



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

AARETTI KALEVA
YLIKRIITTISEN HIILIDIOKSIDIN KÄYTTÖ TITAANIDIOKSIDISYN-
TEESSISSÄ JA AEROGEELIEN VALMISTUKSESSA

Diplomityö

**Tarkastajat: Professori Erkki Levä-
nen, DI Juha-Pekka Nikkanen ja DI
Saara Heinonen**

Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 8.6.2016

TIIVISTELMÄ

AARETTI KALEVA: Ylikriittisen hiilidioksidin käyttö titaanidioksidisynteessissä ja aerogeelien valmistuksessa

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 64 sivua, 1 liitesivu

Elokuu 2016

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Tarkastaja: Professori Erkki Levänen, DI Juha-Pekka Nikkanen, DI Saara Heinonen

Avainsanat: Ylikriittinen hiilidioksidi, sooli–geeli, titaanidioksidi, aerogeeli, ylikriittinen kuivaus, brookiitti, anataasi

Prosessointi ylikriittisellä hiilidioksidilla on osoittautunut mielenkiintoiseksi materiaalien valmistusmenetelmäksi, johtuen ylikriittisen hiilidioksidin monipuolisista ominaisuuksista ja lukuisista sovelluskohteista. Tässä työssä käytettiin ylikriittistä hiilidioksidia sekä sooli–geelimenetelmää titaanidioksidipartikkeleiden syntetisointiin ja aerogeelien valmistukseen. Hiilidioksidi muuttuu ylikriittiseen tilaan, kun se altistetaan korkeaan lämpötilaan ja paineeseen. Nestemäisiä lähtöaineita hyödyntävää sooli–geeli-tekniikkaa käytetään yleisesti keraamisten materiaalien valmistukseen. Työssä valmistetut näytteet karakterisoitiin seuraavilla karakterisointimenetelmillä: SEM, TEM, XRD, BET, DSC ja optinen stereomikroskooppi.

Titaanidioksidi on laajasti käytetty keraamimateriaali, jolla on monia mielenkiintoisia ominaisuuksia, kuten fotokatalyyttinen aktiivisuus. Fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa partikkeleiden ominaispinta-ala, koko, kokojakauma, kidekoko, kiteisyysaste. Tässä työssä titaanidioksidipartikkelit syntetisoitiin ylikriittisessä hiilidioksidissa käyttämällä titaani-n-butoksidia ja vettä lähtöaineina. Keskeistä oli tutkia ylikriittisen hiilidioksidin prosessilämpötilan ja käsittelyajan vaikutusta partikkelien lopullisiin ominaisuuksiin. Kaikilla syntetisoiduilla partikkeleilla oli suuret ominaispinta-alat. Lyhyemmällä reaktioajolla partikkelien kidefaasi koostui pääosin amorfisesta faasista ja brookiitista. Pidempi reaktioaika kasvatti kiteisyyttä sekä muutti kidefaasin anataasiksi. Korkeampi lämpötila lisäsi partikkelien kiteisyyttä. Partikkeli- ja kidekoot olivat pieniä kaikilla käsittelyillä.

Aerogeelit ovat korkean huokoisuuden omaavia materiaaleja, joilla on mielenkiintoisia sovelluksia aina eristyssovelluksista avaruusmateriaaleihin. Yksi aerogeelien valmistamista rajoittavista tekijöistä on hidas kuivausvaihe. Titaanidioksidisynteessin lisäksi, tässä työssä tutkittiin muunnellun ja nopean ylikriittisen kuivausmenetelmän soveltuvuutta eri lailla vanhennetuille geeleille. Aerogeelit valmistettiin syntetisoimalla ensin geeli, käyttämällä päälähtöaineina TEOS:ia ja vettä. Geelit vanhennettiin kahdessa erilaisessa liuoksessa: puhtaassa etanolissa ja TEOS-pohjaisessa liuoksessa. Vanhennuksen jälkeen molemmat geelit kuivattiin ylikriittisesti käyttäen jatkuvatoimista hiilidioksidivirtausta. Jatkuvatoiminen kuivaus onnistui hyvin molemmille geeleille. Molemmilla aerogeeleillä oli suuri ominaispinta-ala ja huokoisuus, sekä hyvin pieni tiheys. Etanoli-vanhennettu geeli oli läpinäkyvä ja se oli kutistunut kuivauksen aikana. Se oli myös heikko kestävydeltään huonon lujuuden vuoksi. TEOS-vanhennettu aerogeeli oli läpinäkymätön ja se oli tiheydeltään suurempi kuin etanoli-vanhennettu geeli. TEOS-vanhennettu aerogeeli oli myös kestävämpi eikä se kutistunut lainkaan kuvauksen yhteydessä.

ABSTRACT

AARETTI KALEVA: Utilization of supercritical carbon dioxide in titanium dioxide synthesis and aerogel manufacturing
Tampere University of Technology
Master of Science Thesis, 64 pages, 1 appendix page
August 2016
Master's Degree Programme in Materials Science
Major: Materials technology
Examiners: Professor Erkki Levänen, M. Sc. Juha-Pekka Nikkanen, M. Sc. Saara Hei-
nonen

Keywords: Supercritical carbon dioxide, Sol-gel, titanium dioxide, aerogel, supercritical drying, brookite, anatase

Supercritical carbon dioxide processing has become an interesting materials processing technique due to its versatile properties and various applications. In this thesis, supercritical carbon dioxide and sol-gel processing methods were used for the synthesis of titanium dioxide particles and manufacture of silicon dioxide aerogels. Carbon dioxide transforms into supercritical state in high pressure and temperature where it possesses properties from both gases and liquids. Sol-gel technique is mainly used for synthesis of ceramic materials from liquid precursors. The finished materials were characterized by SEM, TEM, XRD, BET, DSC and optical stereomicroscope.

Titanium dioxide is widely used ceramic material that has interesting properties like photocatalytic activity. Photocatalytic activity is affected by factors such as particle's specific surface area, size, size distribution, crystalline size, crystallinity. In this work, titanium dioxide particles were synthesized in supercritical carbon dioxide by using titanium-n-butoxide and water as precursors. The effect of supercritical carbon dioxide treatments temperature and reaction time to the titanium dioxide particles final properties were studied. All of the synthesized particles had very high specific surface area. With shorter reaction times the titanium dioxide crystalline structure was mainly amorphous phase and brookite. Longer reaction time increased the crystallinity and crystalline phase changed to anatase. Increase in temperature increased the crystallinity of the particles. Particle sizes were moderately small with very small crystalline size with all treatments.

Aerogels are highly porous materials with interesting applications ranging from insulation to spacematerials. One of the limits of aerogel manufacturing is the slow drying phase. In addition to titanium dioxide synthesis, this work studies the applicability of modified and fast supercritical drying procedure to dry differently aged gels. Aerogels were made by first synthesizing gel from main precursors TEOS and water. The gels were aged in two different solutions: pure ethanol and a TEOS based solution. After aging, the gels were supercritically dried with constant flow of carbon dioxide. The constant flow process was successful for both gels. Both aerogels had very high specific surface area and porosity with very low densities. Aerogel aged in pure ethanol was translucent and had shrunk significantly during the drying process. It was also very fragile due to low strength. Aerogel aged in TEOS solution was opaque and its density was higher compared to the ethanol aged aerogel. It was also less fragile and it did not shrink after supercritical drying.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisellä yliopistolla, materiaaliopin laitoksella vuoden 2016 aikana. Työ tehtiin ilman yliopiston ulkopuolisia yhteistyökumppaneita. Aihe määräytyi itseni ja osittain ohjaajani Saara Heinosen aiempien tutkimusaiheiden preusteella. Työtä tekiessäni pääsin tutustumaan ja kasvattamaan tietoisuutta itseäni kiinnostavista materiaaleista.

Haluan kiittää ohjaajiani Erkki Levästä, Juha-Pekka Nikkasta ja Saara Heinosta työni ohjaamisesta, sekä kokeellisen ja akateemisen kokemuksen kasvattamisesta. Saara Heinolle erityinen kiitos vielä kärsivällisyydestä avustaa lukuisissa näytteiden karakterisoinneissa ja laboratoriotöissä.

Kiitokset myös Leo Hyväriselle ja Mari Honkaselle näytteiden analysoinnista, sekä koko keraamimateriaali-ryhmälle avusta ja mahdollisuuksista työskennellä mielenkiintoisten aiheiden parissa.

Lisäksi haluan kiittää siskoani Veera Kalevaa, vanhempiani sekä ystäviäni avusta ja ymmäryksestä tämän työn tekemisen aikana.

Tampere, 1.8.2016

Aaretti Kaleva

SISÄLLYS

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | JOHDANTO | 1 |
| 2. | YLIKRIITTISET FLUIDIT | 3 |
| 2.1 | Yleistä ylikriittisistä fluideista ja niiden ominaisuuksista..... | 3 |
| 2.2 | Ylikriittinen hiilidioksidi (scCO ₂)..... | 5 |
| 3. | SOOLI–GEELI-MENETELMÄ | 8 |
| 3.1 | Sooli–geeli reaktio..... | 9 |
| 3.1.1 | Hydrolyysi..... | 9 |
| 3.1.2 | Kondensaatio..... | 10 |
| 3.1.3 | Geelien vanhentaminen..... | 10 |
| 3.2 | Sovellukset | 11 |
| 4. | TITANIDIOKSIDI..... | 13 |
| 4.1 | Fotokatalyysi | 13 |
| 4.2 | Titaanidioksidin faasit | 14 |
| 4.3 | Brookiitti | 15 |
| 5. | AEROGHEELIT | 18 |
| 5.1 | Yleistä arogeeleistä..... | 18 |
| 5.1.1 | Ominaisuudet | 19 |
| 5.1.2 | Sovelluskohteet | 21 |
| 5.2 | Ylikriittinen kuivaus..... | 22 |
| 6. | TUTKIMUSMENETELMÄT JA MATERIAALIT..... | 25 |
| 6.1 | Ylikriittinen hiilidioksidi –laitteisto | 25 |
| 6.2 | Titaanidioksidipartikkelisynteesi | 26 |
| 6.3 | Aerogeelin valmistus..... | 27 |
| 6.3.1 | Geelin valmistus..... | 27 |
| 6.3.2 | Geelien ylikriittinen kuivaus | 29 |
| 6.4 | Karakterisointimenetelmät | 29 |
| 6.4.1 | Pyyhkäiselektronimikroskooppi (SEM) ja energiadisersiivinen spektrometri (EDS) | 30 |
| 6.4.2 | Röntgendiffraktometri (XRD)..... | 30 |
| 6.4.3 | Kaasuadsorptiomenetelmä (BET)..... | 32 |
| 6.4.4 | Läpivalaisuelektronimikroskooppi (TEM) | 33 |
| 6.4.5 | Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)..... | 34 |
| 6.4.6 | Stereomikroskooppi | 35 |
| 7. | TULOKSET JA POHDINTA | 36 |
| 7.1 | Titaanidioksidisynteesi..... | 36 |
| 7.1.1 | SEM ja BET tarkastelut | 37 |
| 7.1.2 | TEM tarkastelut..... | 40 |
| 7.1.3 | XRD tulokset..... | 42 |
| 7.1.4 | DSC tulokset | 44 |
| 7.2 | Aerogeelien ylikriittinen kuivaus | 46 |

| | | |
|-------|--|----|
| 7.2.1 | Etanoli vanhennettu aerogeeli..... | 46 |
| 7.2.2 | TEOS-Etanoli-vesi vanhennettu aerogeeli..... | 50 |
| 8. | JOHTOPÄÄTÖKSET..... | 55 |
| 8.1 | Titaanidioksidisynteesi..... | 55 |
| 8.2 | Aerogeelien ylikriittinen kuivaus..... | 57 |
| 9. | YHTEENVETO..... | 59 |
| | LÄHTEET..... | 61 |

Liite 1: TEM kuvia eri käsittelyparametrein valmistetuista titaanidioksidipartikkeleista: 50 °C 10 minuuttia (A) ja 60 minuttia (B) sekä 70 °C 10 minuuttia (C) ja 60 minuuttia (D).

LYHENTEET JA MERKINNÄT

| | |
|-------------------|---|
| SEM | Pyyhkäisyelektronimikroskooppi |
| EDS | Energiadispersiivinen spektrometri |
| TEM | Läpivalaisuelektronimikroskooppi |
| XRD | Röntgendiffraktometri |
| DSC | Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri |
| BET | Bruner-Emmet-Teller teoria, jota käytetään kaasusorptiomittaustulosten analyysiin |
| TEOS | Tetraetyyli ortosilikaatti |
| TiO ₂ | Titaanidioksidi |
| SiO ₂ | Piidioksidi |
| CO ₂ | Hiilidioksidi |
| scCO ₂ | Ylikriittinen hiilidioksidi |
| APD | Ambient pressure drying. Aerogeelien kuivausmenetelmä. |

1. JOHDANTO

Hiilidioksidin käyttöä liuottimena ja raaka-aineena on tutkittu jo yli 60 vuoden ajan. Myös teollisissa prosesseissa hiilidioksidia on hyödynnetty pitkän aikaa. Hiilidioksidin saattaminen ylikriittiseen tilaan on osoittautunut erinomaiseksi prosessointimenetelmäksi. Kaikki puhtaat aineet muuttuvat ylikriittiseksi, kun niiden painetta ja lämpötilaa nostetaan tarpeeksi. Ylikriittisillä fluideilla on ominaisuuksia sekä kaasu- ja nesteolomuodoista. Ylikriittistä hiilidioksidia on käytetty hyvin monipuolisissa sovelluskohteissa, kuten kemiallisten synteisien väliaineena, uuttoprosesseissa liuottimena, pinnoitusmenetelmänä sekä huokoisten aineiden valmistamiseen ja impregnoimiseen. Ylikriittisen hiilidioksidin hyödyntäminen ja tutkimus on lisääntynyt hyvin paljon viime vuosikymmeninä. Ylikriittisellä hiilidioksidilla on hyvin alhainen kriittinen piste, jonka vuoksi se on käytettyin ylikriittinen fluidi. Se mielletään myös vihreäksi teknologiaksi eli ympäristöystävälliseksi tekniikaksi. Vihreällä teknologialla tarkoitetaan mm. hiilidioksidin myrkyttömyyttä, palamattomuutta ja kemiallista inerttiyttä. [1, 2]

Tässä työssä tarkastellaan ylikriittisen hiilidioksidiprosessin ja sooli–geelisynteetin käyttöä kahdessa eri sovelluksessa. Sooli–geelisynteetin ja ylikriittisen prosessoinnin yhteiskäyttö mahdollistaa uudenlaisten materiaalien valmistuksen kustannustehokkaasti ja ympäristöystävällisesti. Ensimmäisenä tarkastellaan sen käyttö titaanidioksidipartikkeleiden synteetin reaktioväliaineena. Titaanidioksidisynteetissä tarkastellaan ylikriittisen hiilidioksidiprosessin reaktioparametrien vaikutusta partikkeleiden ominaisuuksiin, kuten kidefaasiin, partikkelikokoon ja ominaispinta-alaan. Toisena sovelluksena on aergeelien kuivaaminen ylikriittisellä hiilidioksidilla. Työssä esitetään nopea kuivausmenetelmä ja sen soveltuvuus kahdella eri vanhennusmenetelmällä valmistetulle geelille.

Titaanidioksidia käytetään monissa sovelluksissa aina maalien pigmenttiaineesta aurinkokennoihin. Titaanidioksidin yksi mielenkiintoisimmista ominaisuuksista on sen fotoktiivisuus, joka kuvaa materiaalin vuorovaikutusta valon kanssa. Titaanidioksidipartikkeleiden partikkelikoolta, partikkelikokojakaumalla, kidekoolta ja kidefaasilla on suuri merkitys sen ominaisuuksiin. Eri valmistusmenetelmillä ja reaktioparametreja muuttamalla voidaan vaikuttaa sen materiaaliominaisuuksiin. [3] Ylikriittistä hiilidioksidia voidaan käyttää reaktioväliaineena sooli–geelisynteetin avulla valmistettavalle titaanidioksidille. Prosessiolosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa valmistettavan titaanidioksidipartikkeleiden ominaisuuksiin [2]. Tässä työssä pyrittiin valmistamaan titaanidioksidi-

partikkeleita yksinkertaisella menetelmällä. Lisäksi selvitettiin kuinka käsittelyparametrien muuttaminen vaikuttaa partikkeleiden ominaisuuksiin, kuten kidefaasiin, ominaispinta-alaan sekä partikkelien kokoon ja morfologiaan.

Aerogeelit ovat erittäin huokoisia materiaaleja, joita on tutkittu jo lähes vuosisadan ajan. Aerogeelien tärkeimpiä ominaisuuksia ovat lämpö- ja äänieristävyys sekä suuri ominaispinta-ala. Aerogeeleillä on paljon mahdollisuuksia eri sovellusaloilla, mutta toistaiseksi sitä valmistetaan suurissa määrin vain lämpöeristeiksi. Muita mahdollisia sovelluskohteita löytyy mm. avaruusteollisuudesta, katalyyttimateriaalina, täsmälääkkeiden kehonsisäisellä kuljettajana ja optisissa sovelluksissa. Aerogeelejä voidaan valmistaa muutamalla erityyppisellä kuivausmenetelmällä, mutta ylikriittisellä kuivauksella ollaan päästy parhaisiin lopputuloksiin. Suurin ongelma ylikriittisessä kuivauksessa on tällä hetkellä prosessin hitaus, minkä vuoksi prosessin nopeuttamista eri tavoin on tutkittu paljon. [4, 5] Tässä työssä esitetään perinteisestä ylikriittisen hiilidioksidin kuivaamisprosessista poikkeava kuivausmenetelmä, joka nopeuttaa aerogeeelin kuivausaikaa. Lisäksi tarkastellaan kahdella eri vanhennusmenetelmällä valmistettujen geelien kuivausta tällä kuivausmenetelmällä.

Työssä esitetään ensin teoria työssä käytetyistä valmistusmenetelmistä ja materiaaleista, minkä jälkeen esitetään saadut tulokset ja johtopäätökset. Toisessa kappaleessa esitetään yleisesti ylikriittisten fluidien teoriaa ja käyttöä. Sooli-geeli-menetelmän perusteet ja siihen liittyvät reaktiot esitellään kolmannessa kappaleessa. Neljännessä ja viidennessä kappaleissa esitellään yleisesti titaanidioksidin ja aerogeelien teoriaa. Työssä käytetyt laitteistot, karakterisointimenetelmät sekä kuvaukset työssä tehdyistä titaanidioksidisynteeseistä ja aerogeelien valmistuksesta esitetään kappaleessa kuusi. Kokeista saadut tulokset ja niiden johtopäätökset ovat vastaavasti esitetty kappaleissa seitsemän ja kahdeksan. Viimeisessä yhdeksännessä kappaleessa esitetään lopuksi koko työn yhteenveto.

