä on esikäsittely, johon sisältyy yleensä pinnoitettavan pinnan käsittely, kuten puhdistus mekaanisesti tai kemiallisesti. Mekaanisia puhdistusmenetelmiä ovat muun muassa hionta, kiillotus ja suihkupuhdistus. Kemiallisia puhdistusmenetelmiä taas ovat muun muassa rasvanpoisto ja peittäus. Toisena vaiheena on itse esikäsitellyn pinnoitettavan pinnan pinnoittaminen. Kolmantena vaiheena on jälkikäsittely, joka tapahtuu itse pinnoituksen jälkeen. Jälkikäsittelymenetelmiä ovat muun muassa maalaus, lakkaus ja kiillotus. (Vuorio 2005, 52–53.)

5.1.1 Mekaaniset puhdistusmenetelmät

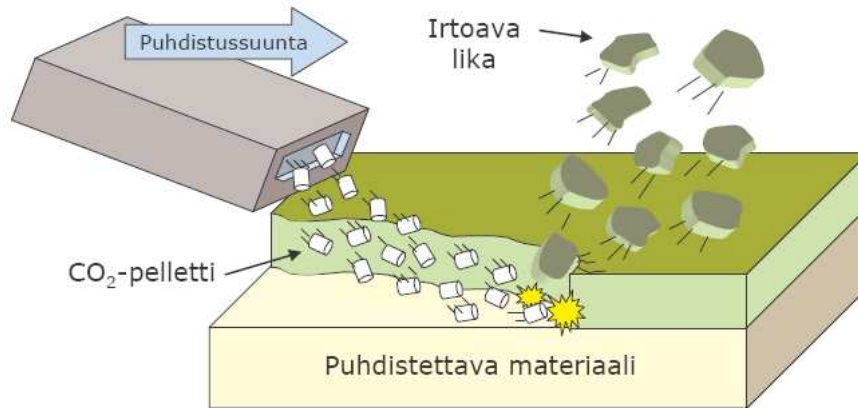
Mekaanisiin puhdistusmenetelmiin lasketaan käsityökaluilla, koneella tapahtuva ja suihkuttamalla tapahtuva pinnan tai kappaleen puhdistus. Käsityökaluilla tapahtuva puhdistus suoritetaan yleensä puukoilla, kaapimilla, taltoilla, käsiteräsharpoilla ja hiomapapereilla. Käsityökaluilla poistetaan yleensä pinnalle syntynyttä ja kerrostunutta kuonaa, ruostetta tai maalia, mutta myös pinnan muokkaaminen, esimerkiksi karhentaminen pinnoitteen lujaa kiinnittymistä varten, voidaan suorittaa käsityökaluilla. Koneella tapahtuvaa pinnan puhdistusta voidaan tehdä yleensä esimerkiksi erilaisilla hiomakoneilla, kulmahiomakoneilla, höylillä ja niin edelleen. (Vuorio 2005, 61.)

Suihkupuhdistus on käsityökaluilla ja koneellisilla työkaluilla tapahtuvaa mekaanista puhdistusta paljon tehokkaampaa, koska suihkupuhdistuksella pystytään puhdistamaan tehokkaasti myös pintojen erilaiset muodot, kuten urat, kolot tai reiät. Suihkupuhdistuksessa ammutaan puhdistettavaan pintaan joko vedellä tai paineilmalla suurella nopeudella rakeita, jotka poistavat pinnasta likaa ja muita pintaan kiinnijääneitä materiaaleja. Raemateriaalina voidaan käyttää esimerkiksi hiekkaa, rakeista metallia tai kuivajäää. Kuivajää on hyvä suihkupuhdistuksessa käytettävä raemateriaali, koska sitä ei tarvitse puhaltaa vedellä pölyn syntymisen välttämiseksi, kuten muita raemateriaaleja, koska kuivajää ei muodosta pölyä eikä kosteutta. (Vuorio 2005, 61.)

5.1.2 Hiilihappojääpuhallus

Ennen pinnoitteen lisäystä kappaleen pinta voidaan puhdistaa mm. kuivajään avulla. Kuivajää on kiinteässä muodossa olevaa hiilidioksidia. Se on hyvin kylmää, jopa alle -79 °C . Puhdistettaessa kuivajäällä ei muodostu likaa eikä kosteutta. Hiilidioksidijää sublimoituu hyvin nopeasti normaalissa huoneenlämmössä. Tämän takia sitä kuljetetaan erikoisissa kuljetuslaatikoissa, jotka hidastavat sublimoitumista. (Hiilidioksidi 2009.)

Kuivajääpuhdistus kehitettiin noin 30 vuotta sitten, aluksi sillä puhdistettiin lentokoneiden rungosta maaleja, koska sillä pystyttiin tekemään puhdistus ilman, että rungon metalli vahingoittui. Kuivajääpuhdistusta on käytetty erilaisten pintojen puhdistamiseen erinomaisin tuloksin yli 10 vuotta. (Hiilihappojää 2009.) Kuivajääpuhdistuksen periaate on esitetty kuviossa 24.



KUVIO 24. Hiilihappojääpuhallusmenetelmän toiminta (Vuorio 2005, 61)

Hiilihappojääpuhallusmenetelmällä on monia nimiä, kuten hiilidioksidimyrsky, kuivajääpuhallus ja hiilidioksidipuhallus. Hiilihappojääpuhallus on ympäristökuormituksen kannalta neutraali menetelmä, koska kuivajää valmistetaan usein teollisuuden prosesseista sivutuotteena syntyvistä CO₂-kaasuista ja puhalluksesta ei synny mitään jätteitä tai päästöjä, ainoastaan jäljelle jää irrotettu lika. Kaiken lisäksi hiilihappojää on puhdas, myrkytön ja desinfektiovaikutuksia omaava aine. (Hiilihappojää 2009.)

Kuivajääpuhdistuksessa hiilidioksidirakeita eli hiilihapporakeita puhalletaan paineilmaalla puhdistettavalle pinnalle, mistä epäpuhtaudet tai esimerkiksi maali pitää poistaa. Koska hiilihapporakeen ja puhdistettavan pinnan lämpötilaero on todella suuri, osuessaan puhdistettavalle pinnalle hiilihapporake sublimoituu ja ottaa sublimoitumiseen tarvittavan lämmön kappaleen likapinnalta jäähdyttäen pinnan ohuesti noin $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen. Ohuen kerroksen jäähtyminen tapahtuu nopeasti, jolloin lämpö ei ehdi siirtyä pohjamateriaalista pintaan ja likapinta taas kutistuu nopeasti, jonka johdosta lämpöstressivoimat repivät likakerroksen ja kappaleen pinnan väliset sidokset irti ja hiilihapon 800-kertaisesta tilavuuden kasvusta pinnalle syntyvä ”myrsky” puhaltaa likakerroksen lopullisesti irti. (Hiilihappojää 2009.)

5.1.3 Ultraäänipuhdistus

Ultraääni on mekaanista värähtelyä, jolla on korkea taajuus. 1940-luvulla alettiin käyttää ultraääntä pesutarkoituksessa. Puolivälissä 1940-lukua valmistettiin ensimmäiset kaupalliset ultraäänipesurit. Vaikka ultraäänen käyttö pesutarkoituksessa on melko vanha, niin silti se on hyvin huonosti tunnettu menetelmä Suomessa. Ultraääni on ihmiskorvan kuuloalueen yläpuolella, jolloin se yleensä lasketaan alkavan noin 20 kHz:stä. Ylärajaa ultraäänellä ei ole, joten ultraäänitekniikka jaetaan suuri- ja matalaintensiteettisovelluksiin. (Väisänen 2005, 23–24.)

Ultraäänipuhdistuksessa puhdistettava kappale tai pinta on upotettuna pesunesteeseen. Kun pesunesteeseen syötetään ultraäänitaajuisia värähtelyä, kappale tai pinta puhdistuu ultraäänen aiheuttaman kavitaation johdosta. Kavitaatio toimii puhdistumiseen tarvittavana mekaanisena energiana. Ultraäänipuhdistuksen tulokseen vaikuttaa neljä tekijää: aika, lämpötila, pesuaine ja mekaaninen energia. Näiden tekijöiden painoarvon määrittää puhdistettava pinta tai kappale sekä poistettava lika ja lian ominaisuudet. (Väisänen 2005, 24.)

Ultraäänipuhdistuslaitteessa on seuraavat osat: ultraäänigeneraattori, värähtelijä sekä pesuallas. Ultraäänigeneraattori muuttaa normaalin verkkovirran 230 V ja 50 Hz sähköenergiaksi, jonka jännite on 600–700 voltia ja taajuus 30 kHz. Värähtelijä taas muuttaa ultraäänigeneraattorin tuottaman suurjännitteisen ja suurtaajuisen sähköisen energian mekaaniseksi värähtelyksi, joka johdetaan joko pesualtaan reunalle kiinnitetyllä värähtelijällä tai upotetulla värähtelijällä pesunesteeseen. (Väisänen 2005, 24–25.)

Ennen itse pinnoitteen lisäystä voidaan pinnoitettava materiaali, esimerkiksi lasi, puhdistaa ultraäänipuhdistuksella apuna käyttäen etanolia, asetonia ja ionisoitua vettä. Tämän puhdistuksen jälkeen pinnoitettava materiaali voidaan kuivata esimerkiksi uunissa 60 °C:ssa. (Nimitrakoolchai ym. 2008, 947–948.)

