



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SONJA KUJANPÄÄ
TEOLLISEEN NANOHIUKKASSOVELLUTUKSEEN TUOTETUN
AEROSOLIN MASSAKOKOJAKAUMAN MÄÄRITTÄMINEN
Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Mäkelä
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston kokouksessa 9. joulukuuta 2015

TIIVISTELMÄ

SONJA KUJANPÄÄ: Teolliseen nanohiukkassovelletukseen tuotetun aerosolin massakokojakauman määrittäminen

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 67 sivua

Helmikuu 2016

Teknis-luonnontieteellisen koulutusohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Jyrki Mäkelä

Avainsanat: nanohiukkanen, residuaalihiukkanen, massakokojakauma

Nanomateriaalit ovat tulleet osaksi teollista tuotekehittelyä ja niiden valmistusmäärät ovat kasvussa. Teollisen nanomateriaalituotannon tavoitteena on tuottaa tasalaatuisia ja tasakokoisia hiukkasia. Ongelmia kuitenkin aiheutuu tuotantoprosessien mahdollisina sivutuotteina syntyvistä suurikokoista residuaalihiukkasista, jotka vaikuttavat epäsuotuisasti nanomateriaalien homogeenisuuteen ja huokoisuuteen.

Optisia kuituja voidaan valmistaa nesteliekkiruiskutuksella, jossa nestemäiset lähtöainepisarat ruiskutetaan liekkiin pieniksi pisaroiksi. Kuidun laadun kannalta on tärkeää, että muodostuneet hiukkaset ovat nanokokoisia. Liekissä epätäydellisesti haihtuneet jäännöspisarat voivat kuitenkin tuottaa residuaalihiukkasia, jotka vaikuttavat ei-toivotuilla tavoilla optisten kuitujen ominaisuuksiin.

Lähtöainepisaroinnin avulla tuotettujen aerosolihiukkasten massakokojakaumia voidaan erikseen tutkia aerosolimittalaitteilla. Liekillä tuotettuja hiukkasia voidaan tutkia samanaikaisesti impaktorikeräyksellä, jolla voidaan määrittää residuaalihiukkasten massapitoisuus gravimetrisesti, sekä sähköisellä liikkuvuusanalysointilaitteella, jolla voidaan määrittää nanohiukkasten lukumääräpitoisuus ja sitä kautta massapitoisuus. Aerosolimenetelmät tarjoavat keinon tutkia erilaisten lähtöaineiden sekä niiden seosten soveltuvuutta optisten kuitujen lähtöaineiksi ilman, että kuitua tarvitsee tehdä valmiiksi asti. Tällöin säästyy aikaa, rahaa ja materiaaleja. Lisäksi massakokojakaumien avulla voidaan tutkia, miten yhdestä lähtöaineesta tuotetun näytteen massakokojakauma korreloi useammasta lähtöaineesta tuotetun näytteen massakokojakauman kanssa. Teollisissa olosuhteissa toteutetuissa mittauksissa määritettiin massakokojakauma 20 erilaisesta lähtöaineesta. Näiden jakaumien perusteella voitiin arvioida lähtöaineiden soveltuvuudesta optisten kuitujen lähtöaineiksi. Lisäksi havaittiin, että yhden lähtöaineen massakokojakaumasta ei voida suoraan päätellä mikä useampaa lähtöainetta sisältävän näytteen massakokojakauma olisi.

Nanohiukkasten muodostuminen vaati pisaroiden täydellistä haihtumista liekissä. Haihtumiseen vaikuttavat lähtöaineiden kemiallinen koostumus sekä lähtöaineen liuottimen ominaisuudet. Tutkimusten mukaan liuottimeen voidaan lisätä aineita, jotka edesauttavat pisaroiden haihtumista liekissä. Tämän todentamiseksi laboratoriomittauksissa valmistettiin alumiinioksidihiukkasia käyttäen lähtöaineena edullista alumiininitraattia sekä liuottimena etanolia ja neljää pitoisuudeltaan erilaista etanolin ja 2-etyyliheksaanihapon (EHA) seosta. Kun liuottimena käytettiin etanolia, muodostui residuaalikokoisia alumiinioksidihiukkasia. Liuottimen koostumusta muutettaessa havaittiin, että jo 5 % EHA:a riitti poistamaan residuaalimoodin kokonaan siten, että liekissä muodostui pelkästään nanokokoisia alumiinioksidihiukkasia.

ABSTRACT

SONJA KUJANPÄÄ: Determination of the mass size distribution of the industrial nanoparticle application produced aerosol

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 67 pages

February 2016

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Professor Jyrki Mäkelä

Keywords: nanoparticle, residual particle, mass size distribution

Nanomaterials have become part of industrial product design and their manufacturing volumes are on the rise. The goal of industrial nanomaterial production is to produce consistent quality and uniformly sized particles. However, potential problems arise resulting from production of by-products, larger residual particles, which adversely affect the homogeneity and porosity of nanomaterials.

Optical fiber can be manufactured by liquid flame spray process, where the liquid precursor droplets are sprayed into flame. For the fiber quality, it is important that the formed particles are nano-sized. However, the residual droplets incompletely volatilized in the flame can produce residual particles that affect the properties of optical fibers in undesired ways.

Mass size distributions of the aerosol generated from precursor droplets may be separately examined using the aerosol measuring devices. Particles produced in the flame can be examined simultaneously by impactor collection, to gravimetrically determine the mass concentration of residual particles, and electrical mobility analyzer to determine the number concentration of nanoparticles and thus the mass concentration. Aerosol methods provide a means to examine the various precursors, as well as their mixtures thereof, the suitability of the precursors for optical fibers without the need to manufacture fibers to full completion. This saves time, money and materials. In addition, mass size distributions can be used to study how a mass size distribution of the sample produced from a single precursor is correlated with the mass size distribution of the sample produced from several precursors. Measurements were carried out in industrial conditions by determining mass size distributions of 20 different precursors. Based on these distributions precursor's suitability of the precursor materials for optical fibers can be estimated. In addition, it was found that mass size distribution of single precursor cannot be directly used to deduce the mass size distribution of sample of several precursors.

The formation of nanoparticles requires complete evaporation of the droplets in the flame. The chemical compositions of the precursors as well as the properties of the precursor solvent tend to affect the evaporation of droplets. According to literature, a solvent may be added substances that facilitate the evaporation of the droplets in the flame. To verify this, alumina particles were prepared in laboratory using aluminum nitrate as a precursor and ethanol and four different concentration of a mixture of ethanol and 2-ethylhexanoic acid (EHA) as precursor solvents. When ethanol was used as solvent, residual alumina particles were formed. When EHA concentration was at least 5 % in the solvent, the flame formed only nano-sized alumina.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa. Diplomityö oli osa projektia, jonka rahoittajana toimi nLight Oy. Työssä olevat SEM-kuvat ja XRD-spektrit on tehty Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksella.

Haluan kiittää työni tarkastajaa professori Jyrki Mäkelää hänen osoittamastaan luottamuksesta valitessaan minut tähän diplomityöprojektiin. Kiitos keskusteluista, kannustuksesta ja rakentavasta palautteesta, joiden varassa olen voinut luottavaisin mielin edetä vaihe vaiheelta eteenpäin. Suuri kiitos ohjaajalleni tohtori Juha Harralle, jonka osallisuus on ollut korvaamatonta tämän diplomityöprojektin kaikissa vaiheissa.

nLightilta haluan kiittää Laeticia Petitia, Heikki Ihalaista ja Joonas Koposta diplomityöni mittausprojektin mahdollistamisesta. Kiitos Janne Haapaselle ja Paxton Juutille heidän avustaan laboratoriossa tehtyjen liekkimittauksien toteutuksessa. Kiitokseni tahdon esittää myös Mari Honkaselle, joka otti tämän työn SEM-kuvat sekä Leo Hyväriselle, joka määrittäi XRD-spektrit. Kiitos koko aerosolifysiikan laboratorion henkilökunnalle verrattoman mukavasta työskentely-ympäristöstä ja erityisen positiivisen työilmapiirin luomisesta.

Tahdon kiittää perhettäni, joka on tukenut ja kannustanut minua koko pitkän koulupolkuani ajan. Ystäväilleni suurkiitos kaikesta vertaistuesta sekä yhdessäolosta, joka on tehnyt opiskeluaikani niin opintojen kuin vapaa-ajan parissa mitä parhainta.

Raskas työ vaatii raskaat hovit. Näistä ja kaikista muista huveista kiitokseni kuuluu Tampereen Teekkarien Etelä-Pohjalaiselle Osakunnalle.

Tampereella 24.2.2016

Sonja Kujanpää

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEOLLISET NANOHIUKKASET	3
2.1	Nanohiukkaset	3
2.2	Hiukkaskokojakaumat	7
2.2.1	Kokojakaumafunktiot.....	7
2.2.2	Logaritminen normaalijakauma.....	10
2.3	Nanomateriaalien teolliset valmistusmenetelmät	12
2.3.1	Nanopinnoitus CVD-menetelmällä.....	13
2.3.2	Aerosoliavusteinen CVD-menetelmä	15
2.3.3	Kuidunvalmistus DND-menetelmällä.....	17
2.4	Pisarointia hyödyntävät menetelmät.....	19
3.	TUTKIMUSMENETELMÄT	21
3.1	Massakokojakauman gravimetrinen määrittäminen.....	21
3.2	Kaupalliset aerosolimittalaitteet	24
3.2.1	DLPI.....	24
3.2.2	ELPI	24
3.2.3	DMA	25
3.2.4	CPC	25
3.2.5	SMPS.....	25
3.3	Koostumus- ja rakenneanalyysi.....	26
3.3.1	XRD	26
3.3.2	SEM	27
4.	MITTAUSTEN SUORITTAMINEN	28
4.1	Punnitusalustojen käsitteleminen	28
4.2	Aerosolit DND-prosessissa	31
4.2.1	Mittauslaitteisto	31
4.2.2	Massakokojakaumien mittaukset.....	32
4.2.3	Mittaustarkkuuden arvioiminen.....	35
4.3	Residuaalihiukkaset	36
4.3.1	Liuosten valmistus	36
4.3.2	Mittauslaitteisto	37
4.3.3	Massakokojakaumien mittaukset.....	38
4.3.4	Kideominaisuudet ja morfologia	38
4.4	Mittausdatan analyysistä	39
5.	TULOKSET.....	41
5.1	DND-prosessin aerosolit	41
5.1.1	Alumiinia sisältävät lähtöaineet.....	41
5.1.2	Ytterbiumia sisältävät lähtöaineet.....	44
5.1.3	Fosforia sisältävät lähtöaineet	45

5.1.4	Booria sisältävät lähtöaineet.....	48
5.1.5	Alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävät lähtöaineet.....	48
5.1.6	Alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävät lähtöaineet...	51
5.1.7	Mittaustarkkuuden arviointi	54
5.2	Residuaalihiukkaset	56
5.2.1	Massakokojakaumat.....	56
5.2.2	Kideominaisuudet ja morfologia	59
6.	YHTEENVETO.....	62
	LÄHTEET	65

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
d	Halkaisija
d	Hilojen välinen etäisyys Braggin yhtälössä
d_a	Aerodynaaminen koko
d_b	Liikkuvuuskoko
d_e	Impaktoriesteen halkaisija tai muu sovitettu mitta
d_g	Hiukkaskoon geometrinen keskiarvo
d_p	Kokoparametri
\bar{d}_p	Hiukkaskoon aritmeettinen keskiarvo
d_{50}	Hiukkaskoko, jolla 50 % hiukkasista impaktoituu
k	Bolzmännin vakio
m	Massapitoisuus
M_w	Molekyylipaino
N	Lukumääräpitoisuus
n	Tilavuusjakaumafunktio
n_d	Kokojakaumafunktio
P	Paine
P	Höyrynpaine
P_0	Höyrynpaineen tasapainoarvo
R	Moolinen kaasuvakio
r	Säde
\mathbf{r}	Paikkavektori
S_d	Liukenevuus r-säteiselle hiukkaselle
S_∞	Liukenevuus hiukkaselle, jonka pintaa voidaan pitää tasopintana
Stk	Stokesin luku
Stk_{50}	Stoksein luvun arvo, jolla 50 % hiukkasista impaktoituu
T	Lämpötila
t	Aika
U	Kaasuvirtauksen nopeus
V	Kokonaistilavuus
V_p	Hiukkasen tilavuus

v	Hiukkasen tilavuus
β	Geometrinen kerroin
γ_{S-L}	Rajanpintaenergia nestefaasin ja kiinteän faasin välillä
γ_{S-V}	Rajanpintaenergian kiinteän faasin ja höyryfaasin välillä
η	Viskositeetti
λ	Aallonpituus
ρ	Tiheys
ρ_0	Yksikkötiheys
σ	Keskihajonta
σ_g	Geometrinen keskihajonta
θ	Sirontakulma
Ω	Atomitilavuus

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AACVD	Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition, aerosoliavusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus
CPC	Condensation Particle Counter, hiukkasten kondensaatiokasvuun perustuva yksittäishiukkaslaskin
CVD	Chemical Vapour Deposition, kemiallinen kaasufaasipinnoitus
DLPI	Dekari Low Pressure Impactor, Dekatin alipaineimpaktori
DMA	Differential Mobility Analyzer, Sähköinen liikkuvuusanalysasattori
DND	Direct Nanoparticle Deposition
EHA	2-etyyliheksaanihappo
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor, sähköinen alipaineimpaktori
FSP	Flame Spray Pyrolysis, liekkipyrolyysi
GSD	Geometric Standard Deviation, geometrinen keskihajonta
LFS	Liquid Flame Spray, nesteliykkiruiskutus
SEM	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
XRD	X-ray diffraction, X-ray crystallography, röntgensädekristallografia

1. JOHDANTO

Nanomateriaalien valmistamisessa hyödynnetään fysiikkaa, kemiaa, biologiaa, materiaalitieteitä ja insinööritieteitä. Nanomateriaalien tuotanto on seurausta tieteellisen tutkimuksen ja teollisuuden välisestä yhteistyöstä, jossa on tarkoituksena suunnitella tuotteita, joiden valmistus voidaan siirtää teolliseen tuotantoon. (Chartidis *et al.*, 2014.) Nanohiukkasia valmistetaan esimerkiksi optisten kuitujen valmistusprosessissa. Eräässä niistä prosesseista nanohiukkasia tuotetaan menetelmällä, jota kutsutaan nesteliekkiruiskutukseksi (Liquid Flame Spray, LFS). LFS-menetelmässä kuidun komponentit valmistetaan nestemäisistä lähtöaineista, jotka ruiskutetaan pieniksi pisaroiksi vetyhappi -liekkiin. Liekissä pisarat haihtuvat ja tapahtuu termokemiallisia reaktioita, joiden seurauksena muodostuu nanohiukkasia. Liekissä syntyneet nanohiukkaset tarttuvat hyvin ohuiksi kerroksiksi kuituaihioon, joka liikkuu edestakaisin liekin edessä. Lähtöaineiden syöttöä säätelemällä on mahdollisuus kontrolloida kuituaihion kerrosrakennetta halutunlaiseksi. (Koponen *et al.*, 2011; Tikkanen *et al.*, 1997.)

Optiset kuidut ovat hyvin herkkiä valmistusprosessissa tapahtuville muutoksille. Pienetkin virheet kuituaihiossa näkyvät valmiin tuotteen laadussa, sillä ne vaikuttavat esimerkiksi kuidun taitekertoimeen. Kuidun komponentit halutaan kuituaihioon mahdollisimman pieninä nanohiukkasina, jolloin kuidun koostumuksesta saadaan mahdollisimman homogeeninen. Tavoitteena on löytää sellaiset kuidunvalmistusparametrit, joilla voidaan tuottaa mahdollisimman tasalaatuista kuitua. Kun kuitua tuotetaan menetelmällä, jossa hyödynnetään lähtöaineiden pisarointia, ongelmia tuottavat toisinaan liian suuret residuaalihiukkaset, joita voi syntyä LFS-menetelmän sivutuotteina. Suurikokoiset residuaalihiukkaset vaikuttavat epäsuotuisasti kuidun materiaalin homogeenisuuteen. (Koponen *et al.*, 2011.) Residuaalihiukkasten syntymiseen vaikuttaa muun muassa lähtöaineiden kemiallinen koostumus. Jos lähtöaineille löydetään sopiva kemiallinen koostumus, voidaan ei-toivottujen residuaalihiukkasisten määrää vähentää tai niistä voidaan päästä kokonaan eroon. (Strobel & Pratsinis, 2011.)

Optisten kuitujen valmistaminen on monimutkainen prosessi. Laadun testaaminen valmiista kuidusta on kallista ja aikaa vievää, sillä prosessi tulee viedä loppuun saakka ennen kuin voidaan varmistaa, onko valmistettu kuitu halutunlaista. Lähtöaineiden valinnalla on suuri merkitys kuidun lopulliseen laadukkuuteen, sillä oikeanlaisilla lähtöaineilla voidaan vaikuttaa siihen, muodostuuko liekkiin ruiskutetuista pisaroista nanohiukkasia vai residuaalihiukkasia. Jos eri lähtöaineista tuotettujen hiukkasten kokoja-

kaumat määritettäisiin ennen kuidunvalmistusta, voitaisiin valita ne lähtöaineet, joiden pisaroista syntyy liekissä mahdollisimman paljon nanokokoisia hiukkasia.

Tämän diplomityön lähtökohtana ovat mittaukset, joissa on tarkoitus määrittää teollisissa olosuhteissa erilaisista kuidunvalmistuksen lähtöaineista tuotettujen aerosolien massakojakaumia. Massakojakaumat kertovat kuinka suuri osa muodostuneiden hiukkasten massasta on nanohiukkasissa ja kuinka suuri osa massasta on residuaalihiukkasissa. Kuidunvalmistuksessa käytettävien erilaisten lähtöaineiden erillinen testaaminen tehostaa prosessin suunnittelua ja kehittämistä edelleen. Massakojakaumista nähdään tuotetun aerosolin laatu, jolloin vältetään tarve tehdä kuitu valmiiksi asti. Tällöin prosessinkehityssykliä saadaan lyhennettyä.

Diplomityössä perehdytään nanohiukkasten ominaisuuksiin ja niiden muodostumiseen erilaisissa teollisissa valmistusprosesseissa. Lisäksi selvitetään millainen vaikutus lähtöaineiden liuottimien valinnalla on muodostuvien hiukkasten massakojakaumaan. Tutkimusmenetelmissä käydään läpi, mihin massakojakauman määrittäminen perustuu ja millaisia aerosolimittalaitteita kokeelliseen määrittämiseen tarvitaan. Lisäksi esitellään mittauslaitteita, joilla voidaan tutkia erilaisten näytteiden kideominaisuuksia ja morfologiaa eli muotoa. Diplomityön kokeelliseen osuuden muodostaa edellä mainitut mittaukset teollisesti tuotettujen aerosolien massakojakaumien määrittämisestä sekä laboratoriossa tehdyt mittaukset, joissa on tutkittu eri liuottimien vaikutusta liekillä tuotettujen hiukkasten massakojakaumiin. Lisäksi on tutkittu näiden hiukkasten kidemuotoa ja morfologiaa. Lopuksi käydään läpi työn tulokset. Työn tavoitteena on todentaa massakojakaumien määrittämisen olevan merkityksellinen tutkimusmenetelmä kuidun tuotantoon soveltuvien lähtöaineiden arvioimisessa sekä kokeellisesti osoittaa, että liuottimen valinnalla on merkittävä vaikutus muodostuvien hiukkasten massakojakaumaan.

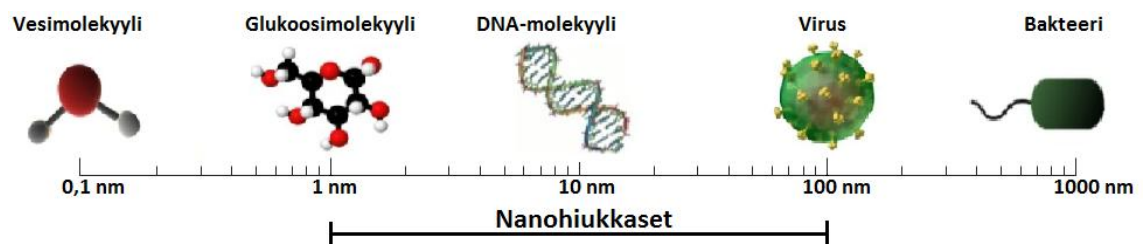
2. TEOLLISET NANOHIUKKASET

Nanoteknologiassa valmistetaan, käsitellään ja karakterisoidaan sellaisia rakenteita, komponentteja ja materiaaleja, joiden koko vähintään yhdeltä suunnalta tarkasteltuna on alle sata nanometriä. Nanoteknologia on vakiinnuttanut asemansa keskeisenä mahdollistavana teknologiana monenlaisissa teollisissa sovelluksissa esimerkiksi elektroniikassa, optiikassa, kemianteollisuudessa, energiantuotannossa ja biolääketieteessä. (Santos *et al.*, 2015; Choy, 2003.) Teollisen nanohiukkastuotannon tavoitteena on tuottaa tasalaatuisia ja tasakokoisia nanohiukkasia (Koponen *et al.*, 2011). Ongelmia nanohiukkastuotannossa voivat muodostaa sivutuotteina syntyvät residuaalihiukkaset, joiden hiukkaskoko ja ominaisuudet poikkeavat nanohiukkasista (Strobel&Pratsinis, 2011.).

Tässä luvussa perehdytään ensin nanohiukkasten ominaisuuksiin. Tämän jälkeen käydään läpi mitä ovat aerosolien hiukkaskokojakaumat ja miten niitä voidaan kuvata logaritmisilla normaalijakaumilla. Seuraavassa osiossa esitellään kolme teollista nanohiukkasten valmistusmenetelmää. Viimeisessä osiossa käydään läpi mitkä tekijät vaikuttavat nanohiukkasten kokojakaumaan pisarointia hyödyntävissä menetelmissä.

2.1 Nanohiukkaset

Nanohiukkaset ovat 1-100 nanometrin kokoisia hyvin pieniä hiukkasia. Pienimmissä nanohiukkasissa on vain muutamia kymmeniä atomeja. (Lu, 2013.) Kuvassa 2.1 on havainnollistettu nanohiukkasten kokoaluetta logaritmisella kokoasteikolla.



Kuva 2.1 Nanohiukkasten kokoalue (Panneerselvam *et al.*, 2014).

Hiukkasten koon määrittäminen ei ole aina yksiselitteistä, vaan hiukkaskoolle on olemassa useampia määritelmiä. Aerodynaaminen koko d_a on sellaisen pallomaisen ja yksikkötiheyksisen hiukkasen halkaisija, jolla on sama putoamisnopeus kuin tarkasteltavalla hiukkasella (Hinds 1999). Liikkuvuuskoosta d_b on sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisija, jolla on sama liikkuvuus kuin tarkasteltavalla hiukkasella. Aerosolihukkasten aerodynaamisella koolla ja liikkuvuuskoolla on yhtälössä (2.1) esitelty yhteys

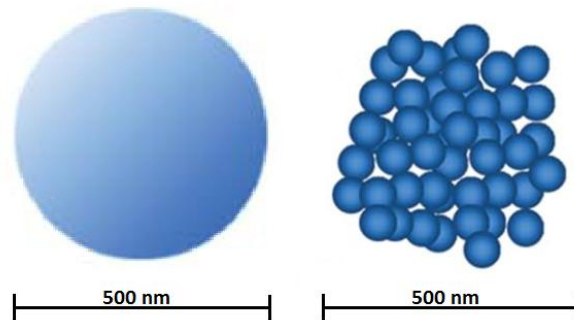
$$\rho_p C_{c,d_b} d_b^2 = \rho_0 C_{c,d_a} d_a^2, \quad (2.1)$$

jossa ρ_p on aerosolihiukkasen tiheys, ρ_0 on yksikkötiheys ja C_{c,d_a} sekä C_{c,d_b} ovat aerodynaamista kokoa ja liikkuvuuskokoa vastaavat Cunninghamin liukukorjauskertoimet. (Baron & Willeke, 2005.) Cunninghamin liukukorjauskerroin ottaa huomioon, että pienille hiukkasille aerosolin kaasumainen väliaine ei ole jatkuvaa vaan diskreettiä yksittäisten kaasuatomien ja –molekyylien törmäystä. Liukukorjauskertoimen suuruus riippuu hiukkasen koosta ja sen voidaan laskea kaavalla

$$C_c = 1 + \frac{1}{Pd} [15,60 + 7,00 \exp(-0,059Pd)], \quad (2.2)$$

jossa P on paine kilopascaleina ja d on hiukkasen halkaisija mikrometreinä. (Hinds 1999.) Pienen kokonsa vuoksi nanohiukkasilla on bulkkimateriaaliin verrattuna erilaisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Uudet ominaisuudet vaikuttavat esimerkiksi nanohiukkasten pintaominaisuuksiin, höyrynpaineeseen, liukoisuuteen ja kokoriippuvaisiin ominaisuuksiin. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasten pinta-alan suhde niiden tilavuuteen on paljon suurempi kuin makrohiukkasilla. Sen vuoksi niiden pintaenergia on valtavan suuri niiden kokoon nähden ja nanohiukkaset ovat hyvin pinta-aktiivisia materiaaleja. Kuvassa 2.2 on vasemmalla puolella kuvattuna makrohiukkanen sekä oikealla puolella samankokoinen nanohiukkasten muodostama agglomeraatti.



Kuva 2.2 Makrohiukkanen ja nanohiukkasagglomeraatti (Orts-Gil et al., 2013).