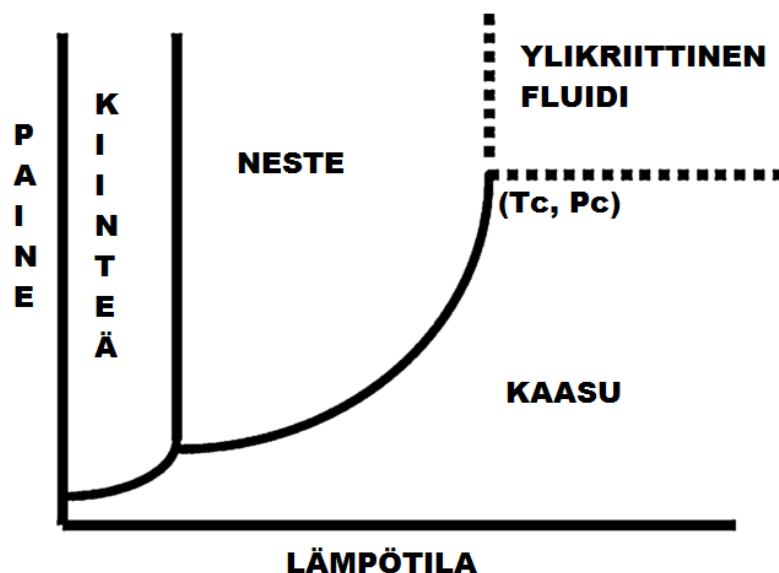
2. YLIKRIITTISET FLUIDIT

Ylikriittisiä fluideja on käytetty jo edellisen vuosisadan alusta erilaisissa uutos- ja kuivausprosesseissa. Nykyään ylikriittisiä fluideja käytetään jo monissa eri sovelluksissa, kuten partikkelisynteesissä, pinnoituksessa, lääkkeiden valmistuksessa ja liuottimena erilaisissa kemiallisissa prosesseissa. Kiinnostus ylikriittisten fluidien hyödyntämiseen on lisääntynyt huomattavasti viime vuosikymmeninä, varsinkin kaupallisissa sovelluksissa. Syinä ovat mm. taloudellisuus, prosessin ekologisuus sekä myrkyllisten liuottimien korvaaminen ylikriittisillä fluideilla.

Ylikriittiset fluidit ovat erinomaisia liuottimia, koska niiden tiheys on säädeltävissä muuttamalla prosessin lämpötilaa ja painetta. Fluidin tiheyttä säätelällä voidaan vaikuttaa mm. liuottimen liuotuskykyyn ja -selektiivisyyteen. [6]

2.1 Yleistä ylikriittisistä fluideista ja niiden ominaisuuksista

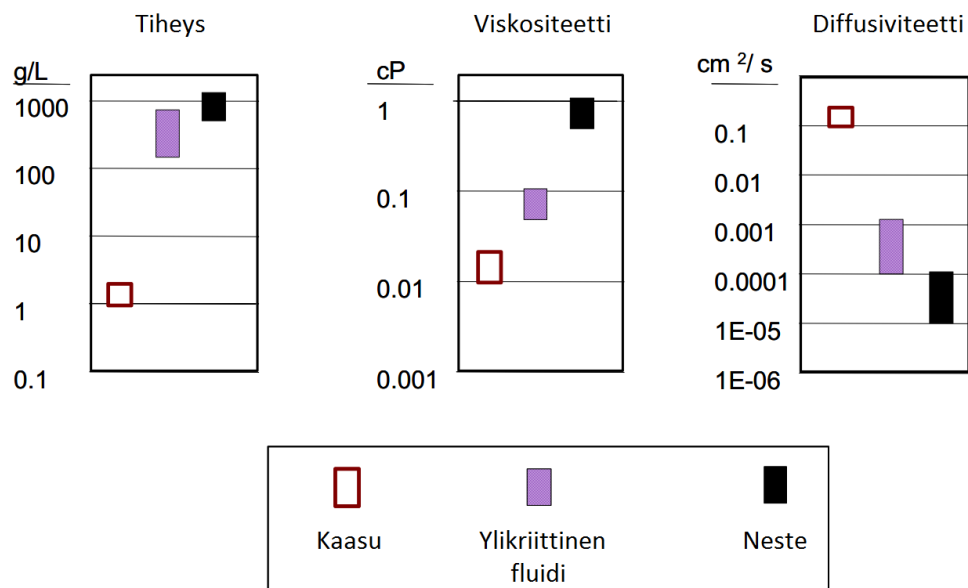
Kaikki puhtaat aineet muuttuvat ylikriittiseen tilaan, kun sen lämpötila ja paine nostetaan kriittisenpisteen (T_c , P_c) yli. Kuvassa 2.1 on esitetty tyypillinen P-T- diagrammi puhtaalle aineelle.



Kuva 2.1. Paine-lämpötiladiagrammi puhtaalle aineelle. (Perustuu lähteeseen [7])

Ylikriittisessä tilassa aine ei ole kaasua eikä nestefaasissa, vaan sillä on ominaisuuksia molemmista faaseista. Ylikriittisellä fluidilla on kaasumainen viskositeetti ja diffundoitavuus sekä nestemäinen tiheys. Hyvä diffundoitavuus mahdollistaa fluidin läpäisevyyden materiaalien huokosiin, mitä voidaan hyödyntää materiaalin sisäisten yhdisteiden uuttamiseen tai lisäainesten impregnointiin rakenteiden sisälle. Ylikriittisten fluidien

erinomainen liuotuskyky johtuu niiden korkeasta tiheydestä. Tiheys riippuu prosessilämpötilasta ja -paineesta. Painetta nostettaessa fluidin tiheys kasvaa, ja laskettaessa tiheys pienenee. Kun lämpötilaa nostetaan, fluidin tiheys puolestaan laskee, mutta pienemmissä lämpötiloissa tiheys kasvaa. Paineen kasvaessa molekyylien väliset pituudet pienenevät ja kaasu alkaa käyttäytyä epäideaalisesti. Ylikriittisessä tilassa hiilidioksidin liuotuskyky on suoraan yhteydessä sen tiheyteen, koska molekyylien vuorovaikutukset kasvavat liuotettavan aineen kanssa, suuremman kaasumolekyyliäpitoisuuden vuoksi. Kuvassa 2.2 on vertailu ylikriittisten fluidien, kaasujen ja nesteiden viskositeeteista, diffusiviteeteistä ja tiheyksistä. [6, 7, 8]



Kuva 2.2. Vertailu useiden eri yhdisteiden eri faasien välisistä ominaisuuksista. (Perustuu lähteeseen [9])

Ylikriittisen fluidin valintaan vaikuttaa sen sovelluskohde. Eri aineilla on erilaiset kriittiset pisteet ja niiden liuotuskyvyt vaihtelevat. Aineen poolisuus vaikuttaa siihen liuottaako se poolisia vai poolittomia yhdisteitä. Pooliset molekyylit (esim. vesi ja etanoli) ovat järjestäytyneet siten, että molekyylin eri päissä on eri merkkiset osittaisvaraukset. Poolittomissa molekyyliäissä osittaisvaraukset kumoavat toisensa ja molekyyli jää varauksettomaksi. Esimerkiksi hiilidioksidi (CO₂) on lineaarinen molekyyli, joka koostuu kahdesta happi atomista ja yhdestä hiiliatomista. Hiiliatomilla on positiivinen osittaisvaraus ja happiatomeilla negatiiviset osittaisvaraukset. Molekyyliäissä hiiliatomi on happimolekyylien välissä. Molekyylit ovat suorassa linjassa, mikä aiheuttaa osittaisvarausten kumoutumisen. Tämän vuoksi hiilidioksidi on pooliton molekyyli ja näin ollen liuottaa pääasiassa vain muita poolittomia aineita.

Eri aineiden kriittisten pisteiden paine ja lämpötila vaihtelevat paljon. Varsinkin kriittinen lämpötila on useille aineille tai yhdisteille niin korkea, että sen käyttäminen ei ole järkevää suurten kustannusten vuoksi. Suuret paineet ja lämpötilat tekevät prosessista myös vaarallisemman ja hankalammin kontrolloitavan. Taulukossa 2.1 on esitetty eri aineiden kriittisiä pisteitä.

Taulukko 2.1. Eri aineiden kriittiset pisteet. (Perustuu lähteeseen [7])

| Fluidi | T_c (°C) | P_c (MPa) | Huomioita |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Hiilidioksidi | 31,2 | 7,38 | - |
| Ammoniakki | 132,4 | 11,29 | Myrkyllinen |
| Vesi | 374,1 | 22,1 | Korkea T _c , Korrodoiva |
| Etaani | 32,5 | 4,91 | Helposti syttyvä |
| Propani | 96,8 | 4,26 | Helposti syttyvä |
| Sykloheksaani | 279,9 | 4,03 | Korkea T _c , |
| Metanoli | 240,0 | 7,95 | Korkea T _c , |
| Etanoli | 243,1 | 6,39 | Korkea T _c , |
| Isopropanoli | 235,6 | 5,37 | Korkea T _c , |
| Asetoni | 235,0 | 4,76 | Korkea T _c , |

Taulukosta 2.1 nähdään että hiilidioksidilla ja etaanilla on alhaiset kriittiset pisteet verrattuna esimerkiksi veteen, jolla on erittäin korkea kriittinen lämpötila. Etaani on kuitenkin epäkäytännöllinen ylikriittinen fluidi sen helpon syttyvyyden vuoksi [7].

2.2 Ylikriittinen hiilidioksidi (scCO₂)

Hiilidioksidi on käytetyin ylikriittinen fluidi, koska sen kriittinen piste on hyvin alhainen. Hiilidioksidi on helppo saattaa ylikriittiseen tilaan eikä sen saavuttamiseen vaadita paljoa energiaa. Hiilidioksidi on edullista ja sitä on runsaasti saatavilla, joten ylikriittisellä hiilidioksidilla prosessointi on myös hyvin taloudellista. [2]

Ylikriittinen hiilidioksidi mielletään vihreäksi teknologiaksi sen niin kutsuttujen vihreiden ominaisuuksien vuoksi. Hiilidioksidi ei ole syttyvää tai myrkyllistä eikä prosessissa tuoteta lisää hiilidioksidia ilmaston haitaksi, vaan sitä hyödynnetään muiden kemiallisten prosessien sivutuotteena. Lisäksi, prosessissa käytetty hiilidioksidi voidaan kierrättää ja uudelleenkäyttää vähentäen sen kulutusta ja päästöjä ympäristölle. Se ei myöskään helposti reagoi reaktiivisten yhdisteiden kanssa muodostaen vaarallisia yhdisteitä, mikä mahdollistaa sen käytön myös reaktioväliaineena. Hiilidioksidi ei yleensä ole haitallista ihmisille, mutta suurina pitoisuuksina se voi syrjäyttää hapen hengitysilmosta. [2]

Kuten jo edellä mainittiin, hiilidioksidi liuottaa enemmän poolittomia yhdisteitä. Hiilidioksidilla on kuitenkin suuri kvadrupolimomentti, mikä mahdollistaa pienissä määrin

myös poolisten aineiden liukenemisen [8]. Ylikriittisessä prosessoinnissa voidaan parantaa poolisten aineiden liukoisuutta lisäämällä hiilidioksidin sekaan myös poolisia yhdisteitä, kuten vettä. Tällöin saadaan aikaan kaksifaasisysteemi, joka mahdollistaa sekä poolisten, että poolittomien aineiden liukenemisen jossain määrin. [2]

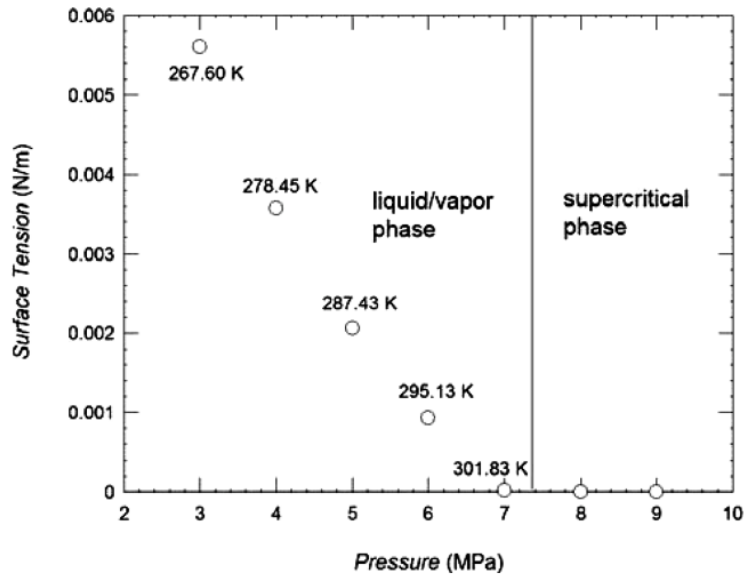
Ylikriittisten fluidien tiheys riippuu lämpötilasta ja paineesta. Hiilidioksidin tiheys kasvaa paineen kasvaessa ja pienenee paineen laskiessa. Tiheys puolestaan pienenee, kun lämpötilaa nostetaan ja kasvaa lämpötilan laskiessa. Tämän vuoksi näillä reaktioparametreilla on suuri vaikutus myös prosessin lopputuotteisiin. Taulukossa 2.2 on esitetty hiilidioksidin tiheyden riippuvuus lämpötilan ja paineen funktiona.

Taulukko 2.2 Hiilidioksidin lämpötilan T ($^{\circ}\text{C}$), paineen (MPa) ja tiheyden välinen yhteys. Taulukossa on merkitty X:llä kohdat, joista ei ole dataa. (Perustuu lähteeseen [8])

Hiilidioksidin pintajännitys laskee paineen kasvaessa. Pintajännitys kuvaa aineen tai kapaleen pintaenergiaa, joka vaikuttaa esimerkiksi neste- ja kaasufaasien välipinnan vuorovaikutuksiin. Kuvasta 2.3 huomataan, että lämpötilan ja paineen kasvaessa lähelle yli-

| | T ($^{\circ}\text{C}$) | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 |
|--|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tiheys (g/cm³) | | | | | | | | | | |
| 1 | | 52,6 | 61,8 | X | X | X | X | X | X | X |
| 0,95 | | 38,3 | 46,3 | 54,4 | 64,4 | 68,0 | X | X | X | X |
| 0,9 | | 28,1 | 35,0 | 42,0 | 48,9 | 51,8 | X | X | X | X |
| 0,85 | | 21,1 | 26,9 | 32,9 | 40,1 | 44,7 | X | X | X | X |
| 0,8 | | 16,4 | 21,3 | 26,4 | 31,4 | 36,5 | 41,6 | 46,7 | X | X |
| 0,75 | | 13,4 | 17,5 | 21,8 | 26,1 | 30,5 | 34,8 | 39,2 | 43,6 | 51,0 |
| 0,7 | | 11,5 | 15,0 | 18,7 | 22,3 | 26,0 | 29,7 | 33,4 | 37,2 | 42,5 |
| 0,65 | | 10,4 | 13,3 | 16,5 | 19,6 | 22,7 | 25,9 | 29,0 | 32,2 | 35,4 |
| 0,6 | | 9,70 | 12,2 | 14,9 | 17,6 | 20,3 | 22,9 | 25,6 | 28,4 | 31,1 |
| 0,55 | | 9,30 | 11,5 | 13,8 | 16,1 | 18,3 | 20,6 | 23,0 | 25,2 | 27,6 |
| 0,5 | | 9,10 | 10,9 | 12,9 | 14,8 | 16,8 | 18,8 | 20,7 | 22,7 | 24,6 |
| 0,45 | | 8,90 | 10,4 | 12,2 | 13,8 | 15,5 | 17,2 | 18,8 | 20,5 | 22,1 |
| 0,4 | | 8,70 | 10,0 | 11,5 | 12,9 | 14,3 | 15,7 | 17,1 | 18,5 | 19,7 |
| 0,35 | | 8,40 | 9,60 | 10,8 | 12,0 | 13,2 | 11,4 | 15,5 | 16,7 | 17,8 |
| 0,3 | | 8,10 | 9,00 | 10,1 | 11,1 | 12,1 | 13,0 | 14,0 | 14,9 | 15,8 |
| 0,25 | | 7,70 | 8,40 | 9,30 | 10,0 | 10,8 | 11,6 | 12,3 | 13,0 | 13,7 |
| 0,2 | | 7,00 | 7,50 | 8,20 | 8,80 | 9,40 | 9,90 | 10,5 | 11,0 | 11,6 |

kriittistä pistettä pintajännitys laskee merkittävästi. Saavuttaessaan kriittisen pisteen hiilidioksidin pintajännitys katoaa kokonaan. Myös muut ylikriittiset fluidit käyttäytyvät samalla tavalla. [10]



Kuva 2.3. Saturoidun nestemäisen, ja lopulta ylikriittisen hiilidioksidin, pintajännityksen riippuvuus paineesta ja lämpötilasta. [10]

Pintajännityksen pienenemisellä on tärkeä rooli nanorakenteiden prosessoinnissa sekä aerogeelien valmistuksessa. Tämä mahdollistaa esimerkiksi hauraiden rakenteiden kestämissen liuotinta poistettaessa, vaikka prosessissa vallitsee suuret paine-erot. Esimerkiksi nestemäistä liuotinta poistettaessa syntyy kiinteän ja nesteen välille kapillaarivoimia, jotka voivat aiheuttaa rakenteen luhistumisen. Rakenteen pysyessä kasassa saadaan valmistettua materiaaleja, joilla on suuri ominaispinta-ala. [10]

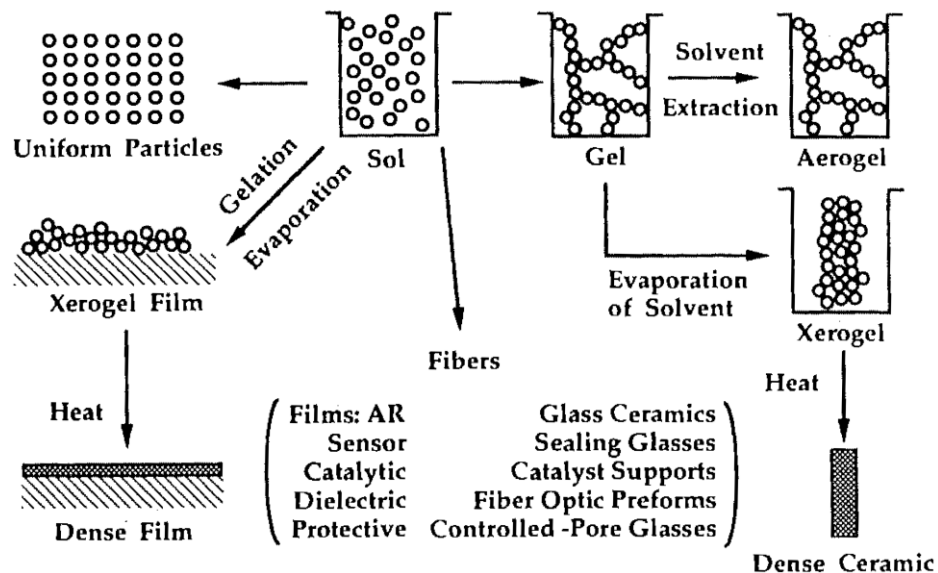
Ylikriittisellä hiilidioksidilla on lukuisia sovelluksia, joista osa on ollut jo pitkään myös kaupallisessa käytössä. Tavallisimpia sovelluksia ovat mm. ylikriittinen pesu-, kuivaus- sekä uuttoprosessit. Näissä sovelluksissa hyödynnetään ylikriittisen hiilidioksidin hyvää diffusiviteettiä, joka takaa hiilidioksidin diffuusion rakenteen sisälle ja huokosiin. Hyvä liuotuskyky mahdollistaa erilaisten liuottimien tai lian poistamisen rakenteista vahingoittamatta rakennetta pienen pintajännityksen vuoksi. Esimerkkejä tällaisista prosesseista ovat kofeiinin uutto kofeiinittomien kahvipapujen valmistamiseksi, sekä elektroniikan puhdistaminen. [2]

Tavallisimpien sovelluksien lisäksi ylikriittiseen hiilidioksidiprosessointiin on kiinnostusta hyvin monella tutkimuksen alueella. Hyvin tutkittuja aiheita ovat nanopartikkeli-synteesi, pinnoittaminen ja kapselointi. Ylikriittinen hiilidioksidi on nykyisin paljon tutkittu prosessointiteknikka ja siihen keksitään jatkuvasti uusia sovelluksia. [2]

3. SOOLI–GEELI-MENETELMÄ

Sooli–geeliprosessointi on menetelmä, jota käytetään mm. partikkelisynteessä, sekä pinnoitteiden tai kiinteiden kappaleiden valmistukseen. Pääasiallisesti sooli–geeli prosessoinnilla valmistetut tuotteet ovat keraamisia, epäorgaanisia yhdisteitä. Nämä yhdisteet koostuvat metalli- ja epämetalli-ioneista, kuten alumiinioksidi (Al_2O_3). Sooli–geeli prosessissa tapahtuva reaktio on samankaltainen kuin polymeerien polymerisaatioreaktiot. [11] Tässä kappaleessa esitetään yleiskatsaus sooli–geeliprosessin reaktiokemiasta, valmistusvaiheista ja sen sovelluksista.