5.1.4 Muut puhdistusmenetelmät

Muita kuin edellä mainittuja puhdistusmenetelmiä on monia, kuten muun muassa höyrypuhdistus, sähkökemiallinen puhdistus ja ultraviolettipuhdistus. Höyrypuhdistuksessa vettä lämmitetään esimerkiksi sähköllä, jolloin muodostunut höyry johdetaan puhdistettavalle pinnalle. Höyry tunkeutuu likakerroksen ja pinnan väliin ja irrottaa likakerroksen pinnalta. Höyrypuhdistus on hyvin yksinkertainen ja turvallinen menetelmä, koska höyrypuhdistuksessa ei tarvita kemikaaleja. Höyrypuhdistimissa ainoaksi ongelmaksi osoittautuu niiden kosteuttava vaikutus, sillä kun pinta puhdistetaan höyryllä, siihen jää pieniä määriä kosteutta. (Höyry 2009.)

Sähkökemiallinen puhdistusmenetelmä on elektrolyyttistä puhdistusta, ja sitä käytetään anodisesti tai katodisesti poistamaan metalleja ja muita epäpuhtauksia puhdistettavalta pinnalta. Sähkökemiallisessa puhdistuksessa puhdistettavasta pinnasta tulee karhea, jolloin erillistä karheusvaihetta ei tarvita. Siihen, kuinka karhea pinnasta kyseisessä puhdistusmenetelmässä tulee, pystytään vaikuttamaan virrantiheydellä. Eli mitä suurempi on virrantiheys, sitä suurempi karheus puhdistettavaan pintaan saadaan. (Vuorio 2005, 57.)

5.2 UV-valo ja sen vaikutukset

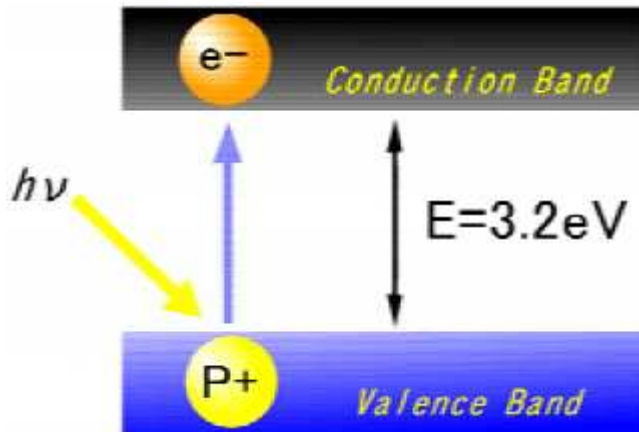
Titaanidioksidi on puolijohde (KUVIO 25), joka muuttuu korkeaenergiseen tilaan auringon valon ansiosta ja vapauttaa elektronin säteilytetyltä pinnalta. Jos energiaa on tarpeeksi, kaikki elektronit, jotka alun perin sijaitsivat valenssivyöllä, siirtyvät johtuvuusvyölle. Energia, jonka avulla elektronit siirtyvät, on peräisin valosta ja on yhteydessä valon aallonpituuteen. Kyseisellä valolla aallonpituuden pitäisi olla sama kuin ultravioletivalolla. (Fotokatalyytti 2005.)

Kaavoissa (11), (12) ja (13) E on energia, h on Planckin vakio, ν on frekvenssi, c on valon nopeus ja λ on aallon pituus.

$$E = h \cdot \nu \tag{11}$$

$$v = c / \lambda \quad (12)$$

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (13)$$



KUVIO 25. Elektronien siirtyminen valenssi- ja johtuvuusvöillä (Fotokatalyytti 2005)

Titaanidioksidin johtuvuusvyön ja valenssivyön välinen energia on $E = 3,2 \text{ eV}$. Jos halutaan laskea fotokatalyyysiin tarvittavan valon aallonpituus, saadaan se lisäämällä kaavaan c (valon nopeus) $= 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ja h (Planckin vakio) $= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. Näiden arvojen avulla saadaan selville, että valon aallonpituus pitäisi olla 380 nm , joka on ultraviolettivalon aallonpituus. Kyseistä ultraviolettivaloa tarvitaan aktivoimaan fotokatalyyysi. (Fotokatalyytti 2005.)

Tahrattomat titaanidioksidit (anataasi- ja rutiilirakenteet) absorboivat ultraviolettivalon fotoneita. Auringon valo sisältää vain pienen osan ultraviolettifotoneita (noin 5 %). Huoneen lamput lähettävät pääosin näkyviä fotoneita. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

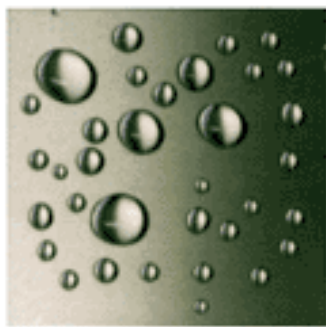
Titaanidioksidipinnat eivät tapa bakteereja hyvin, jos valon valoteho on heikko, mutta kun pinnoitteeseen sekoitetaan kuparipartikkeleita, alkaa itsepuhdistuvuusmekanismi toimia jopa huoneen valossa, joka sisältää vain todella vähän itse UV-valoa ($\sim 1 \mu \text{ W cm}^{-2}$). Vaikka kupari itsessään on antibakteerinen aine, joka toimii jopa pimeässä, niin se ei yksin aiheuta bakteerien kuolemaa pimeässä, sillä myös

kuparille resistanssit bakteerit kuolevat jopa huoneen valossa kyseisellä hybridi-pinnalla. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)

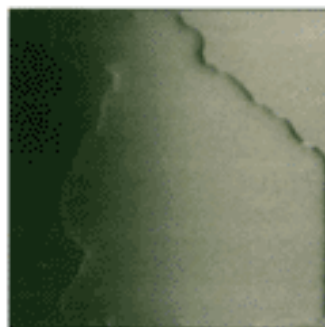
UV-valon vaikutus mm. kontaktikulmaan

Titaanidioksidihutkalvon ja veden välinen kontaktikulma on useita kymmeniä asteita. UV-valon vaikutuksesta kontaktikulma pienenee asteittain, kunnes se saavuttaa nollan asteen, ja tämän jälkeen kontaktikulma pysyy vain muutamassa asteessa useiden tuntien ajan ilman UV-valon vaikutustakin. Siitä huolimatta, että kontaktikulman suuruus olisi kasvanut, se saadaan helposti pienenevään uudelleen (pelkästään) altistamalla pinta UV-valolle ja antamalla sen vaikuttaa pintaan. Tämän vuoksi modifioitu titaanidioksidihutkalvo on ensimmäinen oikeasti käytännöllinen materiaali, jolla on superhydrofiilinen ominaisuus. (Hydro 2009.)

Kuviossa 26 on esitetty, kuinka UV-valo vaikuttaa kontaktikulmaan. Siinä titaanidioksidi-silikonilla pinnoitetulle materiaalille on asetettu vettä. Vesi on pisaroina pinnan päällä ennen UV-valolle altistusta, mutta kun pinnoitettu pinta altistetaan UV-valolle, sen päällä olevat vesipisarat katoavat ja vesi levittäytyy tasaiseksi kalvoksi pinnan päälle. (Hydro 2009.)



Before UV irradiation
(waterdrops)

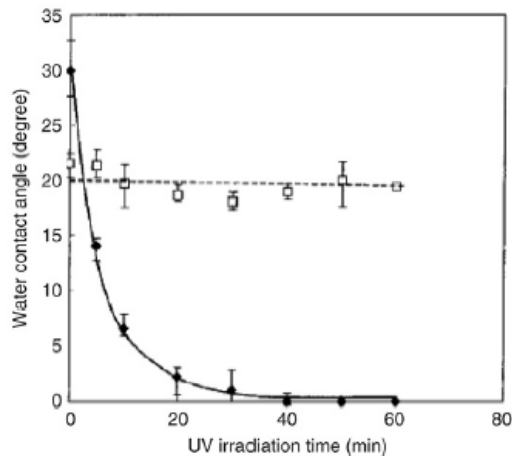


After UV irradiation
(flatly spreading)

KUVIO 26. UV-valon vaikutus kontaktikulmaan (Hydro 2009)

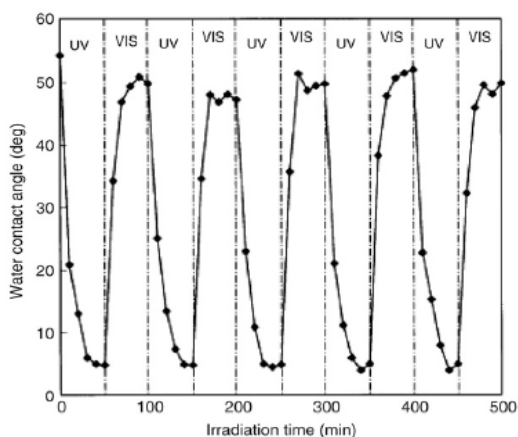
Kuviossa 27 on esitetty graafisesti kontaktikulman suuruuden riippuvuus ajasta, joka fotokatalyyttinen pinta on altistettuna UV-valolle. Kuviossa 27 on titaanidioksidi pinnoitteelle (mustat neliöt) ja stronttiumtitanaatti -pinnoitteelle (SrTiO_3) (valkoi-

set neliöt) laskettu veden kontaktikulmia eri aikoina, kun kumpaakin pinnoitetta on UV-säteilytetty (1 mW cm^{-2}) ympäristössä, jonka olosuhteet olivat seuraavat: lämpötila 295 K ja suhteellinen ilmankosteus 60 %, ilmassa. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 27. Titaanidioksidipinnoitteen ja veden välinen kontaktikulma UV-valolle altistuksen eri aikoina (Fujishima ym. 2008, 515–582)

Kuviossa 28 on esitetty kontaktikulman suuruudet, kun titaanidioksidin anaataasipinnoitteen on annettu olla vuorotellen UV-valon ja näkyvän valon vaikutuksen alaisena kummankin 50 minuuttia kerralla, yhteensä 500 minuutin ajan. Kuviossa 28 näkyy, kuinka samalla titaanidioksidipinnoitteella vuorottelevat hydrofiilisyyt ja hydrofobisuus, sen mukaan, onko pinnoite altistuneena UV-valolle vai onko se pimeässä. (Fujishima ym. 2008, 515–582.)