Kuvasta 2.2 nähdään, että agglomeroituneiden nanohiukkasten kokonaispinta-alan suhde niiden kokonaistilavuuteen nähden on huomattavasti suurempi kuin vastaava suhde makrohiukkasella. Korkeaa pinta-aktiivisuutta voidaan hyödyntää esimerkiksi erilaisissa katalyyteissa. Pinta-aktiivisuus aiheuttaa myös sen, että nanohiukkaset absorboivat helposti ympärillään olevia aineita tai reagoivat niiden kanssa. Niillä on myös taipumusta agglomeroitua eli tarttua kiinni toisiinsa kuivissa olosuhteissa ja flokkaantua eli muodostaa kokkareita nesteissä. Agglomeroituminen on ongelma tilanteissa, joissa nanohiukkasten on tarkoitus levittyä mahdollisimman hienojakoisesti ja tasaisesti ympäristöönsä. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasten pinnalla oleva tasapainohöyrynpaine ja niiden liukoisuus eroavat bulkkimateriaalista. Nämä ilmiöt on havaittu etenkin yksittäisillä hiukkasilla. Syy tähän löytyy siitä, että nanohiukkasissa suhteellisen suuri osa atomeista on niiden pinnalla, jolloin ne ovat vain osittain sitoutuneita nanohiukkasen sisempiin atomeihin. Pinnalla olevat atomit voivat helpommin irrota hiukkasesta olosuhteiden ollessa sopivat, jolloin nanohiukkasen pinta käyttäytyy enemmän amorfisen materiaalin tavoin, toisin kuin sen kiderakenteen omaava ydin. Nanohiukkasilla on pienen kokonsa vuoksi luonnostaan korkeampi pintahöyrynpaine. Pintahöyrynpaine voidaan laskea Kelvinin yhtälöllä

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma_{S-V}\Omega}{kTr}, \quad (2.3)$$

jossa P_0 on paineen tasapainoarvo tasaisella pinnalla, P on höyrynpaine vallitsevissa olosuhteissa, γ_{S-V} on kiinteän faasin ja höyryfaasin välinen rajapintaenergia, Ω on hiukkasen atomitilavuus, k on Boltzmannin vakio, T on absoluuttinen lämpötila ja r on hiukkasen säde. Yhtälön (2.3) mukaan todellinen höyrynpaine kasvaa kun hiukkasen koko pienenee, eli kun vapautuu riittävästi energiaa niin nanohiukkaset höyrystyvät todennäköisimmin. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasten suurempi liukoisuus johtuu niiden pinta-aktiivisuudesta. Pinta-atomit, jotka eivät ole niin tiukasti sitoutuneet hiukkasen sisempiin atomeihin, reagoivat herkemmin ympäristönsä kanssa tai liukenevat siihen. Tämän lisäksi hiukkasen liukoisuus kasvaa sen koon pienentyessä yhtälön (2.4) mukaisesti

$$\rho \frac{RT}{M_w} \ln \frac{S_d}{S_\infty} = \frac{2}{3} \beta \frac{\gamma_{S-L}}{r}, \quad (2.4)$$

jossa ρ on kiinteä hiukkasen tiheys, R on moolinen kaasuvakio, M_w on hiukkasen molekyylipaino, S_d on r -säteisen hiukkasen liukenevuus, S_∞ on niin suuren hiukkasen liukenevuus, että sen pintaa voidaan pitää tasopintana, β on hiukkasen muodosta riippuvainen geometrinen kerroin, ja γ_{S-L} on nestefaasin ja kiinteän faasin välinen rajapintaenergia. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasten kokoriippuvaiset ominaisuudet ovat ilmeisiä, kun hiukkasen koko on vain muutamia nanometrejä. Kokoriippuvaisia ominaisuuksia ovat nanohiukkasen elektronirakenne, kemiallinen reaktiivisuus ja itsemuodostuminen (engl. self-assembly). Pienten nanohiukkasten pinnalla olevat atomit ovat suuntautuneet toisiinsa nähden niin, että useita atomien välisiä sidoksia on jäänyt käyttämättä. Pinta-atomeissa, joissa on näitä käyttämättä jääneitä sidoksia, on taipumusta tapahtua spontaani relaksaatio eli elektronien palautuminen tasapainotilaan. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasten elektronirakenne riippuu voimakkaasti hiukkasen koosta. Bulkkimateriaalissa elektronien energiatasot ovat diskreettejä, mikä johtuu elektronien aaltofunktioiden asettamista rajoituksista. Yksittäisen hopeahiukkasen, jonka halkaisija on 3 nanometriä ja jossa on noin 1000 hopea-atomia, energia-aukko on 5 ± 10 meV. Koska huoneenlämpötilassa termien energia kT on noin 25 meV, on hiukkanen luonteeltaan metalli. Sen sijaan alhaisessa lämpötilassa hiukkasen energia-aukon suuruus voi olla samansuuruinen kuin termien energia kT , jolloin hopeahiukkanen voi käyttäytyä epämetallin tavoin. Yksittäisessä hiukkasessa oleva energia-aukko aiheuttaa sen, että hiukkasen ominaisuudet kuten sähköjohtavuus ja magneettinen susceptibiliteetti ilmenevät kvantittuneina ilmiöinä. (Lu, 2013.)

Optinen ilmiö nimeltä plamoniresonanssi hallitsee metallisen nanohiukkasen elektronien absorptiospektriä näkyvän valon alueella. Kolloideissa eli nanohiukkasten seoksissa nanohiukkasten pinnalla olevien plasmonien virittymisestä aiheutuu metallisille nanohiukkasille tyypillinen väri kuten viininpunainen tai kullankeltainen. (Lu, 2013.)

Nanohiukkasilla on suurempi taipumus kemiallisiin reaktioihin kuin bulkkimateriaalilla. Kemiallinen reaktiivisuus johtuu voimakkaasta pinta-aktiivisuudesta. Nanohiukkasten koon pientyessä niiden kemiallinen reaktiivisuus kasvaa, sillä yhden nanometrin kokoisen hiukkasen pinnalla voi olla jopa sata prosenttia sen atomeista, kun taas kymmenen nanometrin kokoisella hiukkasella vain 15 prosenttia sen atomeista on hiukkasen pinnalla. Pienimmissä nanohiukkasissa aineen ominaisuuksia alkavat hallita kvanttimekaniikan ilmiöt, jolloin esimerkiksi nanohiukkasen pinta-atomien muuttunut elektronirakenne antaa sille erityisiä katalyyttisiä ominaisuuksia, joita bulkkimaterialta ei ole havaittu. (Lu, 2013.)

Nanohiukkaset voivat sopivissa olosuhteissa toimia rakennuspalikoina erilaisille hilarakenteille. Esimerkiksi tasaiselle alustalle siirretyt nanohiukkaset, joiden pintarakenteessa on sopivia ligandeja kuten alkaanitioleita, voivat spontaanisti muodostua uudelleen kaksiulotteisiksi superrakenteiksi (engl. superstructure). (Lu, 2013.)

2.2 Hiukkaskokojakaumat

Tässä osiossa määritellään jatkuva kokojakaumafunktio polydispersille aerosolille. Lisäksi käydään läpi, miten aerosolin kokojakaumaa voidaan kuvata logaritmisella normaalijakaumalla.

2.2.1 Kokojakaumafunktiot

Polydispersissä aerosolissa on monenkokoisia aerosolihiukkasia. Polydispersisen aerosolin yksi tärkeimmistä fysikaalisista ominaisuuksista on sen hiukkaskokojakauma. Kokojakaumia on kahdenlaisia: diskreettejä ja jatkuvia. Esimerkki diskreetissä kokojakaumasta on aerosoli, jonka hiukkaset ovat samankokoisten yksikköhiukkasten erilaisia agglomeraatteja eli yhteenliittymiä. Muodostuneiden agglomeraattien koko on aina jokin yksikköhiukkasen monikerta eli kokojakauma voidaan ilmaista diskreetisti käyttäen kokoasteikkona vain yksikköhiukkasen kokoa ja sen monikertoja. (Friedlander, 2000.)

Yleensä on hyödyllisempää ilmaista kokojakauma jatkuvana kokojakaumana. Oletetaan, että yksikkötilavuudessa kaasua on dN hiukkasta määrittelyssä paikassa \mathbf{r} . Tietyn ajanjakson t aikana hiukkasen halkaisija d_p muuttuu $d(d_p)$:n verran alkuarvosta d_p arvoon $d_p + d(d_p)$. Hiukkasten määrä dN on tällöin

$$dN = n_d(d_p, \mathbf{r}, t)d(d_p). \quad (2.5)$$

Lausekkeessa (2.5) on sisällytettyä hiukkasen kokojakaumafunktio $n_d(d_p, \mathbf{r}, t)$, missä hiukkasen koko d_p on sen halkaisija tai jokin ei-pyöreälle hiukkaselle määritelty koko-parametri kuten läpimitta. Hiukkasten koko voi muuttua ajan suhteen esimerkiksi koagulaation vaikutuksesta. Koagulaatiossa hiukkaset tarttuvat toisiinsa, jolloin hiukkasten tilavuus kasvaa mutta lukumäärä pienenee. Tällaisessa tapauksessa on hyvä määritellä kokojakauma siten, että kokoa määrittävä parametri on hiukkasen tilavuus v

$$dN = n(v, \mathbf{r}, t)dv. \quad (2.6)$$

Lausekkeessa (2.6) dN on hiukkasen pitoisuus, kun hiukkasen tilavuus muuttuu alkuarvosta v arvoon $v+dv$. (Friedlander, 2000)

Kokojakaumafunktion n_d dimensio on

$$n_d \equiv L^{-3}l^{-1}, \quad (2.7)$$

jossa L on kaasun tilavuuden yksikkö ja l on hiukkasen koon yksikkö. Vastaavasti kokojakaumafunktion n dimensio on

$$n \equiv L^{-3}l^{-3}. \quad (2.8)$$

Kaasun tilavuuden yksikkö on yleensä kuutiometri (m³) tai kuutiosenttimetri (cm³) ja hiukkasen koon yksikkö on mikrometri (μm) tai nanometri (nm). (Friedlander, 2000.)

Kokojakaumafunktiot n_d ja n eivät ole samoja jakaumafunktioita, mutta ne liittyvät toisiinsa. Jos tarkastellaan pyöreää hiukkasta, voidaan hiukkasen tilavuus esittää sen halkaisijan d_p avulla

$$v = \frac{\pi d_p^3}{6}. \quad (2.9)$$

Tällöin

$$dv = \frac{\pi d_p^2}{2} d(d_p) \quad (2.10)$$

ja lausekkeen (2.6) mukaisesti

$$dN = \frac{\pi d_p^2 n(v) d(d_p)}{2}, \quad (2.11)$$

kun jätetään huomioimatta riippuvuus ajasta ja paikasta. Kun lausekkeesta (2.5) ratkaistaan n_d , saadaan

$$n_d = \frac{dN}{d(d_p)} = \frac{\pi d_p^2 n(v) d(d_p)}{2 d(d_p)} = \frac{\pi d_p^2 n(v)}{2}. \quad (2.12)$$

Näin on saatu riippuvuus kokojakaumafunktioiden n_d ja n välille. (Friedlander, 2000.)

Kun hiukkasten kokojakaumaa määritetään kokeellisesta datasta, vaihtelee hiukkasten koko yleensä useita kertaluokkia. Tämän vuoksi kokoasteikko esitetään kymmenkantaisena logaritmina $\log d_p$. Kokojakauma voidaan esittää muodossa, jossa hiukkasten kokojakaumafunktion kymmenkantainen logaritmi $\log n_d$ esitetään $\log d_p$:n funktiona. Tällainen esitystapa korostaa, että n_d :n ja d_p :n välinen potenssilaki on lineaarinen. Toinen tapa on esittää data muodossa, jossa aerosolin tilavuuskokojakauma $dV/d\log d_p$ esitetään $\log d_p$:n funktiona. Tällöin aerosolin kumulatiivinen tilavuus on

$$V = \int_0^v n v dv. \quad (2.13)$$

Yhtälö (2.13) tarkoittaa, että kun mittausdatasta piirretään kuvaaja, jossa $dV/d\log d_p$ on $\log d_p$:n funktiona määrättyllä kokoalueella, niin silloin käyrän alapuolella oleva pinta-ala edustaa kaikkien hiukkasten kokonaistilavuutta. Jos oletetaan, että tarkasteltavilla hiukkasilla on koosta riippumaton tiheys, on käyrän alla oleva pinta-ala verrannollinen myös hiukkasten kokonaismassaan. Pyöreille hiukkasille aerosolin tilavuuskokojakauma on

$$\frac{dV}{d \log d_p} = \frac{\ln 10 \pi^2 d_p^3 n(v)}{12} = \frac{2,3\pi^2 d_p^3 n(v)}{12}. \quad (2.14)$$

Tilavuuskokojakaumasta saadaan hiukkasille massakokojakauma $dm/d \log d_p$ kertomalla jakauma hiukkasten tiheydellä ρ_p

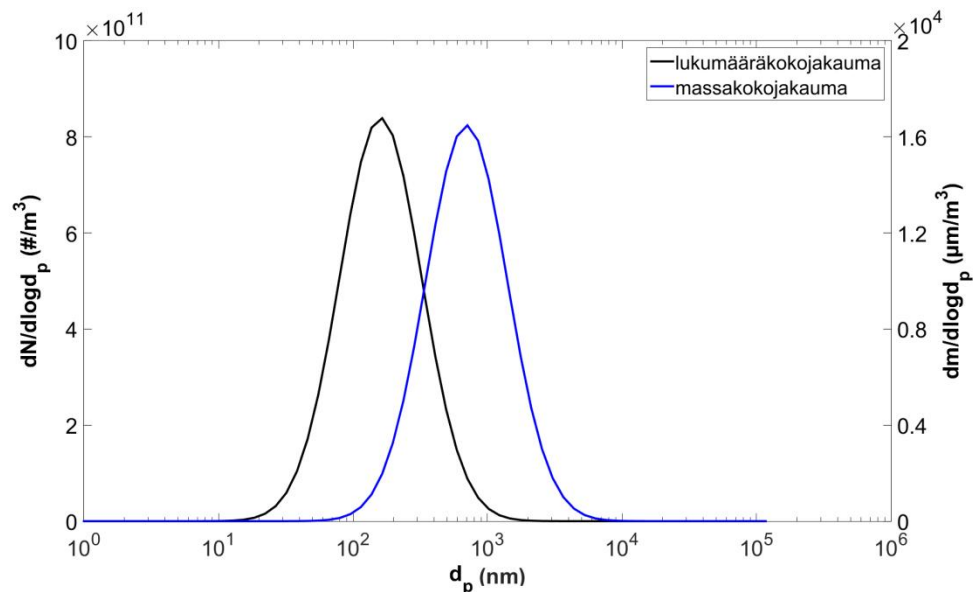
$$\frac{dm}{d \log d_p} = \rho_p \frac{dV}{d \log d_p}. \quad (2.15)$$

Jos aerosolin lukumääräkokojakauma $dN/d \log d_p$ tiedetään, voidaan massakokojakauma laskea kun tiedetään hiukkasten tilavuus V_p ja tiheys ρ_p . Esimerkiksi pyöreälle hiukkaselle

$$\frac{dm}{d \log d_p} = \rho_p V_p \frac{dN}{d \log d_p} = \rho_p \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \frac{dN}{d \log d_p}, \quad (2.16)$$

jossa d_p on hiukkasen halkaisija. (Friedlander, 2000.)

Kuvaan 2.3 on piirretty lukumääräkokojakauma ja sitä vastaava massakokojakauma aerosolille, jonka hiukkasten tiheys on 1 g/cm^3 .



Kuva 2.3 Lukumääräkokojakauma ja sitä vastaava massakokojakauma aerosolille, jonka hiukkasten tiheys on 1 g/cm^3 . (Piirretty mukailen lähdettä Hinds, 1999.)

Lukumääräkokojakauman huippu on noin 100 nanometrillä, mutta massakokojakauman huippu on 1000 nanometrillä. Vaikka lukumääräkokojakauman huipussa on eniten hiukkasia, on hiukkasten koko niin pieni, että niiden massapitoisuus on hyvin pieni. Sen sijaan 1000 nanometrillä hiukkaset ovat niin suuria, että vaikka niiden lukumääräpitoisuus on melko alhainen, on niiden massapitoisuus maksimissaan.

2.2.2 Logaritminen normaalijakauma

Aerosolin kokojakauman kuvaamiseen voidaan käyttää normaalijakauman logaritmista muotoa. Normaalijakauman tiheysfunktio on

$$df = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right) dd_p, \quad (2.17)$$

jossa \bar{d}_p on hiukkaskoon aritmeettinen keskiarvo ja σ on jakauman keskihajonta. Keskihajonta määritellään

$$\sigma = \left(\frac{\sum n_i (d_p - \bar{d}_p)^2}{N-1}\right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

Hiukkaskoon geometrinen keskiarvo d_g on

$$d_g = (d_1 d_2 d_3 \dots d_N)^{1/N}, \quad (2.19)$$

jossa N on eri hiukkaskokojen lukumäärä.

Hiukkasen koko esitetään kokojakaumassa hiukkaskoon kymmenkantaisena logaritmina $\log d_p$. Koska $\log d_p$ on normaalijakautunut, voidaan logaritminen normaalijakauma muodostaa yhtälöstä (2.17) korvaamalla \bar{d}_p ja keskihajonta σ niiden logaritmisilla vastikkeilla. \bar{d}_p :n sijaan käytetään hiukkaskoon geometrisen keskiarvon d_g kymmenkantaisen logaritmin aritmeettista keskiarvoa

$$\log d_g = \frac{\sum n_i \log d_i}{N}. \quad (2.20)$$

Keskihajonnan σ sijaan käytetään geometrisen keskihajonnan σ_g (engl. GSD = Geometric Standard Deviation) kymmenkantaista logaritmia

$$\log \sigma_g = \left(\frac{\sum n_i (\log d_p - \log \bar{d}_g)^2}{N-1}\right)^{1/2}. \quad (2.21)$$

Logaritmisen normaalijakauman tiheysfunktio on

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi \log \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_g)^2}{2\sigma_g^2}\right) d \log d_p. \quad (2.22)$$

Aerosolin massakokojakauma voidaan määrittää logarimitsesta normaalijakaumasta, kun ajatellaan, että jokaista hiukkaskokoa d_p vastaa massa dm

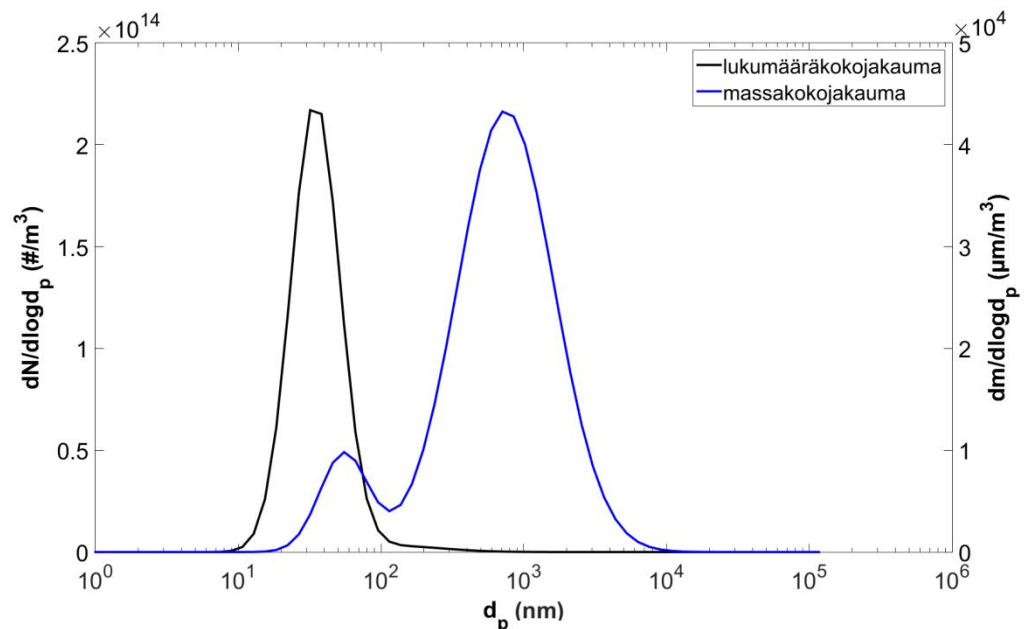
$$dm = \frac{m}{\sqrt{2\pi \log \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_g)^2}{2\sigma_g^2}\right) d \log d_p. \quad (2.23)$$

Massatiheysfunktioista (2.23) voidaan ratkaista yhtälössä (2.15) määritelty massakokojakauma $dm/d\log d_p$, kun massatiheysfunktio jaetaan puolittain tekijällä $d\log d_p$

$$\frac{dm}{d\log d_p} = \frac{m}{\sqrt{2\pi \log \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_g)^2}{2\sigma_g^2}\right). \quad (2.24)$$

Yhtälöllä (2.24) voidaan määrittää jokaista hiukkaskokoa d_p vastaava massapitoisuus $dm/d\log d_p$, kun tiedetään jakauman geometrinen keskihajonta σ_g , hiukkaskoon geometrinen keskiarvo \bar{d}_g ja kokonaismassapitoisuus m . (Hinds, 1999.)

Aerosolin kokojakaumassa voi olla useampi kuin yksi huippu. Kuvassa 2.4 on esimerkiksi aerosolihiukkasten ($\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3$) kaksimoodisesta massakokojakaumasta sekä massakokojakaumaa vastaavasta lukumääräkokojakaumasta.



Kuva 2.4 Kaksimoodinen massakokojakauma sekä lukumääräkokojakauma (piirretty mukaillen lähdeettä Friedlander, 2000).

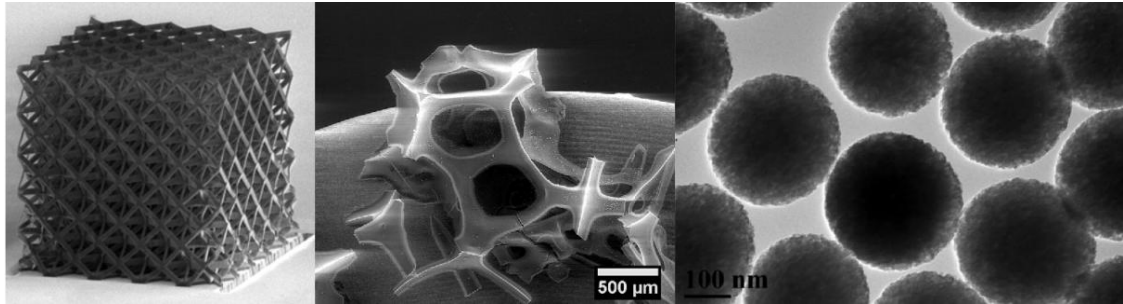
Massakokojakauman molemmat moodit ovat logaritmisia normaalijakaumia. Pienemässä moodissa hiukkaset ovat kooltaan nanohiukkasia ja isommassa moodissa hiukkaset ovat mikrokokoisia hiukkasia. Aerosolin kokonaismassapitoisuus m voidaan määrittää laskemalla massakokojakauman kuvaajan ja kokoakselin väliin jäänyt pinta-ala

$$m = \int_{d_{p,ala}}^{d_{p,ylä}} \frac{dm}{d\log d_p} dd_p. \quad (2.25)$$

Samalla tavalla voidaan laskea nanomoodin ja residuaalimoodin kokonaismassapitoisuudet. Massakokojakaumaa vastaava lukumääräkokojakauma on tässä tapauksessa yksimoodinen logaritminen normaalijakauma. (Friedlander, 2000.)

2.3 Nanomateriaalien teolliset valmistusmenetelmät

Nanomateriaalit ovat materiaaleja, joiden koko on vähintään yhdeltä suunnalta tarkasteltuna nanokokoluokkaa, tai joilla on sellainen nanokokoluokan pintarakenne tai sisäinen rakenne, joka eroaa ominaisuuksiltaan bulkkimateriaalista. Nanomateriaalit voivat olla esimerkiksi nanokerroksia tai -kalvoja, nanokuituja tai -putkia tai nanohiukkasia tai -paloja. Kuvassa 2.5 on kuvia erilaisista nanomateriaaleista.



Kuva 2.5 Mikroskoopilla otettuja kuvia nanorakenteista. Vasemmalla keraaminen nanohila-rakenne, keskellä hiilinanoputki ja oikealla huokoisia piinanohiukkaisia (MIT Technology Review, 2014; Krämer et al., 2015; Chu, 2011).

Nanomateriaaleihin kuuluu hyvin monenlaisia materiaaleja, joten niiden luokittelu on haastavaa. Taulukkoon 2.1 on koottu eräs luokittelu nanomateriaaleista sekä esimerkkejä eri materiaaliluokista. (Santos et al., 2015.)

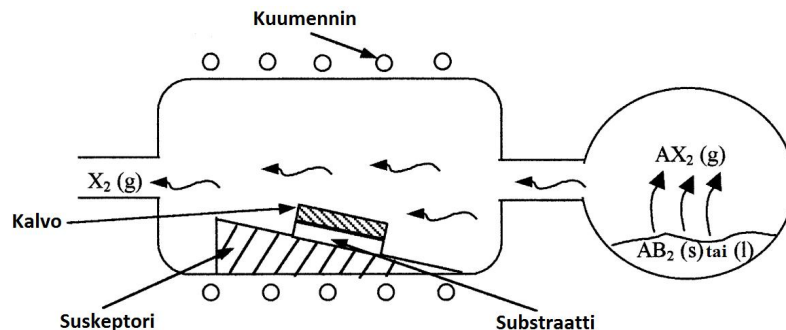
Taulukko 2.1 Nanomateriaalien luokittelu esimerkkeineen (Santos et al., 2015; Vartiainen J. et al., 2011; Carmago et al., 2009).

Nanomateriaaliluokka	Esimerkkejä
Epäorgaaniset epämetallit	TiO ₂ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaCO ₃ , BaSO ₄
Metallit ja metalliseokset	kulta, hopea, platinan ja palladiumin seokset
Hiilipohjaiset nanomateriaalit	fullereeni, hiilinanopuket, hiilinanokuidut
Nanopolymeerit ja dendriitit	polymeerinanohiukkaset, -putket, -kuidut
Kvanttipisteet	tiivisti pakatut nanohiukkaset
Nanosavi	montmorilloniitti (pakkausnanomateriaali)
Nanokomposiitit	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /SiO ₂

Nanomateriaalit ovat tulleet osaksi teollista tuotekehittelyä ja nanomateriaalien valmistusmäärät ovat kasvussa (Charitidis et al., 2014). Esimerkiksi hiilinanoputket ovat saavuttaneet teknologiateollisuuden kiinnostuksen, sillä se on terästä lujempi mutta kevyempi materiaali (Choy, 2003). Seuraavaksi esitellään kolme valmistusmenetelmää, joilla nanomateriaaleja voidaan tuottaa teollisessa mittakaavassa.

2.3.1 Nanopinnoitus CVD-menetelmällä

Kemiallinen kaasufaasipinnoitus (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD) on pinnoitusmenetelmä, jossa pinnoitusaine saatetaan pinnalle kaasu- tai höyrymuodossa. Kaasumainen pinnoituslähtöaine aktivoidaan esimerkiksi lämmöllä, valolla tai plasmalla, jolloin se deponoituu pinnalle joko absorpoitumalla tai reagoimalla kemiallisesti pinnan kanssa. Depositio on fysikaalinen termi, joka tarkoittaa hiukkasten kulkeutumista pinnalle ja tarttumista ja asettumista siihen johtuen esimerkiksi diffuusiosta tai termoforeesista. Absorpoituneet pinnotelähtöaineet muodostavat jauhemaisen pinnoitteen ja kemiallisesti reagoineet reagenssit muodostavat pinnoitekalvon. Kuvassa 2.6 on kaaviokuva CVD-menetelmästä.



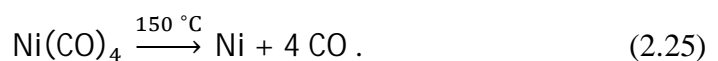
Kuva 2.6 CVD-menetelmän kaaviokuva (Choy, 2003).

Kuvassa 2.6 oikealla on kiinteässä tai nestemäisessä muodossa olevaa pinnoitteen lähtöainetta AB_2 . Lähtöainetta kuumennetaan, kunnes se höyrystyy ja kaasumainen lähtöaine AX_2 johdetaan virtauksen mukana pinnoitusreaktoriin. Reaktorissa on korkea lämpötila, joka aktivoi pinnoitusaineen A deponoitumisen susseptorilla kuumennetun substraatin pinnalle kalvomaiseksi pinnoitteeksi. Kaasumainen komponentti X_2 kulkeutuu virtauksen mukana ulos reaktorista. (Choy, 2003.)

CVD-menetelmää kehitettiin 1800-luvun lopulla taloudellisesti kannattavaksi erotusmenetelmäksi pyrometallurgiaan tuottamaan mahdollisimman puhtaita tulenkestäviä metalleja, kuten titaani, nikkeli, zirkonium ja tantaali. Esimerkiksi titaania tuotettiin Van Arkelin prosessilla



ja nikkeliä tuotettiin Mondin prosessilla



Vasta 1960-luvulta lähtien CVD-menetelmää on alettu perusteellisemmin ymmärtää ja siitä lähtien uusien CVD-sovelluksien määrä on koko ajan kasvanut. Nykyään CVD-

menetelmässä painotetaan yhä enemmän prosessin deposiatiovaihetta ja siitä on tullut tärkeä menetelmä pinnoitusteknologiassa. CVD-menetelmän avulla pystytään tuottamaan funktionaalisia puolijohtavia ohutkalvoja sekä parantamaan pintaominaisuuksia esimerkiksi säätä, korroosiota, hapettumista, kemiallisia reaktioita, lämpöaaltoja ja neutroniabsorptiota vastaan. (Choy, 2003.)