Sooli–geeli nimi tulee englannin kielen sanoista *sol* ja *gel*. Sooli tarkoittaa kolloidista suspensiota, jossa kiinteät partikkelit ovat dispergoituna nesteeseen. Geeli viittaa soolissa tapahtuvan reaktion jälkeiseen tuotteeseen, jossa liuotimen sisällä on kiinteä kolmiulotteinen verkkorakenne. Keraaminen verkkorakenne on muodostunut geeliytymisreaktioiden seurauksena. Ympäröivä liuotin pyritään poistamaan erilaisin kuivausprosessein ja lopulta saavuttamaan kiinteä keraaminen kappale tai pinnoite. Geelin kuivausmenetelmä vaikuttaa merkittävästi lopputuotteen ominaisuuksiin ja käyttötarkoitukseen. Kuvasta 3.1 nähdään, että sooli–geeli-tekniikalla voidaan valmistaa hyvin erikaltaisia tuotteita valmistus- ja kuivausmenetelmää muuttamalla. [11]



Kuva 3.1. Yleiskatsaus sooli–geeli tekniikalla valmistetuista lopputuotteista ja niiden valmistusvaiheista. Muokattu lähteestä: [11]

Lopputuote voidaan siis valmistaa jo suoraan soolista esim. partikkelisynteessä. Muissa tapauksissa soolin annetaan geeliytyä, jonka jälkeen voidaan valmistaa mm. kiinteitä kap-

paleita tai huokoisia aerogeelejä. Sooli–geelimenetelmässä pitää huomioida koko valmistusprosessi soolin valmistuksesta kuivaamiseen asti, koska jokainen prosessivaihe vaikuttaa suuresti lopullisen kappaleen ominaisuuksiin.

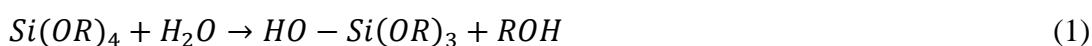
3.1 Sooli–geeli reaktio

Sooli–geeli tekniikassa käytetään lähtöaineina epäorgaanisia suoloja, kuten alumiininitraattia ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) tai metallialkoksidgeja. Metallialkoksidit ovat orgaanisia metalliyhdisteitä, joissa metalliatomia ympäröivät orgaaniset ligandit eli kemialliset ryhmät. Metalliatomi on sidoksissa ligandeihin siten, että se muodostaa hapen kanssa sidoksen. Happi on puolestaan sidoksissa ligandin orgaaniseen loppuosaan. Metallialkoksidiemien kemialliset kaavat ovat tyypillisesti muotoa $\text{M}(\text{OR})_4$, jossa M tarkoittaa metalliatomia, O happiatomia ja R jotain orgaanista ryhmää. Alkoksidiemien käyttö sooli–geeli synteesissä on hyvin yleistä, koska ne reagoivat metalli–happi sidoksen vuoksi voimakkaasti veden kanssa, mitä kutsutaan hydrolyysireaktioksi. Lähtöaineiden reaktiokyky veden kanssa on välttämätön koko sooli–geeli synteesin kannalta. [11]

Sooli–geeli synteesissä tapahtuu kaksi oleellista reaktiota. Ensin tapahtuu hydrolyysi, jossa prekursori reagoi veden kanssa. Hydrolyysissä muodostuneet ryhmät reagoivat siten kondensaatioissa keskenään muodostaen suurempia yksiköitä ja reaktiossa lohkeaa myös pienimolekyylinen aine, tyypillisesti vesi tai alkoholi. Varsinkin hydrolyysin kannalta on olennaista, että sooli–geeli reaktiossa on mukana vettä. Lisäksi, sooli–geeli synteesiin tarvitaan myös liuotin, katalyyttejä sekä muita lisäaineita, joilla vaikutetaan mm. reaktionopeuteen ja rakenteen muokkautumiseen. Liuottimena toimii tavallisesti jokin alkoholi, esimerkiksi etanoli. Liuotin vaikuttaa geelin lopulliseen tilavuuteen ja geelin kuivausmenetelmään, sekä sillä on vaikutusta myös systeemin kolloidaalisiin ominaisuuksiin. Liuoksen pH vaikuttaa reaktionopeuteen, minkä vuoksi sooli–geelisynteesin katalyytit ovat happoja tai emäksiä. [11]

3.1.1 Hydrolyysi

Hydrolyysissä reaktioon osallistuu vesi ja yhdiste, jonka sidoksia vesi pystyy hajottamaan. Yhdisteen reaktiotuotteisiin muodostuu hydroksyyliyhdisteitä ($-\text{OH}$) reaktion johdosta. Alla on esitetty esimerkki hydrolyysireaktiosta yhtälössä 1, jossa piipohjainen metallialkoksidi $\text{Si}(\text{OR})_4$ hydrolysoituu. [11]



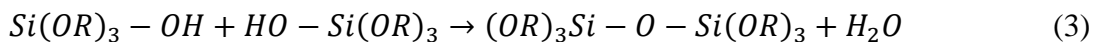
Reaktioyhtälössä on selkeyden vuoksi korvattu orgaaninen ryhmä R kirjaimella, sekä lisätty viiva (–) korostamaan uuden hydroksyyliyhdisteen sidoksen syntymistä. Yhtälössä 2 on saman yhdisteen kokonaishydrolyysi. [11]



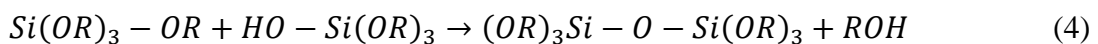
Reaktio tapahtuu joko osittaishydrolyysinä, tai kokonaishydrolyysinä riippuen reaktioon osallistuvan veden määrästä. Kun reaktiossa on tarpeeksi vettä ja aikaa reagoida, niin reaktio jatkuu loppuun asti kokonaishydrolyysinä. Hydrolyysireaktion jälkeen alkaa kondensaatioreaktio, jossa pilkkoutuneet metallihydroksyyli-ryhmät liittyvät toisiinsa. Todellisuudessa geelin hydrolyysi- sekä kondensaatioreaktiot tapahtuvat kuitenkin samanaikaisesti. [11]

3.1.2 Kondensaatio

Kuten jo aikaisemmin mainittiin, kondensaatiolla tarkoitetaan reaktiota, jossa kaksi molekyyliä liittyvät toisiinsa. Liittymisen lisäksi reaktiossa vapautuu pieni molekyyli. Metallialkoksidiin tapauksessa keskenään reagoivat ryhmät ovat joko pelkät OH-ryhmät, tai OR- ja OH-ryhmät. Vapautuva molekyyli on yleensä vesi tai alkoholi. Alla esitetty esimerkki hydrolysoituneen piialkoksidiin kondensaatioreaktiosta yhtälössä 3, jossa vapautuu vettä, osittaishydrolyysin jälkeen.



Yhtälössä 3 vapautuva vesi voi osallistua myös uuteen hydrolyysireaktioon. Toinen mahdollinen kondensaatioreaktio, jossa vapautuu alkoholia ROH, on esitetty yhtälössä 4.



Kondensaatioreaktioiden edetessä molekyyli suurenee ja haarautuu, mikä on verrattavissa polymeerien polymerisaatioon [11]. Suuremmat molekyylit, jotka ovat syntyneet kondensaatioreaktioiden tuotteina liittyvät edelleen toisiinsa polykondensaatioreaktioiden seurauksena [2]. Reaktion jatkuessa muodostuu lopputuotteena piidioksidia (SiO_2). Molekyyli muodostuu kolmiulotteiseksi verkkorakenteeksi, jota ympäröi vesi ja liuotin. Lopputuotetta kutsutaan geeliksi. Geeli mielletäänkin usein puolikiinteäksi kappaleeksi, koska siinä esiintyy kiinteä verkkomainen rakenne ja suuri määrä nestettä. Geeliytymispisteellä tarkoitetaan aikaa reaktion alkamisesta koko geelin läpi ulottuvan verkkorakenteen syntyyn asti. Sidosten synty ei kuitenkaan lopu geeliytymispisteessä, vaan se jatkuu geeliytymisen jälkeenkin. [11]

3.1.3 Geelien vanhentaminen

Hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot jatkuvat myös geeliytymisen jälkeen. Geelien vanhentaminen tarkoittaa geeliytymisen jälkeen tehtäviä jälkikäsitteilyitä, jotka muuttavat geelin rakennetta tai ominaisuuksia. Vanhentamisprosessi lisää geelin lujuutta tiheyden kasvamisen vuoksi, minkä on yleensä eduksi geelin kuivausvaiheessa. Vanhentamisen aikana geelissä tapahtuu polykondensaatioreaktioita, faasimuutoksia, synereesiä sekä Ostwaldin kypsymistä (Ostwald ripening). [11, 12]

Polykondensaatioreaktiot jatkavat geelin verkostoitumista geeliytymisen jälkeen ja lisäävät siten myös sen lujuutta. Synereesi tarkoittaa geelin spontaania kuivumista. Synereesissä tapahtuu uusia kondensaatioreaktioita, mikä supistaa geeliverkkoa. Ostwaldin kypsyminen on ilmiö, jossa soolissa olevat pienemmät partikkelit liukenevat ja ydintyvät uudelleen isommiksi partikkeleiksi. Näiden prosessien vuoksi vanhentamisella voi olla myös epäedullisia vaikutuksia geeliin, kuten geelin kutistuminen, haurastuminen ja ominaispinta-alan pieneneminen. [12]

Näihin prosesseihin vaikuttavat monet tekijät, joista vanhennuksen kannalta tärkeimmät ovat aika, lämpötila ja pH. Tyypillisiä vanhennusmenetelmiä ovat geelin liottaminen erilaisissa vesiliuoksissa. Esimerkiksi piidioksidi-geelin vanhentamisessa voidaan käyttää vanhennusliuosta, jossa on TEOS-yhdistettä, etanolia ja vettä [13]. Vesiliuoksen pH:ta voidaan myös säätää lisäämällä happoa tai emästä. Lämpötila kiihdyttää reaktiokinetiikkaa, joten geelit voidaan vanhentaa esimerkiksi vesiliuoksessa, korotetussa lämpötilassa. Tätä kutsutaan hydrotermaaliseksi vanhennukseksi. [12]

3.2 Sovellukset

Sooli–geeli menetelmällä voidaan valmistaa haluttu lopputuote suoraan soolista, esimerkiksi pinnoitteet ja partikkelisynteesi, mutta usein soolin annetaan ensin geeliytyä. Geeliytymisen jälkeen voidaan valmistaa mm. kiinteitä kappaleita tai aerogeelejä. Lopullinen käyttösovellus ja halutut ominaisuudet määräävät geelin kuivausmenetelmän. Lopulliset ominaisuudet voidaan saada aikaan kuivaamisen jälkeen tehtävällä sintrauksella, jossa geelin partikkelit sulautuvat kiinni toisiinsa. Geeli ja kuivattu geeli ovat rakenteeltaan usein amorfisia, mutta sintrauksen jälkeen rakenne kuitenkin kiteytyy. [11]

Lopputuotetta kutsutaan xerogeeliksi, kun geeli kuivataan geeliytymisen jälkeen normaali-ilmanpaineessa ja vakiolämpötilassa. Xerogeelissä liuotin haihtuu verkkorakenteen ympäriltä, mikä supistaa kappaleen kiinteämmäksi haihdutuksessa syntyvien vuorovaiikutusten johdosta. Lopullisen xerogeelin tilavuus voi kutistua jopa viisin- tai kymmenkertaisesti alkuperäiseen tilavuuteen verrattuna. Xerogeeli voi olla pinnoite, jolloin se tehdään suoraan soolista esim. spin-coating-tekniikalla, jossa ohut kerros soolia pinnoitetaan substraatin päälle. Sooli kuivataan ja lopuksi sintrataan yhtenäiseksi pinnoitteeksi. Valmiista geelistä tehty xerogeeli taas voidaan sintrata kiinteäksi kappaleeksi. [11]

Aerogeeleit ovat hyvin huokoisia kappaleita, joiden kuivausprosessi eroaa huomattavasti xerogeeleiden kuivauksesta. Aerogeeleissä on tarkoituksena poistaa geelissä esiintyvä neste muuttamatta verkkorakennetta. Aerogeeleiden huokoisuus on tyypillisesti väliltä 90–99 til-%. Aerogeeleit voidaan kuivata ylikriittisellä kuivauksella, haihduttamalla eli *ambient pressure drying (APD)* tai jäähdyttämismenetelmällä eli *freeze-drying* tekniikalla. [4, 11] Aerogeeleihin ja ylikriittiseen kuivaukseen syvennytään tarkemmin kappaleessa 5.

Sooli–geeli tekniikalla voidaan valmistaa myös partikkeleita, joita valmistetaan usein raaka-aineiksi muille prosesseille. Partikkelisynteesissä sooli–geeli tekniikan etuja ovat mm. alhaiset prosessointilämpötilat, sekä partikkeleiden koon ja muodon kontrollointi. Partikkeleita voidaan valmistaa yksinkertaisesti murskaamalla geeliä tai hyödyntämällä aerosoli- tai emulsioprosesseja. [11]

Ylikriittisen hiilidioksidin avulla voidaan myös valmistaa nanopartikkeleita hyödyntäen sooli–geelimenetelmää. Ylikriittinen hiilidioksidi toimii tässä sovelluksena reaktioväliaineena ja samalla liuottimena, eikä ylimääräisiä liuottimia prosessissa tarvita. Vesi muodostaa ylikriittisessä hiilidioksidissa mikroemulsion, jossa veden muodostamat pienet emulsiopisararat ovat dispergoituna ylikriittiseen hiilidioksidiin. Vesi ei juurikaan liukene hiilidioksidiin, joten prosessiin lisätään yleensä myös surfaktantteja eli pinta-aktiivisia aineita tai sekoitin, jotta vesi saadaan dispergoitua tasaisesti ylikriittiseen hiilidioksidiin. [2]

Lisäksi sooli–geeli-menetelmällä on suuri määrä myös muita sovelluksia, esimerkiksi keraamikuitujen, komposiittien, huokoisten kalvojen sekä pinnoitteiden valmistus, kuten jo aikaisemmin mainittiin. Keraamikuitujen valmistuksessa etuna on matala prosessointilämpötila verrattuna perinteisiin valmistusmenetelmiin. Kuituja on valmistettu sooli–geeli prosessilla mm. lujituskuiduiksi korkeiden lämpötilojen sovelluksiin sekä korkean lämpötilan puolijohteiksi. Sooli–geeli-menetelmällä voidaan valmistaa myös komposiitin matriisi, lujituskuitu tai molemmat eli keraami-keraami komposiitteja. Huokoisia kalvoja ja pinnoitteita voidaan käyttää esim. katalysaattorien tukirakenteina. [11]

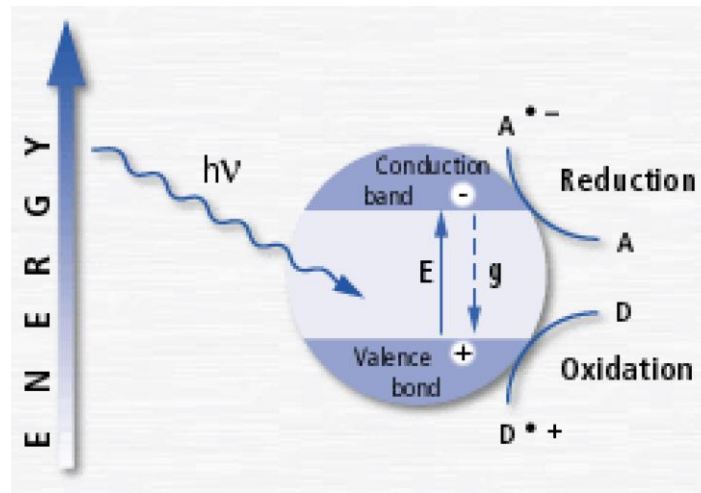
4. TITANIDIOKSIDI

Titaanidioksidi (TiO_2) on paljon käytetty keraami. Titaanidioksidilla on monia mielenkiintoisia ominaisuuksia, joista yksi tärkeimmistä on sen fotoaktiivisuus. Titaanidioksidia käytetään mm. pigmenttiaineena, sekä fotokatalyyttinä aurinkokennoissa ja itsestään puhdistuvissa pinnoissa. [3] Titaanidioksidi on hyvä puolijohdemateriaali ympäristösoveluksiin, koska se on kemiallisesti inertti ja myrkytön [14]. Titaanidioksidin kidefaasilla on suuri merkitys sen ominaisuuksiin ja siten myös käyttökohteisiin. Titaanidioksidilla on luonnossa kolme kidefaasia: rutiili, anataasi ja brookiitti. Brookiitti on näistä vaikein valmistaa eikä sen kaikkia ominaisuuksia siksi tunneta. Brookiitin kiinnostavuus on kuitenkin lähiaikoina lisääntynyt tutkimuspiireissä ja sen valmistusmenetelmiä onkin pyritty kehittämään huomattavasti. Tässä kappaleessa tarkastellaan ensin fotokatalyysiä ja titaanidioksidia yleisesti, sekä myöhemmin keskitytään tarkemmin brookiitti-faasin valmistukseen ja ominaisuuksiin.

4.1 Fotokatalyysi

Fotokatalyysi on yksi titaanidioksidin keskeisimmistä ominaisuuksista, jolla on useita sovelluskohteita. Fotoaktiivisuuden johdosta materiaalissa tapahtuu valon vaikutuksesta elektroninsiirtoreaktio alemmalta energiatasolta, eli valenssivyöltä, korkeampi energiselle johtavuusvyölle. Fotoaktiivinen materiaali on tyypillisesti puolijohdemateriaali ja sillä on tietty band-gap arvo, millä tarkoitetaan valenssi- ja johtavuusvyön välistä energiaeroa.