KUVIO 28. Titaanidioksidipinnan ja veden välisen kontaktikulman suuruuden vaihtelu säteily lajin muuttuessa (Fujishima ym. 2008, 515–582)

6 PINTOJEN ITSEPUHDISTUVUUTEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

6.1 Pinnan tasaisuus/karheus

Hydrofobisella pinnalla on suuri kontaktikulma. Tähän kontaktikulman suuruuteen tietyllä pinnalla voidaan vaikuttaa kahdella eri tavalla: kemiallisesti ja geometrisesti. Kemiallisessa tavassa pinnan kemiallisia muutamia muutetaan niin, että pinnoitteen pintaenergia laskee, jolloin nesteen ja pinnan välinen kontaktikulma nousee. Geometrisellä menetelmällä pyritään pinnan karheutta kasvattamaan, jolloin pinnoitteen hydrofobisuus kasvaa. Pinnan karhentaminen voidaan tehdä monin eri tavoin, kuten esimerkiksi syövyttämällä pintaa jollakin kemikaalilla, tekemällä pinnalle avoimia huokosia sooli-geelimenetelmällä, ionisuihkuetsauksella tai plasmaetsauksella. (Vuorio 2005, 41–42.)

Veden käyttäytyminen pinnalla voidaan määrittellä kaavalla (14), joka liittyy pintajännitykseen. Kaavassa (14) γ_{SV} on kiinteän ja kaasun välinen pintajännitys, γ_{SI} on kiinteän ja nesteen välinen pintajännitys ja γ_{IV} on nesteen ja kaasun välinen pintajännitys. Kontaktikulma veden/kaasun ja kiinteän pinnan rajapinnassa on θ_Y . (Madaeni & Ghaemi 2007, 221–233.)

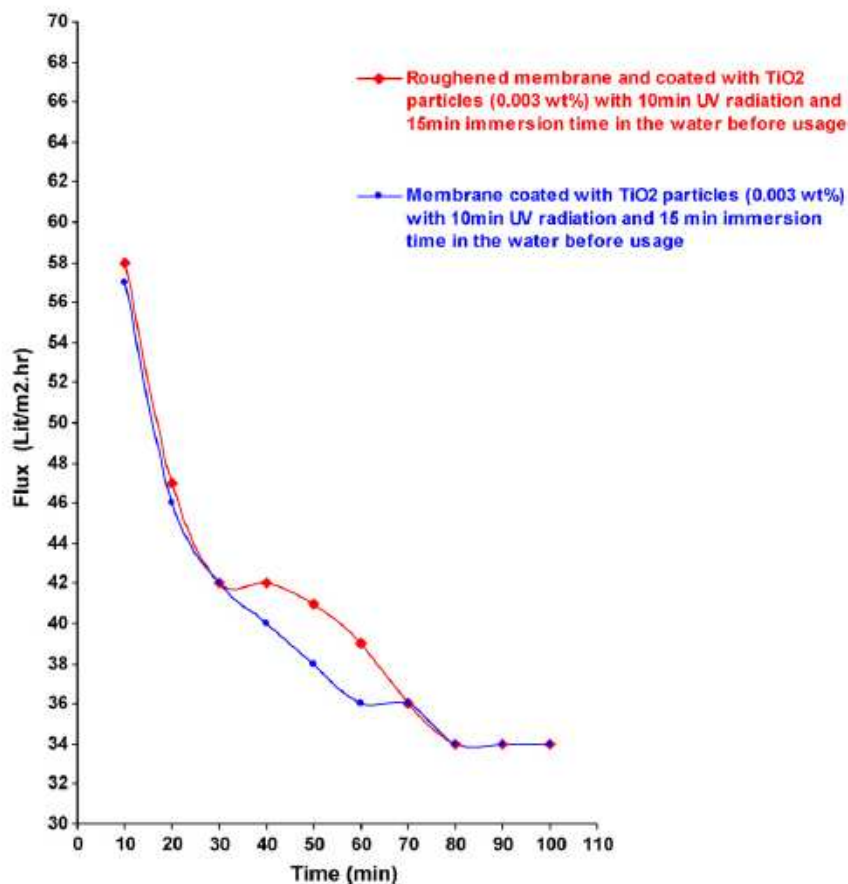
$$\gamma_{SV} - \gamma_{SI} = \gamma_{IV} \cos \theta_Y \quad (14)$$

Kaavan 14 esittämä suhde pätee tasaiselle pinnalle. Kaavassa 15 on esitetty samanlainen suhde karhealle pinnalle. Kaavassa 15 r on pinnan karheus sekä θ_W ja θ_Y ovat kontaktikulmat veden/ilman ja kiinteän pinnan rajapinnassa. Tämä kaavan (15) suhde osoittaa, että koska karhea pinta-ala on aina suurempi kuin tasaisen alueen, niin r on suurempi kuin 1. Tästä seuraa se, että jos kontaktikulma nesteelle kiinteällä pinnalla on vähemmän kuin 90 astetta, niin pinnan karheus pienentää kontaktikulmaa, mikä edesauttaa nesteen levittäytymistä pinnalle. (Madaeni ym. 2007, 221–233.)

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad (15)$$

Karheusasteen ja vuon välillä on lineaarinen suhde, eli karheuden lisäys johtaa juoksutuksen kasvuun. (Madaeni ym. 2007, 221–233.)

Kuviossa 29 on esitetty saadut vuoarvot karhealle ja tasaiselle kalvopinnalle. Karkea kalvopinnoite on esitetty kuviossa 29 punaisella värillä ja sileä kalvopinnoite sinisellä värillä. Kumpaakin kalvoa on altistettu UV-valolle 10 minuuttia ja pidetty vedessä 15 minuuttia ennen käyttöä. Vuoarvo karhealla kalvopinnalla on joiltakin osilta suurempi kuin tasaisella kalvopinnalla. Karheus kalvon pinnassa lisää pinnan hydrofiilisyyttä, hydrofiilisyyden ja fotokatalyyttisen ilmiön läheisen suhteen vuoksi myös pinnan fotokatalyyttiset ominaisuudet lisääntyvät. (Madaeni ym. 2007, 221–233.)

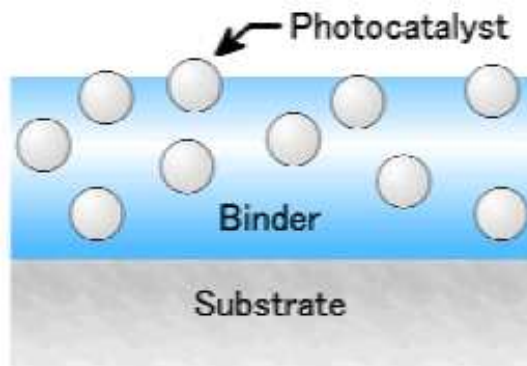


KUVIO 29. Karheuden vaikutus pinnan ominaisuuksiin (Madaeni ym. 2007, 221–233)

6.2 Pinnoitteen kerrosten määrä

Titaanidioksidia käytetään muun muassa seuraavilla aloilla: kosmetiikassa, hammastahnoissa, lääkkeiden täyteaineena ja yleisesti pinnoituksessa jauhemaisessa olomuodossa. Titaanidioksidia ei voida käyttää pelkästään jauhemaisena, koska tuuli voisi puhaltaa ja vesi voisi huuhtoa jauheen pois pinnalta. Jos titaanidioksidia käytetään jauhemaisena, tarvitaan erillinen sideaine. Tämä sideaine ei voi olla orgaanista sideainetta, koska titaanidioksidipinnalla tapahtuva fotokatalyyttinen reaktio tuhoaa orgaanisen sidosaineen. (Fotokatalyysi 2009.)

Fotokatalyyttinen reaktio ei vaikuta epäorgaanisiin sidosaineisiin, mutta ainoastaan titaanidioksidijauhe pinnalla voi toimia tehokkaasti riippumatta todellisesta jauhemäärästä sidosaineessa. Titaanidioksidijauheessa voidaan käyttää epäorgaanista sidosainetta. Jauhe sekoitetaan sidosaineeseen ja levitetään pinnoitettavalle pinnalle. (Fotokatalyysi 2009.) Kuviossa 30 on luonnos tällä pinnoitustavalla pinnoitetusta pinnasta.



KUVIO 30. Jauhemaisen fotokatalyytin käyttö pinnoituksessa (Fotokatalyysi 2009)

Pinnoitettavia pintoja voidaan pinnoittaa fotokatalyyteillä myös ohutkalvomenetelmällä, jossa pinnoitettava pinta voidaan pinnoittaa ainoastaan fotokatalyytillä itsellään eli jauhemaista fotokatalyyttiä ja sidosainetta ei tarvita. Tämä menetelmä on nimeltään sooli-geelimenetelmä. (Fotokatalyysi 2009.) Kuviossa 31 näkyy luonnos tällä pinnoitusmenetelmällä pinnoitetusta pinnasta.