1970-luvulla CVD on saavuttanut aseman menestyksekkäänä menetelmänä puolijohdeelektroniikan valmistuksessa ja elektroniikkapiirien päällystyksessä. Tämän seurauksena CVD-tekniikan hyödyntäminen on levinnyt laajalti muidenkin keraamisten prosessien aloille, kuten korkean lämpötilan työkalujen, turbiinisiipien, keraamisten kuitujen, kuituvahvistettujen komposiittien ja tehokkaiden aurinkokennojen valmistukseen. (Choy, 2003.)

2000-luvulla CVD-menetelmästä on tullut merkityksellinen osa ilmailua, sotateknologiaa, tiedettä ja tekniikkaa. Se soveltuu hyvin valmistusmenetelmäksi niin bulkkimateriaaleihin kuin myös komposiitteihin, pinnoitteisiin ja kalvoihin. CVD-menetelmän sovel-lusalueet voidaan jaotella materiaalierotukseen ja pyrometallurgiaan, elektroniikkaan ja optoelektronisiin materiaaleihin, pintaa muovaaviin pinnoitteisiin ja keraamisiin kuituihin. (Choy, 2003.)

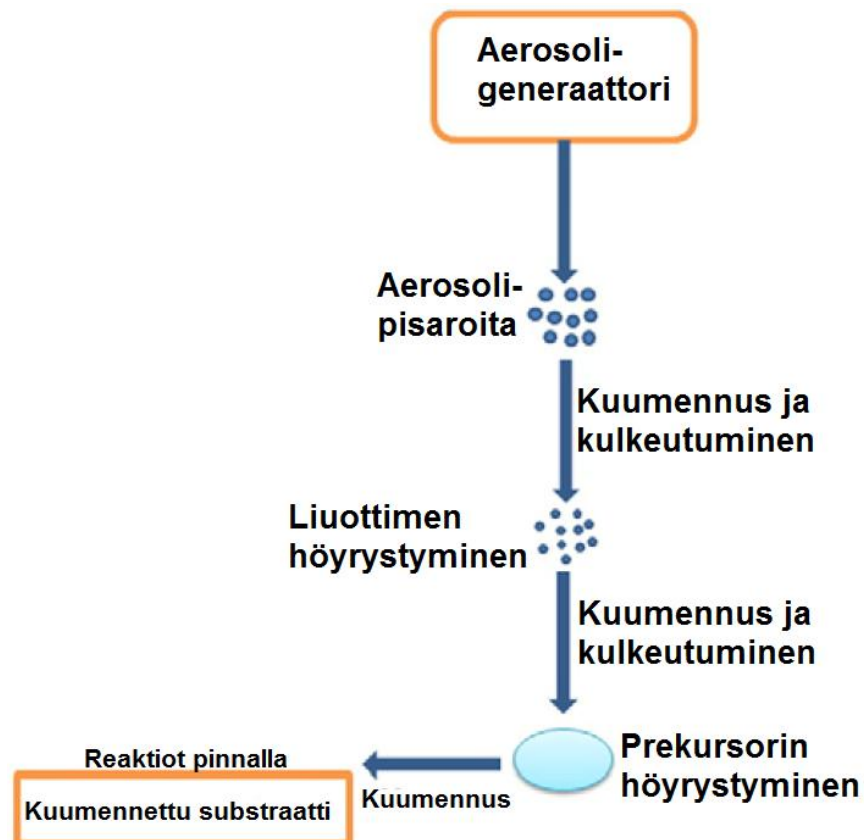
Vaikka CVD-menetelmä on monimutkainen kemiallinen systeemi, on sen käyttö perusteltua sen monien hyvien puolien vuoksi. CVD-menetelmällä saadaan tuotettua erittäin tiheitä ja puhtaita materiaaleja. Sillä voidaan toistuvasti tuottaa samanlaisia hyvin kiinnittyviä kalvoja kohtuullisen suurella deposiitumisnopeudella. Ohjaamalla CVD-prosessin toimintaparametreja voidaan kontrolloida tuotteen kiderakennetta, pinnan morfologiaa ja tuotteen järjestäytymistä. CVD-menetelmän depositionopeutta voi helposti säätää käyttötarkoitukseen sopivaksi. Alhaisella depositionopeudella saadaan tuotettua epitaksiaalisia ohutkalvoja mikroelektroniikan sovelluksiin. Suurella depositionopeudella saadaan tehtyä paksuja suojakalvoja. CVD-menetelmän prosessikustannukset ovat kohtalaisen edulliset ja menetelmä soveltuu erilaisten lähtöainekemikaalien käyttöön. (Choy, 2003.)

CVD-menetelmän hyödyntämisellä on myös kääntöpuolensa. Prosessissa käytettävät kaasumaiset lähtöaineet voivat olla myrkyllisiä, syövyttäviä, helposti syttyviä tai räjähtäviä, joten niiden käyttö aiheuttaa turvallisuusriskin. CVD-menetelmällä on haastavaa tuottaa monikomponenttisiä materiaaleja käyttäen useita lähtöaineita, sillä eri lähtöai-neilla on erilaiset höyrystymisnopeudet. CVD-menetelmien, joissa on kehittyneempi pinnoitusreaktori kuten plasma-avusteinen CVD ja valoon perustuva CVD, käyttökustannukset nousevat korkeiksi. CVD-menetelmää on kuitenkin saatu paranneltua ilman käyttökustannusten kohtuutonta nousua, josta esimerkkinä on seuraavassa osiossa esitel-tävä aerosoliavusteinen CVD-menetelmä. (Choy, 2003.)

2.3.2 Aerosoliavusteinen CVD-menetelmä

Aerosoliavusteinen kaasufaasipinnoitusmenetelmä (engl. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition, AACVD) on CVD-menetelmästä kehitetty pinnoitusmenetelmä, jossa pinnoituksen lähtöaineet ovat aerosolimuodossa. Aerosoli tuotetaan sumuttamalla pinnoitekemikaali hyvin hienojakoisiksi alle mikrometrin kokoisiksi nestepisaroiksi. Pisarat levitetään kantajakaasuun käyttämällä ultraäänellä toimivaa aerosoligeneraattoria, sähköstaattista aerosoligeneraattoria tai sähkösumutusmenetelmää. (Choy, 2003.)

Pinnoitekemikaalit valmistetaan liuottamalla kiinteää tai nestemäistä lähtöainetta liuottimeen tai useamman liuottimen seokseen, jolloin pinnoitekemikaali haihtuu helpommin ja prosessiin saadaan lisää lämpöenergiaa kemikaalin liukenemisestä. Liuottimet ovat yleensä korkean kiehumispisteen omaavia orgaanisia liuottimia. Aerosoli kulkeutuu kuumennetulle alueelle, jossa liuotin hyvin nopeasti höyrystyy tai palaa pois. Sen jälkeen toisiinsa sekoittuneet pinnoitekemikaalit hajoavat tai reagoivat kemiallisesti kuumennetun substraatin päällä tai sen läheisyydessä deponoituen pinnoitekalvoksi substraatin päälle. Kuvassa 2.7 on kaaviokuva AACVD-prosessista.



Kuva 2.7 AACVD-prosessin kaaviokuva (Annanouch et al., 2013).

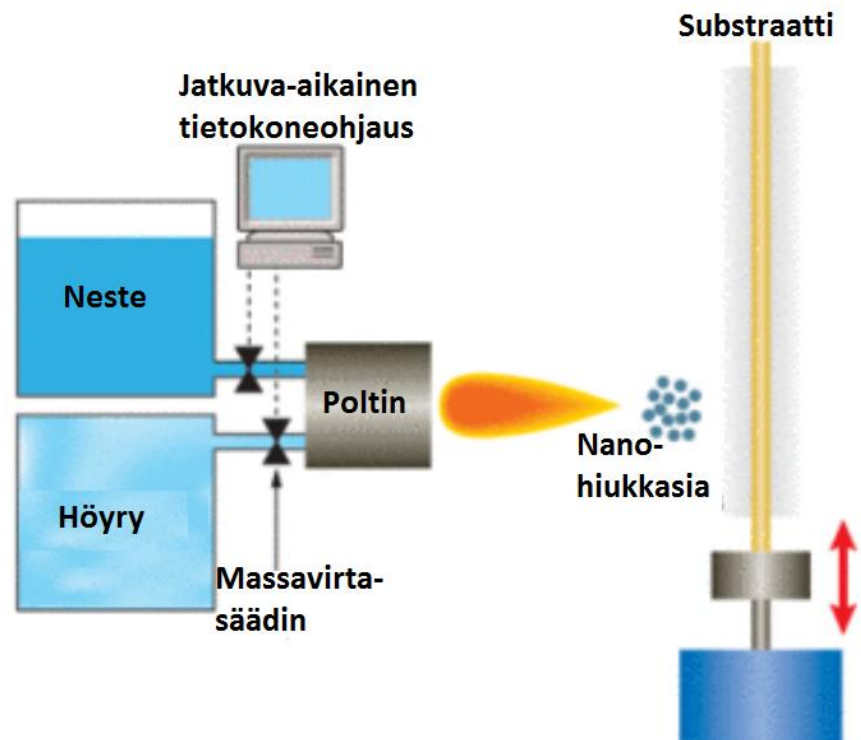
Kuvassa 2.7 on kuvattuna reitti, jota pitkin pinnoitusaineet kulkeutuvat substraatille AACVD-prosessissa. (Annanouch et al., 2013; Choy, 2003.)

AACVD-menetelmässä kaasumaisen pinnoiteaineen tuottaminen ja sen levittäytyminen pinnoitusreaktorissa on yksikertaisempaa verrattuna perinteiseen CVD-menetelmään. Tämän vuoksi AACVD-menetelmän käyttökustannukset ovat alhaisemmat. AACVD-menetelmällä voidaan valmistaa monikomponenttisia materiaaleja, joilla on tarkkaan kontrolloitu rakenne, sillä eri pinnoitekemikaalit voidaan sumuttaa aerosolipisaroiksi samasta lähteestä, jolloin komponenttien molekyylit pääsevät sekoittumaan hyvin toisiinsa. AACVD-menetelmässä pinnoituskemikaalien deposoituminen substraatille tapahtuu nopeasti kohtalaisen alhaisissa lämpötiloissa. Lisäksi käyttökustannuksia alentaa se, että AACVD-prosessi toimii normaalissa ilmanpaineessa, eikä prosessiin tarvita kehittyneempiä kalliimpia pinnoitusreaktoreita. (Choy, 2003.)

Pinnoitekemikaalien sumuttaminen aerosolipisaroiksi on avainasemassa, kun puhutaan AACVD-menetelmän hyvistä puolista. Aerosolipisarat aiheuttavat kuitenkin myös ongelmia prosessissa. Jos pisara ei haihdu täysin prosessin aikana, pinnoitekemikaali saapuu substraatille pienenä pisarana eikä kiinteänä aineena. Tällaisia pisaroita kutsutaan jäännöspisaroiksi. Kun jäännöspisara saavuttaa substraatin, se haihtuu välittömästi. Tällöin pinnoitekemikaali deposoituu substraatille mikrokokoisena residuaalihiukkasena. Residuaalihiukkasten vuoksi nanopinnoite ei ole tasalaatuista vaan huokoista ja halkeilevaa. (Choy, 2003.)

2.3.3 Kuidunvalmistus DND-menetelmällä

Direct nanoparticle deposition eli DND-menetelmä on materiaalisynteesimenetelmä, joka on kehitetty 2000-luvulla optisten kuitujen valmistamiseen. DND-menetelmän kehittäjä on nLight Oy (entinen Liekki Oy) ja menetelmällä pystytään valmistamaan kuituja, joihin on saatu seostettua eli doupattua suuria pitoisuuksia erilaisia valokuidun ominaisuuksiin vaikuttavia seosaineita. Tällaisia seosaineita ovat esimerkiksi harvinaiset maametallit kuten ytterbium. Kuvassa 2.8 on DND-prosessin kaaviokuva.



Kuva 2.8 DND-prosessin kaaviokuva (Söderlund et al., 2006).

Nestemäiset ja kaasumaiset lähtöaineet ruiskutetaan pieniksi pisaroiksi vetyhappiliekkiin, jossa pisarat haihtuvat muodostaen nanokokoisia hiukkasia. Nanokokoisten, seosaineilla doupattujen piidioksidishiukkasten koko on tyypillisesti 10-100 nanometriä ja ne kulkeutuvat substraatille, johon ne deponoituvat. Substraatti liikkuu edestakaisin liekin edessä pyörien samalla akselinsa ympäri, jolloin deponoituneet hiukkaset muodostavat substraatin ympärille radiaalisen kerrosrakenteen. Säätelemällä nestesyöttöä polttimeen voidaan hiukkasten koostumusta substraatin ympärille kontrolloida siten, että lopputuloksena substraattiin muodostuu halutunlainen huokoinen aihio. Kun kuituaihio on valmis, substraatti poistetaan sen sisältä ja huokoinen kuituaihio laitetaan uuniin, jossa se kuivuu, puhdistuu, sintraantuu ja puristuu kokoon. Kokoonpuristuneen kuituaihion päälle vedetään piidioksidista valmistettu putki, jolloin siitä muodostuu valmis kuituaihio, josta voidaan venyttää valokuitua. (Koponen et al., 2011.)

Depositioprosessi, jolla säädellään taitekerrointa ja harvinaisten maametallien pitoisuutta on tarkkaan automatisoitu. Prosessilla saadaan toistuvasti tuotettua yhtenäisiä kuituaihioita, joilla on tarkkaan säädelty koostumus. Jokaiseen kuituaihioon voidaan räätälöidä omanlainen profiili taitekertoimelle ja harvinaisten maametallien seostukselle. DND-menetelmä onkin kehitetty tarpeeseen tuottaa suurilla pitoisuuksilla seostettuja kuituja, joilla on hyvät optiset ominaisuudet. (Koponen *et al.*, 2011.)

DND-menetelmän kehittäminen keskittyy eri seosaineiden pitoisuuden kontrolloimiseen, optimaalisen taitekerroinprofiilin löytämiseen ja kuidun mikrorakenteen parantamiseen. Kehitys vaatii yhä parempaa tietämystä erilaisista termisistä ja kemiallisista mekanismeista sekä mikroskooppisista neste- ja kaasuvirtausmekanismeista, joita tapahtuu DND-polttimessa ja liekissä kuituaihiodeposition aikana. Depositioprosessissa tärkeintä on kyetä kontrolloimaan kaasu- ja nestesyötön stabiilisuutta ja toistettavuutta, kun nestettä ruiskutetaan reaktiokammioon. Kaasu- ja nestesyöttövirtausten ajalliset vaihtelut saattavat aiheuttaa muutoksia kuitukerroksien paksuuteen, mikä vaikuttaa kuidun taitekertoimen arvoon ja sitä kautta valmiin kuiden optisiin ominaisuuksiin. Tämän vuoksi prosessin suunnitteluvaiheessa tulee keskittyä kaasu- ja nestesyötön kontrolloimiseen, piidioksidipisaroiden haihtumisen stabiloimiseen ja piidioksidihukkastuotannon toistettavuuteen sekä nesteruiskutuksen toteutukseen ja toistettavuuteen. DND-prosessissa liekissä tuotettujen hiukkasten halkaisija voidaan säätää 10–100 nanometriin. Jotta kuitumateriaali olisi mahdollisimman homogeenistä, tulisi hiukkasten kokojakauman olla mahdollisimman kapea. DND-prosessissa hiukkaskokojakaumaan voidaan vaikuttaa kaasu- ja nestesyöttövirtauksia sekä prosessikaasun virtausnopeuksia säätämällä. (Koponen *et al.*, 2011.)

Liekissä syntyneiden hiukkasten kokojakaumaan vaikuttavat myös lähtöaineiden kemialliset ominaisuudet. Liekkiin ruiskutettujen pisaroiden tulee haihtua täysin liekissä, jotta kuituytimeen deponoituisi vain nanokokoisia hiukkasia. Jos pisarat eivät haihdu täydellisesti, jäännöspisaroista syntyneet residuaalihiukkaset deponoituvat kuituaihioon ja tällöin ytimen kerrosrakenteeseen tulee muutoksia. Lähtöaineiden liuottimien koostumuksella on erittäin merkittävä vaikutus pisaroiden haihtumiseen ja hiukkasten muodostumiseen, etenkin liuottimen kiehumispisteellä ja palamisentalpiatiheydellä. Oikeanlaisien lähtöaineiden löytäminen onkin ensiarvoisen tärkeää, jotta voidaan valmistaa laadukkaita kuituja. Lähtöaineiden valintaan vaikuttaa kemiallisen koostumuksen lisäksi myös sen hinta. Jotta kuidun valmistaminen olisi taloudellisesti kannattavaa, on myös tuotantokemiakaalien oltava kohtuullisen hintaisia. (Strobel & Pratsinis, 2011.)

2.4 Pisarointia hyödyntävät menetelmät

Kuten edellä on todettu, aerosolihiukkasia voi muodostua joko kaasumaisista tai neste-mäisistä lähtöaineista. Kaasu-hiukkas-muuntuma on prosessi, jossa hiukkaset muodostuvat yksittäisistä kaasumaisista atomeista tai molekyyleistä. Hiukkaset muodostuvat kun ylikylläinen höyry jäähtyy ja alkaa kondensoitua hiukkasiksi, tai kun kaasumaiset lähtöaineet reagoivat kemiallisesti toistensa kanssa. Lämpötilojen tulee olla korkeita, jotta hiukkasia voi syntyä kaasu-hiukkas-muuntumalla. Prosessilla voidaan parhaassa tapauksessa tuottaa pallomaisia, puhtaudeltaan korkealaatuisia ja jakaumaltaan mono-dispersiivisiä kiinteitä hiukkasia. Ongelmia kuitenkin aiheutuu siitä, että monikomponenttisten aerosolien valmistaminen on vaikeaa, nanohiukkaset agglomeroituvat liian suuriksi hiukkasiksi, materiaalien tuottonopeus on alhainen ja kaasumaiset lähtöaineet voivat olla hyvin vaarallisia kemikaaleja. (Gurav *et al.*, 1993)

Liekkiprosessit kuten liekkipyrolyysi (engl. Flame spray pyrolysis, FSP) ovat hyvin yleisesti käytettyjä nanohiukkasten teollisia tuotantomenetelmiä. Liekkipyrolyysissä lähtöaineet sumutetaan pieniksi pisaroiksi, jotka haihtuvat esimerkiksi uunissa tai liekissä. Hiukkasten muodostuminen on seurausta haihtuneiden pisaroiden välisistä reaktioista. Tyypillisessä aerosolien liekkireaktorissa on ruiskutusyksikkö, poltin ja kaasunsyöttösystemi sekä hiukkasten keräysyksikkö. Liekin lämpötila ja hiukkasten viipymäaika liekissä ovat tärkeimmät parametrit, jotka vaikuttavat liekillä tuotettujen nanohiukkasten ominaisuuksiin. Liekin lämpötilaprofiiliin vaikuttavat käytetyt lähtöaineet ja niiden sekoittuminen liekissä sekä polttimen geometria. Liekin polttoainekaasuina käytetään tyypillisesti vetyä, metaania tai etyleeniä, jotka palavat liekissä hapen tai ilman läsnä ollessa. Polttoainekaasuja voidaan laimentaa haluttuun pitoisuuteen inerteillä kaasuilla kuten argonilla, heliumilla tai typellä. (Kammler *et al.*, 2001.)

Käytetyt lähtöaineet vaikuttavat myös siihen, millaisia hiukkasia liekissä syntyy. Metallorgaaniset yhdisteet kuten alkoksidit, asetyyliasetonaatit ja karboksylaatit ovat helposti haihtuvia yhdisteitä, joten niistä valmistetut lähtöaineet soveltuvat hyvin liekillä tuotettujen nanohiukkasten tuotantoon. Ne ovat kuitenkin hyvin kalliita kemikaaleja, joten niiden käyttö nanohiukkasten teollisessa tuotannossa ei ole taloudellisesti kannattavaa. Erilaiset metallisuolat kuten nitraatit, karbonaatit, halidit tai metallioksidit ovat hintatasoltaan edullisia kemikaaleja, joiden käyttäminen lähtöaineina olisi taloudellisesti kannattavampaa. Erityisesti hyvin yleiset metallinitraatit, joita on tavanomaisesti käytetty lähtöaineina aerosolihiukkasten pyrolyysissa, ovat herättäneet kiinnostusta, sillä ne liukenevat helposti poolisiin orgaanisiin liuottimiin kuten alkoholeihin. Nitraatit eivät kuitenkaan ole helposti haihtuvia, eivätkä ne hajoa termisesti metallioksideikseen. Tämä näkyy siten, että liekissä nitraattipisaroista muodostuu yleensä tiheitä tai onttoja residuaalihiukkasia mutta homogeenisia nanohiukkasia ei muodostu. (Strobel & Pratsinis, 2011, Kammler *et al.*, 2001.)

Lähtöaineiden ominaisuuksiin liekissä voidaan vaikuttaa erilaisilla lisäaineilla. Niillä voidaan kontrolloida muodostuvien hiukkasten kokoa, kideominaisuuksia ja agglomeroitumistaipumusta tapauksissa, joissa lisäaineiden vaikutus tuotteen puhtauteen ei ole ongelma. (Kammier *et al.*, 2001.) Nitraattipisaroiden haihtuvuutta voidaan parantaa muuttamalla niiden koostumusta kemiallisilla menetelmillä metalliorgaanisiksi kompleksiyhdisteiksi. Tällaisia kemiallisia menetelmiä ovat lähtöaineiden kompleksointi etanoliamiineilla korkeissa lämpötiloissa ja nitraattien muuntaminen karboksylaateiksi korkeissa lämpötiloissa. Vismuttinitraateilla ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) on osoitettu, että liuottimen koostumus määrittää sen, muodostuuko nitraateista liekissä homogeenisia vismuttioksidinanohiukkasia (Bi_2O_3) vai epähomogeenisia hiukkasia, joista osa on nanokokoisia ja osa suuria residuaalihiukkasia. Kun lähtöaineen liuottimena käytettiin etanolia, muodostui sekä nanohiukkasia että residuaalihiukkasia. Homogeenisiä nanohiukkasia syntyi, kun liuottimena käytettiin karboksyylihappoihin kuuluvaa etaanihappoa. Tämä johtui siitä, että liuottimeen muodostunut vismuttiasetaatti haihtui herkemmin liekissä. (Strobel & Pratsinis, 2011.)

Erilaisten liuottimien vaikutusta metallinitraateista liekillä tuotettuihin hiukkasiin on tutkittu kokeellisesti (Strobel & Pratsinis, 2011). Esimerkiksi alumiinioksidihiuksia on tuotettu alumiininitratista käyttäen liuottimena etanolia sekä etanolin ja 2-etyyliheksaanihapon (EHA) seosta. Tutkimusten tulosten mukaan etanolin käyttö liuottimena tuottaa suuria residuaalihiukkasia, joista osa oli sisältä ontoja. Kun liuottimena käytettiin etanolin ja EHA:n seosta suhteessa 1:1, muodostui vain nanokokoisia hiukkasia. Karboksyylihapot, kuten EHA voivat muuttaa metallinitraatit metallikarboksylaateiksi tai näiden seokseksi. Metallikarboksylaateit haihtuvat liekissä paremmin, jolloin jäännöspisaroista muodostuvia residuaalihiukkasia ei pääse syntymään. (Strobel & Pratsinis, 2011; Rosebrock *et al.*, 2013; Rosebrock *et al.*, 2016.)

3. TUTKIMUSMENETELMÄT

Tässä osiossa esitellään ne tutkimusmenetelmät, joita on käytetty seuraavassa luvussa esiteltyjen mittauksien suorittamisessa. Ensiksi käydään läpi, miten aerosolin massakokojakauma pystytään määrittelemään gravimetriaan perustavalla menetelmällä. Tämän jälkeen esitellään mittauksissa käytettyjä kaupallisia aerosolimittalaitteita. Lopuksi esitellään kaksi menetelmää, joilla voidaan tutkia aerosolihiukkasten kideominaisuuksia ja morfologiaa.

3.1 Massakokojakauman gravimetrinen määrittäminen

Aerosolihiukkasten massakokojakauman gravimetrisessä määrittämisessä hyödynnetään hiukkasten inertiaa eli aerosolihiukkasiin kohdistuvia hitausvoimia, kun ne kulkeutuvat kaasuvirtauksen mukana. Kaasuvirtauksen suunnan muuttuessa hiukkasen inertia määrää sen, kykeneekö hiukkanen muuttamaan kulkusuuntaansa kaasuvirtauksen mukaiseksi, vai kulkeutuuko hiukkanen hitautensa vuoksi kaasuvirtauksesta poikkeavaan suuntaan. Esimerkkinä voidaan ajatella kaasuvirtauksessa olevaa sylinterinmuotoista esteettä. Kaasuvirtauksen kohdatessa esteen se muuttaa suuntaansa ja kiertää esteen. Kaasuvirtauksen mukana kulkevat inertialtaan pienet hiukkaset muuttavat suuntaansa kaasuvirtauksen mukana eivätkä törmää esteeseen. Sen sijaan inertialtaan suuret hiukkaset eivät ehdi muuttaa kulkusuuntaansa kaasuvirtauksen mukaiseksi vaan törmäävät eli impaktoituvat esteeseen. (Baron & Willeke, 2005.)