Kun materiaaliin kohdistuvalla valolla on vähintään yhtä paljon energiaa materiaalin band-gap energian verran, niin materiaalin alin energiatila virittyy. Vapaa elektroni ja elektroniaukko voivat reagoida esimerkiksi veden tai hapen kanssa hapettamalla tai pelkistämällä ne radikaali-ioneiksi. Radikaalien muodostamiskyky antaa titaanidioksidille muun muassa antibakteeriset ja itsensä puhdistavat ominaisuudet, koska radikaalit hajottavat bakteerien solukalvoja sekä orgaanisia aineita. [15] Fotokatalyysin perusperiaate on esitetty kuvassa 4.1. Kuvassa fotoni absorboituu fotoaktiiviseen aineeseen ja nostaa elektronin valenssivyöltä johtavuusvyölle.



Kuva 4.1. Fotokatalyydin periaate. [16]

Fotokatalyyssi on monimutkainen ilmiö ja kaikkia siihen vaikuttavia tekijöitä ei vielä täysin tunneta. Fotoaktiivisuuteen tiedetään kuitenkin band-gapin lisäksi vaikuttavan muun muassa materiaalin energiatilat, partikkelikoko, ominaispinta-ala sekä hapen absorptio. [15]

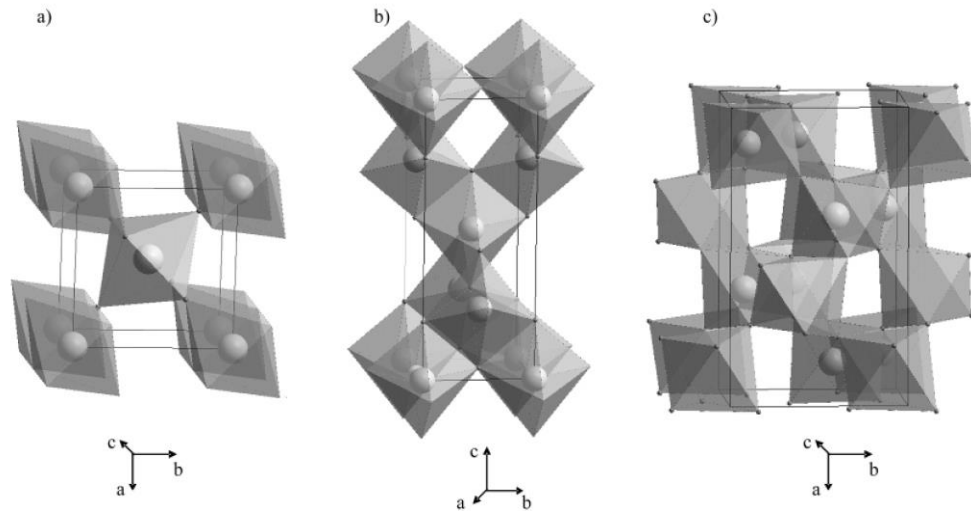
4.2 Titaanidioksidin faasit

Kuten aiemmin mainittiin, titaanidioksidilla on kolme eri kidefaasia luonnossa: rutiili, anataasi ja brookiitti. Yleisin, stabiilein ja helpoiten valmistettava faasi on rutiili. Anataasi ja brookiitti ovat metastabiileja faaseja. Anataasi on myös helposti valmistettava faasi ja sillä on toistaiseksi todettu parhaat fotokatalyyttiset ominaisuudet puhtaista faaseista. Anataasia on jo pitkään käytetty fotokatalyyttinä myös kaupallisissa sovelluksissa. Brookiitti on osoittautunut hyvin vaikeasti valmistettavaksi, minkä vuoksi siitä on myös huomattavasti vähemmän tutkimustietoa kuin rutiilista ja anataasista. Brookiitilla on kuitenkin todettu olevan hyviä mahdollisuuksia fotokatalyyttimateriaalina, koska sillä on joissain tutkimuksissa huomattu olevan jopa parempi fotoaktiivisuus kuin anataasilla. [3] Aihepiiri vaatii kuitenkin vielä enemmän tutkimusta.

Titaanidioksidin kidefaasilla on suuri merkitys sen fotoaktiivisuuteen. Puhtaalla anataasilla on todettu olevan suurempi fotoaktiivisuus kuin puhtaalla rutiililla. Anataasilla on isompi band-gap energia (3,20 eV) kuin rutiililla (3,02 eV). Tämän vuoksi rutiili siis absorboi paremmin näkyvää valoa. Anataasin ja titaanidioksidin yksi käyttöä rajoittavista syistä on sen suuri band-gap energia, minkä vuoksi se ei pysty absorboimaan riittävästi näkyvää valoa virittyäkseen. Rutiilin ja anataasin seoksella on huomattu olevan parempi fotoaktiivisuus kuin puhtaalla anataasilla. [14, 15]

Anataasin ja rutiilin kiderakenteet ovat tetragonaalisia ja brookiitin ortorombinen. Eri kidefaasien yksikkökopit ovat esitetty kuvassa 4.2. Suurin ero brookiitin kiderakenteella

muihin faaseihin on, että sillä on kuusi erimittaista titaanin ja hapen välistä sidosta. Kide rakenne vaikuttaa esimerkiksi titaanidioksidin termodynaamisiin ominaisuuksiin, kuten stabiilisuuteen ja tiheyteen, sekä sen lisäksi myös fysikaalisiin ja optisiin ominaisuuksiin. [15, 17]



Kuva 4.2. Titaanidioksidin eri faasien yksikkökopit: (a) rutiili, (b) anataasi ja (c) brookiitti. [18]

Titaanidioksidin kidefaasin muodostumiseen vaikuttavat monet tekijät, kuten kidekoko, pintaenergia, pH sekä liuoskemia. Rutiili on stabiili faasi, kun kidekoko on yli 35 nm. Anataasi on stabiili alle 11 nm kokoisilla kiteillä ja brookiitti 11–35 nm kidekoilla. Anataasi ja brookiitti muuttuvat molemmat rutiiliksi lämpötilan vaikutuksesta, koska niiden raekoko kasvaa lämmitettäessä, muuttaen titaanidioksidin faasin stabiilimpaan rutiiliin. Anataasi muuttuu suoraan rutiiliksi. Ei ole varmaa tietoa brookiitin faasimuutosreitistä, koska toistaiseksi on esitetty vain ristiriitaisia tutkimustietoja brookiitin faasimuutoksista. [3] Myös paine vaikuttaa titaanidioksidin faasimuutoksiin, sillä sekä anataasin että rutiilin on raportoitu muuttuvan brookiitiksi korkeissa paineissa [18].

4.3 Brookiitti

Vaikka brookiitin valmistus ja ominaisuudet ovat vielä huonosti tunnettuja, niin sen tutkimus on merkittävästi lisääntynyt viime vuosikymmenen aikana. Fotoaktiivisuustutkimusten pohjalta voidaan kuitenkin jo sanoa, että brookiitilla voisi olla käyttöä fotokatalyyttisissä sovelluksissa. Brookiitin syntetisoimisen vaikeuden vuoksi, suurin osa tutkimuksesta keskittyy itse valmistusvaiheeseen eikä brookiitin ominaisuuksiin. Tutkimusten välillä tulokset vaihtelevat paljon ja tutkimukset ovat jopa ristiriidassa toistensa kanssa, esimerkiksi brookiitin faasimuutosreitistä. [17, 18] Parantamalla brookiitin valmistusprosessia voitaisiin tutkimuksessa keskittyä enemmän sen ominaisuuksien tutkimiseen.

Brookiitin faasimuutosreitistä rutiiliksi on kiistelty tutkimuksien välillä, eikä varmaa tietoa ole vielä toistaiseksi saatu aikaan. Brookiitti muuttuu rutiiliksi joko suoraan, tai anataasin välityksellä [3, 17, 19]. Faasimuutokseen voivat vaikuttaa monet tekijät, kuten kidekoko, kidekokojakauma sekä kiteiden kontaktipinta-ala jauheessa [17].

Tutkimustieto brookiitin band-gap energioista vaihtelee tutkimuksesta riippuen. Kokeellisten tutkimusten perusteella brookiitin band-gap on välillä 3,1–3,4 eV. Brookiitin band-gap on siis suurempi kuin rutiilin, jonka band-gap energia on 3,02 eV. Brookiitin band-gap arvo kuitenkin vaihtelee ja se voi eri tutkimuksissa olla joko pienempi tai isompi kuin anataasilla, jonka band-gap arvo on 3,20 eV. Band-gap arvon suuruuteen vaikuttaa paljon mm. jauheen kiteisyysaste sekä kidefaasien osuudet. Puhtaan brookiitin valmistus on haastavaa ja lopputuotteessa esiintyy usein myös pieniä määriä muita faaseja, mikä voi olla osasyynä tutkimuksien välillä vaihteleviin band-gap arvoihin. [17]

Tutkimustieto brookiitin fotoaktiivisuudesta on myös hyvin vaihtelevaa. Joissain tutkimuksissa brookiitin fotoaktiivisuus oli pienempi kuin kaupallisella fotokatalyyttijauheella (P25 *Degussa*) [19]. Toisissa tutkimuksissa taas saatiin mitattua suurempia fotoaktiivisuuksia samaan jauheeseen verrattuna. Jossain tutkimuksessa puhtaan brookiitin fotoaktiivisuus oli isompi kuin puhtaan anataasin. [3]

Brookiittia valmistetaan pääasiassa hydrotermaalisesti. Hydrotermaalisessa menetelmässä lähtöaineet sekoitetaan vesiliuokseen tai orgaaniseen väliaineeseen, jota lämmitetään paineastiassa ja annetaan höyrynpaineen kasvaa. Hydrotermaalisessa synteesissä paine ja lämpötila ovat korkeita. Reaktioajat ovat tyypillisesti useita tunteja tai päiviä. [17] Brookiitin onkin sanottu olevan korkean paineen faasi, koska sen syntetisoimiseen tarvitaan yleensä korkea lämpötila ja paine [20].

Brookiitin synteesiä varten voidaan käyttää myös amorfista titaanidioksidijauhetta, jota käsitellään lisäämällä lisäaineita sekä tekemällä jatkokäsittelyjä. Eräässä tutkimuksessa brookiittia valmistettiin hydrotermaalisesti käyttämällä lähtöaineena amorfista titaanidioksidia ja natriumsuoloja. Liuos lämmitettiin paineastiassa eri lämpötiloilla väliltä 110–200°C ja annettiin reagoida 24h. Tällä menetelmällä syntetisoitiin lähes täysin puhdasta brookiittia. Brookiitin syntyminen vaikutti liuoksen emäksisyys rakennetta lisäävästi, sekä rakenteen stabiloituminen natriumioneiden johdosta. Myös kalsiumioneiden lisäämisen on huomattu vaikuttavan saman tavalla rakennetta stabiloimalla. [17]

Yleinen tapa brookiittisynteesiin on myös käyttää lähtöaineena orgaanisia tai epäorgaanisia titaaniyhdisteitä hydrotermaalisessa synteesissä. Esimerkiksi TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiOSO_4 ja titaani-n-butoksidia on käytetty brookiittisynteesin lähtöaineina. Nämä lähtöaineet sekoitetaan vesiliuokseen, jossa sooli–geeli-synteesin sekä hydrotermaalisten olosuhteiden vaikutuksesta saadaan lähes puhdasta brookiittia. Veden ja titaanilähtöaineen lisäksi pyritään kontrolloimaan myös liuoksen pH:ta, joko hapoilla tai emäksillä. Esimerkiksi typpihappoa (HNO_3), natriumhydroksidia (NaOH) tai ammoniumhydroksidia

(NH_4OH) voidaan käyttää synteesissä. Brookiitin syntymiseen vaikuttavat siis pääasiassa synteesin lämpötila, paine, pH sekä rakennetta stabiloivat ionit. [17] Vaikka paineen uskotaan vaikuttavan brookiitin syntyyn, sitä on onnistuttu valmistamaan myös ilmanpaineessa. Erään tutkimuksen mukaan itse paine ei välttämättä ole ratkaiseva tekijä brookiitin synnyn kannalta, vaan reaktiokinetiikka, johon paineella on kuitenkin suuri vaikutus. [20]

Puhtaan brookiitin synteesi on hyvin hankalaa ja yleensä valmistuksessa syntyy lisäksi myös rutiilia, anataasia tai molempia joitain määriä. Brookiittifaasi voidaan kuitenkin erottaa muista faaseista selektiivisen peptisaation avulla, jossa käytetään typpihappoa soolin peptisoimiseen. Erotus voidaan tehdä myös soolin toistuvalla vesihuuhtelulla. Näin voidaan saada aikaiseksi puhdasta brookiittia, vaikka itse synteesivaiheessa siinä ei onnistuttaisikaan. [17]

5. AEROGEEELIT

Aerogeeelit ovat erittäin huokoisia materiaaleja. Huokoisuus on yleensä 90–99% välillä, joten suurin osa niiden tilavuudesta on ilmaa. Aerogeeelit ovatkin maailman keveimpiä materiaaleja. Huokoisuutensa vuoksi aerogeeleillä on paljon mahdollisia sovelluskohteita esimerkiksi lämmöneristeinä, katalyyttien tukirakenteina tai täsmälääkkeiden kuljettajina. Aerogeeelit keksittiin jo 1930-luvulla, mutta niiden kaupallinen valmistaminen ei ole vielä kukaan merkittävällä tasolla, mikä johtuu muun muassa kalliista lähtöaineista ja pitkästä valmistusprosessista. Viime aikoina kustannuksia on kuitenkin saatu pienemmiksi ja nykyisin muutamat yritykset valmistavat aerogeeleistä lämmöneristeitä teollisessa mitakaavassa. Eristemateriaaleina aerogeeelit ovatkin eristävyysiltään huomattavasti parempia kuin perinteiset lämmöneristeet. [4] Tässä kappaleessa esitellään yleisesti useita erilaisia aerogeelimateriaaleja. Pääasiassa keskitytään kuitenkin piidioksidiaerogeeleihin ja niiden valmistukseen sekä ominaisuuksiin.

5.1 Yleistä aerogeeleistä

Aerogeelejä voidaan valmistaa monista materiaaleista. Ensimmäiset aerogeeelit valmistettiin piidioksidista (SiO_2), koska niitä on suhteellisen helppo valmistaa verrattuna muihin aerogeeleihin. Nykyään kiinnostus piidioksidiaerogeeleiden tutkimukseen on vähentynyt niiden lopullisten huonojen mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Piidioksidiaerogeeelit ovat kuitenkin toistaiseksi ainoita kaupallisesti valmistettuja aerogeelejä. [4]

Perinteisessä piidioksidiaerogeeleiden valmistuksessa valmistetaan ensin sooli–geeli-menetelmällä geeli, joka voidaan kuivata eri kuivausmenetelmillä. Sooli–geeli synteesillä voidaan valmistaa myös paljon muita keraamimateriaaleja. Piidioksidin lisäksi voidaan valmistaa aerogeelejä esimerkiksi titaanidioksidista (TiO_2), sinkkioksidista (ZnO) ja zirkonioksidista (ZrO_2). Näiden lisäksi on valmistettu erikoisempia aerogeelejä mm. sellulosaasta ja muista bio-polymeereistä. Myös hiilestä on valmistettu aerogeelejä, kuten RF- ja grafeeniaerogeelejä. Sähköjohtava grafeeniaerogeeleli on yksi uusimmista aerogeelimateriaaleista, joita on valmistettu. [4, 21]

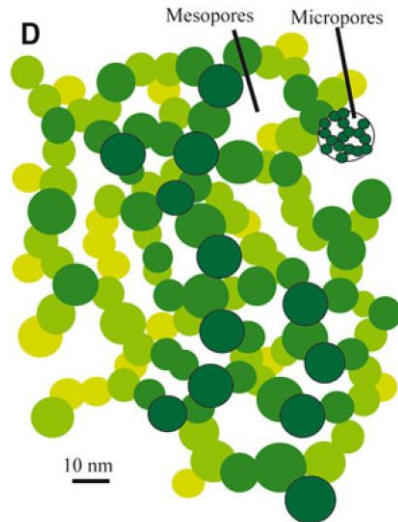
Aerogeeleiden valmistusprosessi riippuu valmistettavasta materiaalista. Keraamiaerogeeleitä valmistetaan tyypillisesti valmistamalla ensin sooli–geeli synteesin avulla geeli, minkä jälkeen geelin ominaisuuksia voidaan parantaa vanhentamalla ennen kuivausprosessia. Vanhentamisen jälkeen geeli liotetaan liuottimeen, jotta kaikki huokosten sisältö vaihtuu liuottimeen. Tämä liuotinvaihtoprosessi tehdään siksi, että huokosiin jäänyt jäännösvesi saadaan poistettua. Huokosiin jäänyt vesi voi haihtuessaan aiheuttaa kapillaarivoimia geelin tukirakenteeseen kuivausprosessin aikana, aiheuttaen geelin luhistumista tai säröilyä. Valmis geeli täytyy vielä kuivata, jotta lopullinen aerogeeleli saadaan valmistettua. [4]

Geelin kuivauksessa on tarkoitus poistaa geelin sisäinen liuotin, jättäen geeliytymisessä syntynyt kolmiulotteinen tukiverkko muuttumattomaksi. Piidioksidiaerogeelleissä verkko rakenne koostuu piidioksidipartikkeleista, jotka ovat kooltaan tyypillisesti 2–5 nm [5]. Jos geeli kuivattaisiin huoneenlämpötilassa, niin se kutistuisi tiiviiksi kappaleeksi eli xerogeeliksi, geelin huokosista haihtuvan liuottimen aiheuttamien kapillaarivoimien johdosta. Aerogeelien valmistuksessa geeli kuivataan yleensä joko ylikriittisesti, jäädyttämismenetelmällä eli *freeze-drying*, tai haihduttamalla eli *ambient pressure drying (APD)*. APD menetelmässä on tarkoitus kuivata geeli monen liuottimenvaihtoprosessin, sekä erilaisten lämpökäsittelyiden avulla vähentämään kuivauksessa syntyviä kapillaarivoimia. Ylikriittisessä kuivaamisessa hyödynnetään ylikriittisten fluidien pientä pintajännitystä. Ylikriittiseen kuivaamiseen palataan tarkemmin kappaleessa 5.2. Myös erikoisempia aerogeelien valmistusmenetelmiä on olemassa, kuten hiili- eli RF-aerogeelien valmistus, jossa aerogeeli saadaan valmistettua poistamalla geelin polymeeripohjainen täyteaine polttamalla eli pyrolyysin avulla. [4]

5.1.1 Ominaisuudet

Aerogeelleillä on mielenkiintoisia ominaisuuksia, kuten korkea huokoisuus ja ominaispinta-ala. Korkean huokoisuuden johdosta aerogeelit ovat erittäin kevyitä, sekä lämpö- ja ääntäeristäviä. Hiilestä valmistetut aerogeelit ovat myös sähköjohtavia. Keraamiset aerogeelit ovat puolestaan sähköä eristäviä dielektrisiä materiaaleja. Piidioksidiaerogeelleillä onkin huomattu olevan todella alhainen dielektrinen vakio, minkä vuoksi niillä on mahdollisia sovelluskohteita esimerkiksi tietokoneiden integroiduissa piireissä. Aerogeelien ominaisuudet riippuvat hyvin paljon valmistusmateriaalista, geelin valmistusprosessista ja siinä käytettävistä aineista, vanhennuksesta sekä niiden kuivausmenetelmästä. Tämä tekee aerogeelien valmistuksesta hyvin muuteltavan, mutta samalla monimutkaisen prosessin. [4]

Piidioksidiaerogeelit ovat huokoisuudeltaan tyypillisesti väliltä 90–99% ja huokoisuus on avointa. Huokoisuuden vuoksi puhtaat piidioksidiaerogeelit ovat usein läpinäkyviä ja sinertäviä. Sininen väri on seurausta näkyvän valon Rayleighin sironnasta. Oikealta väriltään itse piidioksidi on valkoinen, mikä huomataan tiheiden aerogeelien yhteydessä. [4] Huokokset ovat suurelta osin mesohuokosia eli kooltaan 2–50 nm väliltä, mutta myös mikrohuokosia eli alle 2 nm huokosia, sekä makrohuokosia eli yli 50 nm huokosia on myös [5]. Aerogeelien mikrohuokosisuuden kasvattaminen on tutkimuksen alla, koska sillä voidaan saada aikaan muun muassa suurempi ominaispinta-ala. Mikrohuokosten määrään vaikuttaa esimerkiksi geelin koostumus tai sen kuivausmenetelmä. Kuvassa 5.1 on esitys piidioksidiaerogeelin rakenteesta, jossa pienet piidioksidipartikkelit muodostavat aerogeelin tukiverkon. Verkon sisälle jää meso- ja mikrohuokosia. Myös aerogeelien ominaispinta-alat ovat hyvin korkeita ja ne vaihtelevat välillä 250–800 m²/g. [4]



Kuva 5.1. Aerogelin rakenne. [4]

Korkean huokoisuuden vuoksi aerogelit ovat myös maailman keveimpiä materiaaleja. Parhaimmilla piidioksidaerogeeleillä on päästy jopa $0,003 \text{ g/cm}^3$ tiheyteen, kuivaamalla geeli kaksivaiheisella prosessilla ylikriittisessä etanolissa [22]. Tyypillisesti aerogelin tiheys on väliltä $0,1\text{--}0,35 \text{ g/cm}^3$ [5]. Tiheys vaihtelee paljon riippuen halutuista ominaisuuksista ja siihen voidaan vaikuttaa valmistusprosessia muuntelemalla tai lisäaineita käyttämällä.