KUVIO 31. Ohutkalvomenetelmällä pinnoitettu pinta (Fotokatalyysi 2009)

6.3 Pinnoitteen lisäämistapa

Sooli-geelipinnoitteet ovat paksuudeltaan pienempiä kuin $5\ \mu\text{m}$, tyypillisesti alle $1\ \mu\text{m}$. Pinnoitteen ominaisuuksia ja rakennetta voidaan räätälöidä tarpeen mukaan. Muokattavia ominaisuuksia ovat muun muassa sähköiset, optiset, mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet. Ominaisuuden perustuvat hydrolyysireaktioon (hydrolyysireaktiossa yhdiste hajoaa lähtöaineikseen vettä lisättäessä) ja tiivistymisreaktioon. (Pieniniemi 2007.)

Sooli-geelimenetelmän avulla voidaan tuottaa ohuita ja tiiviitä pinnoitteita, jotka antavat hyvän korroosiosuojan. Sen avulla pystytään pinnoittamaan myös monimutkaisia muotoja. Sintrauslämpötila voi olla tarvittaessa hyvinkin matala, normaalisti noin $200\text{--}600\ \text{°C}$. Huonona puolena on, että sooli-geelimenetelmällä ei voida tehdä kovinkaan paksuja pinnoitteita, yleensä alle $0,5\ \mu\text{m}$. Jos pinnoitteen paksuus ylittää kyseisen paksuuden, voi pinta säröillä nestefaasin poistamisen jälkeen. (Vuorio 2005, 18–20.)

Sooli-geeli-teknologia yhdistää eri materiaaleja molekyylitasolla. Orgaanisen ja epäorgaanisen kemian sekä nanopartikkeleiden tasapainon avulla saadaan paremmat pinnoitusominaisuudet tai saadaan paranneltua niitä. (Pinnoitustapa 2009.)

6.3.1 Chemical vapour deposition (CVD)

Chemical vapour deposition (kemiallinen kaasufaasipinnoitus), CVD, on tekniikka, jossa kaasumaiset lähtöaineet kerrostetaan pinnoitettavan kappaleen pinnalle, niin että ne muodostavat hyvin puhtaita kiinteitä materiaaleja. Nimi käsittää ryhmän prosesseja, joihin sisältyy kiinteän materiaalin kerrostaminen kaasumaisesta faasista veteen tai kappaleen päälle. CVD-prosessia käytetään normaalisti ohuiden filmien ja puolijohteiden valmistuksessa. (CVD 2009.)

Ympäröivässä lämpötilassa olevat prekursorikaasut johdetaan reaktiokammioon. Reaktiokammiossa nämä kaasut ovat kontaktissa lämmitetyn pinnoitettavan alustan kanssa. Ne reagoivat keskenään tai hajoavat muodostaen kiinteän faasin, joka sitten asetetaan pinnoitettavan osan päälle. Pinnoitettavan osan lämpötila on kriittinen ja voi vaikuttaa siihen, mitkä reaktiot tapahtuvat. (Menetelmä 2009.)

CVD-pinnoitteet ovat hienorakeisia, tiiviitä, hyvin puhtaita ja kovempia kuin samantyyppisiä materiaalia tuottava perinteinen keraaminen valmistusprosessi. CVD-pinnoitteet ovat normaalisti muutamia mikroneita paksuja, sekä normaalisti pinnoitus tapahtuu melko hitaasti vain muutamia mikroneita tuntia kohti. (Menetelmä 2009.)

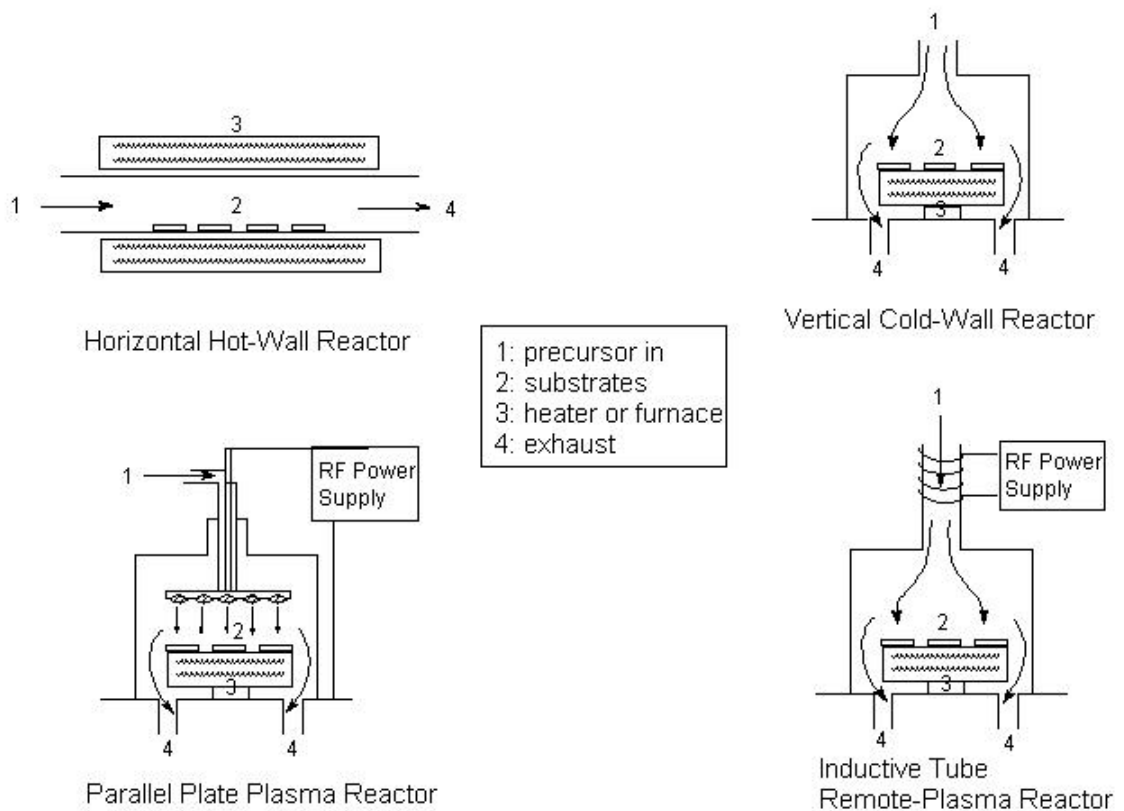
Chemical Vapor Depositio, CVD, pinnoituksen vaiheet ovat seuraavat:

- höyrystäminen ja prekursorimolekyylien siirtäminen reaktoriin
- prekursorimolekyylien levittäminen pinnoitettavalle pinnalle
- prekursorimolekyylien adsorboituminen pinnoitettavalle pinnalle
- prekursorimolekyylien hajoittaminen pinnalla ja liittäminen kiinteään kalvoon.
- molekyylisten sivutuotteiden rekombinaatio ja desorptio kaasufaasiin. (Reaktori 2009.)

CVD-pinnoituksella on monia etuja, kuten että se voidaan toteuttaa kaikkien raaka-aineiden tai yhdisteiden kanssa. Sillä on korkea puhtaus, 99.999 %, sekä sen tiheys on 100 %. Materiaalit muodostuvat alle sulamispisteen. Tällä menetelmällä voidaan pinnoittaa useita kappaleita yhtä aikaa, mikä tekee menetelmästä ekonomi-

sen. CVD-pinnoitusta käytetään puolijohdeiden tuotannossa, mutta sitä käytetään myös muun muassa pinnoitteissa, valokuiduissa ja jauhetuotannossa. (CVD 2009.)

Kuviossa 32 on esitetty neljä CVD-pinnoituslaitteiston periaatetta. Kaikissa näissä on merkitty 1:llä, mistä prekursorikaasu tulee sisään, 2:lla on merkitty pinnoitettava kappale, 3:lla on merkitty lämmitin tai masuuni ja 4:llä on merkitty pakoputki, josta kaasut ja ilma pääsevät ulos. (Reaktori 2009.)



KUVIO 32. Esimerkkejä CVD-reaktoreista (Reaktori 2009)

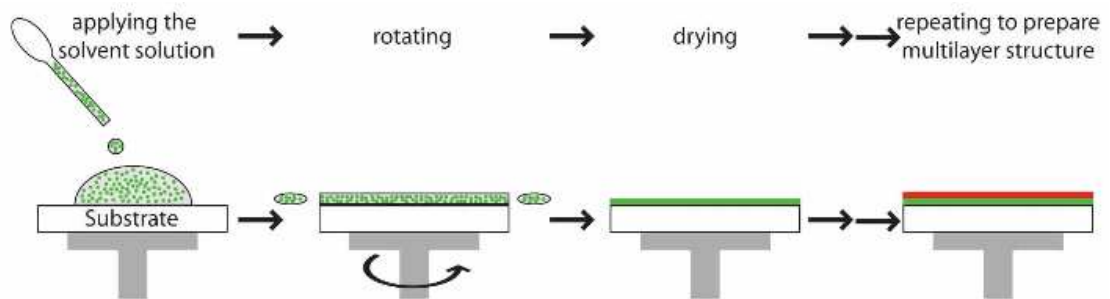
6.3.2 Spin coating

Spin coating (pyörimispinnoitus) -pinnoitusta käytetään levyäisten kappaleiden pinnoittamiseen keskipakovoiman avulla. Tässä menetelmässä pinnoite levitetään liuksena pinnoitettavan pinnan päälle. Pinnoitetta kaadetaan pinnoitettavan kappaleen keskelle kappaleen ollessa pyörivässä liikkeessä, jolloin pinnoite alkaa

keskipakovoiman ansiosta levittäytyä pinnoitettavan pinnan päälle tasaiseksi kalvoksi. (Vuorio 2005, 18–20.)