Hiukkasten impaktoitumiseen vaikuttavat kaasuvirtauksen nopeus U , hiukkasen halkaisija d_p ja esteen halkaisija tai jokin sovittu muu mitta d_e . Hiukkasen impaktoitumista esteeseen voidaan arvioida dimensiottomalla Stokesin luvulla Stk , joka kuvaa hiukkasen pysähtymismatkan ja esteen koon välistä suhdetta

$$Stk = \frac{\rho_p C_c d_p^2 U}{18\eta d_e}. \quad (3.1)$$

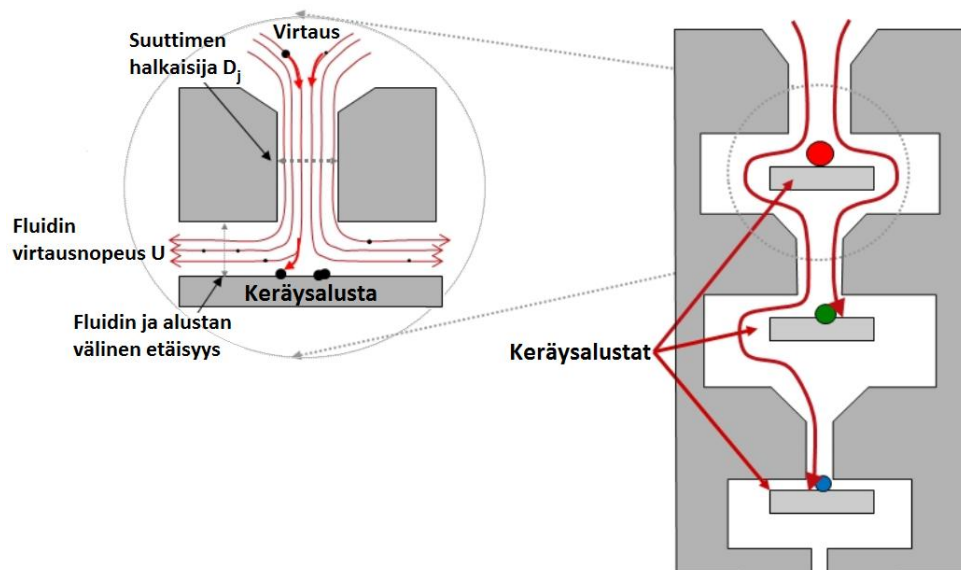
Stokesin luvun kaavassa (3.1) ρ_p on hiukkasen tiheys, C_c on Cunninghamin liukukorjauskerroin ja η on kaasun viskositeetti. Hiukkanen impaktoituu esteeseen, jos Stokesin luku hiukkaselle on suurempi kuin kyseisen esteen geometriasta riippuva raja-arvo. Aerosolihiukkasten inertiaa voidaan hyödyntää niiden kokojaottelussa. Kontrolloimalla kaasuvirtauksen parametreja sekä esteen kokoa ja muotoa, voidaan impaktion avulla kerätä hiukkasia, jotka ovat haluttua kokoa suurempia. Impaktoituvien hiukkasten kokoa voidaan arvioida Stokesin luvulla. Stk_{50} on sellainen Stokesin luvun arvo, jolla 50

prosenttia hiukkasista impaktoituu kaasuvirtauksesta keräysalustalle. Stk_{50} vastaavaa hiukkaskokoa merkitään symbolilla d_{50} .

$$d_{50} = \sqrt{\frac{18\eta d_e}{\rho_p c_c U}} \sqrt{Stk_{50}}. \quad (3.2)$$

Useimmiten Stk_{50} -luvun sijaan käytetään sen neliöjuuren $\sqrt{Stk_{50}}$ arvoa, sillä neliöjuuri esiintyy hiukkasen halkaisijan d_{50} lausekkeessa. (Baron & Willeke, 2005.)

Aerosolihiukkasten inertiaan perustuvia aerosoliluokittelijoita käytetään hiukkasten kokaottelamiseen niiden aerodynaamisen koon mukaan. Tällaisia aerosolimittalaitteita ovat erilaiset impaktorit sekä syklonit. Impaktorissa kaasuvirtaus johdetaan suutinta pitkin tasaiselle impaktorialustalle. Inertialtaan riittävän suuret hiukkaset impaktoituvat alustalle, kun taas pienemmät hiukkaset kulkeutuvat kaasuvirtauksen mukana asteen ohi. Sitä hiukkaskokoa, jolla 50 prosenttia hiukkasista impaktoituu (d_{50}) kutsutaan myös impaktioasteen katkaisuksi. Esimerkiksi pyöreäreikäimpaktorille Stokesin raja-arvo $Stk_{50} = 0,24$ ja $\sqrt{Stk_{50}} = 0,49$. Hiukkasten kokaottelu tapahtuu siten, että impaktoriin asetetaan allekkain useita impaktoriasteita, joilla jokaisella on edellistä astetta pienempi katkaisu. Täten ensimmäisen asteen katkaisua suuremmat hiukkaset impaktoituvat ensimmäiselle astelle ja seuraavan asteen katkaisua suuremmat hiukkaset seuraavalle asteelle ja niin edelleen. Tällaista impaktoria kutsutaan kaskadi-impaktoriksi. (Baron&Willeke, 2005.) Kuvassa 3.1 on kaaviokuva kaskadi-impaktorin toiminnasta.



Kuva 3.1 Kaaviokuva kaskadi-impaktorin toiminnasta (Dekati products, DLPI).

Jokaisessa impaktoriasteessa on kaksi alustaa; niistä toinen toimii keräysalustana kerätävälle hiukkasille ja toisessa on pieni suutin tai pieniä suuttimia, joiden avulla säädellä virtauksen nopeutta kohti seuraavaa astetta (Dekati products, DLPI). Impaktoriasteiden katkaisuja voidaan kontrolloida kasvattamalla liukukorjauskertoimen arvoa (alentamalla painetta) tai pienentämällä suuttimen halkaisijaa. Impaktoreita, jotka hyödyntävät näiden parametrien säätelyä kutsutaan alipaineimpaktoreiksi. (Baron & Willeke, 2005.)

Impaktoreita voidaan käyttää aerosolihiukkasten massakokojakauman gravimetriseen määrittämiseen. Impaktoriasteen keräysalustalle kerääntynyt massa punnitaan, jolloin saadaan selvitettyä mille hiukkaskokoalueelle on kerääntynyt eniten massaa. Impaktoriasteiden keräysalustojen päälle asetetaan ohut esimerkiksi alumiinifoliosta valmistettu punnitusalusta, jonka massa on punnittu ennen näytteenkeräyksen aloittamista. Punnitusalustalle on levitetty tyhjiörasvaa, jotta kerätty näyte pysyisi punnitusalustalla. Näytteenkeräyksen jälkeen punnitusalustat punnitaan uudelleen. Kun tiedetään kaasuvirtauksen tilavuusvirta impaktorin läpi sekä massankeräyksen ajallinen kesto, voidaan aerosolille laskea massapitoisuus jokaiselle impaktoriasteelle ja täten saadaan selvitettyä koko aerosolin massakokojakauma. (Hillamo, 1989.)

3.2 Kaupalliset aerosolimitalaitteet

Seuraavassa käydään lyhyesti läpi kaupalliset aerosolimitalaitteet, joita on käytetty tämän diplomityön mittauksissa. Esittelyjen lähteenä on käytetty teosta Baron & Willeke: Aerosol measurement: principles, techniques, and applications (2nd edition), josta löytyy lisätietoja mittalaitteista sekä niiden mittausten menetelmistä.

3.2.1 DLPI

Dekatin alipaineimpaktori (engl. Dekati Low Pressure Impactor, DLPI) on 13-asteinen kaskadi-impaktori, jota käytetään hiukkasten massakokojakauman gravimetrisen määrittämiseen. Sen asteiden katkaisukohtat D50% löytyvät taulukosta 3.1.

Taulukko 3.1 DLPI:n impaktoriasteiden katkaisukohtat (Dekati products, DLPI).

Aste	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	suodatin
D50% (µm)	10	6,8	4,4	2,5	1,6	1,0	0,65	0,40	0,26	0,17	0,108	0,06	0,03	-0

DLPI imee näytevirtaa 30 litraa minuutissa. DLPI:ssä näyte kerätään halkaisijaltaan 25 millimetrin keräysalustoille, jotka punnitaan ennen ja jälkeen massankeräyksen. Massakokojakauma voidaan määrittää, kun tiedetään DLPI:n tilavuusvirta, asteille kerääntynyt massa ja keräysaika.

3.2.2 ELPI

Sähköinen alipaineimpaktori (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) on aerosolimitalaitte, joka koostuu unipolaarisesta koronavaraajasta, kaskadi-impaktorista ja monikanavaisesta elektrometristä. ELPI:ssä hiukkaset varataan sähköisesti ja varatut hiukkaset jaotellaan kaskadi-impaktorissa kolmellatoista impaktoriasteella kahteentoista kokoluokkaan. Samalla mitataan impaktoriasteille tulevaa sähkövirtaa, joka aiheutuu varattujen hiukkasten törmätessä impaktoriasteille. Impaktoriasteen hiukkaskokovälin ja asteelle tulevan sähkövirran perusteella voidaan lähes reaaliaikaisesti laskea aerosolihukkasten lukumääräkokojakauma ja pitoisuus.

3.2.3 DMA

Sähköinen liikkuvuusanalysointilaitte (engl. Differential mobility analyzer, DMA) on aerosolimittalaite, jota käytetään alle mikrometrin kokoisten hiukkasten kokojaotteluun. Hiukkaset varataan sähköisesti, minkä jälkeen ne kulkeutuvat virtauksen mukana sähkökenttään. Hiukkasten kulkeutumisenopeus riippuu niiden sähköisestä liikkuvuudesta ja niiden sähköinen liikkuvuus riippuu hiukkasten koosta ja sähkövarauksesta. Virtauksessa erikokoiset hiukkaset liikkuvat eri nopeutta ja ne levittäytyvät erilleen. Osa kaasuvirtauksesta johdatetaan erilleen muusta virtauksesta ja tämän osan mukana aerosolista erottuu tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset. Näin saadaan erotettua aerosolista kapea hiukkaskokoalue erilleen. Sähkökenttää muuttamalla saadaan uudenkoinen hiukkasalue erotettua aerosolista. Näin aerosoli voidaan jaotella useisiin kapeisiin kokoluokkiin.

3.2.4 CPC

Condensation particle counter (CPC) on hiukkasten kondensaatiokasvuun perustuva yksittäishiukkaslaskin. Nanokokoiset hiukkaset saadaan kasvamaan, kun läsnä on ylikylläistä höyryä. Ylikylläinen höyry alkaa kondensoitua eli tiivistyä pisaraytiminä toimivien hiukkasten ympärille, jolloin muodostuu pisaroita. Tätä tapahtumaa kutsutaan heterogeeniseksi nukleatioksi. Ytimenä toimivan hiukkasen koko vaikuttaa muodostuneen pisaran kokoon. CPC:ssä ylikyllästynyt höyry säädetään sopivaan ylikyllästystilaan esimerkiksi diffuusion perustuvalla termisellä jäähdytysmenetelmällä. Nanohiukkasista muodostuu kondensaation vaikutuksesta noin 10-12 mikrometrin kokoisia pisaroita, jotka ovat tarpeeksi isoja, jotta ne voidaan havaita optisesti lasersironnan avulla.

3.2.5 SMPS

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) on aerosolimittalaite, joka koostuu kahdesta osasta, DMA:sta ja CPC:stä. Sen toiminta perustuu varattujen hiukkasten liikkeeseen sähkökentässä. Aluksi hiukkaset varataan bipolaarisesti radioaktiivisella lähteellä, jonka jälkeen ne kulkeutuvat DMA:han. DMA kokojaottelee hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan ja vain kapea kokoalue kulkeutuu virtauksen mukana erilleen. Erilleen kulkeutuneet hiukkaset menevät virtauksen mukana CPC:hen, joka määrittää hiukkasten lukumääräpitoisuuden DMA:n jälkeen. Muuttamalla DMA:n sähkökenttää saadaan skannattua läpi koko hiukkaskokoalue yhteen mikrometriin saakka, jolloin saadaan määritettyä aerosolishiukkasten lukumääräkokojakauma ja pitoisuus.

3.3 Koostumus- ja rakenneanalyysi

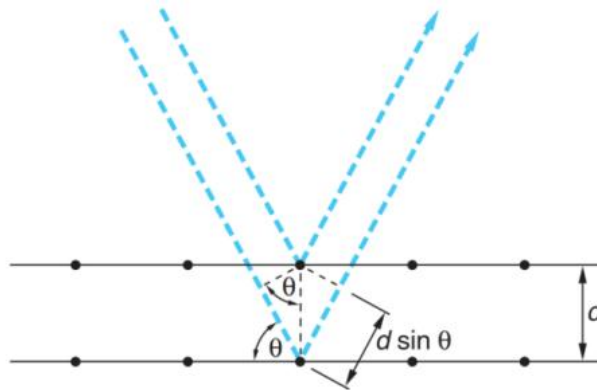
Seuraavassa käydään läpi tässä diplomityössä käytetyt tutkimuslaitteet hiukkasten koostumuksen ja rakenteen tutkimiseen.

3.3.1 XRD

Röntgensädekristallografia (engl. X-ray crystallography, X-ray diffraction, XRD) on röntgendiffraktioon perustuva menetelmä, jolla voidaan tutkia kiteisen aineen kidemuotoa. XRD:ssä tutkittava materiaali altistetaan röntgensäteille ja sen jälkeen tutkitaan sironneiden säteiden intensiteettiä. Röntgensäteet ovat sähkömagneettista säteilyä, joiden aallonpituus on samaa kokoluokkaa kuin atomien etäisyys toisistaan kiinteän aineen hilassa. Kun röntgensäde ammutaan kohti kiinteää materiaalia, osa säteestä siroaa kaikkiin suuntiin elektroneista, joihin se osuu. Sironneiden röntgensäteiden interferenssi eli intensiteetin yhteisvaikutus riippuu säteiden vaiheesta. Interferenssi on maksimissaan kun röntgensäteiden aallonpituus λ , tulokulma θ ja hilatasojen etäisyys d noudattaa Braggin lakia

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (3.3)$$

jossa m on kokonaisluku. Braggin lakia noudattavaa sirontaa kutsutaan Braggin sirontaksi, josta on esimerkki kuvassa 3.2.



Kuva 3.2 Braggin sironta kahdesta perättäisestä hilatasosta (Tipler, 2008).

XRD:ssä aineen kiderakennetta voidaan tutkia, kun aine altistetaan röntgensäteelle, jonka tulokulmaa muutetaan. Tietyillä kulmilla Braggin ehto toteutuu ja silloin detektoidaan voimakas intensiteettiikki. Vertailemalla intensiteettiikkien kulmanarvoja tunnettuihin näytteisiin, voidaan selvittää tutkittavan aineen kidemuoto. Jos tutkittava aine on amorfista, niin sillä ei ole määrättyä kiderakennetta. Tällöin Braggin laki ei toteudu millään sirontakulman arvoilla, joten intensiteettiikkejä ei muodostu ja ainetta ei voida tunnistaa röntgensädekristallografiolla. (Callister, 2007.)

3.3.2 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (engl. Scanning electron microscope, SEM) on tutkimuslaite, jolla voidaan kuvata materiaalien pintoja. Tutkittavaa pintaa skannataan elektronisuihkulla ja näytteestä heijastuneet tai takaisinsironneet elektronit kerätään detektorille, joka muodostaa pinnasta kuvan saamiensa elektronisignaalien perusteella. Tutkittavien pintojen tulee johtaa sähköä. Sähköä johtamattomat materiaalit voidaan pinnoittaa hyvin ohuesti metallilla tai hiilellä, jotta niitä voitaisiin kuvata SEM:llä. SEM:llä voidaan saada jopa 50 000 – kertainen suurennos näytteen pinnasta. (Callister, 2007.)

4. MITTAUSTEN SUORITTAMINEN

Tässä osiossa käydään läpi kaksi käytettyä mittauskokonaisuutta sekä niihin liittyvät valmistelut. Ensimmäinen mittauskokonaisuus on tehty teollisissa olosuhteissa ja mittausten tarkoituksena on määrittää erilaisista optisten kuitujen lähtöaineista tuotettujen aerosolien massakokojakaumat. Toinen mittauskokonaisuus on tehty aerosolifysiikan laboratoriossa ja mittausten tarkoituksena oli tutkia, miten lähtöaineiden liuottimien valinta vaikuttaa liekillä tuotettujen alumiinioksidihiukkasten massakokojakaumaan. Lisäksi tutkittiin näiden alumiinioksidihiukkasten kideominaisuuksia sekä morfologiaa. Aluksi käydään läpi miten aerosolin massakokojakauman määrittämiseen tarvittavat punnitus-alustat valmistetaan ja miten niitä käsitellään. Sen jälkeen on vuorossa molempien mittauskokonaisuuksien läpikäyminen.

4.1 Punnitus-alustojen käsitteleminen

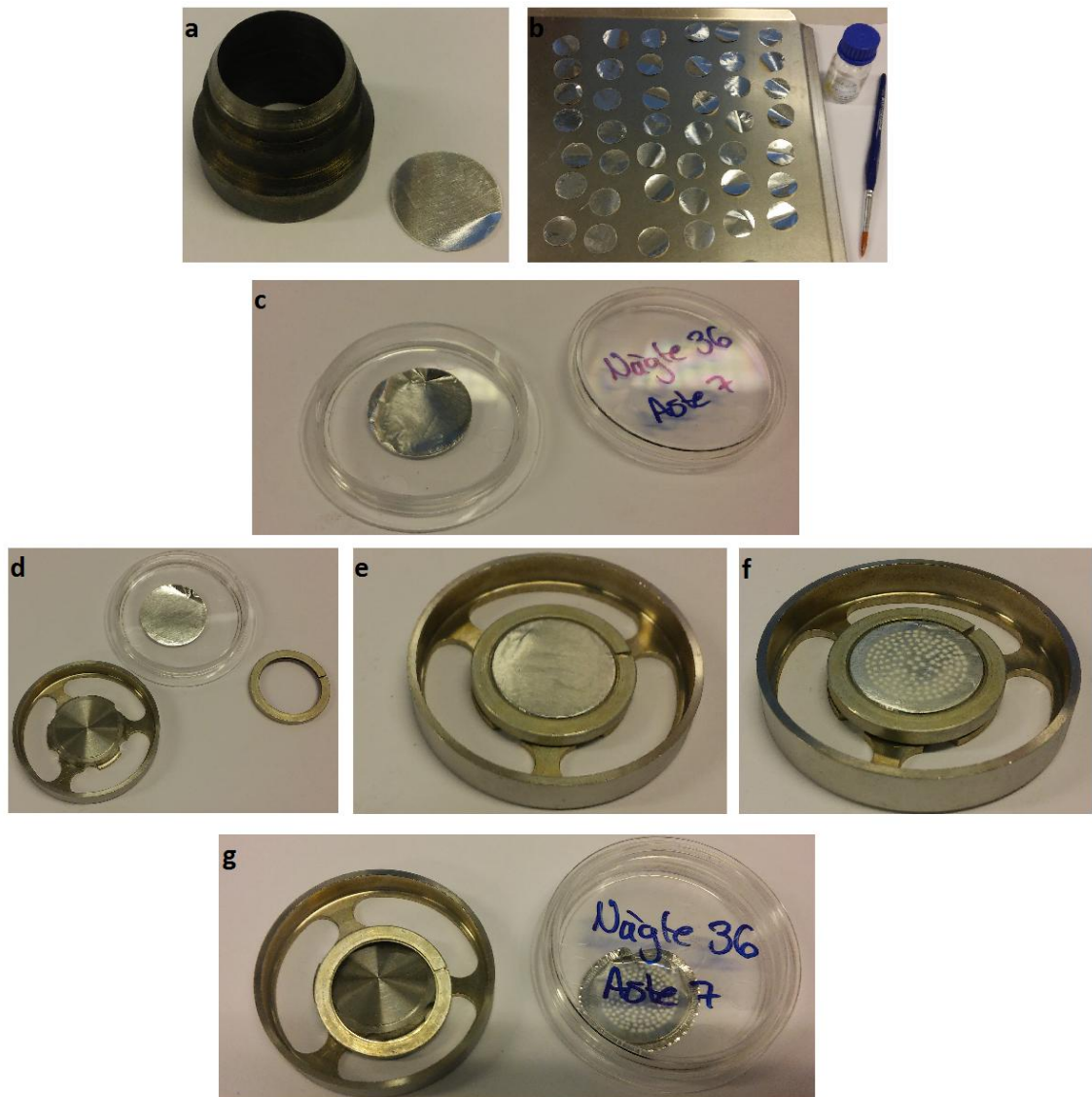
Punnitusmittauksissa massa kerätään alumiinifoliosta valmistetuille punnitus-alustoille. Alumiinifoliosta leikataan stanssilla pyöreitä alustoja, joiden halkaisija on 25 millimetriä. Stanssausta varten alumiinifoliosta leikataan noin A4 kokoisia paloja ja alumiinifoliopaloista tehdään pino siten, että niitä asetetaan päällekkäin vuorotellen A4 kokoisten papereiden kanssa. Kun pinon paksuus on noin puoli senttimetriä, pinosta leikataan stanssilla pyöreitä alustoja hydraulisen prässin avustuksella. Pyöreistä alumiinialustoista irrotetaan välipaperit ja alustat suoritetaan kahtia taitetun kopiopaperin välissä. Alustat asetetaan kopioparin toiselle puolelle vierekkäin. Tämän jälkeen paperin toinen puoli käännetään alustojen päälle ja paperia painellaan pitkällä viivoittimella yhdensuuntaisin vedoin useaan kertaan.

Seuraavaksi on vuorossa alustojen rasvaaminen ja kuumentaminen uunissa. Alustat rasvataan tolueniiniin liuotetulla Apiezon-tyhjiörasvalla, jotta alustalle kerätty näyte jäisi alustalle paremmin kiinni. Apiezonია liuotetaan tolueniiniin, kunnes sen osuus liuoksessa on noin 5 massaprosenttia. Suoristetut alumiinialustat levitetään kuumennusta kestäväälle alustalle kuten esimerkiksi alumiiniselle uunipellille. Alustat rasvataan etukäteen valmistetulla tyhjiörasvaseoksella käyttäen sopivan kokoista sivellintä. Alustat rasvataan siten, että rasvaa levitetään huolella noin kahden millimetrin päähän alustojen reunoilta. Alustojen rasvauksessa tulee olla tarkkana, jottei rasvaa pääse leviämään alustoilta pellille. Rasvatut alustat siirretään 100 °C uuniin ja niitä kuumennetaan siellä noin tunnin ajan. Kuumentamisen jälkeen alustat jäädytetään ja ne siirretään sopivankokoisiin kannellisiin muovirasioihin, joiden kansiin voidaan merkitä, mikä alusta on kyseessä. Alu-

miiniset alustat ovat herkkiä sähköistymään, jolloin ne tarttuvat rasioiden kansiin. Tämän vuoksi alustojen reunoja kannattaa taivuttaa ylöspäin, ettei alustan rasvattu osa pääse kosketuksiin purkin kannen tai reunojen kanssa.

Rasvatut, kuumennetut ja purkitetut alustat punnitaan analyysivaa'alla. Alumiinialustojen massat ovat hyvin pieniä, suuruusluokaltaan noin 17–20 milligrammaa. Tästä johtuen analyysivaa'an on syytä olla niin tarkka, että massa saadaan punnittua noin 10 mikrogramman tarkkuudella. Analyysivaa'alla kestää melko pitkään punnita alusta, sillä viimeiset desimaalit vaeltelevat pitkän aikaa, ennen kuin asettuvat lopulliseen lukemaansa. Sopiva punnitusajaksi kullekin alustalle on 5 minuuttia. Alustat punnitaan yksitellen ja punnitustulokset merkitään huolellisesti ylös. Punnituksen jälkeen alustaa on kohdeltava erityisen varovaisesti, sillä alustan massan pitää pysyä mahdollisimman muuttumattomana mittaustilanteeseen saakka. Alustaa tulee liikuttaa paikasta toisen varovaisesti pinseteillä suojahansikkaat käsissä, ja estettävä pölyn tai muiden epäpuhtauksien pääsyn alustalle. Kun punnittu alusta asetetaan takaisin rasiaansa, tulee erityisesti huolehtia, ettei alusta pääse lennähtämään rasian kattoon tai seiniin niin, että siitä irtoaa rasvaa.

Punnitut alustat ovat tämän jälkeen valmiita DLPI:n massapunnitusmittauksia varten. Jos alustoja joutuu kuljettamaan mittausta paikalle, on pidettävä huolta, että rasiat pysyvät tukevasti pystyasennossa ja niihin kohdistuu mahdollisimman vähän tärinää tai muuta häiriötä. Mittausten aikana alustoja käsitellään pinsetein suojakäsineet kädessä. Mittauksia varten alustat asetetaan DLPI:n impaktoriasteen alle tulevalle metallialustalle siten, että rasvattu osa on metallialustan keskellä ja pidikerengas tulee alumiinialustan rasvaamattoman reunan kohdalle. Alumiinialusta tulee asettaa kerralla oikealle kohdalle, jottei se repeile tai siitä irtoa rasvaa pidikerengkaan alle. Kun DLPI:n impaktoriasteet kootaan mittauksia varten, on koko ajan varottava, etteivät alumiinialustat pääse kosketuksiin muiden osien kanssa. Mittausten jälkeen DLPI puretaan varovaisesti ja alumiinialustojen pidikerengat poistetaan yksi alusta kerrallaan. Alumiinialusta ja siinä oleva massa siirretään välittömästi mittausten jälkeen takaisin omaan rasiaansa. Jälleen alumiinialustan reunoja taivutetaan ylöspäin, jottei alustalla oleva rasva ja näyte pääse kosketuksiin rasian seinämien kanssa. Mittausten jälkeen alumiinialustat näytteineen punnitaan uudelleen analyysivaa'alla punnitusajan ollessa 5 minuuttia ja uusi massa kirjataan ylös. Kuvassa 4.1 on vaihekuvia punnitusalustojen valmistamisesta ja käytöstä.



Kuva 4.1 Vaihekuvia punnitusalustojen valmistamisesta.

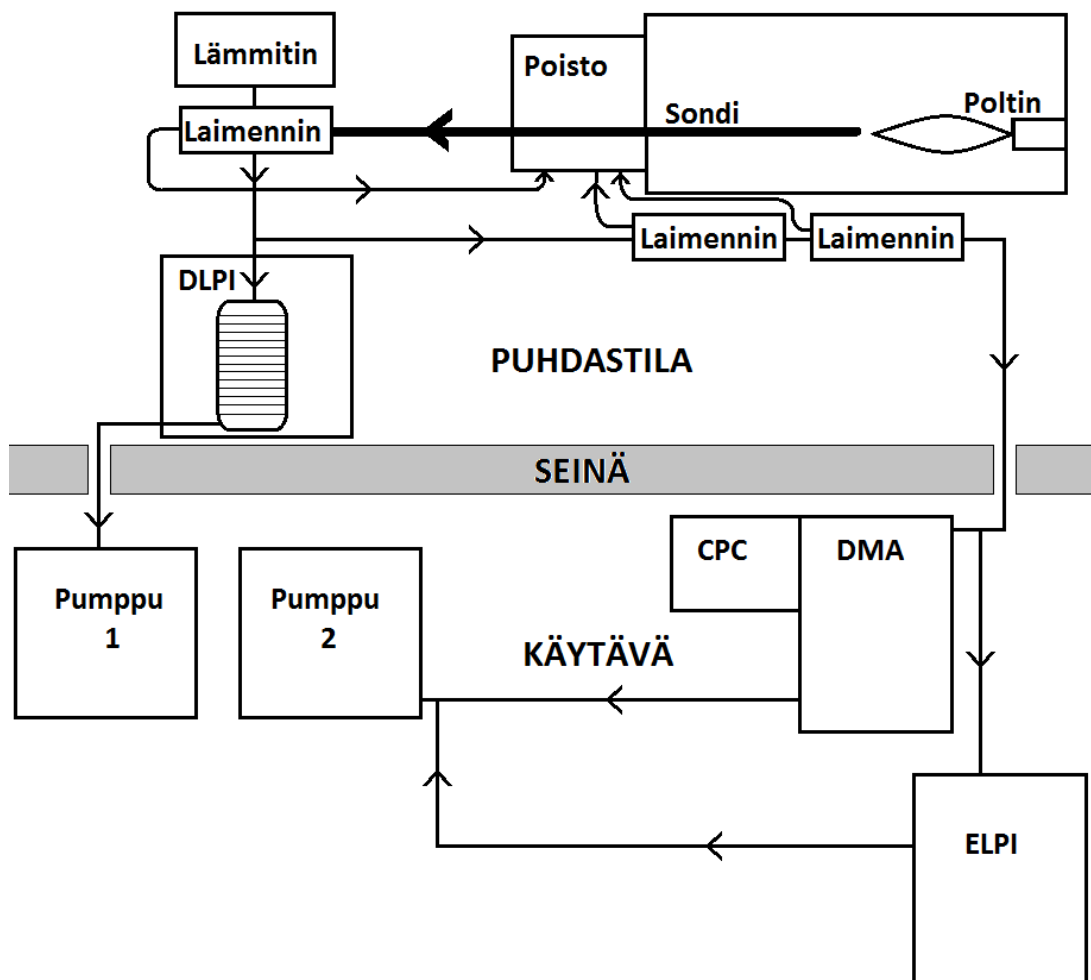
Kuvassa 4.1 a) alustat stanssataan alumiinifoliosta b) prässätyt alustat rasvataan ja kuumennetaan uunissa c) alustat laitetaan merkittyihin rasioihin ja punnitaan analyysivaa'alla d) massakeräystä varten punnitut alustat siirretään impaktorialustalle e) alusta ennen massankeräystä f) alusta massankeräyksen jälkeen ja g) keräyksen jälkeen punnitusalusta näytteineen siirretään takaisin rasiaansa uudelleenpunnitusta varten.