Aerogelit ovat massaansa suhteutettuna hyvinkin lujia, mutta usein hyvin hauraita. Aerogelien puristuslujuus on hyvä, mutta vetolujuus pieni. Tyypillisesti mitä korkeampi tiheys, sitä isompi lujuus aerogeelillä on. Lujuuteenkin voidaan vaikuttaa monin eri tavoin esimerkiksi lisäaineita lisäämällä ja geelinvalmistusprosessia muuntelemalla. [4]. Eräässä tutkimuksessa pystyttiin valmistamaan tiheydeltään $0,028 \text{ g/cm}^3$ grafeeniaerogeeleitä, joka pystyi kannattelemaan jopa 14 000 kertaa oman painonsa [21]. Kuvassa 5.1 on piidioksidaerogeeleitä, joka kannattelee 1250 kertaa oman painonsa painoista tiiltä.



Kuva 5.2. Piidioksidi aerogeeli, jonka paino on 2 g, kannattelee 2,5 kg tiiltä. [23]

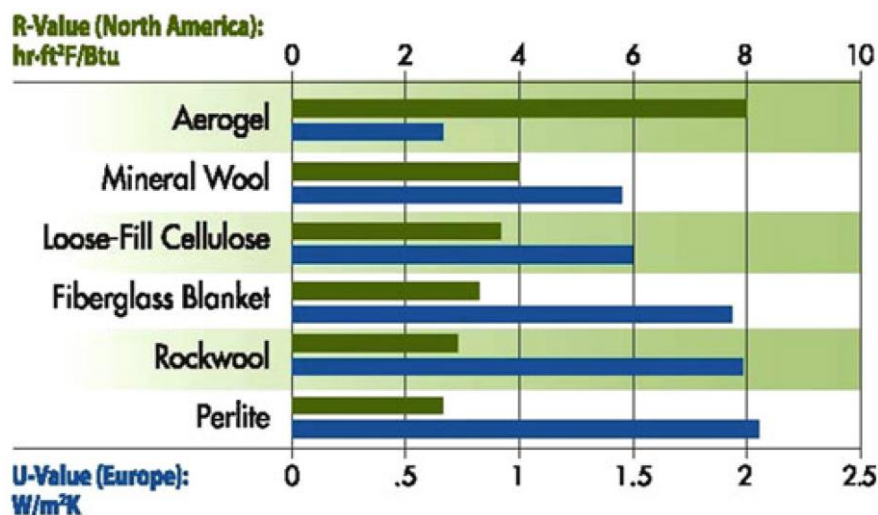
Aerogeelit ovat loistavia lämmöneristeitä niiden suuren huokoisuuden vuoksi. Lämmöneristys onkin vielä toistaiseksi piidioksidiaerogeelien tärkein sovelluskohde. Puhtaiden piidioksidiaerogeelien lämmönjohtavuus voi olla normaali-ilmanpaineessa ja -lämpötilassa $0,013 \text{ W}/(\text{mK})$ tai jopa pienempi. Niillä onkin pienempi lämmönjohtavuus kuin ilmalla, jonka lämmönjohtavuus on n. $0,025 \text{ W}/(\text{mK})$ samoissa olosuhteissa. [4]

Muokkaamattomat monoliittiset piidioksidiaerogeelit, jotka on kuivattu ylikriittisellä hiidioksidilla ovat usein hydrofiilisiä ja ne absorboivat tehokkaasti vettä. Tällä voi olla hyötyä tietyissä sovelluskohteissa, mutta pääasiassa veden absorptio aiheuttaa aerogelin tukiverkon luhistumisen. Lämmöneristeinä vesihöyry pystyy myös kulkeutumaan aerogelin lävitse, mikä on epäedullista eristävissä sovelluksissa. Valmistusprosessiin vaikuttamalla voidaan aerogeeli kuitenkin muuttaa hydrofobiseksi. Vesihöyryn kulkeutuminen voidaan estää myös aerogelin pinnalle valmistettavalla kalvolla. [4]

5.1.2 Sovelluskohteet

Toistaiseksi, aerogeeleillä on teollisessa mittakaavassa kaupallista tuotantoa vain lämmöneristyssovelluksissa. Aerogeelit ovat vieläkin hyvin kalliita lähtöaineiden kustannusten ja pitkän valmistusprosessin vuoksi, minkä takia niitä ei vieläkään käytetä laajalti asuintalojen eristykseen. Aerogeelien eristyskyky on eristepaksuuteen nähden kuitenkin hyvin merkittävä, minkä vuoksi sillä on lukuisia käyttökohteita erikoissovelluksissa, kuten esimerkiksi avaruuteen lähetettävissä kulkuneuvoissa. Aerogeelejä on käytetty myös vaatteiden eristykseen. [4]

Aerogeelieristemattoja valmistetaan imeyttämällä piidioksidigeeliä tavalliseen kuitumattoon ja kuivaamalla geeli ylikriittisessä hiilidioksidissa. Näitä eristeitä käytetään esimerkiksi kemikaalitankkien, sekä merenpohjalle sijoitettavien öljyputkien eristykseen. Kuvassa 5.2 on esitetty Cabot-yhtiön valmistaman aerogeelieristeen lämmöneristävyys arvoja vertailluna perinteisten eristeiden kanssa. Kuvasta nähdään aerogelin moninkertainen lämmöneristävyys verrattuna mm. lasikuitueristeeseen. [4]



Kuva 5.3. Cabot aerogeelieristeen R- ja U-arvot verrattuna perinteisten eristeiden eristävyysarvoihin. [4]

Aerogeelejä on käytetty avaruudessa NASA:n toimesta eristeiden lisäksi myös avaruuspartikkeleiden keräyksessä. Partikkelit menettävät liike-energiansa törmätessään aerogeeleihin ja jäävät sen sisälle. Rikkoutumattomat partikkelit voidaan sitten tutkia maanpäällä. [4]

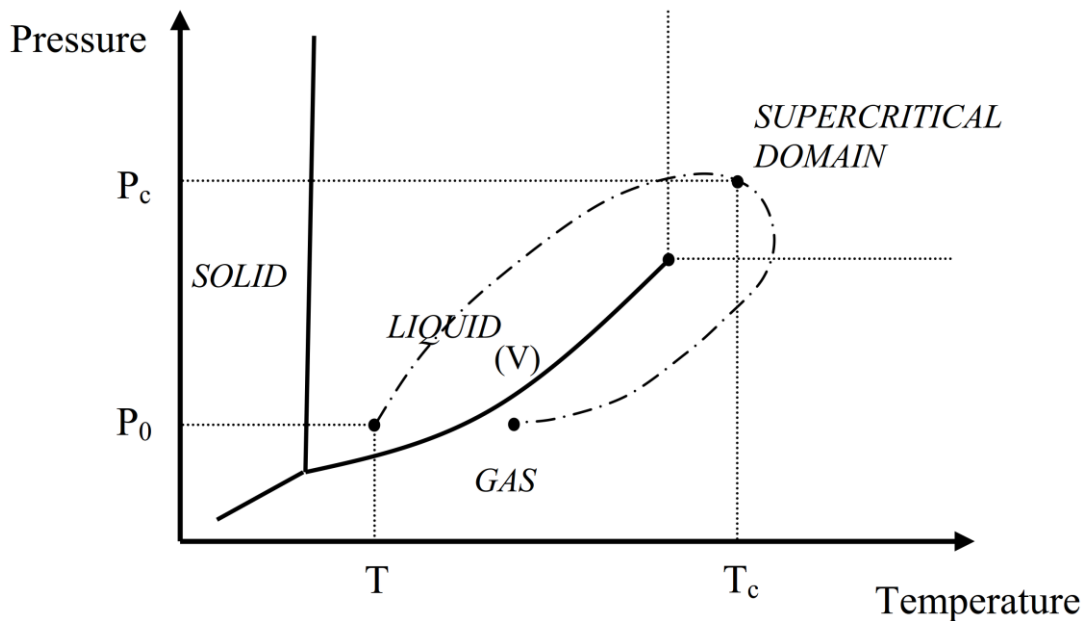
Aerogeeleillä on lukuisia sovellusmahdollisuuksia funktionaalisina materiaaleina niiden matalan tiheyden, korkean huokoisuuden ja ominaispinta-alojen vuoksi. Aerogeelejä voidaan käyttää myös optisissa sensoreissa ja biosensoreissa. Metallinanopartikkeleilla impregnoituja aerogeelejä voitaisiin käyttää esimerkiksi katalyyttisovelluksiin, tai magneettisiin ja optisiin sovelluksiin. Lääketieteessä on huomattu, että aerogeelejä voitaisiin käyttää kehonsisäisessä täsmälääkkeiden kuljetuksessa. Tarkoituksena on esimerkiksi impregnoida lääke aerogeeleihin sisään ja kuljettaa se lääkettä tarvitsevaan kehonosaan. Täsmälääkkeitä käytetään esimerkiksi syöpien parantamiseen. Tutkimusta on tehty jo jonkin verran edellä mainittuihin sovelluskohteisiin, mutta toistaiseksi niitä ei ole saatu kehitettyä toimivaksi sovellukseksi asti. [4]

5.2 Ylikriittinen kuivaus

Ylikriittinen kuivaus on yksi aerogeeleiden kuivausmenetelmistä. Muita menetelmiä ovat APD, ja freeze-drying. Ylikriittisesti kuivatut aerogeeleillä ovat tyypillisesti huokoisempia

kuin APD kuivatut aerogelit. Ylikriittinen kuivaus on ensimmäinen aerogelien kuivausmenetelmä ja se on vieläkin suosituin varsinkin teollisissa prosesseissa. APD on viime aikoina kasvattanut suosiotaan aerogelien kuivausmenetelmänä, koska prosessi on halpa, yksinkertainen ja nopea verrattuna ylikriittisiin kuivausmenetelmiin. Ylikriittisellä kuivauksella saavutetaan kuitenkin vielä toistaiseksi paremmat ominaisuudet kuin muilla kuivausmenetelmillä. [4]

Ylikriittinen kuivaus perustuu ylikriittisten fluidien ominaisuuksiin. Ylikriittisessä tilassa fluideilla ei ole pintajännitystä lainkaan, mikä ilmenee kuvasta 2.3. Kun pintajännitystä ei ole, geelin huokoisissa oleva liuotin voidaan poistaa aiheuttamatta verkon rakenteeseen kapillaarivoimia, jotka painavat geelin tukiverkkoa kasaan. Kapillaarivoimat syntyvät, jos geeli kuivataan esimerkiksi huoneenlämpötilassa. [4] Ylikriittisellä kuivauksella pyritään välttämään faasimuutos neste- ja kaasufaasirajan ylitse, kuten kuvasta 5.3 nähdään. Geelin liuotin pyritään siis saamaan nestefaasista ylikriittiseen tilaan, josta se muutetaan kaasumaiseksi hitaalla paineenlaskulla. Lopulta liuotin poistuu geelin huokosista muodostaen aerogelin. [4, 24]



Kuva 5.4. Ylikriittisenkuivauksen periaate. [24]

Ylikriittinen kuivaus voidaan tehdä kahdella erilaisella menetelmällä: kuuma- tai kylmämenetelmällä. Kuumamenetelmässä hyödynnetään geelin valmistuksessa käytetyn sisäisen liuottimen ylikriittisiä olosuhteita. Jos geelin valmistukseen käytetty liuotin on etanoli, niin kuivausprosessin lämpötilan pitäisi ylittää 243,1 °C ja paineen 6,39 MPa. Usein geelien valmistuksessa käytetyt liuottimet ovat alkoholeja, joiden kriittisen pisteen ylittäminen vaatii paljon energiaa korkeiden lämpötilojen sekä paineiden vuoksi. Korkeat lämpötilat voivat myös vaikuttaa verkkorakenteen muokkautumiseen. Kuumamenetelmällä

6. TUTKIMUSMENETELMÄT JA MATERIAALIT

Tässä kappaleessa esitetään kaikki tässä työssä käytetyt laitteistot ja karakterisointimenetelmät. Lisäksi esitetään tarkat kuvaukset aerogeealien sekä titaanidioksidin valmistusprosessista.

6.1 Ylikriittinen hiilidioksidi –laitteisto

Titaanidioksidisynteesi sekä aerogeealien kuivaus ylikriittisellä hiilidioksidilla suoritettiin *Thar RESS 250* –laitteistolla, joka on esitetty kuvassa 6.1.



Kuva 6.1. Thar RESS 250 –laitteisto.

Laitteistoon kuuluu reaktiokammio, korkeapainepumppu, sekoitin, paineensäätelijä, apuliuotinpumppu, hiilidioksidin ja reaktiosäiliön lämmitysjärjestelmä. Sekoitinta käytettiin

reaktiosäiliön sisällön sekoittamiseen titaanidioksidijauheen synteesissä. Kammion ja hiilidioksidin poistoputken väliin sijoitettu paineensäätelijä toimi aergeelien kuivausprosessissa paineen vakioimiseen sekä paineenlaskun hallintaan. Paineensäätelijä ja korkea-painepumppu ovat automatisoituja ja niitä ohjataan tietokoneohjelmistolla.

Laitteiston reaktiosäiliö on valmistettu 316 SS ruostumattomasta teräksestä ja se kestää korkeimmillaan 68,9 MPa painetta. Sekoittimen ollessa käytössä järjestelmän korkein käyttöpaino on 39 MPa. Reaktiosäiliön tilavuus on 250 cm³. Kammion lämmitysjärjestelmä pystyy lämmittämään systeemin korkeintaan 150 °C lämpötilaan.

6.2 Titaanidioksidipartikkelisynteesi

Titaanidioksidipartikkeleiden valmistuksessa käytettiin edellä kuvattua ylikriittistä hiilidioksidilaitteistoa. Lähtöaineena käytettiin ylikriittiseen hiilidioksidiin liukenevaa tetra-n-butyylä ortotitanaattia [(CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Ti] eli titaani-n-butoksidia (>97%). Lisäksi käytettiin ionivaihdettua vettä, jonka johtavuus oli välillä 2–10 µS. Kaikki tässä synteesissä käytetyt kemikaalit hankittiin *Sigma-Aldrich* yhtiön kautta.

Partikkelisynteesin ensimmäinen vaihe oli mitata titaani-n-butoksidia pipetillä 5 ml reaktiokammioon. Sama määrä lähtöainetta käytettiin jokaiseen synteesiin. Reaktiokammio suljettiin kannella, johon sekoitin oli kytketty. Tämän jälkeen hiilidioksidipullo avattiin ja hiilidioksidin annettiin virrata pullonpaineeseen asti. Pullonpaine vaihteli sen hiilidioksidimäärän vaihtelun vuoksi välillä 4–6 MPa. Prosessilämpötila nostettiin joko 50 °C:een tai 70 °C:een, minkä johdosta myös kammion paine nousi. Paine nostettiin lopulta 15 Mpa:han asti pumppaamalla hiilidioksidia korkeapaineumpun avulla.

Prosessipaineen ja -lämpötilan annettiin ensin tasaantua, minkä jälkeen ionivaihdettua vettä pumpattiin kammioon apuliuotinpumpulla. Pumppausnopeus oli 3 ml/min ja yhteensä 10 ml ionivaihdettua vettä pumpattiin jokaisen käsittelyn yhteydessä. Veden pumppaamisen yhteydessä kytkettiin sekoitin päälle ja sekoitusnopeudeksi asetettiin 150 kierrosta minuutissa. Paineen säilyttämiseksi suljettiin neulaventtiilit, jotka olivat sijoitettu reaktiokammion hiilidioksidin tulo- ja poistoputkien välille. Reaktioaika laskettiin alkaneeksi siitä kohdasta, kun kaikki vesi oli pumpattu säiliöön ja loppuneeksi juuri ennen kammion paineen laskua. Reaktioajan loputtua hiilidioksidi päästettiin n. 1,5 MPa/min nopeudella.

Synteesin loputtua titaanidioksidijauhe kerättiin kammiosta ja kuivattiin se lämpökaapissa 60 °C lämpötilassa tunnin ajan. Pyyhkäisy- sekä läpivalaisuelektronimikroskooppeja käytettiin partikkeleiden morfologian sekä kiteiden tarkasteluun. Valmiista jauheesta tehtiin pyyhkäisyelektronimikroskooppille näytteet asettamalla jauhetta hiiliteippiin, joka oli liitetty alumiinipidikkeeseen. Näytteen sähkönjohtavuuden lisäämiseksi sen päälle sputteroitettiin kultaa käyttämällä *S150 Sputter Coater* laitteistoa. TEM tarkastelua varten näytteet valmistettiin sekoittamalla titaanidioksidijauhe ensin etanoliin. Jauheen ja

etanolin seokseen kastettiin läpivalaisuelektronimikroskopiaa varten valmistettu kupari-verkko, johon jauheen partikkelit tarttuvat. Näytettä kuivattiin eksikaattorissa vuorokausi etanolin haihduttamiseksi ennen mikroskooppitarkastelua.

Titaanidioksidijauheista mitattiin myös ominaispinta-alat kaasuadsorptiolaitteistolla. Titaanidioksidin faasin määrittäminen suoritettiin röntgendiffraktiometrillä. Partikkeleiden kiteisyyden tutkimiseen käytettiin differentiaalista pyyhkäisykalorimetriaa.