Spin coatingissa kalvon vahvuutta säädellään muun muassa pinnoitettavan levyn pyörimisnopeudella sekä pinnoitusmateriaalin viskositeetillä. Muita muutettavia prosessiparametreja ovat nesteen pitoisuus ja pyörimisaika. Kalvon vahvuus vaihtelee spin coatingissa noin 1–200 nm:iin. (Pinnoitus 2009.)

Spin coating koostuu neljästä päävaiheesta, jotka on esitetty kuviossa 33. Ensimmäisessä vaiheessa pinnoitusmateriaali asetetaan pinnoitettavalle pinnalle. Toisessa vaiheessa levy pyörii noin 500 kierrosta minuutissa ja pinnoite levittäytyy pinnalle pyörimisen aikana. Kolmannessa vaiheessa, kun levy pyörii noin 2000–4000 kierrosta minuutissa, pinnoite ohenee ja kuivuu. Neljännessä vaiheessa pinnoite on valmis. Pinnoitus voidaan toistaa, jos halutaan useampi kerros eri pinnoitteita tai paksumpi kerros samaa pinnoitetta pinnoitettavalle pinnalle. (Vuorio 2005, 18–20.)

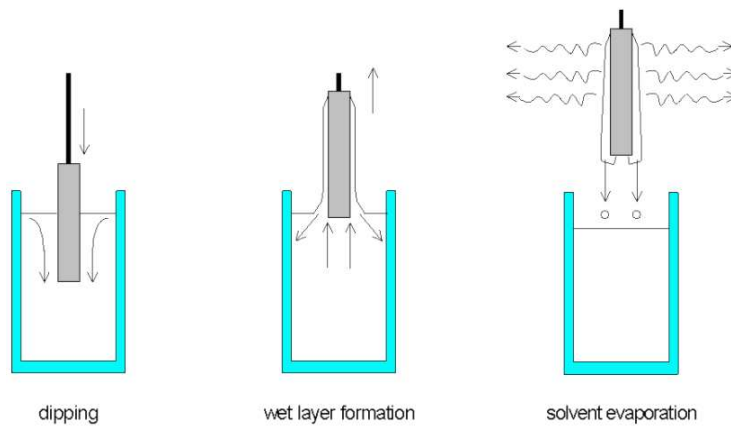


KUVIO 33. Spin coatingin vaiheet (Pyörivä 2009)

6.3.3 Dip coating

Dip coating eli kastopinnoitus on yleisin ja yksinkertaisin pinnoitusmenetelmä. Kastopinnoituksessa ensimmäisenä pinnoitettava esine upotetaan soolinesteeseen, josta se nostetaan tietyssä lämpötilassa ja paineessa tarkkaan määritetyllä nopeudella. Kastopinnoitukseen kuuluu viisi eri vaihetta. Ensimmäisenä on esineen upotus, toisena reaktion käynnistys, kolmantena pinnoitus, neljäntenä kuivaus ja

viidentenä haihdutus. (Vuorio 2005, 18–20.) Kastopinnoitus on kuvattuna kuviossa 34.



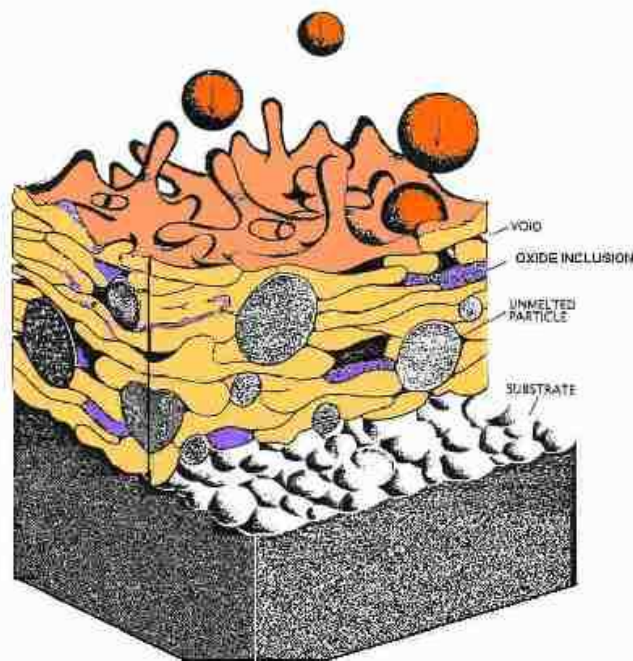
KUVIO 34. Kastopinnoituksen vaiheet (Kastopinnoitus 2009)

Kastopinnoituksessa pinnoitettavan kappaleen nosto pinnoitteesta tapahtuu yleensä hitaasti ja pinnoitteen viskositeetti on pieni, jolloin pinnoitteen paksuus h voidaan laskea kaavasta 16. Kaavassa 16 kappaleen poistonopeus on U , pinnoitteen viskositeetti η , pinnoitteen ja höyryn välinen pintajännitys γ_{LV} , pinnoitteen tiheys ρ ja gravitaatiokiihtyvyys g . (Vuorio 2005, 18–20.)

$$h = (\eta \cdot U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2} \quad (16)$$

6.3.4 Terminen ruiskupinnoitus

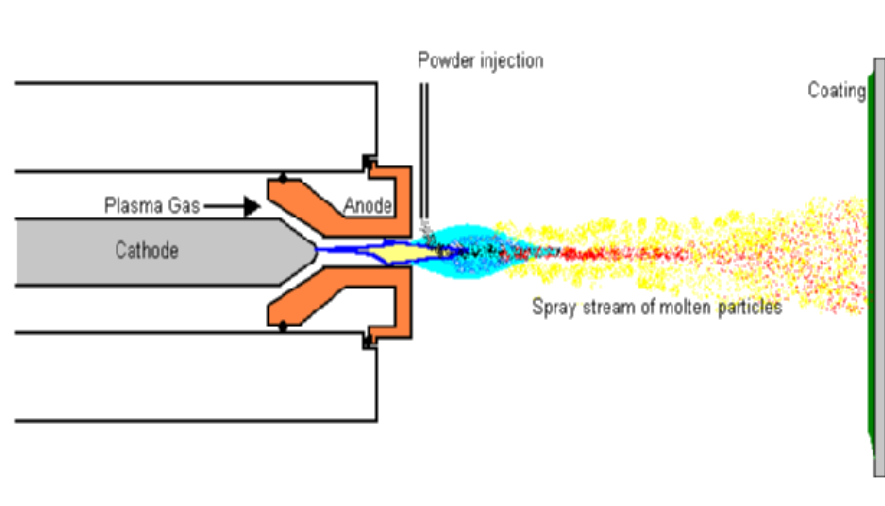
Termisessä ruiskupinnoituksessa pinnoite ammutaan kuumana sulana ja suurella nopeudella kappaleen pinnalle. Koska pinnoite on todella kuuma ja sen nopeus on suuri, pinnoitepisara ei ehdi jäähtyä ennen pinnoitettavaan kappaleeseen osumista. Kun pinnoitepisara osuu kappaleeseen kovalla vauhdilla, se leviää kappaleen pinnalle suuren liike-energiansa takia ja jää siihen kiinni. Kuten kuvioista 35 näkyy, näistä ammutuista pisaroista syntyy pinnoitettavan kappaleen pinnalle kohtuullisen tasainen pinnoite. (Törmälä 2007.)



KUVIO 35. Ruiskupinnoitetun pinnan rakennekuva (Törmälä 2007)

Termisiä ruiskupinnoitusmenetelmiä ovat muun muassa liekkiruiskutus, kaariruiskutus, plasmaruiskutus, suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF) ja detonaatoruiskutus. Liekkiruiskutusta voidaan suorittaa joko langalla tai jauheella ja kummallakin itse ruiskutus tapahtuu samalla periaatteella. Eli polttimessa poltetaan asetyleeniä ja happea, ja siihen syötetään pinnoitemateriaali joko lankana tai jauheena. Pinnoite sulaa ja lentää pisaroina pinnoitettavalle kappaleelle palokaasujen avulla. (Törmälä 2007.)

Kaariruiskutuksessa käytetään kahta johtavaa metallilankaa, jotka sulatetaan valokaarella, ja tämä sula metalli ammutaan pinnoitettavan kappaleen pinnalle kaasupuhalluksen avulla tapahtuneen atomisoinnin jälkeen. Plasmaruiskutuksessa (esitetty yksinkertaistettuna kuviossa 36) anodin ja katodin välille sytytetään kaasun avulla valokaari, jossa kaasu kuumenee niin, että se muuttuu plasmaksi. Pinnoite syötetään plasmal liekkiin jauheena, jolloin pinnoite sulaa ja sinkoutuu pinnoitettavan kappaleen pinnalle. Suurnopeusliekkiruiskutuksessa jauhemainen pinnoite sulatetaan ja ammutaan pinnoitettavan kappaleen pinnalle kuuman kaasun avulla, joka syntyy polttamalla hapen ja polttoaineen seos polttokammiossa. (Törmälä 2007.)



KUVIO 36. Yksinkertaistettu kuva ruiskupinnoituksesta (Törmälä 2007)

Esikäsitteily on tärkeää, jotta saadaan halutunlainen ja hyvin kiinni pysyvä pinnoite ruiskupinnoituksella. Tästä syystä ennen pinnoitusta on hyvä ottaa huomioon seuraavat asiat: pinnoitettavan kappaleen muotojen, kuten pyöristysten ja koon tulee olla sopivia käytettävälle menetelmälle. Rasvat sekä muut epäpuhtaudet, esimerkiksi pöly, voivat haitata pinnoitteen kiinnitystä, joten ne on pyrittävä poistamaan pinnalta. Pinnan karheuden ja pintaprofiilin on oltava sopivia. Metallisesta pinnoitettavasta pinnasta on poistettava mahdollinen oksidikerros. Pinnoitettaessa itse pinnan lämpötilan pitää olla riittävän suuri, jotta pinta ei olisi liian kostea. (Törmälä 2007.)