4.2 Aerosolit DND-prosessissa

DND-prosessissa tuotettujen aerosolien massakokojakaumamittaukset on tehty optisia sovellutuksia valmistavan nLight Oy:n tuotantotiloissa. Erilaisista valokuidun valmistukseen käytetyistä lähtöaineista tuotettiin aerosoleja nesteliekkiruiskutuksella ja näiden aerosolien massakokojakaumaa tutkittiin gravimetrisesti sekä erilaisilla lukumääräpitoisuutta mittaavilla aerosolimittalaitteilla. Aluksi esitellään mittauslaitteisto, jolla mittaukset on tehty. Sen jälkeen käydään läpi miten mittaukset käytännössä suoritettiin. Lopuksi kerrotaan, miten eri mittalaitteista saatu dataa tulee käsitellä, jotta massakokojakaumat saadaan määritettyä.

4.2.1 Mittauslaitteisto

Kuvassa 4.1 on esitelty mittauksissa käytetty mittauslaitteisto.



Kuva 4.2 Mittauslaitteisto aerosolihiukkasten massakokojakauman määrittämiseen.

Mittausten näytteenotto tapahtui puhdastilassa, mutta osa mittalaitteista oli puhdastilan viereisellä käytävällä, koska puhdastilassa on kovin ahdasta, joten kaikki laitteet eivät mahtuneet sinne. Puhdastilassa tutkittava lähtöaine ruiskutettiin polttimen vetyhappiliekkiin. Liekillä tuotettu aerosoli imettiin sondiin. Sondina käytettiin ruostumattonta teräsputkea, jonka halkaisija on 10 millimetriä ja jonka etäisyys polttimen kärjestä oli noin 44,5 cm. Näyteaerosoli kulki sondia pitkin ejektorilaimentimeen, johon oli yhdistetty lämmitin. Lämmitin kuumensi laimentimeen tulevaa paineilmaa 100 °C lämpötilaan, jottei näyteaerosolin ja laimennusilman välinen lämpötilaero olisi ollut liian suuri. Laimentimessa aerosolin pitoisuus laski kahdeksasosaan alkuperäisestä. Ensimmäisen laimentimen jälkeen aerosoli jakautui Tygon-putkea pitkin kahteen eri linjastoon, joista ensimmäinen oli massakeräystä varten ja toista pitkin aerosoli kulkeutui aerosolimittalaitteille. Massakeräys tehtiin DLPI:llä, joka imi näytettä 30 litraa minuutissa punnituille keräysalustoille. DLPI oli kiinni käytävällä olevassa pumpussa, ja käytävän ja puhdastilan väliseen seinään oli tehty reikä DLPI:tä ja pumppua yhdistävää kurkkutorvea varten.

Toisessa linjastossa aerosoli laimennettiin vielä kahdesti samanlaisilla ejektorilaimentimilla kuin aikaisemmin, jotta sen pitoisuus olisi riittävän pieni aerosolimittalaitteita varten. Kaikista kolmesta laimentimesta ylimääräinen aerosolinäyte kulkeutui letkua pitkin reaktiokammion kyljessä olevaan poistoputkeen. Laimennettu aerosoli kulki Tygon-putkea pitkin seinään tehdystä reiästä käytävällä oleville aerosolimittalaitteille. Käytävän puolella aerosoli jakautui SMPS:lle ja ELPI:lle. SMPS imi näytettä 0,6 litraa minuutissa ja ELPI imi näytettä 10 litraa minuutissa. Molemmat laitteet oli kytketty samaan pumppuun. Pumpuissa oli HEPA-suodattimet, jotka puhdistavat imetyn ilman. Sekä SMPS että ELPI oli kytketty datakaapelilla tietokoneeseen, jossa on niiden käyttöön tarkoitettut ohjelmistot. nLightilla on tehty samankaltaisilla mittausjärjestelyillä massakeräysmittauksia vuonna 2008, ja tässä työssä käytetty mittauslaitteisto perustuu tuolloin käytettyihin mittausjärjestelyihin (Lehtinen 2010).

4.2.2 Massakokojakaumien mittaukset

Mittaukset on suoritettu kolmessa osassa kesäkuussa, syyskuussa ja marraskuussa 2015. Ensimmäisellä mittauskerralla mitattiin pelkästään alumiinia, ytterbiumia, booria tai fosforia sisältäviä lähtöaineita. Kun näiden lähtöaineiden mittauksien tulokset saatiin analysoidua, oli tulosten perusteella valmistettu toista mittauskertaa varten alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältäviä lähtöaineita sekä alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältäviä lähtöaineita. Taulukkoon 4.1 on koottu ne lähtöaineet, joista tuotettujen aerosolien massakokojakaumat mitattiin ensimmäisellä ja toisella kerralla. Toisen mittauskerran jälkeen tulokset jälleen analysoitiin ja tulosten perusteella valmistettiin vielä 13 lähtöainetta, joiden tuloksia ei tässä diplomityössä tarkemmin käsitellä. Taulukkoon on merkitty myös lähtöaineiden lyhenteet, joita käytetään jatkossa tässä diplomityössä.

Taulukko 4.1 Tutkittavat lähtöaineet sekä niiden lyhenteet.

Alumiinia sisältävät lähtöaineet	Al standard liquid	Al0
	Al butoxide + HCl	Al1
	Al butoxide + HCl + HNO ₃	Al2
	Al-2-methoxyethoxide	Al3
Ytterbiumia sisältävät lähtöaineet	Ytterbium standard liquid	Yb0
	Ytterbium-2-methoxyethoxide	Yb1
Booria sisältävät lähtöaineet	B standard liquid	B0
	Trimethyl borate - B(OCH ₃) ₃	B1
	Trimethyl borate - B(OCH ₃) ₃ + HCl	B2
	Tripropyl borate	B3
	Tripropyl borate+HCl	B4
Fosforia sisältävät lähtöaineet	Trimethyl phosphate (low concentration)	P1
	Trimethyl phosphate (high concentration)	P2
	Phosphoric acid (high concentration)	P3
Alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävät lähtöaineet	Al standard liquid + Yb standard liquid + B standard liquid	AlYbB0
	Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH ₃) ₃ (acid)	AlYbB1
	Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH ₃) ₃ (no acid)	AlYbB2
Alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävät lähtöaineet	Al standard liquid + Yb standard liquid + B standard liquid + Phosphoric acid (high concentration)	AlYbBP1
	Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH ₃) ₃ (no acid) + Trimethyl phosphate (low concentration)	AlYbBP2
	Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH ₃) ₃ (no acid) + Phosphoric acid (high concentration)	AlYbBP3

Mittauksia varten rakennettiin kuvassa 4.2 esitetty mittauslaitteisto. Ejektorilaimentimiin otettiin paineilmaa puhdastilan paineilmaverkosta, josta paineilma jaettiin paineilmatukilla kullekin laimentimelle. Regulaattorin avulla säädettiin laimennusilman paineeksi 3 baaria. Tämän jälkeen tarkastettiin virtausmittarilla, että sondi imee näyteilmaa noin 5 litraa minuutissa. Kaikki mittalaitteet laitettiin päälle ja niiden säädöt asetettiin kohdilleen. SMPS ja ELPI kytkettiin tietokoneeseen ja niiden ohjelmistot avattiin. DLPI:n impaktorialustoille asetettiin punnitut keräysalustat ja impaktori asetettiin paikoilleen. Ennen mittauksen aloitusta DLPI:lle tuleva Tygon-putki suljettiin kiristinruuvilla, jottei putkea pitkin pääsisi epäpuhtauksia keräysalustoille ennen massakeräyksen aloittamista.

Mittaukset alkoivat, kun liekkiin alettiin ruiskuttaa tutkittavaa liuosta ja polttimen käyttöön liittyvät säädökset oli saatu kohdilleen. Pumppu 2 laitettiin päälle ja SMPS:n ja ELPI:n mittaukset käynnistettiin. Kaiken ollessa valmista DLPI:n kiristinruuvi poistettiin ja pumppu 1 laitettiin päälle ja säädettiin niin, että paine DLPI:n ensimmäisen asteen alapuolella oli 100 millibaaria. Samaan aikaan kirjattiin mittauksen alkamisaika mittauspöytäkirjaan. Massankeräystä tehtiin 45 minuutin ajan. Keräyksen jälkeen DLPI:n pumppu suljettiin ja keräysalustat irrotettiin impaktorialustoista. Alustat siirrettiin takaisin niiden merkittyihin rasioihin ja uudet punnitut keräysalustat asetettiin impaktoriin. Mittauspöytäkirjaan merkittiin huolella mitä näytettä kerättiin millekin numeroidulle keräysalustalle. Samaan aikaan kun keräysalustoja vaihdettiin, polttimen käytöstä vastaava henkilö vaihtoi seuraavan tutkittavan liuoksen ruiskutettavaksi liekkiin. Kun seuraava liuos oli valmiina mitattavaksi ja DLPI:ssä oli uudet keräysalustat, oli aika aloittaa seuraava mittaus edellä kuvatulla tavalla.

Taulukossa 4.1 on listaus mitattavista lähtöaineista, joita on yhteensä 20 erilaista. Suurin osa liuoksista saatiin mitattua yllä kuvatulla tavalla ilman minkäänlaisia ongelmia. Poikkeuksen tekivät kuitenkin kaikki vain booria sisältävät lähtöaineet (B0, B1, B2, B3, B4) ja vain fosforia sisältävistä lähtöaineista P2 ja P3.

B0-lähtöaineen mittauksen aikana SMPS ja ELPI näyttivät mittauksen aikana hiukkaspitoisuuden olevan alhainen ja kokojakauman olevan epätasainen. Mittauksen jälkeen todettiin ensimmäisen laimentimen olevan tukossa, sillä laimentimen kärki oli täynnä valkoista ainetta. Laimennin puhdistettiin ja siirryttiin mittaamaan B1 lähtöainetta. Tämän mittauksen aikana huomattiin, että näytteen pitoisuus laskee keräysaikana, mikä ennustaa sitä, että laimennin on tukkeutumassa. Mittauksen jälkeen todettiin laimentimen olleen jälleen täysin tukossa ja se puhdistettiin. Seuraavaksi kokeiltiin jälleen mitata B0-lähtöainetta siten, että 45 minuutin massankeräys suoritettiin kolmessa osassa ja 15 minuutin välein laimennin puhdistettiin mahdollisista tukoksista. Myöhemmin todettiin, että laimentimen puhdistuksella ei ollut vaikutusta keräytyyn kokonaismassaan, joka molemmilla keräystavoilla oli hyvin pieni. Mittausjärjestelyissä ei alun perin ollut lämmi-

tintä ensimmäisen laimentimen yhteydessä mutta lämmitin lisättiin, sillä sen arveltiin auttavan laimentimen tukkeutumisongelmaan. Myöhemmin todettiin, että lämmittimen kanssa tukkeutumisongelmaa ei enää esiintynyt.

B2 lähtöainetta mitattaessa ongelmana ei enää ollut laimentimen tukkeutuminen mutta SMPS:llä ei havaittu ollenkaan hiukkasia. Samoin jälkikäteen todettiin, ettei massakeräysalustoille ollut kerääntynyt ollenkaan massaa. B3 lähtöaineen tapauksessa SMPS havaitsi jonkin verran hiukkasia mutta DLPI:n keräysalustoille ei kerääntynyt ollenkaan massaa. Viimeinen boorimittaus tehtiin B4 lähtöaineelle. Mittauksissa SMPS havaitsi hiukkasia, mutta DLPI:n keräysalustoille ei kerääntynyt massaa. Pelkästään booria sisältävien lähtöaineiden tuottamia reaktiotuotteita todettiin olevan erittäin hankalaa mitata.

Lähtöaineiden P2 ja P3 mittauksessa ongelmana oli, että osa DLPI:llä kerätystä näytteestä oli nestemäistä. Tämä nestemäinen näyte ei pysynyt kokonaan keräysalustoilla vaan nestemäisiä näytepisaroita löytyi impaktoriasteiden seinämiltä. Tämä tarkoittaa, että keräysalustoilta määritetty näytteen massa ei vastaa todellista kerättyä massaa. Onneksi kolmas fosforia sisältävä lähtöaine eli P1 saatiin mitattua ilman ongelmia.

Jokaisen mittausosion jälkeen kaikki keräysalustat näytteineen punnittiin uudestaan analyysivaa'alla ja jokaisen näytteen jokaiselle impaktoriasteelle kerääntynyt massa merkittiin ylös. DLPI:llä, SMPS:llä ja ELPI:llä saadut datat analysoitiin ja tulosten perusteella valmistettiin seuraavat lähtöaineet mitattavaksi. Tarkemmin mittausdatan analysointia käsitellään kappaleessa 4.4.

4.2.3 Mittaustarkkuuden arvioiminen

Edellä kuvattiin, miten DND-menetelmällä tuotettuja hiukkasten massa- ja lukumääräkokojakauma voidaan mitata. Mittausten tarkkuutta on kuitenkin vaikea arvioida. Mittausten yhteydessä mitattiin sama A10 -lähtöaine viiteen kertaan viitena eri mittauspäivänä keskenään samanlaisilla mittausparametreilla. Vertailemalla näiden viiden mittauksen tuloksia, voidaan laskea, miten paljon tulokset poikkeavat toisistaan.

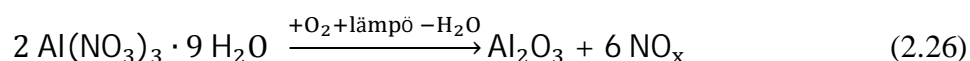
Lisäksi tehtiin mittaus, jossa DLPI:in laitettiin punnitut keräysalustat ja niiden annettiin olla impaktorissa 45 minuutin ajan mutta ilman massakeräystä. Tämän jälkeen keräysalustoja käsiteltiin kuin kaikkia muitakin alustoja eli ne siirrettiin takaisin rasioihinsa ja punnittiin analyysivaa'alla. Tällä tavalla saatiin selvitettyä, muuttuuko keräysalustojen massa vaikka massan keräystä ei tehdä ollenkaan.

4.3 Residuaalihiukkaset

Toisessa mittauskokonaisuudessa tutkittiin, miten erilaiset liuottimet vaikuttavat liekillä tuotettujen residuaalihiukkasten muodostumiseen. Mittaukset suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa ja niissä määritettiin liekillä tuotettujen alumiinioksidihiukkasten massakokojakaumia. Alumiinioksidihiukkaset tuotettiin viidestä liuksesta, joissa alumiininitraattia oli liuotettu viiteen erilaiseen liuottimeen. Seuraavaksi käydään läpi miten erilaiset liuokset valmistettiin alumiinioksidin tuottoa varten. Sen jälkeen esitellään mittauslaitteisto, jota mittauksissa käytettiin. Lopuksi kerrotaan, miten mittaukset käytännössä suoritettiin.

4.3.1 Liuosten valmistus

Alumiinioksidia Al_2O_3 voidaan valmistaa kidevedellisestä alumiininitraatista $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ reaktioyhtälön (2.26) mukaisesti (Kilian *et al.*, 1994)



Reaktion tapahtumiseen vaaditaan happea ja lämpöä. Reaktiossa alumiininitraatin kidevesi irtoaa ja alumiininitraatti hapettuu alumiinioksidiksi ja typen oksideiksi.

Tehdyissä mittauksissa liuokset koostuivat alumiininitraatista, jota liuotetaan etanolin tai etanolin ja 2-etyyliheksaanihapon (EHA) seokseen. Taulukkoon 4.2 on koottu liuosten 1-5 koostumukset.

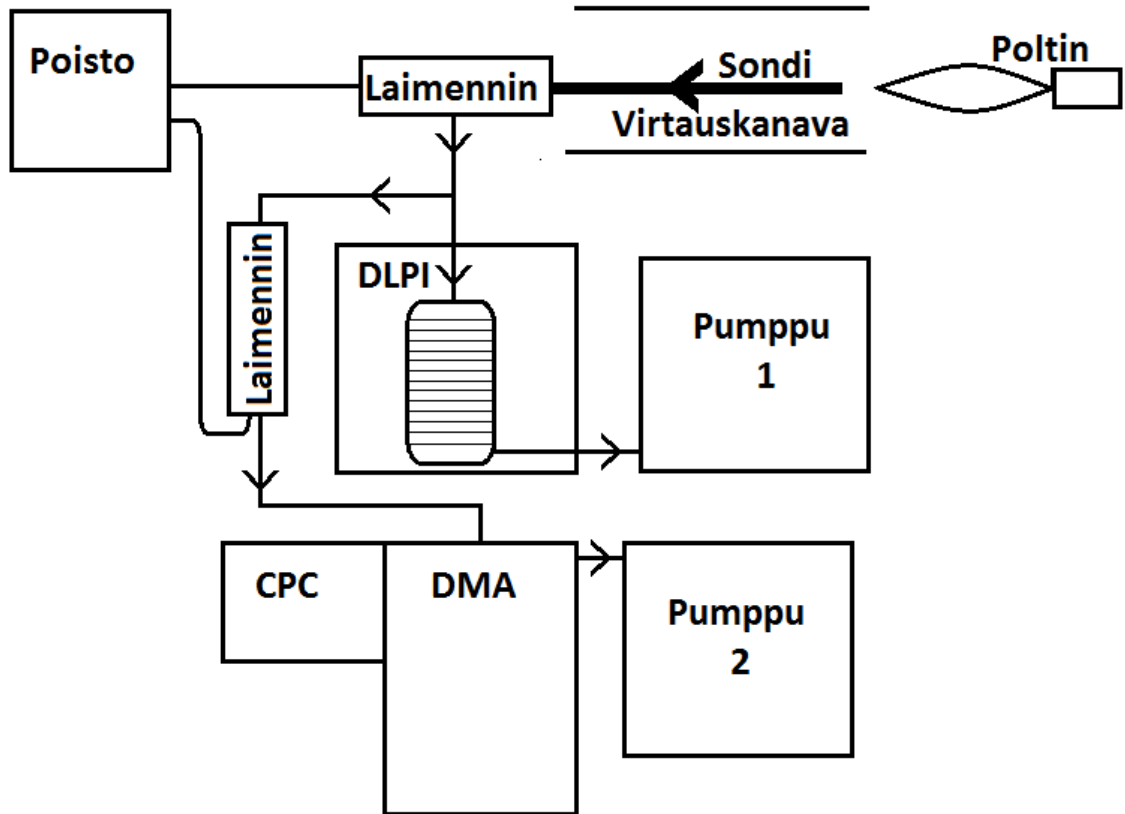
Taulukko 4.2 Viiden alumiininitraattiliuoksen koostumukset.

Liuos	1	2	3	4	5
$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$ (g)	27,65	19,2	19,2	19,19	19,20
m_{Etanoli} (g)	272,7	94,89	170,42	185,51	179,85
m_{EHA} (g)	0	108,36	21,67	4,36	10,89
X_{Etanoli} (til-%)	100	50	90	98	95
X_{EHA} (til-%)	0	50	10	2	5
V_{Liuos} (ml)	240	240	240	240	240

Liuokset valmistettiin liuottamalla alumiininitraattia etanoliin tai etanolin ja EHA:n seokseen taulukossa 4.2 olevien määrien mukaisesti. Liuoksen komponentit punnittiin analyysivaa'alla. Alumiininitraatin liukenemista liuottimeen edesautettiin sekoittamalla ja pitämällä liuosastiaa ultraäänipesurissa.

4.3.2 Mittauslaitteisto

Kuvassa 4.2 on esitelty mittauksissa käytetty mittauslaitteisto.



Kuva 4.3 Mittauslaitteisto alumiinioksidi-hiukkasten massakokojakauman määrittämiseen.

Mittauslaitteisto pyrittiin pitämään pääpiirteissään samanlaisena kuin nLightilla tehdyissä mittauksissa mutta muutamia muutoksia oli tehty. DLPI:in lisättiin suodatinaste ensimmäisen impaktoriasteen alapuolelle, johon oli tarkoitus kerätä alle 30 nanometrin kokoiset hiukkaset. Ensimmäistä laimenninta käytettiin ilman lämmitintä. Ennen SMPS:ää on vain kaksi laimenninta, sillä liekissä tuotetun aerosolin pitoisuus on sen verran pieni, että aerosolille riittää kaksi laimennosta ennen sen kulkeutumista SMPS:ään.

4.3.3 Massakokojakaumien mittaukset

Mittauksia varten rakennettiin kuvassa 4.2 oleva mittauslaitteisto. Ejektorilaimentimiin säädettiin 2,4 baarin paine ja virtausmittarilla varmistettiin, että sondin tilavuusvirta on noin 5 lpm. Ruostumattomasta teräsputkesta tehty sondi asetettiin 60 cm päähän polttimesta. Polttimen kaasuvirtauksiksi säädettiin happipullosta 20 lpm ja vetypullosta 40 lpm. Kaikki mittalaitteet laitettiin päälle ja niiden säädöt asetettiin kohdilleen. DLPI:n impaktorialustoille asetettiin punnitut keräysalustat sekä punnitu suodatinalusta ja impaktori asetettiin paikoilleen. Ennen mittausten aloitusta DLPI:lle tuleva Tygon-putki suljettiin kiristinruuvilla, jottei putkea pitkin pääsisi epäpuhtauksia keräysalustoille ennen massakeräyksen aloittamista.

Kun kaikki mittalaitteet olivat toimintavalmiudessa, sytytettiin poltin. Tutkittavan liuoksen syöttö polttimeen oli 8 ml/min ja liuosta syötettiin liekkiin samanaikaisesti kahdesta ruiskusta. Kun nesteensyöttö oli päällä, irrotettiin DLPI:n kiristysruuvi ja sen pumpusta säädettiin 100 millibaarin paine suodatinasteen yläpuolelle. Samalla mittauspöytäkirjaan merkittiin keräyksen aloituskellonaika. Massankeräystä tehtiin noin 30 minuutin ajan. Keräyksen jälkeen DLPI:n pumppu suljettiin ja keräysalustat ja suodatinaste irrotettiin impaktorialustoista. Alustat siirrettiin takaisin niiden merkittyihin rasiioihin ja uudet punnitut keräysalusta asetettiin impaktoriin. Samaan aikaan kun keräysalustoja vaihdettiin, polttimeen vaihdettiin seuraava tutkittava liuos ruiskutettavaksi liekkiin. Kun seuraava liuos oli valmiina mitattavaksi ja DLPI:ssä oli uudet keräysalusta, oli aika aloittaa seuraava mittaus. Kaikki viisi mittausta tehtiin edellä kuvatulla tavalla.

4.3.4 Kideominaisuudet ja morfologia

Liekillä tuotettujen alumiinioksidihukkasten kideominaisuuksia tutkittiin röntgensäde-kristallografialla (engl. X-ray crystallography, X-ray diffraction, XRD) ja morfologiaa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. Scanning electron microscope, SEM). Molemmat tutkimukset tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksella. Koska tutkittavaa näytettä oli niin vähän, jouduttiin XRD:llä ottamaan röntgendiffraktiospektrit suoraan punnitusalustojen päältä. Tämä oli ongelmallista, sillä punnitusalustat ovat alumiinifoliota ja näytteet alumiinioksidia, joten niiden aiheuttavat intensiteetti-piikit osuvat osittain kohdakkain ja on vaikea sanoa, mitä piikit johtuvat alustasta ja mitkä piikit näytteestä. Tämän takia XRD:llä otettiin kuva myös tyhjästä punnitusalustasta, jotta sen tuloksia voitaisiin vertailla näytteiden kanssa. Jatkossa alustana voisi käyttää muuta materiaalia kuin alumiinifoliota. SEM-kuvausta varten tutkittavasta näytteestä raaputettiin hyvin pieni määrä lasiselle levyille. Näyte liuotettiin levyn päällä etanoliin ja liuotettu näyte siirrettiin näytegridille. Näytegridiltä etanoli haihdutettiin pois ja gridi asetettiin SEM:iin tutkittavaksi.

4.4 Mittausdatan analyysistä

Eri lähtöaineista tuotetuille aerosoleille saadaan määritettyä massakokojakaumat DLPI:n ja SMPS:n datoja analysoimalla. DLPI keräsi massaa kolmelletoista impaktoriasteelle eli kahteentoista kokoluokkaan 30 litraa minuutissa. Kun tiedetään näytteenkeräysaika ja impaktoriasteelle kerääntynyt massa, voidaan massapitoisuus laskea kyseiselle asteelle ottaen huomioon laimentimen vaikutus todelliseen pitoisuuteen. Taulukon 4.3 on koottu esimerkki erään AlO -lähtöaineen mittauksen datoista.

Taulukko 4.3 AlO -lähtöaineen mittausdatoja.

Aste	Näytteen massa (g)	Asteen katkaisu (nm)	Katkaisujen keskiverto (nm)	$d\log d_p$	$dm/d\log d_p$ (g)	$dm/d\log d_p$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0,00018	30	42,4	0,301	0,00060	3543
2	9E-05	60	79,0	0,239	0,00038	2233
3	0,0002	104	131,8	0,206	0,00097	5762
4	0,0004	167	206,8	0,186	0,00216	12777
5	0,00065	256	317,6	0,187	0,00347	20570
6	0,00138	394	502,2	0,211	0,00655	38815
7	0,00143	640	800,0	0,194	0,00738	43721
8	0,00122	1000	1272,8	0,210	0,00582	34506
9	0,00057	1620	2000,3	0,183	0,00311	18439
10	0,00028	2470	3139,3	0,208	0,00134	7967
11	1E-04	3990	5139,4	0,220	0,00045	2695
12	2E-05	6620	8233,4	0,189	0,00011	626
13		10240				

DLPI:n impaktoriasteelle kerääntynyt massa saatiin punnitsemalla keräysalustat ennen ja jälkeen näytteenkeräyksen. Laskemalla kahden peräkkäisen asteen katkaisujen keskiverto, saadaan arvio sille, mikä hiukkaskoko vastaa kullekin asteelle kerättyä massaa. Massakokojakaumakuvaajaa varten tulee selvittää mikä on massapitoisuus $dm/d\log d_p$ kullakin kokoalueella d_p . $d\log d_p$ lasketaan ottamalla kymmenkantainen logaritmi kahden peräkkäisen impaktoriasteen katkaisun osamäärästä

$$d\log d_p = \log \frac{d_2}{d_1} \quad (4.2)$$

Impaktoriasteelle kerääntynyt massa jaetaan $d\log d_p$:llä, jolloin saadaan normeerattua asteelle kerääntynyt massa hiukkaskokovälin leveydellä. Lopullinen massapitoisuus $dm/d\log d_p$ saadaan, kun normeerattu massa kerrotaan DLPI:n tilavuusvirralla, massankeräysajalla ja laimennussuhteella. Taulukon 4.3 AlO -lähtöainetta mitattiin 30 lpm

DLPI:llä 45 minuutin ajan ja näyte laimeni ensimmäisessä laimentimessa kahdeksasosaan alkuperäisestä pitoisuudesta. Yksiköt tulee muuntaa niin, että massapitoisuudelle saadaan haluttu yksikkö.