6.3 Aerogeelin valmistus

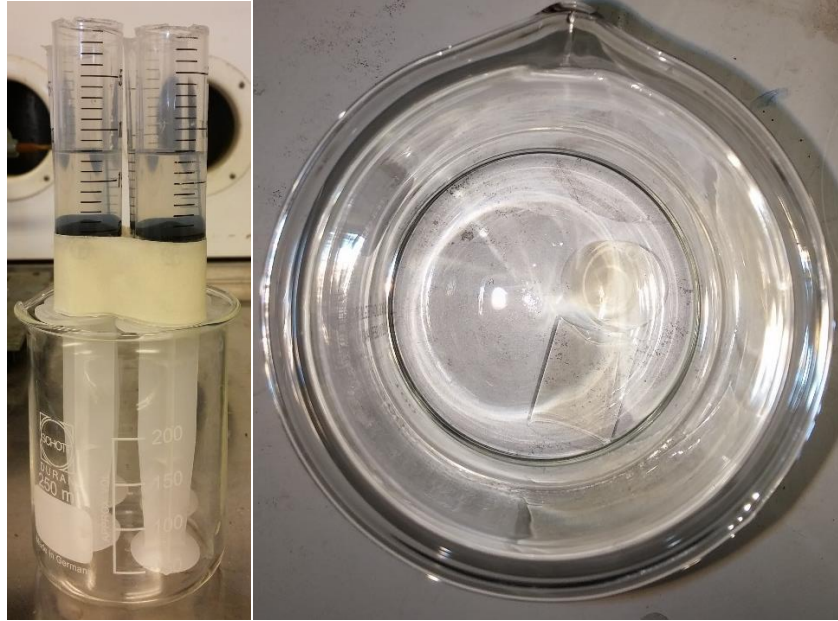
Piidioksidaerogeelin valmistus oli monivaiheinen prosessi, jossa ensin tehtiin sooli–geeli menetelmällä geeli, joka vanhennettiin eri tavoin. Lopuksi geeli kuivattiin ylikriittisellä hiilidioksidilla eli niin kutsutulla kylmämenetelmällä. Kaikki käytetyt kemikaalit hankittiin myös *Sigma-Aldrich* yhtiöltä.

6.3.1 Geelin valmistus

Sooli–geelisynteesissä käytettiin tetraetyyli ortosilikaattia $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ eli TEOS:ia (>99 %). Liuottimena käytettiin puhdasta etanolia. Emäskatalyytteina toimivat ammoniumhydroksidi (NH_4OH , >28–30%) ja ammoniumfluoridi (NH_4F , >98 %). Lisäksi käytettiin ionivaihdettua vettä, jonka johtavuus oli 2–10 μS .

Geelin valmistuksessa noudatettiin aerogeelireseptiä, jossa käytettiin lähtöaineena TEOS:ia [28]. Ensin valmistettiin katalyyttiliuosta, joka tehtiin sekoittamalla 1,852 g ammoniumfluoridia ja 100 ml ionivaihdettua vettä keskenään. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 20,50 g 28–30 % ammoniumhydroksidia. Ammoniumfluoridi puskuroidun ammoniumhydroksidi–katalyytin käytön on huomattu nopeuttavan geelilytymistä huomattavasti [29]. Katalyyttiliuosta valmistettiin riittävästi, jotta sitä voitiin käyttää moniin tuleviin geelisynteesiin. Samaa katalyyttiliuosta käytettiin kaikkien aerogeelien geelin valmistusprosessiin.

Tämän jälkeen valmistettiin kaksi eri liuosta. Ensimmäiseen liuokseen sekoitettiin 4,7 g TEOS:ia ja 8,68 g etanolia. Toiseen liuokseen lisättiin 7,0 g ionivaihdettua vettä ja 8,68 g etanolia, sekä 0,37 g aikaisemmin valmistettua katalyyttiliuosta. Liuoksia sekoitettiin viiden minuutin ajan käyttäen magneettista sekoittajaa. Valmis sooli kaadettiin kuvan 6.2 mukaisiin muotteihin, jotka oli tehty ruiskuista leikkaamalla niiden kärjet auki. Jokaiseen muottiin mitattiin n. 8 ml soolia. Lopulliset geelien mitat olivat kaikilla samat ennen vanhennusta. Geelien korkeudet olivat 26,0 mm ja halkaisijat 20,4 mm mitattuna työntömitalla $\pm 0,1$ mm tarkkuudella.



Kuva 6.2. Kuvassa vasemmalla ovat geelimuotit, joihin sooli on kaadettu geelytymään. Oikealla kaksi valmista geeliä, jotka ovat upotettuna etanoliin.

Geelit jätettiin geelytymään 30 minuutin ajaksi, minkä jälkeen geelit puristettiin vanhennusliuoksin ruiskujen mäntien avulla. Geelit olivat muuten lieriön muotoisia, mutta toisesta päästä oli kartion muotoinen lovi, joka oli syntynyt ruiskun männän pään muodosta. Lovi on nähtävissä kuvan 6.2 vasemmanpuolisen kuvan toisesta geelistä. Vanhentamiseen käytettiin kahta eri vanhennusliuosta, joiden vaikutuksia lopullisiin aerogeeleihin tutkittiin.

Osa geeleistä vanhennettiin vain puhtaassa etanolissa, lämpötilassa 50 °C viiden vuorokauden ajan. Vanhennuksen jälkeen suoritettiin liuotinvaihto, jossa geeliä ympäröivä etanoli vaihdettiin vuorokauden välein, kahden vuorokauden ajan. Tämän jälkeen geeli kuivattiin kappaleessa 6.3.2 kuvatun prosessin kaltaisesti.

Loput geeleistä vanhennettiin TEOS-etanoli-vesiliuoksessa 50 °C lämpötilassa. Vanhennusliuoksen on tarkoitus vahvistaa geeliverkkoa jatkamalla hydrolyysi- ja kondensaatio-reaktioita geelytymisen jälkeen. Vanhennettujen geelien tiheys kasvaa vahvistaen geelin mekaanisia ominaisuuksia. [13] Vanhennusliuos valmistettiin lisäämällä 84 tilavuus- % etanolia, 15 tilavuus- % TEOS:ia ja lopuksi 1 tilavuus- % ionivaihdettua vettä. Geelit vanhennettiin myös vuorokauden ajan, minkä jälkeen suoritettiin liuotinvaihto etanolissa. Liuotinvaihto tehtiin vuorokauden välein, kahden vuorokauden ajan.

Liuotinvaihdon jälkeen kuivattavat geelit punnittiin sekä niiden halkaisijat ja pitoudet mitattiin kutistuman laskemista varten. Geelien tilavuudet mitattiin upottamalla geelit mitatalasiin, johon oli laitettu tietty tilavuus etanolia. Tilavuus katsottiin siitä, kuinka paljon etanolin pinnan korkeus kasvoi, kun geeli upotettiin etanoliin. Lopuksi geelit kuivattiin noudattaen kappaleessa 6.2.2 kuvattua ylikriittistä kuivausprosessia.

6.3.2 Geelien ylikriittinen kuivaus

Geelin vanhentamisen ja liuotinvaihdon jälkeen se asetettiin varovasti ylikriittisen hiilidioksidikammion pohjalle. Kammion pohjalle oli mitattu etanolia tietty määrä ennen geelin asettamista, jotta se peittyisi täysin etanolin alle. Tämä tehtiin jotta varmistuttaisiin, ettei geeli kuivu ilman tai hiilidioksidikaasun johdosta ennen nestemäisen hiilidioksidin lisäämistä. Tämän jälkeen kammio suljettiin tiiviisti.

Kammioon laskettiin seuraavaksi nestemäistä hiilidioksidia, joka oli jo osittain jäähtynyt nestemäiseen tilaan pumpun jäähdyttimen toimesta. Kammioon pumpattiin myös lisää hiilidioksidia paineen kasvattamiseksi, jotta varmistuttiin että hiilidioksidi on todella nestemäisessä eikä kaasumaisessa muodossa. Kammiossa olevan hiilidioksidin ja etanolin annettiin erottua noin viiden minuutin ajan. Pohjalla oleva ylimääräinen etanoli päästettiin kammion pohjassa olevalla putkella pois. Jotta etanolia saatiin poistettua riittävä määrä, niin kammioon lisättiin välillä lisää nestemäistä hiilidioksidia. Hiilidioksidin ja etanolin annettiin taas erottua ja pohjalla olevaa etanolia päästettiin taas pois. Tätä toistettiin, kunnes etanolia oli poistettu vähintään 70 % kammioon laitetusta määrästä. Kaikkea etanolia ei saatu poistettua etanolin ja hiilidioksidin liukoisuuden vuoksi.

Tämän jälkeen hiilidioksidia pumpattiin kammioon nostamalla paine noin 7,0 MPa:han asti hiilidioksidin vielä ollessa pääasiassa nestemäisenä. Sitten sekä painetta, että lämpötilaa nostettiin samanaikaisesti ylikriittisen pisteen yli varmistaen, että hiilidioksidi-etanoliseoksen faasi ei muutu kokonaan kaasumaiseksi missään vaiheessa.

Lopullisena kuivauslämpötilana käytettiin 40 °C ja 10,0 MPa painetta. Automaattinen paineensäätelijä asetettiin pitämään 10,0 MPa paine samalla kun korkeapainepumppu pumppasi jatkuvasti ylikriittistä hiilidioksidia 5 g/min nopeudella. Hiilidioksidin annettiin virrata säiliön läpi 24 tunnin ajan. Hiilidioksidin jatkuvatoiminen virtaus kammion läpi poisti geelin huokosista etanolia ylikriittisen hiilidioksidin liuottamana. Lopuksi kammiossa oleva hiilidioksidi poistettiin 0,15 MPa/h nopeudella pitäen lämpötilaa koko prosessin ajan 40 °C:ssa. Paineenlasku kesti yhteensä noin kaksi ja puoli vuorokautta.

6.4 Karakterisointimenetelmät

Näytteiden karakterisoinnissa käytettiin aerogeelien ja titaanidioksidien rakenteiden määrittämiseen pyyhkäisyelektronimikroskooppia. Läpivalaisuelektronimikroskooppia käytettiin lisäksi titaanidioksidin tutkimiseen, ja stereomikroskooppia aerogeelien tutkimukseen. Röntgendiffraktometrillä ja differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla tutkittiin näytteiden faaseja ja faasimuutoksia. Kaasuadsorptiolaitteistolla mitattiin molempien materiaalien ominaispinta-aloja.

6.4.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) ja energiadiispersiivinen spektrometri (EDS)

Käsitellyt näytteet tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), jolla näytteiden ulkoinen rakenne sekä morfologia saatiin tutkittua. Energiadiispersiivisen spektrometrin (EDS) avulla varmistettiin näytteiden kemiallinen koostumus. Käytetty laitteisto on *Zeiss ULTRApplus* merkinen FE-SEM, joka sijaitsee materiaaliopinlaitoksen tiloissa.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytetään mm. näytteiden pintojen topografian sekä kemiallisen koostumuksen tutkimiseen. SEM:llä saadaan jopa 10 000 kertaisia suurennoksia. Resoluutio eli erotuskyky on erinomainen SEM:ssä ja se on parhaimmillaan jopa 1–5 nm. Pienen erotuskyvyn lisäksi SEM:llä saadaan myös hyvä syvyystarkkuus, minkä vuoksi se soveltuu myös epätasaisten pintojen tarkasteluun. Syvyystarkkuuden ansiosta näytteen pinnasta saadaan otettua hyvin kolmiulotteiselta vaikuttavia kuvia.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin toiminta perustuu elektronisuihkuun, joka kohdistetaan näytteen pinnalle. Elektronisuihku pyyhkäisee näytteen pintaa siihen kohdistetulta alueelta. Elektronit voivat vuorovaikuttaa näytteen pinnan kanssa kahdella eri tavalla. Ne voivat irrottaa pinnasta sekundäärielektroneja, tai elektronisuihku voi heijastua muodostaen takaisinsirontaelektroneja. Näitä molempia vuorovaikutuksia voidaan hyödyntää kuvanmuodostukseen. Elektronisuihku myös virittää pinnan elektroneja, mikä johtaa karakteristisen röntgensäteilyn muodostumiseen. Energiadiispersiivisen spektrometrin avulla röntgensäteilystä saadaan selville myös näytteen kemiallinen koostumus, joka voidaan tutkia halutusta näytteen pinnan kohdasta. [30]

Tavallisessa SEM:ssä elektronisuihku tuotetaan kuumentamalla esimerkiksi volframilankaa, josta irtoavat elektronit kohdistetaan näytteeseen magneettisin linssein. FE-SEM eli kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi on paranneltu versio tavallisesta SEM:stä. FE-SEM:ssä elektronisuihku muodostuu erittäin terävästä volframierilliskeiteestä, kun siihen asetetaan negatiivinen sähköinen potentiaali. FE-SEM:llä saadaan muodostettua kirkkaampi kuva kuin tavallisella SEM:llä. Muodostuvien elektronien energioissa on myös pienempi hajonta, mikä parantaa erotuskykyä. [30]

6.4.2 Röntgendiffraktometri (XRD)

Röntgendiffraktometriä (XRD) käytettiin titaanidioksidin ja aerogeelien kidefaasien selvittämiseen. Laitteistona toimi *Pananalytical Empyrean Multipurpose Diffractometer*, joka sijaitsee materiaaliopin laitoksen tiloissa. Laitteisto on esitetty kuvassa 6.3.



Kuva 6.3 Pananalytical Empyrean Multipurpose Diffractometer.

Röntgendiffraktometrin toiminta perustuu röntgensäteiden siroamiseen materiaalin kiderakenteista. Röntgensäteet tuotetaan elektronien kineettisen energian avulla. Kuumentamalla katodia (esim. volframi) siitä irtoaa elektroneja, jotka kulkeutuvat ulkoisen sähkökentän ansiosta anodille (esim. kupari) tietyllä kiihdytysjännitteellä. Anodimateriaalin atomien elektronit virittyvät elektronien törmätessä, mikä aiheuttaa röntgensäteiden synnyn. Röntgensäteiden aallonpituus on samaa luokkaa kuin atomien väliset etäisyydet (n. 0,15–0,4 nm). Näytteeseen osuessaan röntgensäteet siroavat näytteen pinnasta. Siroamiskulma eli 2θ kulma riippuu materiaalista ja sen atomitasoista. XRD mittaustuloksista nähdään tietyillä siroamiskulmilla sironneet röntgensäteet ja niiden intensiteetit. Eri materiaaleilla on karakteristisia piikkejä tietyillä siroamiskulmilla, mikä mahdollistaa sen kidefaasin selvityksen. [31]

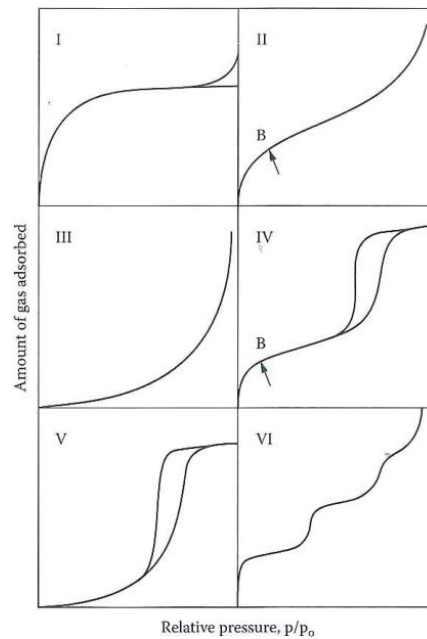
Nanokiteisten materiaalien kidekoko voidaan arvioida XRD piikkien perusteella. Kidekoko määritetään XRD piikkien leveydestä. Menetelmä perustuu tietokoneanalyysiin ja piikkien leveyteen vaikuttaa myös muut tekijät kuin vain kidekoko. XRD:n avulla tehtävään kidekoon analyysiin onkin syytä käyttää lisäksi myös muita menetelmiä. XRD:tä käytettiin titaaniidioksidipartikkeleiden kidekoon määrittämiseen yhdessä TEM tarkastelujen kanssa.

6.4.3 Kaasuadsorptiomenetelmä (BET)

Kaasuadsorptiomittauksista käytettiin titaanidioksidijauheiden ominaispinta-alojen mittauksiin. Käytetty kaasuadsorptiolaitteisto oli *Coulter Omnisorp 100CX (yhdysvallat)*. Adsorptiokaasuna käytettiin typpeä ja mittauslämpötilana $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Näytteiden kuivaus tehtiin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ennen mittauksen aloittamista.

Kaasuadsorptio on mittausmenetelmä, jolla voidaan mitata esimerkiksi näytteen ominaispinta-ala, sekä mikro- ja mesohuokoskoot ja niiden huokoskokojakauma. Mittauksissa adsorptiokaasua päästetään tyhjiin referenssiputkeen sekä näyteputkeen. Vertailemalla kaasun tilavuutta molemmissa putkissa voidaan päätellä näytteeseen adsorboituneen kaasun määrä. Ominaispinta-alat voidaan laskea näyteputkessa mitatuista kaasujen paineiden muutoksista BET-teorian mukaisesti. Lyhenne BET tulee keksijöidensä nimistä Brunauer Emmet ja Teller. Kaasuadsorptiomittaus perustuu typpikaasun tarttumista näytteen pintaan fysisorption avulla. Fysisorptiossa kaasumolekyylit tarttuu kappaleen pintaan heikkojen van der Waals tyypisten voimien ansiosta, eivätkä siten muodosta vahvaa kemiallista sidosta kiinteään aineeseen kanssa. Yleensä BET mittauksissa käytetään adsorboituvana kaasuna typpeä, mutta myös muita kaasuja voidaan käyttää. [32]

Nostettaessa kaasun painetta typpimolekyylit alkavat adsorboitua kappaleen pintaan yhden molekyylin paksuiseksi kerrokseksi Langmuir teoriaa noudattaen. Langmuir teoria olettaa, että kiinteän kappaleen pinta koostuu adsorptiopaikoista, joihin kaasumolekyylit adsorboituvat. Teorian mukaan kaasun kondensoitumisnopeus on verrannollinen kaasun höyrystymisnopeuteen. Tällä olettamalla voidaan ennustaa yhden kaasumolekyylin paksuisen kerroksen muodostuminen. BET teoria on jatkettu ja tarkennettu Langmuir teoriasta käsittämään kaasun monikerroksisen adsorboitumisen. Kaasuadsorptiomittauksissa mitataan kaasun paineen muutoksia, kun kaasun painetta vaihdellaan ja siten saadaan tietoa näytteeseen adsorboituneen kaasun määrästä. BET teoriasta johdettujen kaavojen sekä kaasun adsorboitumisdatasta voidaan laskea näytteen ominaispinta-ala. Tyypillisiä mitaustuloksia eli adsorptioisotermejä on esitetty kuvassa 6.4. [32]

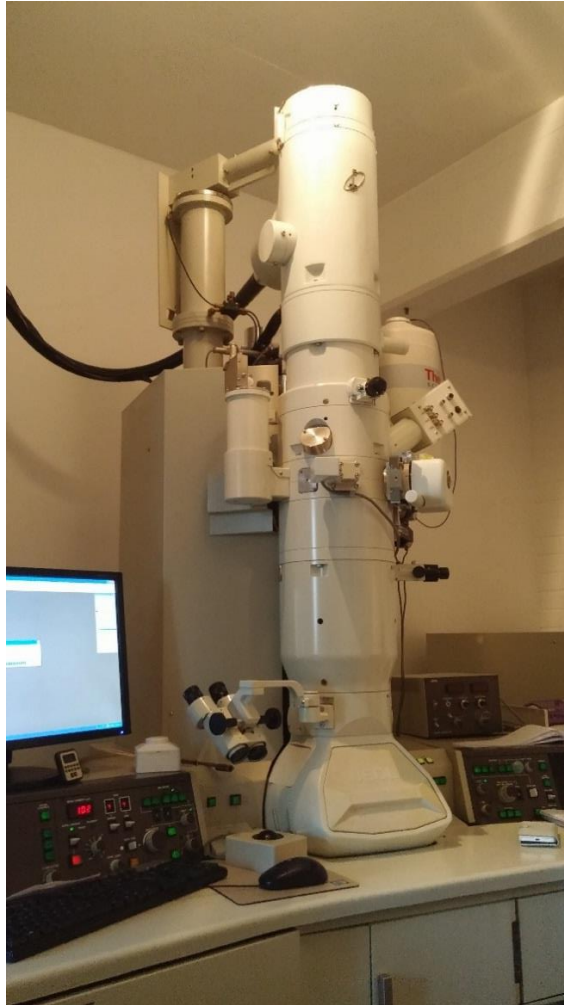


Kuva 6.4. Kuusi erityyppistä kaasuadsorptio isotermiä. [32]

Mittauksesta voidaan saada kuuden eri isotermin mukaista tulosta. Isotermi I kuvaa yhden molekyylikerroksen muodostumista ja isotermi II monen molekyylikerroksen muodostumista. Tyypillisesti kiinteiden ja pienihuokosten kappaleiden mittaustulokset ovat tyypin II kaltaisia. Isotermeissä II ja III esiintyy yleensä suuri huokoskokojakauma. Isotermissä IV adsorbantti muodostuu näytteen pinnalle kahdeksi kerrokseksi joko tasomaiselle alueelle, tai huokoseen, jonka koko on huomattavasti molekyylin kokoa suurempi. Tyypin V isotermissä näytteen ja adsorptiokaasun välillä vallitsevat intermolekylääriset voimat ovat suuria. Tyypin VI isotermi on harvinainen mittaustulos, mutta sillä on teoreettista merkitystä. [32, 33]

6.4.4 Lämpivalaiselektronimikroskooppi (TEM)

Lämpivalaiselektronimikroskooppia (TEM) käytettiin titaanidioksidipartikkeleiden partikkelikoon sekä kiteisyyden tutkimiseen ottamalla näytteistä läpyvalaisukuvia. Käytetty laitteisto oli materiaaliteknikan laitoksen JEM-2010 JEOL läpyvalaiselektronimikroskooppi, joka nähdään kuvasta 6.5.