Termisen ruiskutuspinnoituksen tulokseen eli syntyvän pinnoitteen laatuun vaikuttavat monenlaiset asiat, kuten esimerkiksi pistoolin teho, suuttimen geometria, kaasun koostumus, pinnoitejauheen kiderakenne ja kiteen muoto, langan halkaisija ja syöttönopeus, kantokaasun virtaus sekä nopeusfysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Pinnoitettaessa on otettava myös huomioon, että pinnan kontaminaatiot, pintaprofiili, lämpötila ja fysikaaliset sekä kemialliset ominaisuudet vaikuttavat tulokseen. Ensimmäinen vaihe pinnoituksessa on termisen ja kineettisen energian luominen. Toisena vaiheena on energian vaikutus pinnoitteeseen eli pinnoitejauheen sulaminen yms. Kolmannessa vaiheessa pinnoitteen ja pinnoitettavan kappaleen välisellä pinnalla tapahtuvat reaktiot eli kun pinnoite levittäytyy ja kiinnittyy kappaleen pintaan. (Törmälä 2007.)

Termisellä ruiskutuspinnoituksella voidaan pidentää pinnoitettavien kappaleiden käyttöikä, jolloin yritysikin säästää varaosahankinnoissa, seisokeista johtuvissa kustannuksissa yms. Terminen ruiskutuspinnoitus sopii erityisesti metallipintojen pinnoittamiseen, kuten kuviossa 37 kattilan pohjaa pinnoitetaan suurnopeusliekki-ruiskutusmenetelmällä (HVOF) voimalaitoksella. (Ruisku 2009.)



KUVIO 37. Kattilan pohjanpinnoitus HVOF-menetelmällä (Ruisku 2009.)

7 ITSEPUHDISTUVIEN PINTOJEN KARAKTERISOINTIMENETELMIÄ

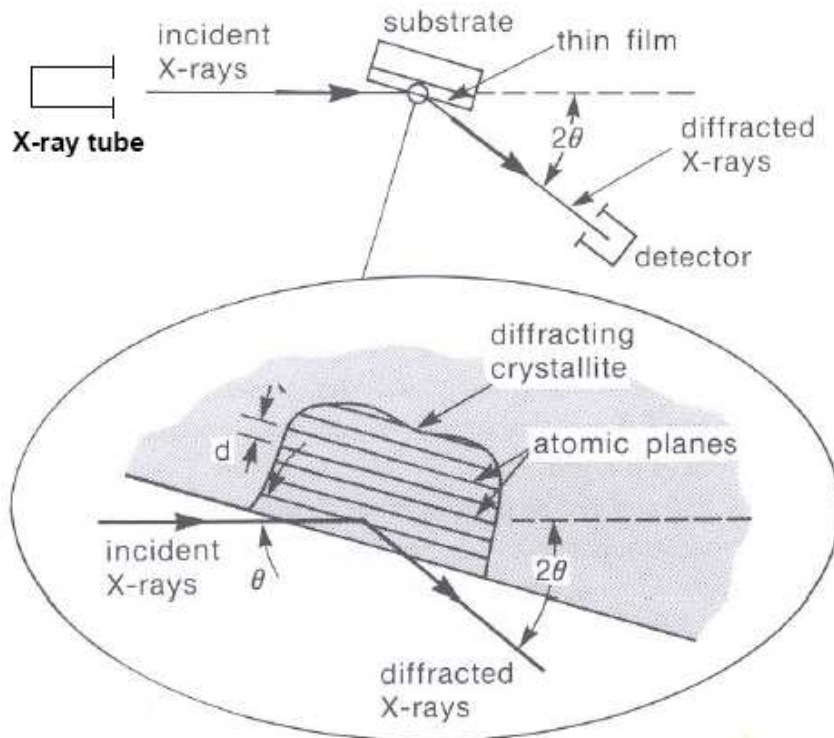
7.1 Röntgendiffraktio (XRD)

XRD eli röntgendiffraktiomenetelmää käytetään mineraalien tunnistamiseen. XRD-menetelmä on nopea ja varma tapa silloin, kun halutaan määrittää hienorakeisten jauheiden mineraalikoostumus. Röntgendiffraktiomenetelmä soveltuu todella hyvin yksittäisten rakeiden mineraalien tunnistamiseen, se on tarkempi kuin valomikroskopia ja halvempi tapa kuin mikroanalyysointimenetelmien käyttö. Röntgendiffraktiomenetelmän avulla esimerkiksi jauheessa olevat mineraalit tunnistetaan suurella tarkkuudella ja niiden paljousuhteet pystytään saamaan yleensä arvioina. (Röntgen 1997.)

Röntgendiffraktiomenetelmä perustuu diffraktioon, jota taas voidaan kuvata Bragg'sin lailla, joka on esitetty kaavassa 17. Kaavassa 17 n on jokin kokonaisluku, λ on aallonpituus, d on atomin sisäinen väli ja θ on diffraktiokulma asteina. (Diffraktio 2009.)

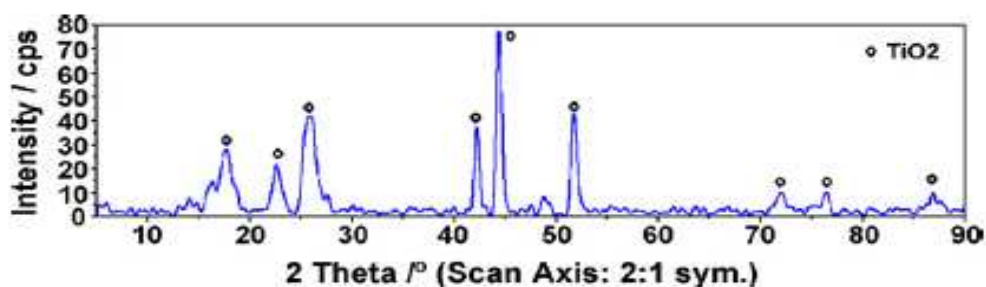
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (17)$$

Röntgendiffraktiomenetelmään perustuvaan tutkimuslaitteistoon kuuluvat yksinkertaistettuna röntgensäteilyä tuottava röntgenputki, tutkittava materiaali, detektori ja piirturi. Röntgendiffraktiomäärityksen neljä vaihetta on röntgensäteiden tuotto, diffraktio, havaitseminen ja tulkinta. (Diffraktio 2009.) Kuviossa 38 on esitetty yksinkertaistettuna röntgendiffraktiolaitteiston toimintatapa.



KUVIO 38. Tyypillisen XRD-laitteiston perusteet (Diffraktio 2009)

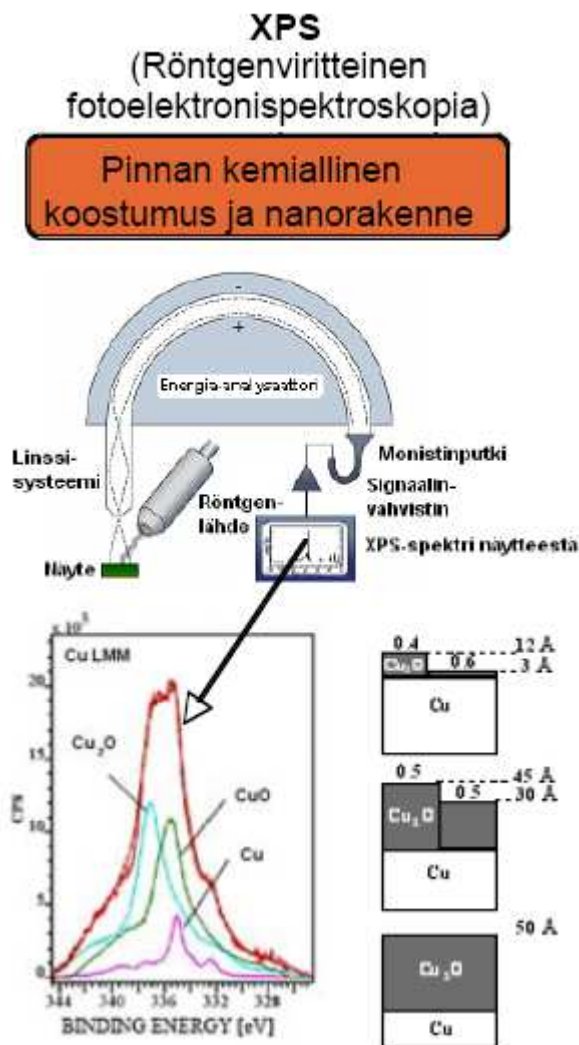
Röntgendifraktiossa röntgensäteily hajaantuu kiteissä useiksi eri säteiksi. Nämä säteet sitten muodostavat alkuperäisen säteen kanssa tietyn kulman. Näytteeseen kohdistettu röntgensädekimppu siroaa jokaiselle mineraalille omalla ominaisella tavallaan. Näytteestä heijastuneet säteet voidaan todeta ja todentamisen jälkeen tulostaa filmille tai piirtää piirturin paperille diffraktometrin avulla. Piirretyt piikit ovat jokaiselle mineraalille luonteenomaisia. Piirtämisen jälkeen niitä voidaan verrata referenssitiedostoihin joko manuaalisesti tai tietokoneohjelman avulla. (Röntgen 1997.) Kuviossa 39 on esimerkkinä XRD-piikistö titaanidioksidilla päällystetystä pinnasta.



KUVIO 39. Titaanidioksidilla päällystetyn pinnan XRD-kuvaaja (Madaeni ym. 2007, 221–233.)