SMPS:llä saadaan määritettyä näytteen lukumääräpitoisuus. Jotta lukumääräpitoisuus $dN/d\log d_p$ voitaisiin muuttaa massapitoisuudeksi $dm/d\log d_p$, on tiedettävä aerosolihiukkasten tiheys ρ_p ja sen tilavuus V_p , joka voidaan olettaa pallomaiseksi

$$\frac{dm}{d\log d_p} = \rho V_p \frac{dN}{d\log d_p} = \rho \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \frac{dN}{d\log d_p}. \quad (4.3)$$

Hiukkasen tiheyden arvioimiseen voidaan hyödyntää SMPS:n ja ELPI:n dataa. SMPS määrittää näytteen lukumääräpitoisuuden aerosolihiukkasen liikkuvuuskoon d_b funktiona ja ELPI määrittää lukumääräpitoisuuden hiukkasen aerodynaamisen koon d_a funktiona. Tiheys voidaan laskea käyttämällä yhtälössä (2.1) esitettyä yhteyttä liikkuvuuskoon ja aerodynaamisen koon välille. Kun yhtälöstä (2.1) ratkaistaan tiheys ρ_p , saadaan

$$\rho_p = \rho_0 \frac{c_{c,d_a} d_a^2}{c_{c,d_b} d_b^2}. \quad (4.4)$$

Efektiiivinen tiheys siis saadaan selville, kun tiedetään samalle aerosolihiukkaselle sen liikkuvuuskoko ja aerodynaaminen koko. A10-lähtöaineesta tuotetuille hiukkasille on SMPS:n ja ELPI:n dataa saatu laskettua efektiiviseksi tiheydeksi $0,411 \text{ g/cm}^3$. Kun SMPS:n dataa muutetaan massakokojakaumiksi, tulee ottaa huomioon kolme laimenninta, joista jokainen laimensi pitoisuuden kahdeksasosaan alkuperäisestä sekä yksikköjen muunnokset.

Aerosolinäytteen massakokojakauman kuvaaja saadaan, kun yhdistetään DLPI:n ja SMPS:n dataa määritetyt massapitoisuudet hiukkaskoon funktiona samaan kuvaan. On tärkeää huomioda, että hiukkaskokoakseli ovat lähtökohtaisesti erilaisia DLPI:n ja SMPS:n dataa. Tulosten kannalta kuitenkin kiinnostavinta on aerosolinäytteen kokonaismassan jakautuminen nanomoodiin ja residuaalimoodiin, joten mittausdataa ovat vertailukelpoisia, vaikka kokoasteikko eri menetelmillä ei ole sama. Myös tulkintaa helpottaa kun moodit piirretään samaan kuvaajaan. Sekä DLPI:n että SMPS:n datapistisiin sovitetaan Matlabilla yhtälön (2.24) mukainen lognormaali sovitekuvaaja. Mukaan otetaan ne mittapistet, jotka SMPS näyttää nanokoon alueella ja DLPI residuaalimoodin alueella. Kun molempien moodien sovitekuvaajien yhtälöt lasketaan yhteen, saadaan yksi- tai kaksimoodinen massakokojakauma, joka näyttää hiukkasten massan jakautumisen näihin moodeihin. Lopullisiin massakokojakaumakuvaajiin piirretään SMPS:n ja DLPI:n datapistet sekä sovitesuora. DLPI:n kuvaajissa näytetään hiukkaskoon keskiverto jokaiselle asteelle. Lisäksi kuvaajissa näkyy jokaisen asteen ala- ja yläkatkaisu, joka selkeyttää kokonaismassapitoisuuden tulkintemista DLPI:n kuvaajista.

5. TULOKSET

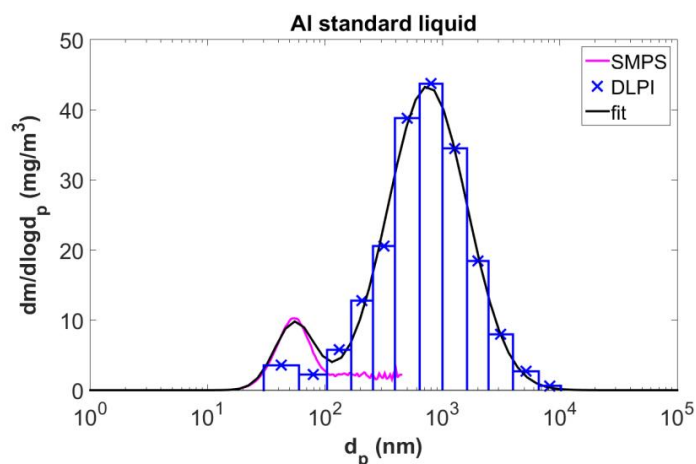
Tähän kappaleeseen on koottu kokeellisten mittausten tulokset. Ensin käydään läpi optisten kuitujen valmistukseen tuotettujen aerosolien massakokojakaumia. Lisäksi arvioidaan tulosten mittaustarkkuutta. Seuraavassa osiossa käydään läpi massakokojakaumia laboratoriossa tuotetuista alumiinioksidihiuksista, jotka on tuotettu viidestä eri liuotimesta. Viimeisessä osiossa arvioidaan alumiinioksidihiuksien kidemuotoa röntgensädekristallografialla saatujen tulosten perusteella ja morfologiaa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla kuvatuista kuvista.

5.1 DND-prosessin aerosolit

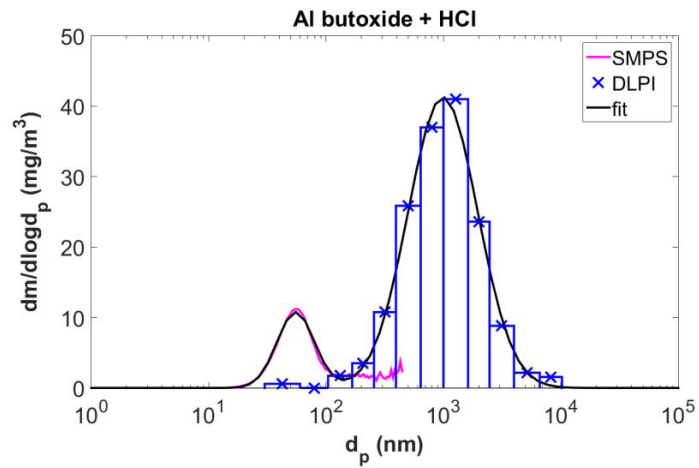
Tässä osiossa esitellään optisten kuitujen valmistukseen tuotettujen aerosolien massakokojakaumia. Aluksi käydään läpi lähtöaineet, jotka sisältävät yksittäin alumiinia, ytterbiumia, fosforia tai booria. Sen jälkeen on vuorossa alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävät lähtöaineet ja viimeisenä alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävät lähtöaineet.

5.1.1 Alumiinia sisältävät lähtöaineet

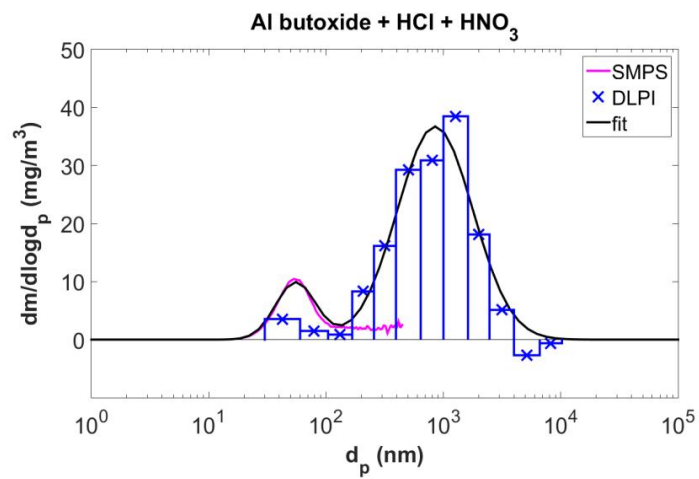
Massakokojakaumat määritettiin aerosoleista, jotka on tuotettu neljästä erilaisesta alumiinia sisältävästä lähtöaineesta: Al standard liquid, Al butoxide + HCl, Al butoxide + HCl + HNO₃ ja Al-2-methoxyethoxide. Kuvissa 5.1 - 5.4 on edellä mainituista lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.



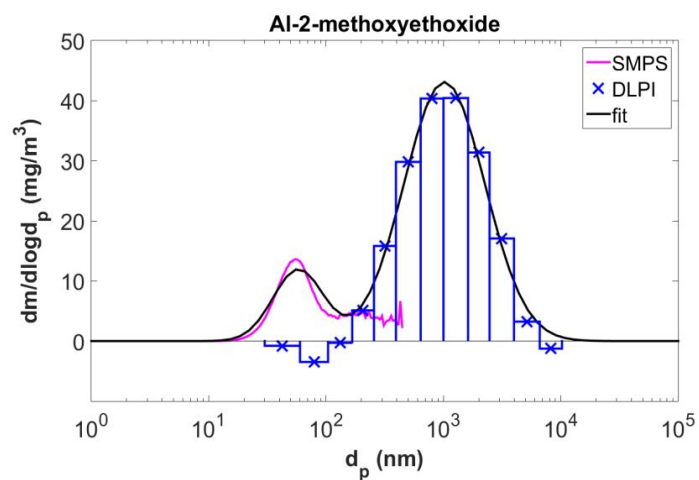
Kuva 5.1 AlO₃-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.2 Al1 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.3 Al2 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.4 Al3 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.

Taulukkoon 5.1 on koottu jokaista alumiinia sisältävää lähtöainetta vastaava kokonaismassa M_{kok} , nanohiukkasmoodin ja residuaalihiukkasmoodin massapitoisuudet m_n ja m_r , moodien suhteelliset massaosuudet x_n ja x_r sekä hiukkaskoot moodien huipuissa eli massapitoisuuksien maksimikohdissa $d_{n,h}$ ja $d_{r,h}$. Mittausmenetelmistä johtuen nanomoodin huipun hiukkaskoko on hiukkasen liikkuvuuskoko ja residuaalimoodin huipun hiukkaskoko on hiukkasen aerodynaaminen koko.

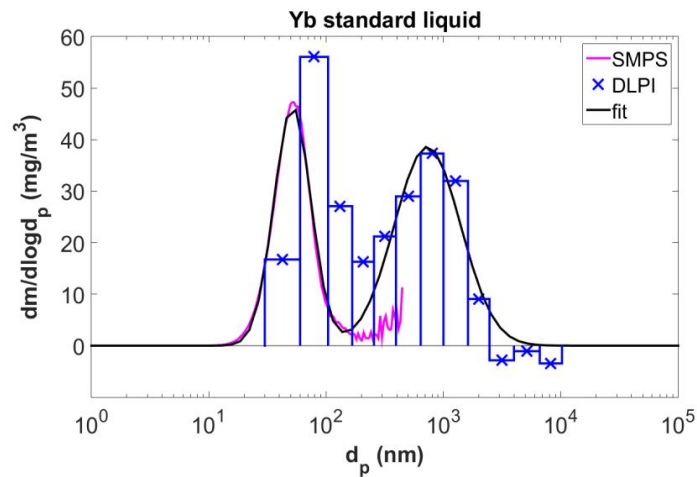
Taulukko 5.1 Alumiinia sisältävistä lähtöaineista tuotetut aerosolit.

Näyte	AI0	AI1	AI2	AI3
M_{kok} (mg)	6,7	5,2	5,0	6,0
m_n (mg/m ³)	4,1	4,3	4,3	6,4
m_r (mg/m ³)	37	31	30	37
x_n (%)	10	12	13	15
x_r (%)	90	88	87	85
$d_{n,h}$ (nm)	55	55	55	55
$d_{r,h}$ (nm)	710	1000	1000	1000

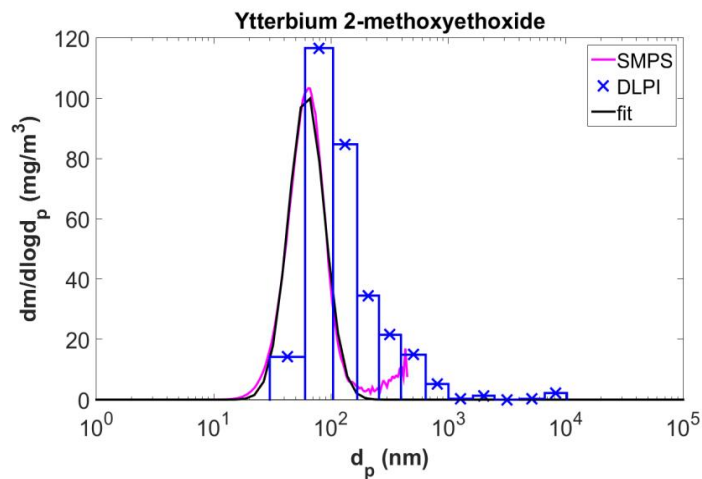
Taulukon 5.1 tiedosta nähdään, että erilaisista alumiinia sisältävistä lähtöaineista tuotettujen näytteiden kokonaismassat ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Lisäksi nähdään, että jokaisessa näytteessä hiukkasten massasta lähes yhtä suuri osuus on residuaalimoodissa, keskimäärin 87 prosenttia. Tämä nähdään myös kuvien 5.1–5.4 massakokojakaumista, jotka ovat keskenään hyvin samankaltaisia. Jokaisen alumiininäytteen residuaalimoodin huippu on 710–1000 nanometrin kohdalla ja nanomoodien huippu on 55 nanometrin kohdalla. Optisten sovellutusten valmistuksen kannalta alumiininäytteiden massakokojakaumien tulokset eivät ole toivotunlaisia, sillä suurin osa massasta vaikuttaisi olevan residuaalimoodin suurissa hiukkasissa.

5.1.2 Ytterbiumia sisältävät lähtöaineet

Massakokojakaumat määritettiin aerosoleista, jotka on tuotettu kahdesta erilaisesta ytterbiumia sisältävästä lähtöaineesta: Yb standard liquid ja Ytterbium-2-methoxyethoxide. Kuvissa 5.5 ja 5.6 on näistä lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.



Kuva 5.5 Yb0 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.6 Yb1-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.

Taulukkoon 5.2 on koottu yhteen ytterbiumnäytteiden massakokojakaumien parametrit.

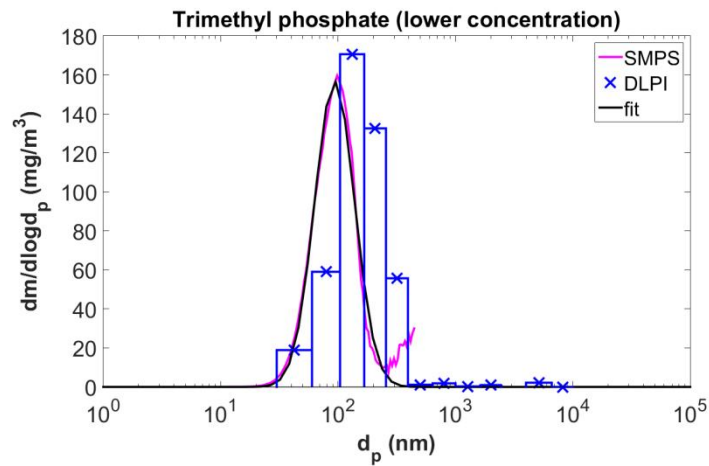
Taulukko 5.2 Ytterbiumia sisältävistä lähtöaineista tuotetut aerosolit.

Näyte	Yb0	Yb1
M_{kok} (mg)	8,5	11
m_n (mg/m ³)	18	39
m_r (mg/m ³)	27	0
x_n (%)	40	100
x_r (%)	60	0
$d_{n,h}$ (nm)	55	66
$d_{r,h}$ (nm)	710	-

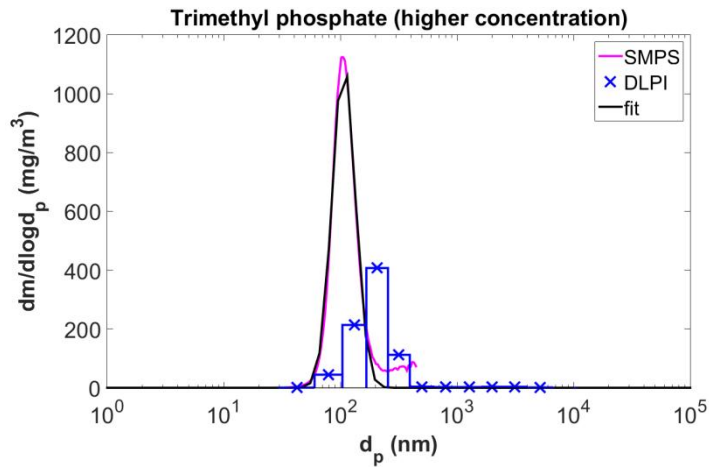
Ytterbiumnäytteiden kokonaismassat ovat melko lähellä toisiaan mutta aerosolien massakokojakaumat ovat keskenään hyvin erilaiset. Yb0-lähtöaineen massakokojakaumassa on nano- ja residuaalimoodi ja 60 % näytteen massasta on residuaalimoodissa. Yb1-lähtöaineessa on vain nanomoodi, jonka huippu on 66 nanometrin kohdalla. Massakokojakauman perusteella Yb1 vaikuttaisi olevan toivotunlainen lähtöaine optisiin sovellutuksiin, sillä siitä muodostuu tulosten perusteella vain nanokokoisia hiukkasia.

5.1.3 Fosforia sisältävät lähtöaineet

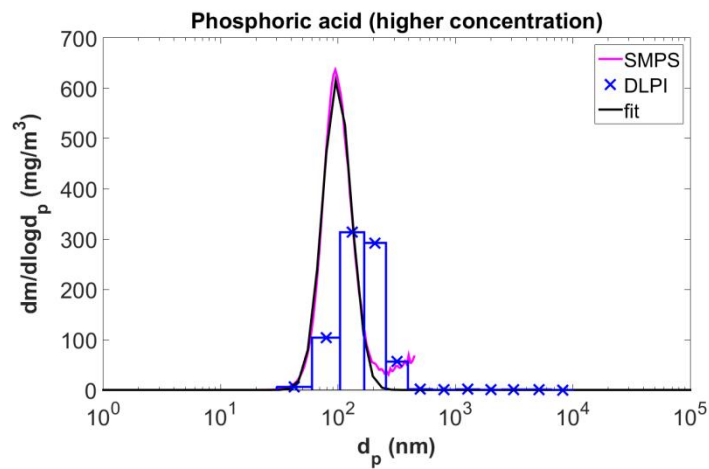
Massakokojakaumat määritettiin aerosoleista, jotka on tuotettu kolmesta erilaisesta fosforia sisältävästä lähtöaineesta: Trimethyl phosphate (lower concentration), Trimethyl phosphate (higher concentration), ja Phosphoric acid (higher concentration). Kuvissa 5.7–5.9 on edellä mainituista lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.



Kuva 5.7 P1 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.8 P2 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.9 P3 -lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.

Taulukkoon 5.3 on koottu yhteen fosforia sisältävistä lähtöaineista tuotettujen näytteiden massakokojakaumien parametrit.

Taulukko 5.3 Fosforia sisältävistä lähtöaineista tuotetut aerosolit.

Näyte	P1	P2	P3
M_{kok} (mg)	15	26	27
m_n (mg/m ³)	67	270	190
m_r (mg/m ³)	0	0	0
x_n (%)	100	100	100
x_r (%)	0	0	0
$d_{n,h}$ (nm)	95	110	95
$d_{r,h}$ (nm)	-	-	-

Kuvien 5.7–5.9 kuvaajia ja taulukon 5.3 arvoja tulkitessa tulee ottaa huomioon, että fosforia sisältävien liuosten mittauksissa oli ongelmia massakeräyksessä. P2 ja P3 -lähtöaineista tuotetuista näytteistä osa oli nestemäisessä muodossa. Tätä nestemäistä näytettä ei saatu täysin kerättyä punnitusalustoille, vaan osa näytteistä näkyi pisaroina impaktoriasteiden seinämällä. Täten näiden näytteiden kokonaismassa on todellisuudessa mitattua suurempi. Nestemäistä näytettä havaittiin impaktorin alimmilla asteilla (1–4), joten vaikutus on luultavasti suurempi pienillä hiukkasilla kuin isoilla hiukkasilla, jotka kerääntyvät impaktorin ylimmille asteille. P1 -lähtöaineen mittaaminen onnistui kuitenkin ilman ongelmia ja kaikki näyte saatiin kerättyä alustoille. Kaikkien fosforinäytteiden massakokojakaumissa on vain nanomoodi, mikä näkyy selvästi sekä DLPI:n että SMPS:n mittaustuloksista. Jokaisesta keräyksestä punnittu kokonaismassa on huomattavasti suurempi kuin aikaisempien alumiini- ja ytterbiumnäytteiden, vaikka kaikkea massaa ei saatukaan talteen. Kaikki fosforia sisältävät lähtöaineet vaikuttaisivat olevan hiukkaskooltaan suotuisia lähtöaineita valokuidun valmistukseen, sillä muodostuneet hiukkaset ovat nanokokoisia, ja ei-toivottuja residuaalihiukkasia ei vaikuta muodostuvan ollenkaan.

5.1.4 Booria sisältävät lähtöaineet

Booria sisältävät lähtöaineet tuottivat monenlaisia ongelmia mittausvaiheessa, eikä yhdestäkään lähtöaineesta saatu kerättyä kunnollista näytettä. Sen vuoksi ei niistä ole voitu määrittää massakokojakaumia. Taulukkoon 5.4 on koottu yhteen jokaisen booria sisältävän lähtöaineen ongelmat mittaustilanteessa.

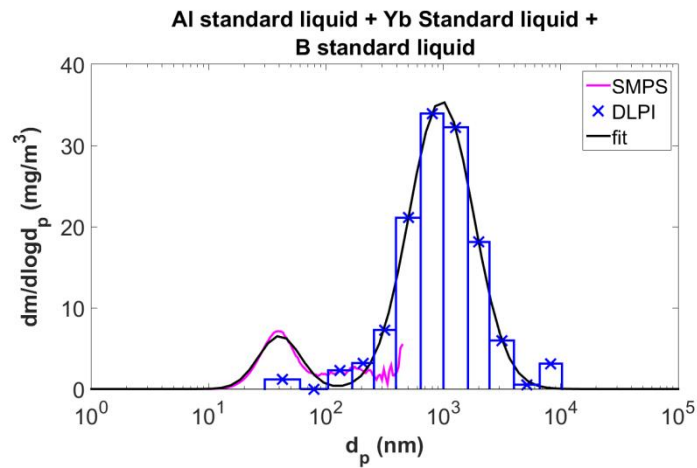
Taulukko 5.4 Booria sisältävien lähtöaineiden mittaukset tulokset

B0	Massaa ei saatu kerättyä, SMPS:llä havaittiin epätasainen lukumääräkokojakauma
B1	Massaa saatiin kerättyä hyvin pieni määrä, SMPS:llä havaittiin epätasainen lukumääräkokojakauma
B2	Hiukkasia ei havaittu ollenkaa
B3	Massaa ei saatu kerättyä, SMPS:llä havaittiin hiukkasia
B4	Massaa ei saatu kerättyä, SMPS:llä havaittiin hiukkasia

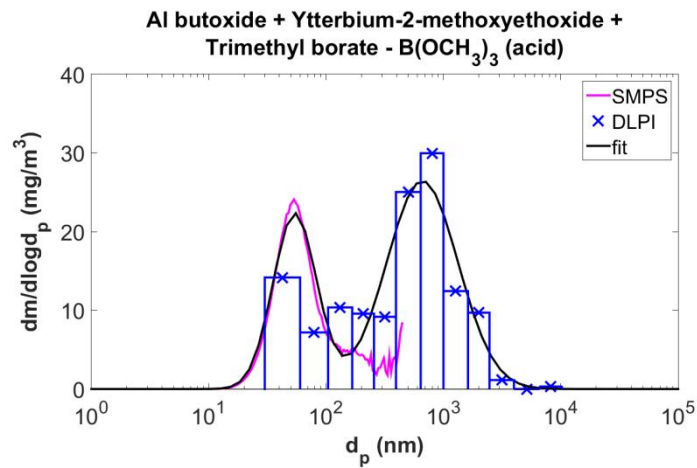
On mahdollista, että booria sisältävistä lähtöaineista ei nukleoidu ollenkaan hiukkasia liekissä vaan booriyhdisteet kulkeutuvat kaasumaisina aineina näytteenkeräyksen ohi. Koska DLPI:n alimman asteen katkaisu on 30 nanometriä, ei massaa kerääny ollenkaan impaktoriasteille. Jos kaasumaiset booriyhdisteet nukleoituvat myöhemmässä vaiheessa mittauslinjastoa, on mahdollista, että SMPS havaitsee hiukkasia. Tämä kuitenkin tarkoittaisi sitä, että booria sisältävien lähtöaineiden reagenssien nukleoituminen ei tapahdu liekissä kuituaihion kohdalla vaan vasta sen jälkeen, joka on kuidunvalmistuksen kannalta hyvin epätoivottu tapahtuma.

5.1.5 Alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävät lähtöaineet

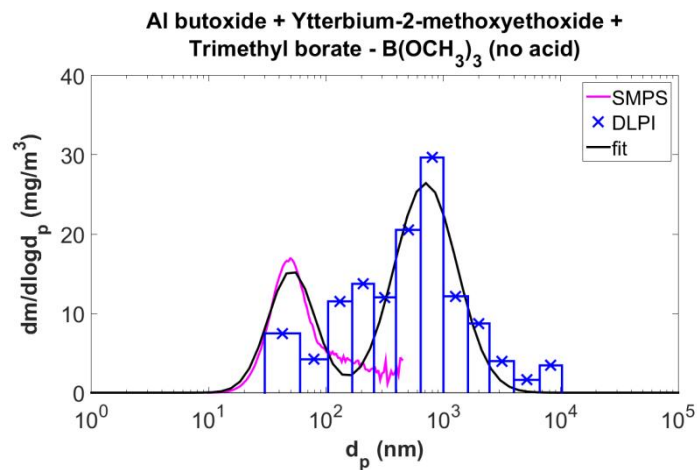
Massakokojakaumat määritettiin aerosoleista, jotka on tuotettu kolmesta erilaisesta alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävästä lähtöaineesta: Al standard liquid + Yb standard liquid + B standard liquid, Al butoxide + Ytterbium-2-methoxiethoxide + Trimethyl borate – B(OCH₃)₃ (acid) ja Al butoxide + Ytterbium-2-methoxiethoxide + Trimethyl borate – B(OCH₃)₃ (no acid). Kuvissa 5.10–5.12 on edellä mainituista lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.



Kuva 5.10 AlYbB0-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.11 AlYbB1-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.



Kuva 5.12 AlYbB2-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma.

Taulukkoon 5.4 on koottu yhteen alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävistä lähtöaineista tuotettujen näytteiden massakokojakaumien parametrit.