Kuva 6.5. JEM-2010 JEOL Läpivalaisuelektronimikroskooppi.

Läpivalaisuelektronimikroskopiassa elektronisuihku läpäisee näytteen toisin kuin pyyhkäisyelektronimikroskopiassa, jossa vain näytteen pintaa pyyhkäistään elektronisuihulla. TEM:ssä käytetään suurempia elektronisuihkujännitteitä kuin pyyhkäisyelektronimikroskoopissa, jotta elektronit saadaan läpäisemään näyte ja tuottamaan parempi erotuskyky. Läpivalaisuelektronimikroskoopin erotuskyky voi olla jopa n. 0,3 nm ja suurennuskyky 500 000 kertainen. [34]

6.4.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)

Titaanidioksidipartikkelien tutkimiseen käytettiin differentiaalista pyyhkäisykalorimetriaa (DSC). Käytetty laitteisto on *Netzsch Phoenix DSC 204 F1*, joka sijaitsee TTY:n materiaaliopinlaitoksella.

Differentiaalisessa pyyhkäisykalorimetriassa mitataan näytteeseen virtaavaa lämpötehoa. Mittauksessa on mukana näyte ja referenssinäyte. Referenssinäytteen ominaisuudet tunnetaan tarkasti. Periaatteena on pitää näyte ja referenssi samassa lämpötilassa, kun lämpötilaa nostetaan tietyllä vakio­lämmitysnopeudella. DSC mittaa näytteeseen virtaavan

lämpötehon, joka tarvitaan näytteen ja referenssin lämpötilan nostamiseen, kun lämmitysnopeus pysyy vakiona. Näin saadaan tietoa mm. faasimuutoslämpötiloista, kiteisyydestä ja lämpökapasiteeteista. Lämpötilan noston johdosta syntyneiden reaktioiden energiat saadaan mitattua. Mittaustuloksista nähdään myös, onko reaktio ekso- vai endoterminen. [35] Kuvasta 6.6 näkyy mittauskammio, jossa DSC mittaukset tehtiin. Kammiossa on tyhjä referenssinäyte sekä mitattava näyte.



Kuva 6.6. DSC mittauskammio, jossa on vasemmalla tyhjä referenssinäyte ja oikealla mitattava näyte.

Titaanidioksidijauheiden tutkimisessa käytettiin 5 °C/min lämmitysnopeutta. Jäähdytyskäyriä ei mittauksissa tarvittu, joten jäähdytysnopeus asetettiin mahdollisimman nopeaksi 20 °C/min mittauksen nopeuttamisen vuoksi. Mittauslämpötila oli 500 °C ja näytteen annettiin jäähtyä heti saavutettuaan loppulämpötilan. Mittausatmosfäärinä käytettiin typiikkaasua.

6.4.6 Stereomikroskooppi

Stereomikroskooppia käytettiin aerogeelien kuvaamiseen. Käytetty laitteisto oli *Leica MZ7.5*, joka sijaitsee materiaaliopinlaitoksen tiloissa. Laitteistolla pystytään kuvaamaan 3,2–100 kertaisilla suurennoksilla.

Optisilla mikroskoopeilla saadaan näytteestä suurennettu kuva. Optisten mikroskooppien suurennos- sekä erotuskyky ovat huomattavasti pienemmät kuin TEM:llä tai SEM:llä, mutta kuvista nähdään näytteen väri. Optisten mikroskooppien käyttö on myös hyvin nopeaa ja helppoa. Stereomikroskoopilla saadaan perinteiseen mikroskooppiin nähden parempi syvyyserotus, mutta yleensä suurennos- ja erotuskyvyt ovat huonommat.

7. TULOKSET JA POHDINTA

Tässä kappaleessa esitellään tulokset titaanidioksidipartikkelien karakterisoinnista ja aerogeelien ylikriittisen kuivaamisen onnistumisesta, sekä pohditaan tulosten syitä. Titaanidioksidipartikkeleista tutkittiin miten eri käsittelyparametrit vaikuttivat niiden faasiin ja ominaisuuksiin. Aerogeelien kuivaamisessa tarkasteltiin kuivaamisen onnistumista sekä geelin vanhennuskäsittelyjen vaikutusta aerogeelin lopullisiin ominaisuuksiin. Tulosten esittely on jaettu kahteen erilliseen osioon. Ensimmäiseksi tarkastellaan titaanidioksidisynteesiä ja siihen liittyviä tuloksia. Toisessa osiossa tarkastellaan aerogeelien ylikriittisen kuivaamisen tuloksia. Kappaleessa kahdeksan esitetään lopulliset johtopäätökset tässä kappaleesta esitetyistä tuloksista.

7.1 Titaanidioksidisynteesi

Titaanidioksidipartikkeleita syntetisoitiin käyttämällä väliaineena ylikriittistä hiilidioksidia. Lähtöaineina käytettiin titaani-n-butoksidia sekä ionivaihdettua vettä, jotka reagoivat keskenään ylikriittisessä hiilidioksidissa muodostaen lopulta titaanidioksidia. Reaktiopaine oli 15,0 MPa kaikissa käsittelyissä. Reaktiolämpötilaa sekä -aikaa vaihdeltiin eri käsittelyissä ja tutkittiin niiden muutosten vaikutusta titaanidioksidin partikkelikokoon, morfologiaan ja kiderakenteisiin. Käsittelyissä käytettiin kahta eri lämpötilaa: 50 °C tai 70 °C. Reaktioajat olivat 10, 60 tai 300 minuuttia molemmilla reaktiolämpötiloilla. Tarkeempi kuvaus valmistusmenetelmästä on esitetty kappaleessa 6.2.

Reaktiokammioon huomattiin syntyneen valkoista jauhetta käsittelyjen jälkeen. Jauhe oli ulkomuodoltaan samanlaista riippumatta käsittelyparametreista. Osa jauheesta oli paineenlaskun johdosta sekoittunut kammion pohjalla olevaan ylimääräiseen veteen, joka oli jäänyt käsittelyssä reagoimatta. Suurin osa näytteistä kerättiin pohjalla olevasta vedestä, jotta jauhetta saatiin tarpeeksi karakteriointiin. Märkä jauhe kerättiin ja kuivattiin kuivauskaapissa 60 °C:een lämpötilassa tunnin ajan. Kuivatusta jauheesta valmistettiin näytteet SEM, XRD, DSC, BET ja TEM tarkasteluja varten. Kuvassa 7.1 on kuva käsitellystä sekä kuivatusta jauheesta, jossa käytettiin käsittelyparametreina 70 °C, 15,0 MPa ja 300 minuuttia.



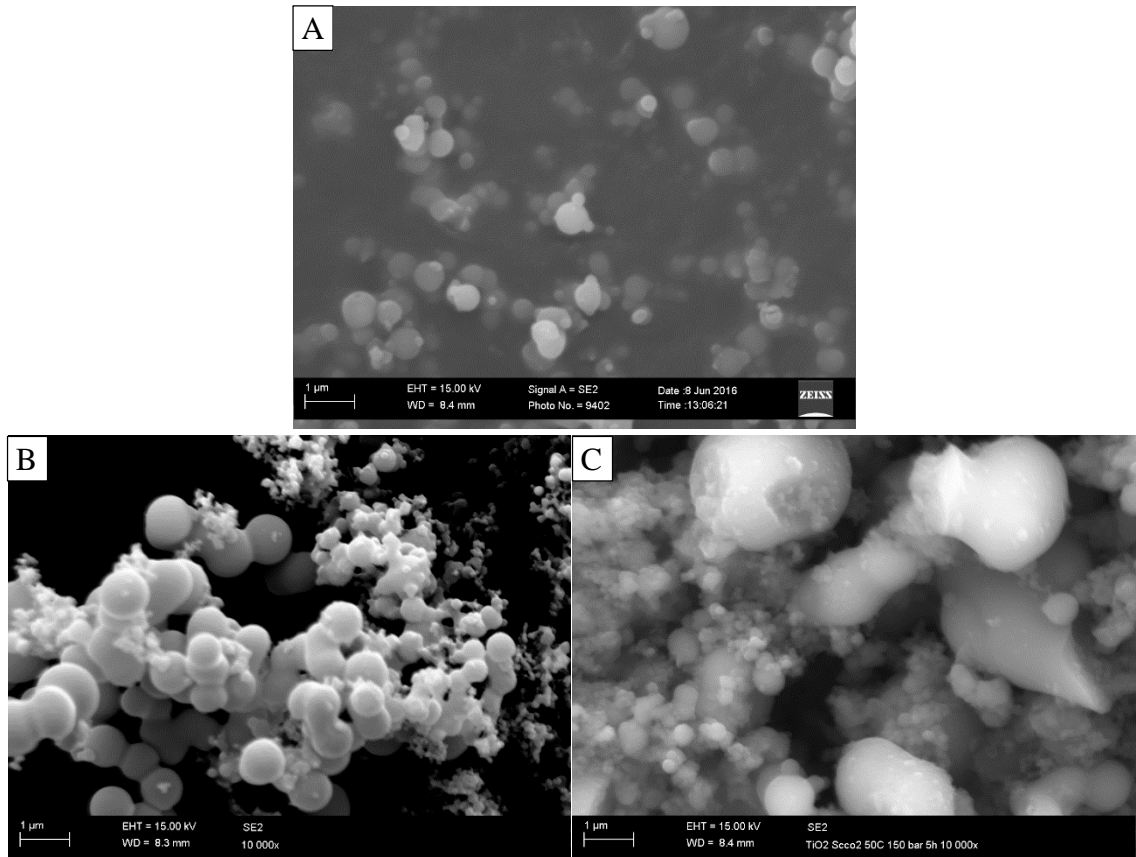
Kuva 7.1. Käsitelty ja kuivattu näyte, joka oli valmistettu käyttäen käsittelylämpötilaa 70 °C, painetta 15,0 MPa ja käsittelyaikaa 300 minuuttia.

Kuvasta 7.1 nähdään, että jauheessa on hienon jauheen lisäksi myös agglomeraatteja. Agglomeraatit olivat syntyneet kuivauksen yhteydessä veden haihtuessa. Agglomeraatit ovat kuitenkin hyvin heikkoja ja jauheesta saatiin helposti hienoa ilman erillistä jauhamista. Agglomeroituneen jauheen käyttämistä vältettiin ja vain hienoa jauhetta käytettiin näytteen valmistamiseen.

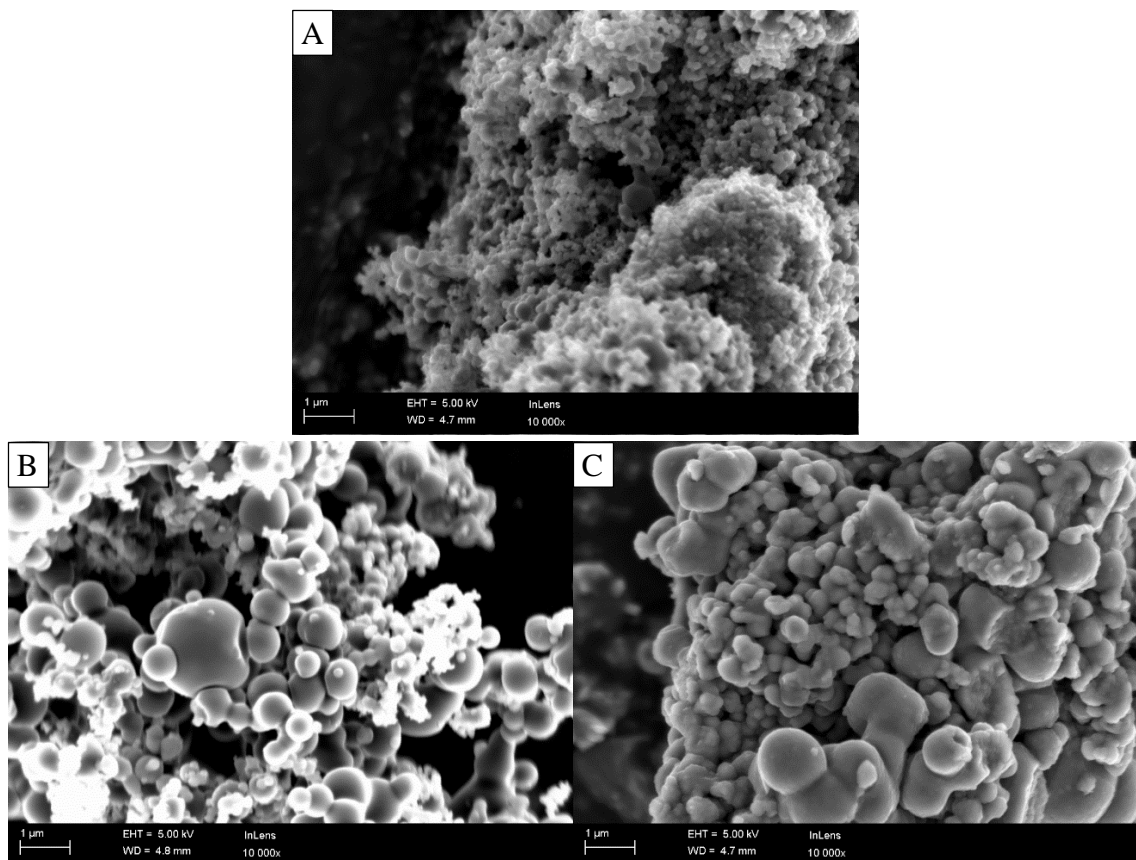
7.1.1 SEM ja BET tarkastelut

Käsittelyjen jälkeen kaikki jauheet kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEM:llä. SEM tarkasteluista pyrittiin selvittämään partikkelien morfologia, sekä arvioimaan partikkelikokoja sekä partikkelikojakaumaa. Kaasuadsorptiomittauksissa mitattiin partikkeleiden ominaispinta-aloja. Titaanidioksidipartikkeleiden valmistamisessa pyritään pääasiassa suureen ominaispinta-alaan, pieneen partikkelikokoon ja partikkelikojakaumaan, mitkä vaikuttavat merkittävästi esimerkiksi jauheiden fotoaktiivisuuteen.

Kuvasta 7.2 nähdään kaikki 50 °C:een käsittelyissä syntyneiden titaanidioksidipartikkeleiden SEM kuvat. Kuvassa 7.2 A on käsittelyaikana käytetty 10 minuuttia, 7.2 B 60 minuuttia sekä kuvassa 7.2 C 300 minuuttia. Vastaavasti kuvassa 7.3 A, B ja C on SEM kuvat 70 °C lämpötilassa käsitellyistä 10 minuutin, 60 minuutin ja 300 minuutin näytteistä.



Kuva 7.2. SEM kuvat käsittelyistä 15,0 MPa 50 °C 10 min (A), 60 min (B) ja 300 min (C).



Kuva 7.3. SEM kuvat käsittelyistä 15,0 MPa 70 °C 10 min (A), 60 min (B) ja 300 min (C).

Partikkelit ovat yleisesti ottaen pyöreitä. Kaikkein isoimmat partikkelit ovat muuttuneet pyöreistä epämääräisemmän muotoisiksi, etenkin pidemmissä 300 minuutin käsittelyissä. Pidemmällä reaktioajoilla partikkelit ovat alkaneet sulautua yhteen, mikä on vaikuttanut niiden morfologiaan. Tämä voi johtua siitä, että sekoituksen vuoksi vesi on oletettavasti pieninä emulsiopisaroina hiilidioksidin seassa. Hydrolyysireaktiot aloittavat titaanidioksidipartikkeleiden muodostumisen vesipisaroiden pinnalla [2]. Hydrolyysi- ja kondensatioreaktioiden jatkuessa, vesipisarat voivat sulautuvat yhteen reaktion aikana ja muodostavat epämääräisen muotoisia partikkeleita.

Partikkelikoot vaihtelevat käsittelystä riippuen. *Image J* ohjelmistolla laskettiin SEM kuvista partikkelikokojen keskiarvot sekä niiden keskihajonnat kymmenen partikkelin mittauksella. Eri käsittelyissä saatujen partikkelien ominaispinta-alat määritettiin kaasusorptiolaitteistolla mittaamalla. Kaikissa käsittelyissä saadut partikkelikoot sekä ominaispinta-alat on esitetty esitetty taulukossa 7.1.