7.2 Röntgenviriteinen fotoelektronispektrosopia (XPS)

XPS/Esca-analyysimenetelmä on röntgenviriteinen fotoelektronispektrosopia, joka perustuu valosähköiseen ilmiöön. Tässä menetelmässä käytetty röntgensäteily irrottaa analysoitavan näytteen pinnassa olevista atomeista elektroneja, joiden energia pinnasta irtoamisen jälkeen on kullekin alkuaineelle ominainen. XPS/ESCA-menetelmä ei vaurioita mitenkään näytettä, joten kyseinen menetelmä soveltuu hyvin johteiden, puolijohteiden ja eristemateriaalien tutkimukseen. Pinnan kemiallisen koostumuksen lisäksi tällä menetelmällä voidaan erottaa pinnalla olevat yhdistemuodot sekä myös se, onko pinta hapettuneessa vai pelkistyneessä tilassa. (ESCA 2009.) XPS-laitteistosta on periaatekuva kuviossa 40.



KUVIO 40. XPS-menetelmän periaatekuva (ESCA 2009.)

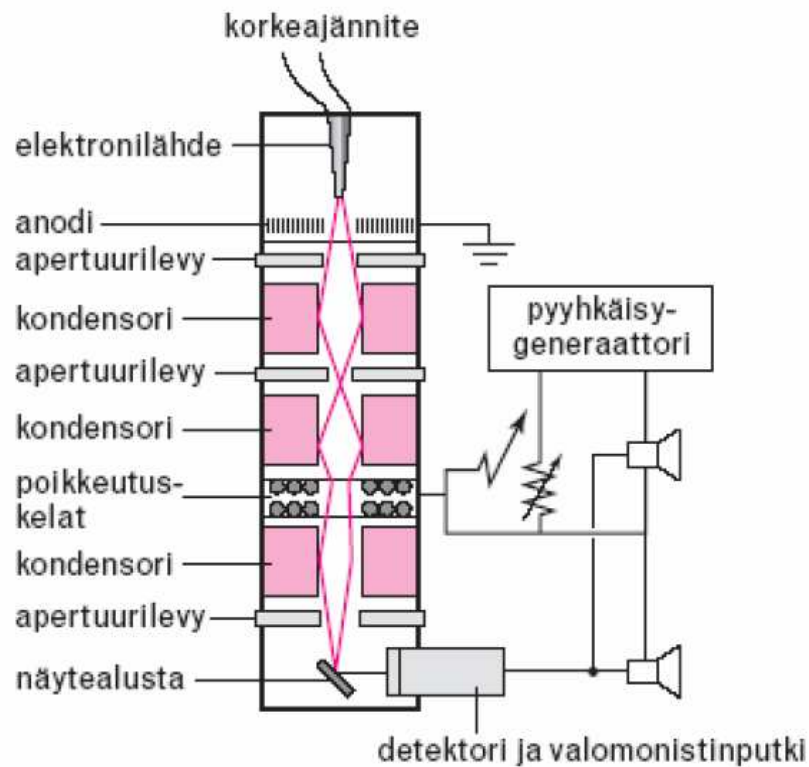
XPS-menetelmä soveltuu erinomaisesti kerrosmaisten nanopartikkeleiden karakterisointiin, koska sen informaatioisyvyys eli pintaa vastaan kohtisuora etäisyys on noin 4 nanometriä. Tältä matkalta on peräisin yli 95 % mittausinformaatiosta. Tarvittaessa näytteen pinnalla olevan pinnoitteen nanorakenne pystytään määrittämään myös spektreissä olevan epäelastisen sirontataustan avulla, jolloin mittaus ei ole näytteelle tuhoisa. XPS:n ja argonionisputteroinnin avulla voidaan suorittaa niin sanottu syvyysprofilointi. Syvyysprofilointi voidaan suorittaa, mikäli halutaan tietää alkuainepitoisuuksien muutoksista pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa. Tällöin näytteen pintakerrosta poistetaan atomikerroksittain kohdistamalla pintaan kollimoitua Ar-ionisuihkua. (ESCA 2009.)

7.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi, SEM, soveltuu näytealustojen sekä käsiteltyjen puupintojen pintarakenteiden ja kemiallisten koostumusten tutkimiseen. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin periaate on seuraavanlainen: Elektronisäde kohdistetaan näytteeseen. Tämän säteen näytteeseen törmäämisen ansiosta muodostuu sekundäärisiä elektroneja sekä takaisin siroavia elektroneja, joiden avulla muodostetaan kuvat. Kyseisellä menetelmällä on mahdollista erottaa toisistaan jopa 1 nm:n päässä olevat yksityiskohdat. Kyseistä menetelmää käytetään kalvojen huokosrakenteen sekä kerrosrakenteen analysointiin sekä Fouling-kerroksen visualisointiin. (Mikroskopia 2009.)

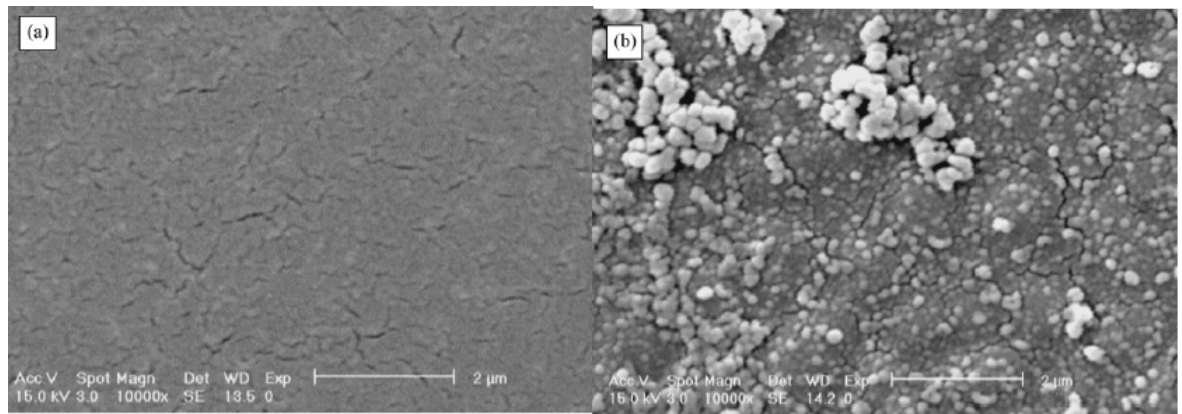
Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEM:llä pyyhitään elektronisuihkulla ohjatusti näytteen pintaa edestakaisin. Näytteen pinnalle kohdistetun elektronisuihkun koon ja kirkkauden mukaan määräytyy erotuskyky. Kyseinen elektronisuihku tunkeutuu näytteeseen ja sitoutuu siihen mikrometrin kokoiselle vaikutusalueelle. Tämä sitoutuminen riippuu kiihdytysjännitteestä ja näytteen tiheydestä. Koska elektroneiden ei tarvitse läpäistä näytettä, voi kyseinen näyte olla paksu. Näytteen pinnan epätaisuudesta riippuu näytteen pinnasta irtoavien sekundaarielektroneiden määrä. Tietenkin myös elektronien osumiskulma tutkittavaan näytteeseen vaikuttaa elektronien kimpoamiseen näytteen pinnalta. Takaisinsirontaelektronien määrä riippuu pinnan sisältämien atomien järjestysluvusta. Detektorin avulla tutkittavasta näyt-

teestä muodostetaan kuva. Sekundaarielektroniemissiokuva muodostuu pinnan korkeuserojen aiheuttamista kontrastieroista. (Laukkonen 2007, 61–63.) Pyyhkäiselektronimikroskoopin periaate näkyy kuviosta 41.



KUVIO 41. Pyyhkäiselektronimikroskoopin toimintaperiaate (Laukkonen 2007, 61–63.)

SEM eli pyyhkäiselektronimikroskooppi sopii hyvin erilaisien materiaalien tutkimiseen ja se on nopea ja monipuolinen tutkimusväline. EDS-analysaattorin avulla SEM:llä pystytään samanaikaisesti määrittämään näytteen kemiallinen koostumus pieneltä alueelta sekä näytteen pintarakenteen karakterisointi. SEM:llä pystytään ottamaan kymmenkertaisesta aina 30 000 – 50 000 kertaisiin suurennoksiin ja sen erotuskyky sekä kuvan syvyys ovat ylivoimaisesti parempia verrattuna optiseen mikroskopiaan. (Vuorio 2005, 70.) Kuviossa 42 on esitetty SEM-kuva päällystämättömästä ja titaanidioksidilla päällystetystä kalvosta.



KUVIO 42. SEM-kuva (a) pinnoittamattomasta ja (b) titaanidioksidilla pinnoitetusta kalvosta (Madaeni ym. 2007, 221–233.)

8 YHTEENVETO

Itsepuhdistuvia pintoja ja niiden ominaisuuksia sekä sovellusvaihtoehtoja on tutkittu jo jonkin verran ulkomailla. Itsepuhdistuvien pintojen pinnalla tapahtuvat mekaniemit ja kemialliset reaktiot ovat hyvin monimutkaisia ja hankalia ymmärtää vielä täysin, minkä takia tutkittavaa riittää. Itsepuhdistuvien pintojen tärkeimpiä ominaisuuksia on hydrofiilisyytys, hydrofobisuus sekä fotokatalyyttiset ominaisuudet. Näitä kaikkia kolmea ominaisuutta löytyy titaanidioksidipinnalta eri olosuhteissa. Titaanidioksidi on kestäväytensä ja muiden ominaisuuksiensa takia tärkein aine itsepuhdistuvia pintoja tutkittaessa ja suunniteltaessa.