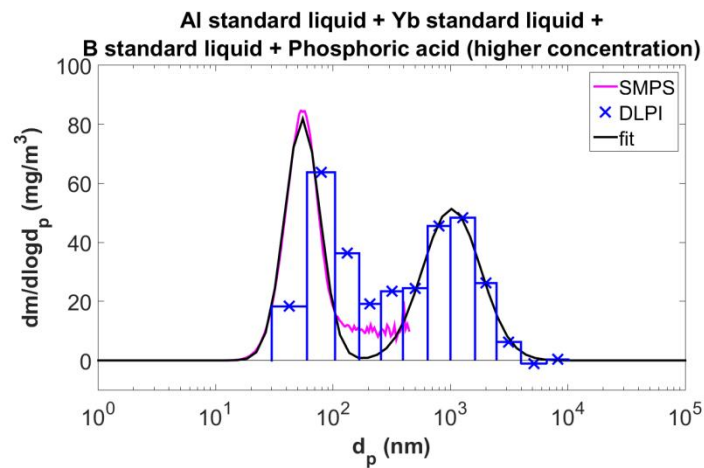
Taulukko 5.5 Alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävistä lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.

Näyte	AIYbB0	AIYbB1	AIYbB2
M_{kok} (mg)	4,4	4,7	4,6
m_n (mg/m ³)	3,0	10	7,7
m_r (mg/m ³)	24	20	18
x_n (%)	11	34	30
x_r (%)	89	66	70
$d_{n,h}$ (nm)	38	55	55
$d_{r,h}$ (nm)	1000	700	700

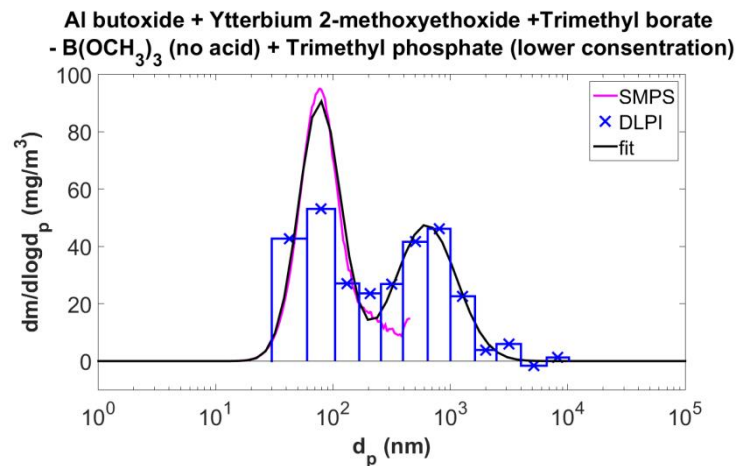
Jokaisesta lähtöaineesta saatiin tuotettua vajaa 5 milligrammaa näytettä. Massan jakautuminen nano- ja residuaalimoodiin on kuitenkin hyvin erilaista jokaisella lähtöaineella. AIYbB0-näytteessä 89 % näytteen massasta on residuaalimoodissa. AIYbB1-näytteessä tämä osuus on 66 prosenttia ja AIYbB2-näytteessä osuus on 70 prosenttia. AIYbB0-lähtöaineessa on Yb0-lähtöainetta, josta tuotettujen hiukkasten massasta 60 prosenttia on residuaalimoodissa. Lähtöaineissa AIYbB1 ja AIYbB2 on sen sijaan Yb1-lähtöainetta, josta tuotetut hiukkaset ovat nanomoodissa. Käytetyn ytterbiumkomponentin massakokojakauma vaikuttaa siis AIYbB lähtöaineiden massakokojakaumaan. Näiden tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, että yksittäisen lähtöaineen massakokojakamalla on vaikutusta myös useampaa lähtöainetta sisältävässä liuoksessa. Lähtöaineiden AIYbB0, AIYbB1 ja AIYbB2 sisältävien alumiinikomponenttien massakokojakaumat olivat keskenään niin samanlaisia, että niiden vaikutusta useamman komponentin lähtöaineisiin on vaikea arvioida. Massakokojakaumien perusteella ei myöskään voida tietää, onko näytteissä ollenkaan booria, sillä on mahdollista, että booria sisältävät lähtöaineet eivät edelleenkään nukleoidu liekissä. AIYbB0, AIYbB1 ja AIYbB2 -näytteillä on suurin osa massasta residuaalimoodin hiukkasissa. Sen vuoksi niiden lähtöaineet eivät ole toivotunlaisia lähtöaineita valokuidun tuotantoon.

5.1.6 Alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävät lähtöaineet

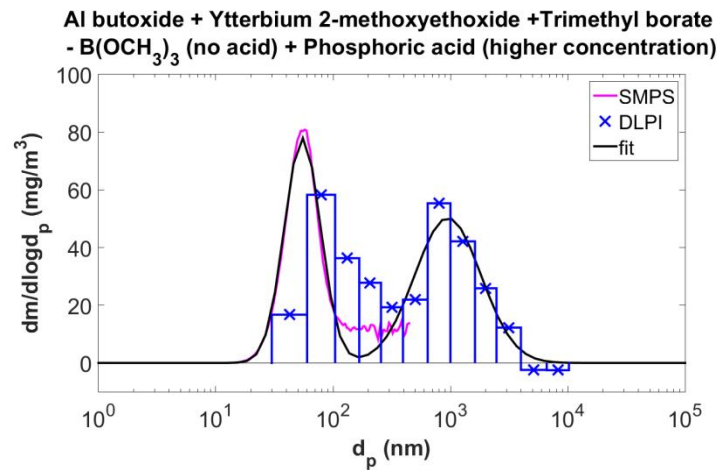
Massakokojakaumat määritettiin aerosoleista, jotka on tuotettu kolmesta erilaisesta alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävästä lähtöaineesta: Al standard liquid + Yb standard liquid + B standard liquid + , Al butoxide + Phosphoric acid (higher concentration), Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH₃)₃ (no acid) + Trimethyl phosphate (lower concentration) ja Al butoxide + Ytterbium-2-methoxyethoxide + Trimethyl borate – B(OCH₃)₃ (no acid) + Phosphoric acid (higher concentration). Kuvissa 5.13–5.15 on edellä mainituista lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat.



Kuva 5.13 AlYbBP1-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma



Kuva 5.14 AlYbBP2-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma



Kuva 5.15 AlYbBP3-lähtöaineesta tuotettu massakokojakauma

Taulukkoon 5.4 on koottu yhteen alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävistä lähtöaineista tuotettujen näytteiden massakokojakaumien parametrit.

Taulukko 5.6 Alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävistä lähtöaineista tuotetut massakokojakaumat

Näyte	AlYbBP1	AlYbBP2	AlYbBP3
M_{kok} (mg)	11	11	10
m_n (mg/m ³)	31	41	30
m_r (mg/m ³)	32	31	36
x_n (%)	49	57	46
x_r (%)	51	43	54
$d_{n,h}$ (nm)	55	79	55
$d_{r,h}$ (nm)	1000	590	1000

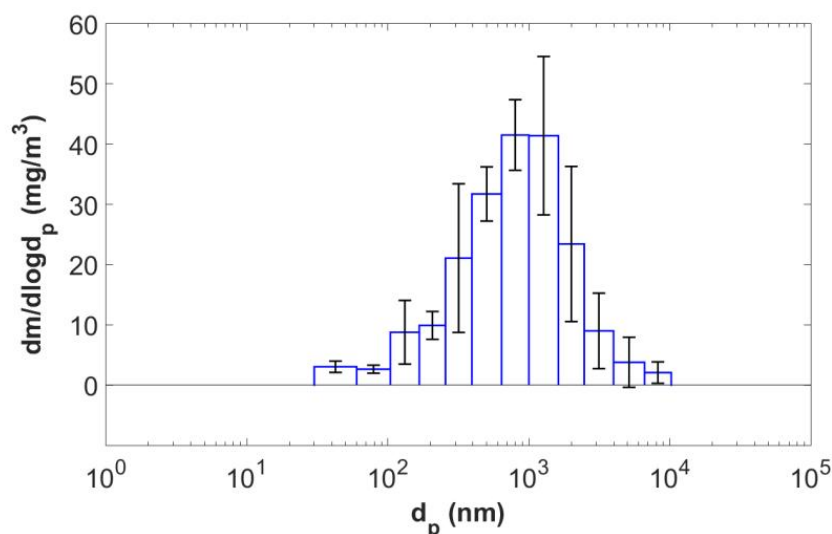
Jokaisesta lähtöaineesta saatiin tuotettua noin 10 milligrammaa näytettä. Näytteiden suurempi massa edellisiin monikomponenttisiin lähtöaineisiin verrattuna johtuu luultavasti mukana olevista fosforilähtöaineista. Aiemmissa punnituksissa fosforilähtöaineista tuotettujen näytteiden massat olivat huomattavasti suurempia kuin muilla yksittäisillä lähtöainekomponenteilla tuotetuilla näytteillä. Näytteiden massakokojakaumat ovat melko samankaltaisia; kaikissa on nano- ja residuaalimoodi ja näytteen kokonaisuudesta noin puolet vaikuttaisi olevan residuaalimoodissa. Residuaalihiukkasten osuus on

siis pienempi kuin edellisissä tuloksissa, joissa lähtöaineen komponentteina oli alumiinia, ytterbiumia ja booria. Aiemmin todettiin, että fosforilähtöaineista tuotetut hiukkaset muodostivat nanomoodin massakokojakaumaan, joten lisätyllä fosforilähtöaineella näyttäisi olevan vaikutusta myös monikomponenttisiin lähtöaineisiin. Kuitenkaan ytterbiumlähtöaineen koostumuksella ei näyttäisi olevan vaikutusta näytteiden AIYbBP1, AIYbBP2 ja AIYbBP3 massakokojakaumiin. AIYbBP1-lähtöaineessa on käytetty Yb0-lähtöainetta, jonka muodostamista hiukkasista suurin osa muodostuu residuaalimoodiin. Kuitenkin AIYbBP1-näytteessä suurempi osa hiukkasista on nanomoodissa kuin AIYbBP3-lähtöaineessa, jossa on käytetty ytterbiumkomponenttina Yb1-lähtöainetta, joka muodostaa kaikki hiukkasensa nanomoodiin.

On mahdollista, että fosforikomponentin pitoisuus näiden näytteiden lähtöaineissa on niin suuri, että se dominoi massakokojakaumaa. Tällöin ytterbiumlähtöaineen vaikutus ei näyttäydy niin voimakkaana, jotta se vaikuttaisi massakokojakaumaan merkittävästi. Jälleen on mahdotonta tietää, ovatko booria sisältävät lähtöaineet muodostaneet ollenkaan hiukkasia kerättyihin näytteisiin. AIYbBP1-, AIYbBP2- ja AIYbBP3-näytteissä noin puolet massasta muodostuu epäsuotuistaan residuaalimoodiin, joten niiden lähtöaineet eivät vaikuta sopivilta lähtöaineilta valokuiduntuotantoon.

5.1.7 Mittaustarkkuuden arviointi

Mittaustarkkuuden arviointi on toteutettu vertailemalla viiden samanlaisen A10-lähtöaineesta tuotettujen hiukkasten massakeräyksen tuloksia. Kuvaan 5.16 on piirretty massakokojakauma käyttäen massapitoisuuksien arvona näiden viiden mittauksen keskiarvoja. Jokaiselle keräysasteelle on piirretty virhepalkki, joka kuvaa kuinka suuri on astetta vastaavan keskimääräisen massapitoisuuden keskihajonta keskiarvon molemmin puolin.

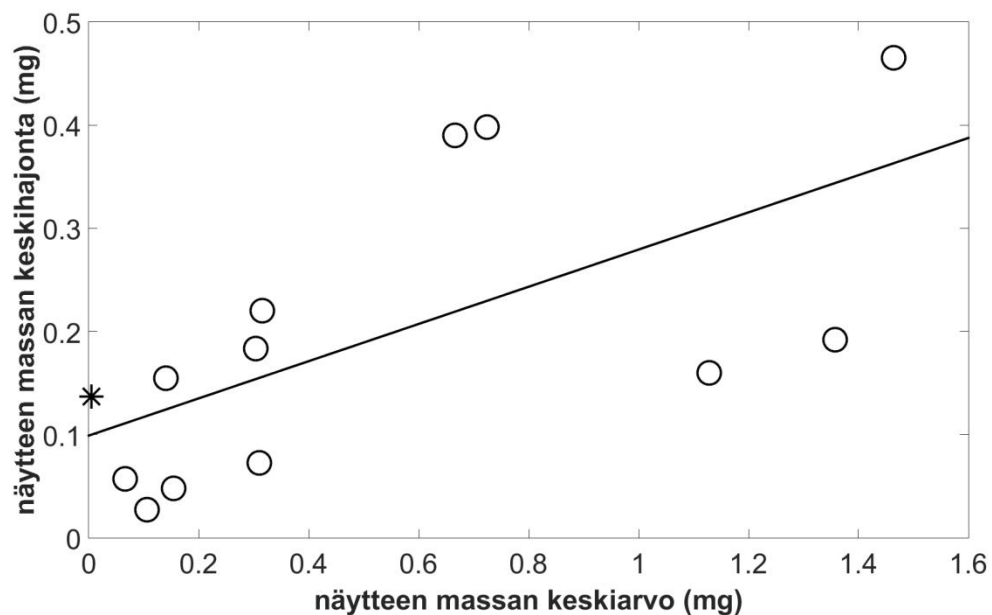


Kuva 5.16 A10-lähtöaineesta tuotettujen hiukkasten viiden mittauksen massakokojakaumien keskiarvo virherajoineen.

Kuvasta 5.16 nähdään, että keskihajonta on melkoisen suuri mittausten keskiarvoihin verrattuna. Tämä on odotettavissa oleva tulos, sillä vertailtavia mittauskertoja on vain viisi ja mittausprosessissa on hyvin monta muuttujaa, jotka voivat aiheuttaa vaihteluita mittaustuloksien välille. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi mittauslinjastossa tapahtuvat häviöt ja kerättyjen näytteiden massan häviäminen punnitusaluksilta kuljetuksen, säilytyksen ja punnituksen aikana. Suurimmilla asteilla virhepalkki ulottuu jopa negatiivisen massan puolelle, joka on mittausten perusteella täysin mahdollinen tulos, sillä edellisen osion massakokojakaumissa oli useita jakaumia, joissa suurimmilla asteilla massan muutos mittausten aikana oli negatiivinen.

Kuvasta 5.16 nähdään, että virhe on isompi silloin kuin massaa on kerätty enemmän. Lisäksi on huomionarvoista, että virhe on suurimmillaan silloin kun massapitoisuuden muutos on kuvassa kaikista suurin eli kuvaajan kulmakerroin on suurin. Kun massapitoisuus muuttuu paljon pienillä hiukkaskoon muutoksilla, on prosessi näillä kohdin hyvin herkkä kaikille ulkoisille häiriöille kuten paineen muuttumiselle prosessissa. Sen vuoksi mittaustuloksissa näkyy tällä alueella eniten vaihtelua.

Mittaustuloksiin vaikuttavat virheet voivat olla luonteeltaan joko suhteellisia tai absoluuttisia. Virheen laatua voidaan analysoida, kun tutkitaan, miten virheen suuruus korreloi mittaustulosten suuruuden kanssa. Kuvaan 5.17 on merkitty pisteitä, jotka kuvaavat jokaiselle impaktoriasteelle kerääntynyttä massaa viidessä A10-lähtöaineesta tuotettujen hiukkasten massakeräyksessä. x-akselilla on jokaiselta impaktoriasteelta lasketun näytteen massan keskiarvo viidestä keräyksestä ja y-akselilla on keskiarvoa vastaava keskihajonta. Lisäksi kuvaan on *-merkillä merkitty piste, joka kuvaa miten paljon punnitusalustan massa on muuttunut, kun alustat ovat olleet mittaussysteemissä ilman massankeräystä. Tämän pisteen massan keskiarvo on nolla mutta keskihajonta poikkeaa nolasta.



Kuva 5.17 Mittausten keskiarvon korreloiminen mittausten keskihajontojen kanssa

Kuvan 5.17 mittapisteet ovat melko hajallaan toisistaan ja niiden kautta sovitetusta suorasta, mutta yleinen trendi vaikuttaisi olevan, että mittaustuloksiin vaikuttaa sekä suhteellinen että absoluuttinen virhe. Suhteellisesta virheestä kertoo se, että massapitoisuusmittauksien keskihajonta yleisesti ottaen kasvaa pitoisuuksien keskiarvon kasvaessa. Kuitenkin keskiarvon ollessa nolla sovitesuora ei kulje origon kautta, vaan tuloksiin vaikuttaa absoluuttinen virhe, joka ei ole riippuvainen massapitoisuuden suuruudesta. Tätä havaintoa vahvistaa myös se, sovitesuora leikkaa y-askelin hyvin läheltä sitä pistettä, joka kuvaa ilman massankeräystä punnittujen alustojen massojen keskihajontaa.

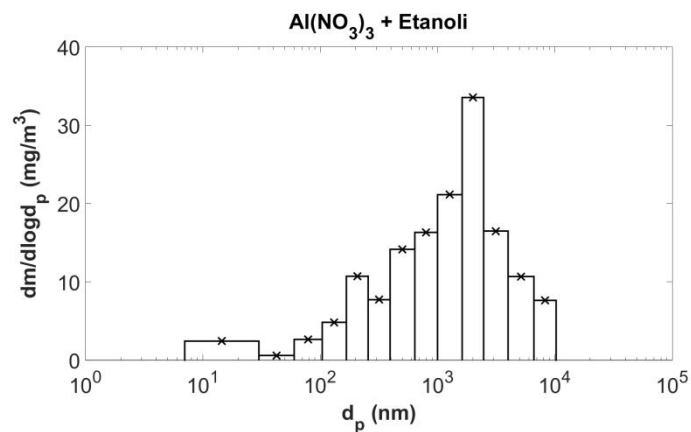
Vaikka mittaustarkkuutta on arvioitu vain yhdellä lähtöaineella, voidaan ajatella, että virheet johtuvat mittausten menetelmävirheistä. Tällöin mittaustarkkuuden arviointia voidaan hyödyntää myös muiden lähtöaineiden mittauksissa, kun mittausjärjestelyt pysyvät samanlaisina.

5.2 Residuaalihiukkaset

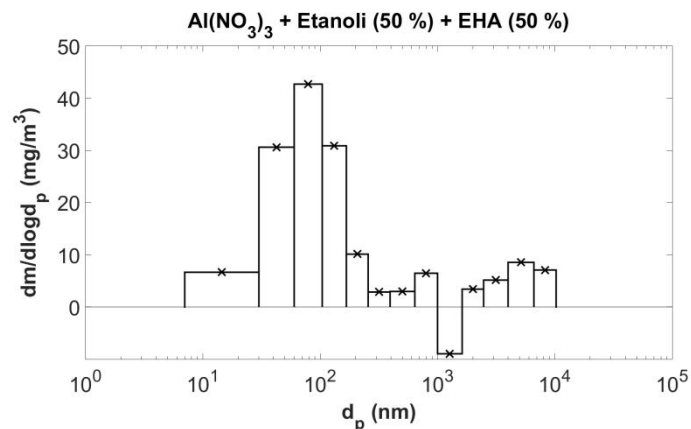
Tässä osiossa käydään ensin läpi liekillä tuotettujen alumiinioksidihiukkasten massakojakaumia, kun hiukkasten tuottoon on käytetty viittä erilaista liuotinta. Jälkimmäisessä osiossa tarkastellaan alumiinioksidihiukkasten kideominaisuuksiin ja morfologiaan liittyviä tuloksia.

5.2.1 Massakojakaumat

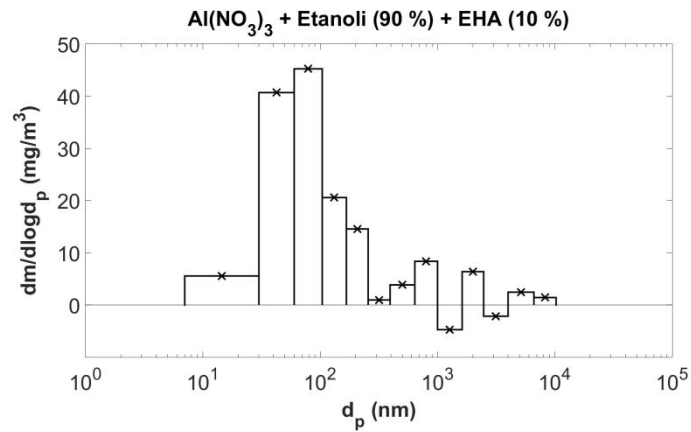
Kuvissa 5.18 – 5.22 on massakojakaumat alumiinioksidihiukkasista, joiden lähtöaineena on käytetty alumiininitraattia, jota on liuotettu viiteen eri liuottimeen. Liuottimena on käytetty etanolia sekä neljää pitoisuudeltaan erilaista etanolin ja EHA:n seosta.



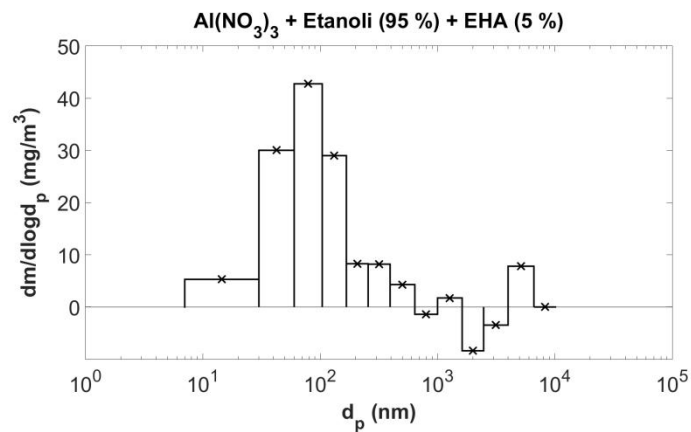
Kuva 5.18 Alumiinioksidin massakojakauma, kun liuottimena on käytetty etanolia.



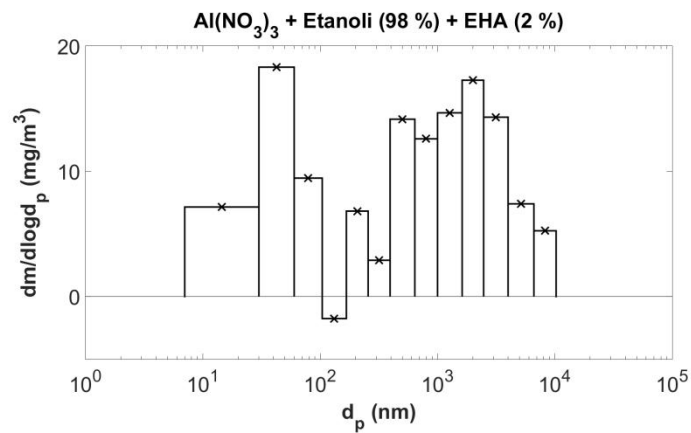
Kuva 5.19 Alumiinioksidin massakojakauma, kun liuottimena on käytetty 50 % etanolia ja 50 % EHA:a.



Kuva 5.20 Alumiinioksidin massakokojakauma, kun liuottimena on käytetty 90 % etanolia ja 10 % EHA:a.



Kuva 5.21 Alumiinioksidin massakokojakauma, kun liuottimena on käytetty 95 % etanolia ja 5 % EHA:a.

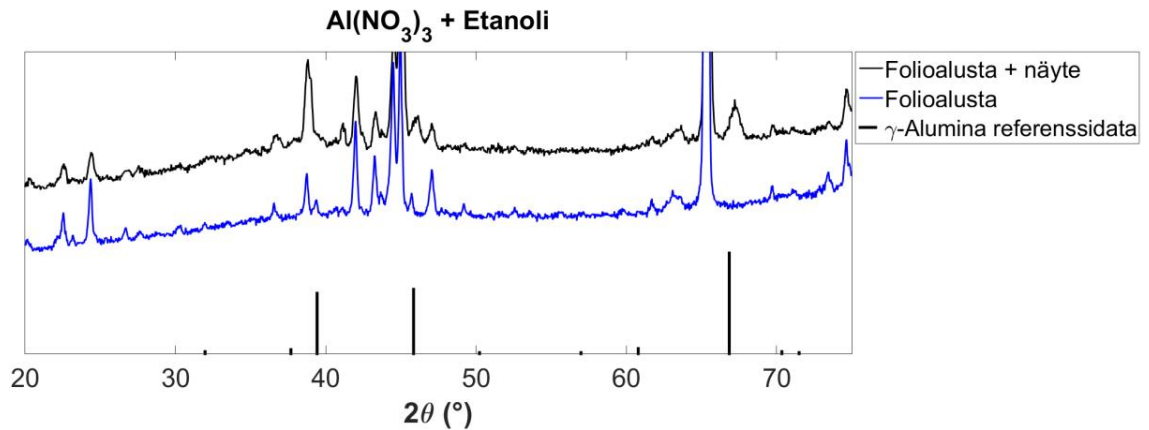


Kuva 5.22 Alumiinioksidin massakokojakauma, kun liuottimena on käytetty 98 % etanolia ja 2 % EHA:a.

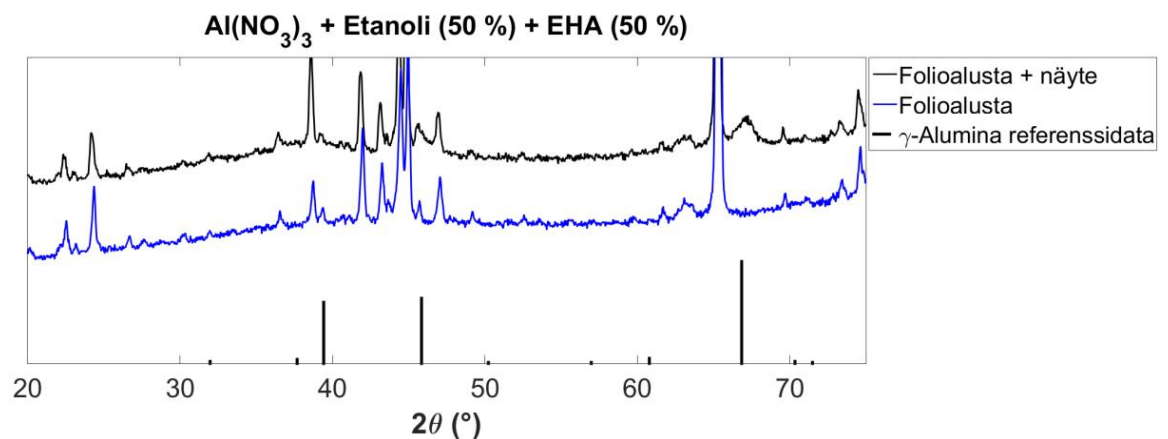
Kuvan 5.18 massakokojakaumasta nähdään, että etanoliin liuotettu alumiininitraatti tuottaa liekissä residuaalihiukkasia, sillä suurin osa massasta on residuaalimoodissa. Alumiinioksidihiukkasten suurin massapitoisuus löytyy yli mikrometrin kokoisista hiukkasista. Residuaalihiukkaset ovat syntyneet jäännöspisaroista, jotka eivät ole täydellisesti haihtuneet liekissä. EHA:n lisääminen liuottimeen muuttaa hiukkasten kokojakauman täysin erilaiseksi. Kuvista 5.19–5.21 havaitaan, että kun EHA:n osuus liuottimesta on vähintään 5 prosenttia, ovat liekissä syntyneet alumiinioksidihiukkaset nanokokoisia eikä residuaalimoodia synny lainkaan. Liekkiin ruiskutetut pisarat ovat haihtuneet liekissä täysin ja muodostuneet nanohiukkasiksi. Viimeisessä kuvassa 5.22 on muodostunut sekä nanomoodi että residuaalimoodi, kun EHA:n pitoisuus on 2 prosenttia liuottimesta. Nanomoodi on muodostunut täysin haihtuneista pisaroista ja residuaalimoodi jäännöspisaroista. Tulokset vahvistavat kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia liuottimien vaikutuksesta alumiinioksidin massakokojakaumaan (Strobel & Pratsinis, 2011.). Yllättävää kuitenkin on, että EHA:n merkitys massakokojakaumaa näkyy jo kohtalaisen pienillä pitoisuuksilla EHA:a.

5.2.2 Kideominaisuudet ja morfologia

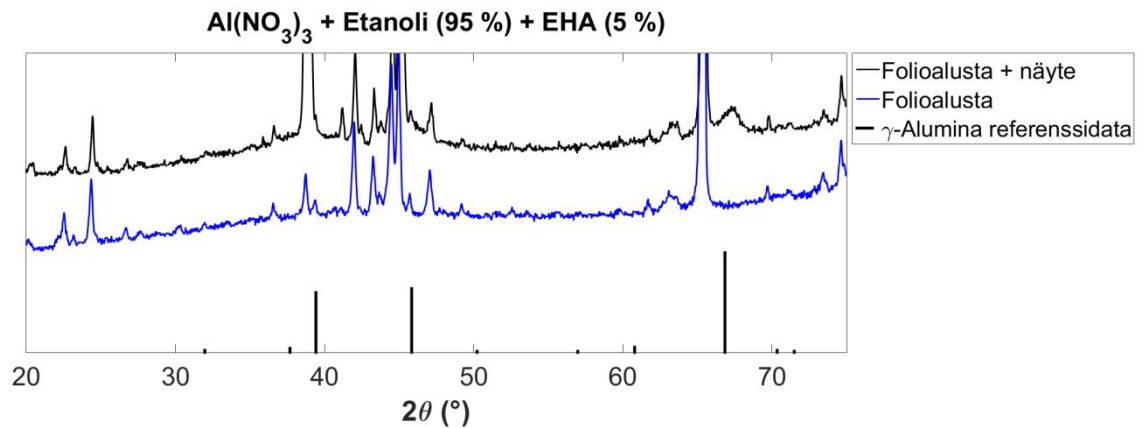
Liekillä tuotettujen alumiinioksidi-hiukkasten kideominaisuuksia tutkittiin XRD:llä ja morfologiaa SEM:llä. XRD-spektri määritettiin neljästä näytteestä, joissa oli käytetty-lähtöaineena alumiininitraattia ja neljää eri liuotinta. Määrittämiseen valittiin se näyte, jonka hiukkaskoko vastasi massapitoisuuden maksimiarvoa. Näiden näytteiden XRD-spektrit ovat kuvissa 5.23–5.26.



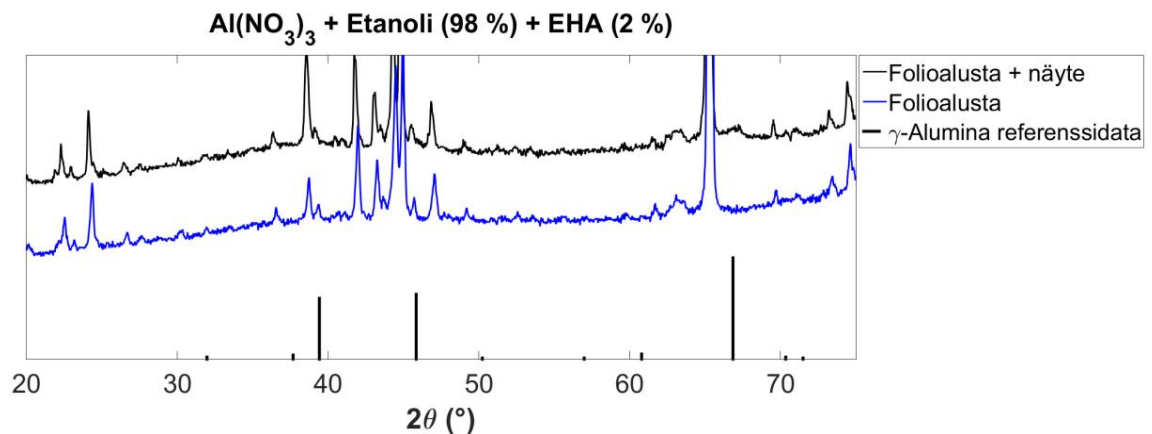
Kuva 5.23 XRD-spektri alumiinioksidishiukkasista, kun liuottimena on käytetty etanolia. Alumiinioksidi-näyte on otettu impaktoriasteelta 9, jonka hiukkaskokoalue on 1620–2470 nm.



Kuva 5.24 XRD-spektri alumiinioksidishiukkasista, kun liuottimena on käytetty 50 % etanolia ja 50 % EHA:a. Alumiinioksidi-näyte on otettu impaktoriasteelta 2, jonka hiukkaskokoalue on 60–104 nm.



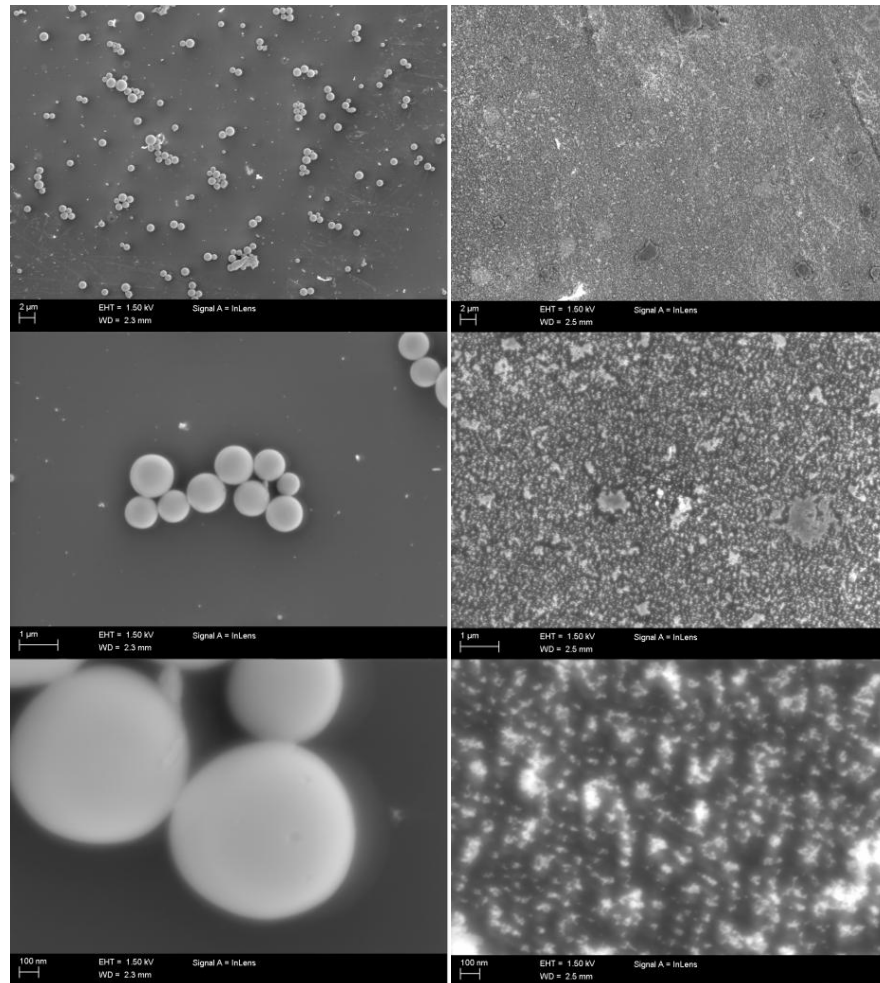
Kuva 5.25 XRD-spektri alumiinioksidihiuksista, kun liuottimena on käytetty 95 % etanolia ja 5 % EHA:a. Alumiinioksidi-näyte on otettu impaktoriasteelta 2, jonka hiukkaskokoalue on 60-104 nm.



Kuva 5.26 XRD-spektri alumiinioksidihiuksista, kun liuottimena on käytetty 98 % etanolia ja 2 % EHA:a. Alumiinioksidi-näyte on otettu impaktoriasteelta 9, jonka hiukkaskokoalue 1620-2470 nm.

Jokaisessa kuvien 5.23–5.26 spektreissä on näytteen folioalustasta tullut intensiteetti-
piikki, folioalustasta ja näytteestä tullut intensiteetti-
piikki sekä γ -Aluminan eli γ -
alumiinioksidin referenssidata, joka näyttää γ -Aluminan intensiteetti-
piikkien paikat XRD-spektrissä. Ongelmallista tulosten tulkinnan kannalta on se, että näyte on alumiini-
nioksidia ja näytealusta on alumiinifoliota, joten varmuudella ei voida tietää, mitkä in-
tensiteetti-
piikit johtuvat näytteestä ja mitkä näytealustasta. Kuitenkin jokaisessa spekt-
rissä näkyy näytteen kuvaajassa intensiteetti-
piikki noin 68 ° kohdassa mutta yhdessä-
kään folioalustan kuvaajassa tuota piikkiä ei näy. On siis syytä uskoa, että intensiteetti-
piikki on aiheutunut alumiinioksidinäytteestä. Tuo intensiteetti-
piikki osuu samalle koh-
dalle kuin γ -Aluminan referenssidatan voimakkain referenssi-
piikki. Koska muidenkin referenssi-
piikkien kohdalla näkyy intensiteetti-
piikki, vaikuttaisivat tulokset siltä, että liekillä tuotettu alumiinioksidi on ainakin osittain γ -Aluminaa.

Kuvassa 5.27 on SEM:llä kuvattuja alumiinioksidihiuksia. Kuvassa vasemmalla puolella on kolme eri suurennosta residuaalihiukkasista, jotka on tuotettu alumiininitraatista, jonka liottimena on käytetty etanolia. Näyte on otettu impaktoriasteelta 8, jossa hiukkaskokoalue on 1000-1620 nanometriä. Oikealla puolella on kolme eri suurennosta nanohiukkasista, jotka on tuotettu alumiininitraatista, jonka liuottimena on käytetty 50 % etanolia ja 50 % EHA:a. Näyte on otettu impaktoriasteelta 2, jonka hiukkaskokoalue on 60-104 nanometriä.



Kuva 5.27 SEM:llä kuvattuja alumiinioksidihiuksia. Vasemmalla kolme kuvaa residuaalihiukkasista ja oikealla kolme kuvaa nanohiukkasista

Kuvan residuaalihiukkaset ovat kauniin tasaisia ja pyöreitä hiukkasia, jotka näkyvät yksittäin tai toisiinsa agglomeroituina. Nanohiukkaset ovat niin pieniä, että SEM:n resoluutio häidin tuskin riittää niiden kuvaamiseen. Nanohiukkaset vaikuttaisivat oleva hyvin tasaisesti levinneinä yksittäisinä hiukkasina tai toisiinsa agglomeroituina. Residuaalihiukkasten muodostamat agglomeraatit johtuvat näytteiden valmistusmenetelmästä. Agglomeroituminen aiheutui, kun alumiinioksidia liuotettiin etanoliin, näyte siirrettiin näyttegridille ja etanoli haihdutettiin pois gridiltä.

6. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä tutkittiin liekkiprosessissa tuotettuja aerosoleja teollisissa olosuhteissa ja laboratoriossa. Teollisuudessa suoritettujen mittausten tarkoituksena oli tutkia erilaisista lähtöaineista tuotettuja aerosoleja, joita käytetään optisten materiaalien valmistusprosessissa. Näistä aerosoleista määritettiin massakokojakaumia kaupallisilla aerosolimittalaitteilla, joiden yhtäaikaista käytöllä saatiin määritettyä nanohiukkasten ja residuaalihiukkasten osuus aerosolihiukkasten kokonaismassasta. Laboratoriossa tutkittiin, miten erilaiset liuottimet vaikuttavat liekillä tuotettujen aerosolien massakokojaumaan. Lisäksi tutkittiin liekillä tuotettujen aerosolihiukkasten kidemuotoa ja morfologiaa materiaalitieteen tutkimusmenetelmillä.

Teollisuudessa toteutetut mittaukset tehtiin optisia kuituja valmistavan nLight Oy:n tuotantotiloissa. Optisten kuitujen valmistusprosessista oli rajattu tutkittavaksi sellainen osa, jonka tutkiminen oli mahdollista aerosolitutkimukseen perustuvien menetelmin. Mittausten lähtökohtana oli vuonna 2008 nLightilla toteutettu mittauskampanja, jossa oli suunniteltu mittauslaitteisto liekillä tuotettujen aerosolihiukkasten massa- ja lukumääräkokojauman määrittämiseen. Mittauksissa tutkittiin useita kuidunvalmistuksessa käytettyjä lähtöaineita ja määritettiin lähtöaineista tuotettujen aerosolihiukkasten kokojaumia. (Lehtinen 2010.) Tässä työssä toteutetut mittaukset ovat jatkoa vuoden 2008 mittauskampanjalle. Mittausten tarkoitus oli viedä massakokojakaumien määrittäminen seuraavalle tasolle ja tutkia, miten yksikomponenttisistä lähtöaineista tuotettujen aerosolihiukkasten massakokojakaumat korreloivat useampaa komponenttia sisältävistä lähtöaineista tuotettujen aerosolihiukkasten massakokojakaumiin.

Massakokojakaumien määrittämiseen käytettiin kahta aerosolimittalaitetta. DLPI kokojaottelee tutkittavat hiukkaset kahteentoista hiukkaskokoalueeseen, joiden massapitoisuus voidaan määrittää gravimetrisesti. SMPS laskee alle mikrometrin kokoisten hiukkasten lukumääräkokojauman, joka voidaan muuttaa massakokojakaumaksi kun tiedetään tutkittavan hiukkasen pitoisuus ja arvioidaan hiukkasten tiheys. Hiukkasten tiheyden arvioimiseksi mitattiin hiukkasten lukumääräkokojauma myös ELPI:llä. DLPI:llä voidaan havaita isoja residuaalihiukkasia, sillä niiden massa on niin suuri, että hiukkasten gravimetrinen mittaaminen onnistuu. Residuaalihiukkasten suuren koon ja pienen lukumääräpitoisuuden vuoksi SMPS ei niitä havaitse. SMPS sen sijaan havaitsee pienet nanohiukkaset, joiden pitoisuus on paljon suurempi kuin residuaalihiukkasilla. Nanohiukkaset ovat niin pieniä, että niiden massaa on vaikea havaita DLPI:n gravimetrisillä mittauksilla, jos niiden pitoisuus on pieni. Yhdistämällä DLPI:n ja SMPS:n ha-

vaitsemat massakokojakaumat, saadaan kokonaiskuva mitattavan näytteen massakokojakaumasta. Näin saadaan tietoa siitä, missä suhteessa näytteen massa on jakautunut nanohiukkasiin ja residuaalihiukkasiin.

Teollisissa olosuhteissa mitattiin massakokojakauma 20 näytteestä, jotka oli tuotettu optisten kuitujen valmistukseen tarkoitetuista lähtöaineista. Optisten kuitujen valmistuksessa halutaan käyttää lähtöaineita, jotka tuottavat vain nanokokoisia hiukkasia, jotta voitaisiin valmistaa mahdollisimman korkealaatuista kuitua. Tämän vuoksi erilaisten lähtöaineiden tuottamien hiukkasten massakokojakauman mittaaminen voi antaa arvokasta tietoa lähtöaineen soveltuvuudesta kuidunvalmistukseen. Lähtöaineiden erillinen testaus on paljon helpompaa, nopeampaa ja halvempaa kuin valmiin kuidun tutkiminen.

Aluksi massakokojakaumat mitattiin yhtä komponenttia sisältävistä lähtöaineista ja sen jälkeen useampaa komponenttia sisältävistä lähtöaineista. Tulosten mukaan kaikki pelkästään alumiinia sisältävät lähtöaineet tuottivat hiukkasia, joiden massasta suurin osa oli residuaalihiukkasissa. Vuoden 2008 mittauksissa löydettiin kaksi alumiinia sisältävää lähtöainetta, alumiini-butoksidi ja alumiini-isopropoksidi, joiden massakokojakauman perusteella hiukkaset olivat nanokokoisia. Fosforia sisältävät lähtöaineet olivat tämän työn mittauksissa uusi kohde ja ne kaikki tuottivat nanokokoisia hiukkasia. Yb0-lähtöaine tuotti hiukkasia, joiden massasta isompi osa oli residuaalihiukkasissa. Sen sijaan Yb1-lähtöaine tuotti vain nanokokoisia hiukkasia. Vuonna 2008 mitattu ytterbiumkloridista tuotettujen hiukkasten massakokojakauma osoitti hiukkasten olevan suurimmaksi osaksi residuaalihiukkasia, joten nyt on löydetty uusi ytterbiumia sisältävä lähtöaine, joka tuottaa vain nanokokoisia hiukkasia. Booria sisältävien lähtöaineiden tuottamien hiukkasten mittaaminen ei onnistunut, sillä hiukkasia ei muodostunut, tai niiden pitoisuus oli liian pieni havaittavaksi. Ytterbiumlähtöaineen valinnalla vaikutti olevan merkitystä alumiinia, ytterbiumia ja booria sisältävistä lähtöaineista tuotettujen hiukkasten massakokojakaumassa. Käytettäessä Yb0-lähtöainetta noin 90 prosenttia tuotettujen hiukkasten massasta oli residuaalihiukkasissa. Kun ytterbiumkomponenttina käytettiin Yb1-lähtöainetta, vastaava luku oli noin 70 prosenttia. Alumiinia, ytterbiumia, booria ja fosforia sisältävissä lähtöaineissa ytterbiumkomponentin valinnalla ei sen sijaan vaikuttanut olevan merkitystä. Kaikissa näytteissä noin puolet hiukkasten massasta oli residuaalihiukkasissa ja puolet nanohiukkasista. Tämä johtui mahdollisesti siitä, että lisätty fosforilähtöaine hallitsi massakokojakauman muotoa, sillä fosforia sisältävistä lähtöaineista muodostuneiden hiukkasten massa oli mittausten mukaan paljon suurempi kuin muista lähtöaineista.

Laboratoriossa tutkittiin erilaisten liuottimien vaikutusta liekillä tuotettujen alumiinioksidihukkasten massakokojakaumaan, kun lähtöaineena käytettiin alumiininitraattia. Kun liuottimena käytettiin etanolia, muodostuneiden hiukkasten massa oli lähes kokonaan residuaalihiukkasissa. Kun etanoliin lisättiin EHA:n niin, että sen osuus liuottimes-

ta oli vähintään viisi prosenttia, havaittiin kaikkien hiukkasten muodostuvan nanomoodiin. Kaksiprocenttisella EHA-liuoksella noin puolet hiukkasten massasta muodostui residuaalimoodiin ja puolet nanomoodiin eli EHA:n kriittinen pitoisuus, jolla residuaalihiukkasten muodostuminen saadaan estettyä, on jossain kahden ja viiden prosentin välillä käytetyillä lähtöainepitoisuuksilla. Vuonna 2011 julkaistuissa tutkimuksissa (Strobel & Pratsinis, 2011.) alumiinioksidihiukkasten residuaalimoodista oli päästy eroon EHA:lla, kun sitä oli yhden suhde yhteen etanoliin nähden, joten yllättävää oli, että vain viiden prosentin osuus EHA:a tuottaa saman tuloksen. Mittausten perusteella ei kuitenkaan voida tietää, toimiiko viisiprocenttisen EHA-liuottimen käyttö muilla kuin vety-happi -liekillä niin pienellä konsentraatiolla. EHA:n käyttäminen liekkiprosessien lähtöaineiden liuottimen osana kuitenkin vaikuttaisi olevan varteenotettava keino vähentää residuaalihiukkasten muodostumista, jolloin halpoja metallinitraatteja voitaisiin hyödyntää lähtöaineina LFS-prosessissa.

XRD-mittausten perusteella liekillä alumiininitraatista tuotettu alumiinioksidi vaikuttaisi olevan γ -Aluminaa. On kuitenkin mahdollista, että osa alumiinioksidista on amorfisessa muodossa. SEM-kuvista näkee hyvin, miten liekillä tuotetut alumiinioksidihiukkaset ovat kauniin tasaisia ja pyöreitä palloja.

Tämän diplomityön mittauksien perusteella massakokojakaumien määrittäminen on menestyksenkäs tapa tutkia aerosolihukkasten kokojakaumia liekillä tuotetuista hiukkasista. Mittauksiin voidaan samanaikaisesti käyttää aerosolimittalaitteita, joilla voidaan mitata erikseen residuaalimoodia ja nanomoodia. Optisten kuitujen lähtöaineista tuotetuja hiukkasia voidaan mitata sekä yksittäisistä lähtöaineista että useampien lähtöaineiden seoksista. Tällöin kuitua ei tarvitse tehdä valmiiksi asti ennen sen testaamista. Kuituaihion rakennetta on tutkittu vuonna 2009 (Teini, 2009). Samankaltaisia mittauksia voitaisiin tehdä myös uusille lähtöaineille. Lisäksi kuituun depositeineista hiukkasista voisi tehdä alkuaineanalyysin, jolloin saataisiin tietoa esimerkiksi siitä, depositeuuko boorihukkasia ollenkaan aihioon.

Laboratoriomittauksissa tehtiin havainto, että EHA:n lisääminen liuottimena käytettävään etanoliin ehkäisee alumiinioksidiresiduaalihiukkasten syntymistä, kun lähtöaineena käytetään alumiininitraattia. EHA:a tarvitaan vain pieniä määriä, joten se voisi olla taloudellisesti kannattava tapa tuottaa liekillä hiukkasia metallinitraateista. Lisätutkimuksissa voitaisiin määrittää EHA:lle tarkka kriittinen pitoisuus sekä testata EHA:n käyttöä myös muilla metallinitraateilla. Massakokojakauman määrittäminen oli näissäkin mittauksissa menestyksellinen tutkimusmenetelmä.

LÄHTEET

Annanouch, F. E., Vallejos, S., Stoycheva, T., Blackman, C., Llobet, E. 2013. Aerosol assisted chemical vapour deposition of gas-sensitive nanomaterials. *Thin Solid Films*, Vol. 548, pp. 703–709

Baron, P., Willeke, K., 2005. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications / edited by Paul A. Baron, Klaus Willeke (2nd edition)*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 1131 p.

Callister, William D. *Materials science and engineering : an introduction*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 721 p.

Chartidis, A. C., Georgiou, P., Koklioti, M. A., Trompeta, A., Markakis, V. 2014. Manufacturing nanomaterials: from research to industry. *Manufacturing Rev.* Vol. 1, Issue 11, 19 p.

Choy, K. P. 2003. Chemical vapour deposition of coating. *Progress in Material Science*, Vol. 48, Issue 2, pp. 57–170

Chu, Cheng-Shane. 2011. Optical sensing properties of Ru(II) complex and porous silica nanoparticles embedded in solgel matrix. *OSA Publishing: Applied Optics*, Vol. 50, Issue 25, pp. E145-E151

Dekati products, DLPI, viitattu 10.20.2016, saatavilla osoitteessa <http://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/DLPI>

Friedlander, S. K. 2000. *Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosol dynamics (2nd edition)*, New York : Oxford University Press, 407 p.

Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T., Xiong Y. 1993. Aerosol Processing of Materials. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 19, Issue 4, pp. 411-452

Hillamo, R. 1989. Alipaineimpaktorien käyttö ilmakehän aerosolien hiukkaskojojakaumien määrittämiseen. Lisensiaattitutkielma, Helsingin yliopisto, Helsinki, 82 s.

Hinds, W.C. 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measure of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 424 p.

Kammler, H., Mädler, L., Pratsinis, S. E. 2001. Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 24, Issue 6, pp. 583–596

Kilian, A.H., MacChesney J.B., Morse T. F.1994. Aerosol Process for the Manufacture of Planar Waveguides. App. 311,406. *United States Patent* 5,622,750.

Koponen, J. J., Petit, L., Kokki, T., Aallos, V., Paul, J., Ihalainen, H. 2011. Progress in direct nanoparticle deposition for the development of the next generation fiber lasers. *Optical Engineering*, Vol. 50 Issue 11, pp. 111605-1-111605-10

Krämer, C., Kowald, T. L., Butters, V., Trettin, R. H. F. 2015. Carbon nanotube-stabilized three-phase-foams. *Journal of Materials Science*, Vol. 51, Issue 8, pp. 3715-3723

Lehtinen, S. 2010. Hiukkaskokojakaumat vahvistinkuidun valmistuksessa. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere, 52 s.

Lu, K. 2013. *Nanoparticulate materials : synthesis, characterization, and processing*. Hoboken, New Jersey : Wiley, 434 p.

MIT Technology Review. 2014. A Super-Strong and Lightweight New Material by Kathrine Bourzac. Viitattu 9.2.2016. Saatavilla osoitteessa <https://www.technologyreview.com/s/530611/a-super-strong-and-lightweight-new-material/>

Orts-Gil, G., Natte, K., Österle, W. 2013. Multi-parametric reference nanomaterials for toxicology: state of the art, future challenges and potential candidates. *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 3, pp. 18202-18215

Panneerselvam, S., Choi Sangdun. 2014. Generation of Bladder Urothelium from Human Pluripotent Stem Nanoinformatics: Emerging Databases and Available Tools. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 15 Issue 5, pp. 7158-7182.

Rosebrock, C. D., Riefler, N., Wriedt, T., Mädler, L., Tse, S. D. 2013. Disruptive Burning of Precursor/Solvent Droplets in Flame-Spray Synthesis of Nanoparticles. *AIChE Journal*, Vol. 59, Issue 12, pp. 4553-4566

Rosebrock, C. D., Riefler, N., Wriedt, T., Mädler, L., Tse, S. D. 2016. The Role of Microexplosions in Flame Spray Synthesis for Homogeneous Nanopowders from Low-cost Metal Precursors. *AIChE Journal*, Vol. 62, Issue 2, pp. 381–391

Santos, C. S. C., Gabriel, B., Blanchy, M., Menes, O., García, D., Blacho, M., Arconada, N., Neto, V. 2015. Industrial applications of nanoparticles – a prospective overview. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, Issue 1, pp. 456–465

Strobel, R., Pratsinis, S E. 2011. Effects of solvent composition on oxide morphology during flame spray pyrolysis of metal nitrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, pp. 9246-9252

Söderlund, M., Tammela, S., Hoffman, H. J., Willson, B., Stenius, P. 2006. Direct nanoparticle deposition builds active fibers. *Laser focus world*, Vol. 42, pp.1103-1111

Teini, S. 2010. Nesteliekkiruiskutuksella valmistetun huokoisen kuituaihion karakterisointi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere, 75 s.

Tikkanen, J., Gross, K A., Berndt, C. C., Pitkänen, V., Keskinen, J., Raghy, S., Rajala, M., Karthikeyan, J. 1997. Characteristics of the liquid flame spray process. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 90, Issue 3, pp. 210–216

Tipler, P. A., Llewellyn, R. A. 2008. *Modern physics (5th edition)*, W. H. Freeman and Company, New York, NY, 702 p.

Vartiainen J., Pitkänen, M. 2011. Nanokomposiittipakkaukset parantavat elintarvikkeiden säilyvyyttä. *Kehittyvät Elintarvike . Elintarvikealan tiede- ja ammattilehti.* 4/2011 20 p.