Itsepuhdistuvilla pinnoilla on hyvin paljon erilaisia käyttökohteita, sillä itsepuhdistuvia pintoja voi hyödyntää lähes kaikissa pinnoissa, jotka pitäisi pysyä mahdollisimman puhtaina. Ongelmana on, että ennen pinnoitusta täytyy tutkia, voidaanko kyseistä pintaan pinnoittaa halutulla pinnoitteella. On myös tutkittava, kestääkö pinnoite sekä sen ominaisuuksiltaan tarpeeksi kauan, että pinnoittaminen olisi kannattavaa. Pinnoitustapoja on monia, mutta esimerkiksi titaanidioksidilla voidaan pinnoittaa pinta tehokkaasti ja helposti pelkästään kastopinnoituksella. Tietenkin pinnoitustapa on valittava pinnan käyttötarpeiden perusteella.

Itsepuhdistuvien pintojen tutkimiseen on käytössä monia eri laitteita sekä tapoja, ja niistä on hankalaa valita yhtä parasta, mutta varmimmat ja eniten pinnan ominaisuuksia kuvaavat ja selvittävät tavat ovat kontaktikulman mittaus ja pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuvat. Itsepuhdistuvista pinnoista ja niiden mekanismeista löytyy tietoa kohtuullisen paljon, mutta kaikkia pintojen itsepuhdistuvuuteen liittyviä osa-alueita ei ole vielä tutkittu eikä kokeiltu käytännössä, kuten sitä, miten pinnoite kestää pakkasia ja lumisia olosuhteita.

LÄHTEET

- Carneiro, J,O & Texeira, V & Portinha, A & Magalhães, A & Coutinho, P & Tavares, C,J & Newton, R. 2007. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 144–150.
- Chen, F & Yang, X & Wu, Q. 2009. Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood. *Building and Environment* 44 (2009) 1088–1093.
- Chun, H & Yuchao, T & Hongxiao, T. 2004. Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂. *Catalysis today* 90 (2004) 325–330.
- Fujishima, A & Zhang, X & Tryk, D, A. 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63 (2008) 515–582.
- Hannuksela, M. 2006. Fotokatalyyssi matkalla tieteiskirjallisuudesta käyttöön. *Duodecim* 15/06, 1845–1847.
- Hase, A & Komppa, V & Lokio, A & Riistama, K & Vuori, M. 2000. Suomen kemianteollisuus. 240.
- Kumulainen, K. 2006. Aurinkolämpö - teknologia ja mahdollisuudet. Diplomityö. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Jyväskylä.
- Laukkonen, M. 2007. Titaanidioksidin rutiloitumisesta sulfaattiprosessin kalsinoinnissa. Pro gradu -tutkielma. Vaasan yliopisto. Tuotantotalous. Vaasa.
- Lenkkeri, R. 2008. UV-säteily ja pintojen puhdistuvuus. VALOKATA-projektin tutkijaseminaari.
- Madaeni, S,S & Ghaemi, N. 2007. Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO₂ particles under UV irradiation. *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 221–233.
- Mäntylä, T. 2007. Funktionaaliset materiaalipinnat – lisäarvoa pinnoilla. Seminaari. TTY Materiaaliopin laitos. Tampere.
- Nimitrakoolchai, O-U & Supothina, S. 2008. Deposition of organic-based superhydrophobic films for anti-adhesion and self-cleaning applications. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 947–952.
- Pieniniemi, K. 2007. Self-Cleaning Surfaces. Introduction to nano-seminaari. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu. Kokkola.
- Pore, V. 2003. Itsepuhdistuvat fotokatalyyttiset titaanioksidipinnat. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto. Kemian laitos. Helsinki.

Ritschkoff, A-C. 2006. Uusilla materiaaliratkaisuilla likaa hylkiviä pintoja ruostumattomalle teräkselle. Ohutlevy 2, 72–73.

Törmälä, E. 2007. Termisen ruiskupinnoituksen perusteet kaikille menetelmille. Luentomuistiinpanot.

Vuorio, T. 2005. Sooli-geeli-pinnoitteiden suojaominaisuuksien riippuvuus esikäsitelystä ja pinnoitetyypistä. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu. Materiaalitekniikan osasto. Espoo.

Väisänen, P. 2005. Telanpesulaitteen suunnittelu. Tutkintotyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Teollisuustuotannon sektori. Tampere.

Sähköiset julkaisut:

CVD. Semi-Directory. Semiconductor supplier directory and buyers guide.WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.semi-directory.com/oxide-nitride-and-poly-chemical-vapor-deposition/c500>. Luettu 6.9.2009.

Diffraktio. Department of Physics Portland State University. Koulun WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.physics.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>. Päivitetty 31.3.2004. Luettu 20.11.2009.

ESCA. Tampereen Teknillisen yliopiston analyysilaitteiden periaatteet WWW-sivuna. Mika Valden. Oppilaitoksen WWW-sivu. Saatavissa: http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/PINTA/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ ja_aktivointi/Muu_viestinta_ ja_aktivointi/PINTA-laboratorioiden_analyysilaitteet/Laitteet/5.SURFOXMod.pdf. Luettu 6.12.2009.

Fotokatalyytti. Photocatalytic Materials Incorporated. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.photocatalyst.co.jp/e/pdf0507e/what%20is%20photocatalyst.pdf>. Luettu 17.8.2009.

Fotosynteesi. WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2005/044a.html>. Luettu 30.8.2009.

Hiilidioksidi. ColdBlasters Hiilidioksidi esite. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: http://www.puhdistus.fi/attachments/ColBl_es_suo.pdf. Luettu 17.8.2009.

Hiilihappojää. ColdBlasters. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.coldblasters.net/menetelm%C3%A4/mit%C3%A4onkuivaj%C3%A4C3%A4/tabid/2750/language/fi-FI/Default.aspx>. Luettu 17.9.2009.

Hydro. TOTO Ltd. Photocatalyst Business Division. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: http://www.toto.co.jp/hydro_e/hydro_e2.htm. Luettu 13.10.2009.

Höyry. Kärcher. Luonnollista puhtautta höyryesite. WWW-sivu. Saatavissa: http://luonnollista.puhtautta.fi/pdf/karcher-hoyryesite_2009.pdf. Luettu 18.10.2009.

Kastopinnoitus. MTI Corporation. Dip Coaters. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.mtixtl.com/dipcoaters.aspx>. Luettu 22.9.2009.

Kontaktikulma. PocketGoniometers. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=contactangle&lang=fi>. Luettu 20.8.2009.

Kontaktikulmamittaus. WWW-sivu. Saatavissa: http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/b_selec0.htm. Päivitetty 20.1.1998. Luettu 20.2.2010.

Lasi. Prosessitekniikan yksikköprosessit ja Prosessitekniikan kokonaisprosessit - oppikirjoja täydentävät WWW-sivut. Juhani Pihkala. WWW-sivu. Saatavissa: <http://prosessitekniikka.kpedu.fi/doc-html/lasi.html>. Päivitetty 7.8.2006. Luettu: 6.9.2009.

Lotus. Lotus-effect®. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.lotus-effekt.de/en/funktion/>. Luettu: 20.1.2010.

Menetelmä. A to Z Journal of Materials WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1552>. Luettu 6.9.2009.

Mikroskopia. Lappeenranta University of Technology. SEM. Oppilaitoksen WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.lut.fi/fi/technology/lutchemical/research/groups/Documents/SEM.pdf>. Luettu 20.11.2009.

Mineraalit. Galleria mineraaleista. Titaanidioksidi. WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.galleries.com/Minerals/OXIDES/brookite/brookite.htm>. Luettu 19.8.2009.

Nanomateriaali. Jyväskylän Yliopiston ylläpitämä nanokoulu. Nanomateriaalit. Oppilaitoksen WWW-sivu. Saatavissa: <http://nanokoulu.jyu.fi/verkkokurssi/nanomateriaalit-ja-niiden-valmistus/>. Päivitetty 20.4.2007. Luettu 27.9.2009.

Pilkington. Pilkington lasifakta 2009 esite. Yhtiön WWW-sivu. Saatavilla: <http://www.pilkington.com/resources/fi4851.pdf>. Luettu 6.9.2009.

Pinnoitus. WWW-sivu. Saatavissa: http://www.cpm.org/mm/pkglab/theory/spin_theory.html. Luettu 14.8.2009.

Pinnoitustapa. MilliDyne. Surface Technology. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.millidyne.fi/technology.html>. Luettu 6.9.2009.

Pisara. Kyowa Interface Science. Contact Angle. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: <http://face-kyowa.com/en/learning/learning1.html>. Luettu 20.1.2010.

Pyörivä. Paul Scherrer Institute. Spin coating. WWW-sivu. Saatavissa: http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm. Luettu 22.9.2009.

Reaktori. WWW-sivu. Saatavissa: <http://chiuserv.ac.nctu.edu.tw/~htchiu/cvd/reactor.htm>. Luettu 7.9.2009.

Ruisku. Telatek Oy. Ruiskupinnoitus. Yhtiön WWW-sivu. Saatavissa: http://www.telatek.fi/sivu/fi/tuotanto/tekniikat/terminen_ruiskutus/. Luettu 12.10.2009.

Röntgen. WWW-sivu. Saatavissa: http://www.pank.fi/files/235_Pank2301.pdf. Luettu 20.11.2009.

Vesipisara. Aalto yliopiston teknillisen korkeakoulun. Koulun WWW-sivu. Saatavissa: http://www.tkk.fi/fi/ajankohtaista/uutiset/view/vaitos_vesipisaroiden/. Luettu 20.8.2009.