Taulukko 7.1 Eri käsittelyillä saatujen partikkelikokojen keskiarvot ja keskihajonnat mitattuna SEM kuvista, sekä partikkeleiden ominaispinta-alat, jotka mitattiin kaasusorptiolaitteistolla BET- menetelmää käyttäen.

| Käsittely | Partikkelikokojen keskiarvo ±keskihajonta (µm) | Ominaispinta-ala (m ² /g) |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| 150 bar 50 °C 10 min | 0,303 ± 0,208 | 566,6 |
| 150 bar 50 °C 60 min | 0,483 ± 0,437 | 319,8 |
| 150 bar 50 °C 300 min | 0,488 ± 0,323 | 274,3 |
| 150 bar 70 °C 10 min | 0,148 ± 0,076 | 527,2 |
| 150 bar 70 °C 60 min | 0,629 ± 0,525 | 294,7 |
| 150 bar 70 °C 300 min | 0,635 ± 0,404 | 305,9 |

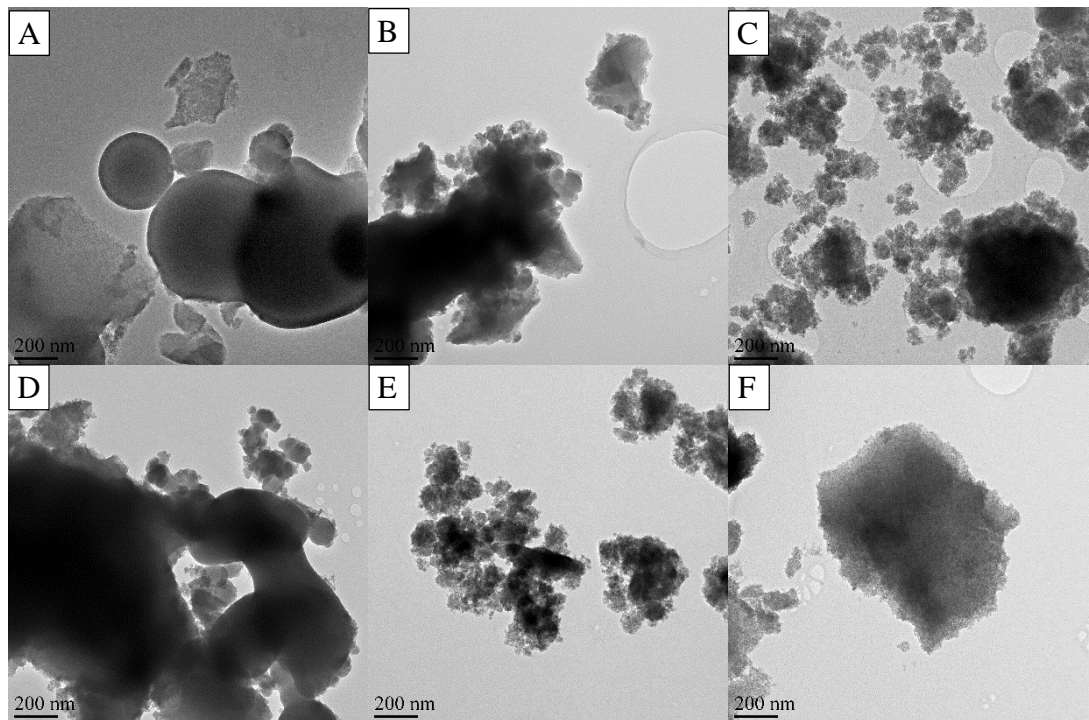
Lyhyissä 10 minuutin käsittelyissä saadaan huomattavasti pienempiä partikkeleita verrattuna muihin käsittelyihin. Korkeammassa 70 °C lämpötilassa 10 minuutin käsittelyllä saadaan kaikkein pienimmät partikkelit. Korkeammassa lämpötilassa reaktioajan kasvaessa 60 min ja 300 min käsittelyillä saadaan kuitenkin kaikkein suurimmat partikkelit. Reaktioajoilla 60 min ja 300 min partikkelikoot ovat samankokoiset saman lämpötilan käsittelyissä. Lyhyillä reaktioajoilla reaktio titaani-n-butoksidin ja veden välillä jää kesken eivätkä ne reagoi loppuun asti. Siksi myös amorfisen titaanidioksidin osuus on isompi. Amorfiset partikkelit ovat tyypillisesti pienempiä kuin kiteiset partikkelit [36]. Suuremman amorfisen osuuden vuoksi voidaan myös olettaa partikkelikoon keskiarvon olevan pienempi lyhyillä 10 minuutin reaktioajoilla. Partikkelikokojen vaihtelu on kuitenkin hyvin suurta, mikä huomataan mittausten keskihajonnasta. Keskihajonta on erityisen suuri

60 minuutin ja 300 minuutin näytteillä, mutta 10 minuutin näytteissä hajonta on huomattavasti pienempää.

Amorfista faasia enemmän sisältävät 10 minuutin näytteet ovat ominaispinta-aloiltaan selvästi suurempia kuin kiteisemmät näytteet. Tämä johtuu amorfisen faasin pienemmästä partikkelikoosta. Myös pitempien käsittelyiden kohdalla jauheiden ominaispinta-alaan voi osittain vaikuttaa myös kiteytymättömän amorfisen faasin osuus. Sekä 60 minuutin ja 300 minuutin käsittelyillä ominaispinta-alat olivat samaa luokkaa, riippumatta käsittelylämpötilasta. Valmiiden partikkeleiden ominaispinta-alat ovat hyvin suuret, vaikka niiden partikkelikoot ovat melko suuret. Tämä voi osittain johtua jauheessa olevista hyvin pienistä partikkeleista, jotka jäävät osittain huomioimatta suuren partikkelikokojakauman vuoksi mitattaessa partikkelikokojen keskiarvoja SEM kuvista. Myös partikkelien huokoisuus vaikuttaa ominaispinta-alaan suurentavasti.

7.1.2 TEM tarkastelut

Partikkelien morfologiaa ja kiteitä tutkittiin tarkemmin TEM tarkasteluin ja tulokset on esitetty kuvissa 7.4 ja 7.5. Kuvassa 7.4 on esitetty TEM kuvat kaikista käsittelyistä. Kuvissa 7.4 A, 7.4 B ja 7.4 C on esitetty kuvat lämpötilalla 50 °C tehdyistä käsittelyistä käyttäen käsittely aikoina vastaavasti 10 minuuttia, 60 minuuttia ja 300 minuuttia. Lämpötilassa 70 °C tehdyt käsittelyt on esitetty kuvissa 7.4 D, 7.4 E ja 7.4 F vastaavilla reaktioajoilla.

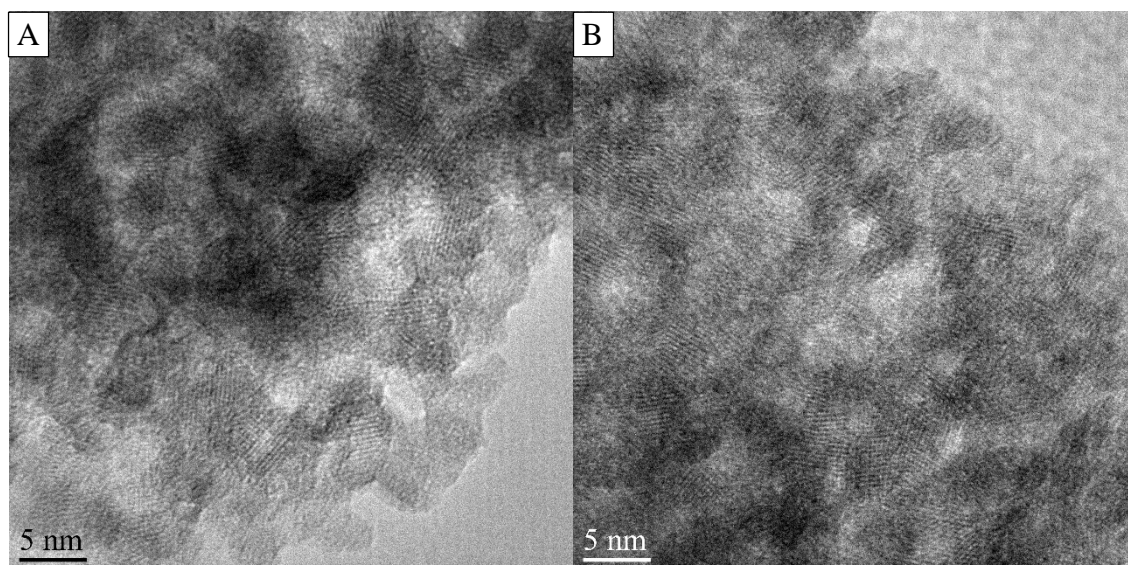


Kuva 7.4 TEM kuvat käsittelyistä 15,0 MPa 50 °C 10 min (A), 60 min (B) ja 300 min (C), sekä käsittelyistä 15,0 MPa 70 °C 10 min (D), 60 min (E) ja 300 min (F).

Kuvasta 7.4 nähdään, että partikkelit ovat pyöreämpiä 10 minuutin käsittelyillä verrattuna 60 minuutin ja 300 minuutin käsittelyihin. Lyhyillä 10 minuutin käsittelyillä partikkelit ovat agglomeroituneempia suuremman amorfisen faasin osuuden vuoksi. Amorfiset partikkelit ovat pienempiä, mikä edistää agglomeroitumista. Käsittelyajan kasvaessa partikkelit ovat huokoisempia ja muodoltaan epämääräisiä. Pidemmällä käsittelyajoilla ei myöskään huomata yhtä paljon agglomeraatteja kuin lyhyillä 10 minuutin käsittelyillä.

Partikkelien muoto ja huokoisuus vaikuttavat niiden ominaispinta-alaan. Pidemmällä käsittelyajoilla saatujen partikkelien morfologian muutos sekä huokoisuus vaikuttavat niiden korkeaan ominaispinta-alaan. Lyhyemmällä 10 minuutin käsittelyajoilla partikkelikoko on pienempi, vaikka agglomeroitumisen vuoksi TEM kuvissa partikkelit ovat suurempia kuin pidemmällä käsittelyajoilla. Tämän vuoksi 10 minuutin käsittelyillä saadaan suurimmat ominaispinta-alat. Pidemmällä käsittelyajoilla partikkelit vaikuttavat TEM kuvissa pienemmiltä, vähäisemmän agglomeroitumisen vuoksi. On myös huomioitava, että TEM näytteisiin päätyy vain hyvin pieni osa koko jauheesta eikä partikkelikokojen arviointi TEM kuvista ole siten täysin luotettavaa. Suurin osa isoista partikkeleista myös poistuu näytteiden valmistusvaiheessa johtuen näytteenvalmistustavasta.

Suuremmalla suurennoksella otetut TEM kuvat nähdään kuvasta 7.5. Kuvassa 7.5 A on kuva käsittelystä 15,0 MPa, 50 °C ja 300 min. Vastaavasti kuvassa 7.5 B on kuva käsittelystä 15,0 MPa, 70 °C ja 300 min.

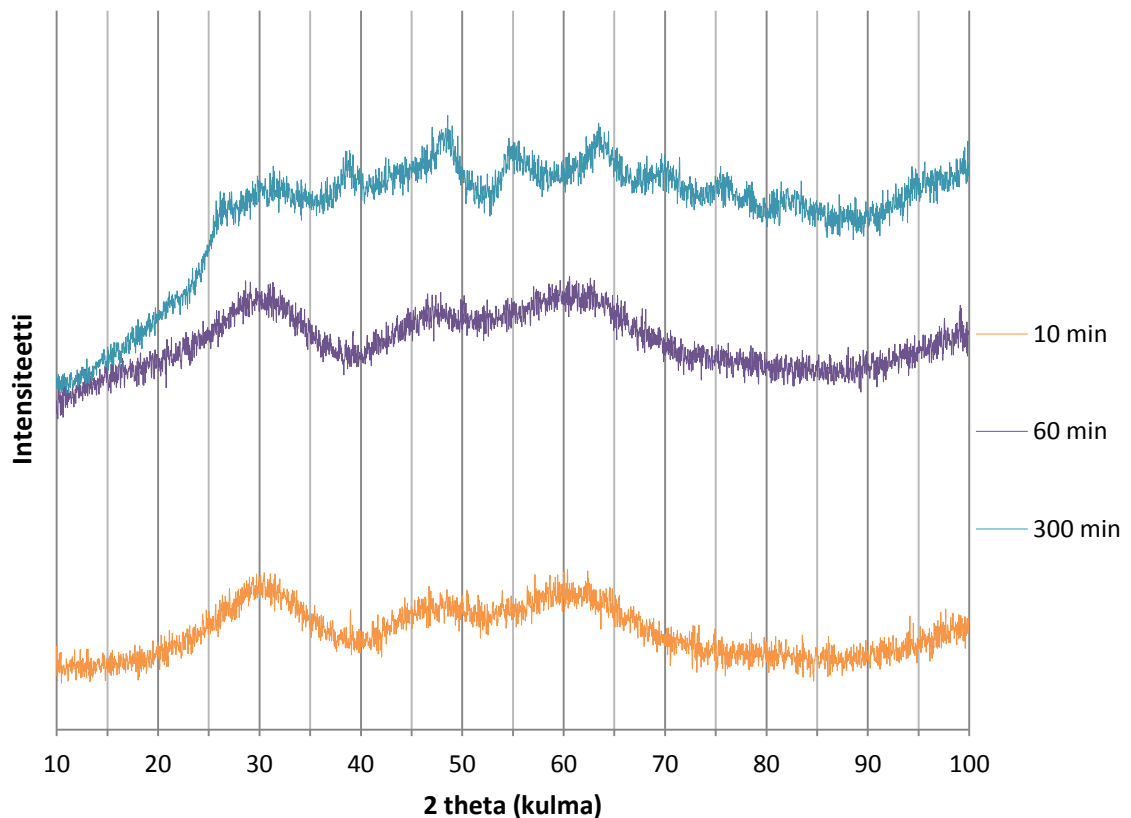


Kuva 7.5. TEM kuvat 15,0 MPa 50 °C 300 min (A) ja 15,0 MPa 70 °C 300 min (B) käsittelyistä.

Kuvista 7.5 A ja 7.5 B erottuvat erilliskiteet. Pisimmillä 300 minuutin käsittelyajoilla partikkelit ovat monikiteisiä ja nanokokoisia sekä eri päin suuntautuneita. TEM kuvien perusteella kiteisyys on melko suurta eikä amorfista faasia juuri ole näkyvissä. XRD:llä mitattiin partikkeleiden kidekokoja ja tulokseksi saatiin 1–4 nm. TEM kuvien perusteella kidekoot ovat myös samaa luokkaa.

7.1.3 XRD tulokset

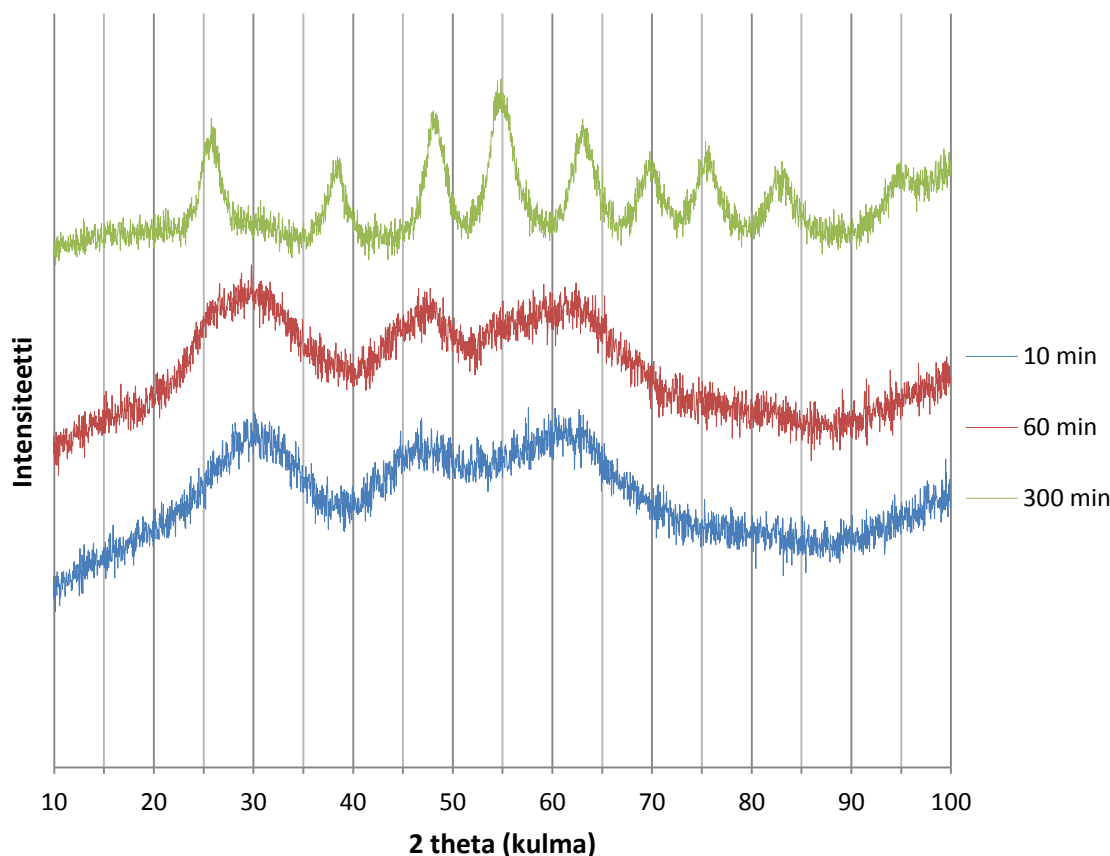
XRD tarkasteluissa pyrittiin pääasiassa selvittämään käsittelyissä syntyneiden titaanidioksidipartikkeleiden kidefaasit. Lisäksi, XRD käyristä pystyttiin varmistamaan TEM tarkasteluissa todetut kidekoot. Kuvassa 7.6 on esitetty XRD käyrä käsittelylämpötilassa 50 °C ja paineessa 15,0 MPa tehdyille 10 minuutin, 60 minuutin ja 300 minuutin käsittelylle. Käyrät ovat sijoitettuna vertailun vuoksi päällekkäin samaan kuvaajaan. Titaanidioksidin eri faaseilla on erilaiset karakteristiset piikit, minkä vuoksi XRD käyrien perusteella voidaan määrittää jauheiden sisältämät faasit vertailemalla piikkien 2 theta kulmia.



Kuva 7.6. XRD käyrät käsittelyistä 15,0 MPa 50 °C 10 min, 60 min ja 300 min.

Lämpötilassa 50 °C tehtyjen käsittelyiden XRD tuloksista nähdään, että 10 minuutin ja 60 minuutin käsittelyillä käyrät ovat lähes identtisiä. Käyrien piikit ovat hyvin leveitä, mikä viittaa todella pieneen kidekokoon. Kahden lyhemmän, eli 10 minuutin ja 60 minuutin, käsittelyjen selkein karakteristinen piikki sijaitsee 30°:een kohdalla. Tämä viittaa titaanidioksidin brookiitti faasiin, jolla on karakteristinen piikki 30°:een kohdalla. Eli 10 minuutin ja 60 minuutin käsittelyissä muodostuu brookiitti faasia. Brookiitin kaksi intensiivisintä piikkiä sijaitsevat tarkalleen 25,3° sekä 30,8° kohdassa [17]. Piikki 30°:een kohdalla on todella leveä, mikä viittaa pieneen partikkelikokoon sekä mahdollisesti amorfi-

seen titaanidioksiidiin. Pidemmällä 300 minuutin käsitellyllä tehdyn jauheen käyrässä näkyy selkeämmät piikit. Selkeimmät piikit sijaitsevat 38° , 48° ja 55° kohdilla. Anataasin karakteristiset piikit sijaitsevat samoissa kohdissa eli 300 minuutin käsittelyajalla syntyy anataasia [37]. Lämpötilalla 50°C tehdyissä käsittelyissä syntyy siis oletettavasti brookiittia käsittelyajoilla 10 ja 60 minuuttia, ja anataasia 300 minuutin käsittelyajalla. Amorfa faasia on todennäköisesti ainakin lyhyillä käsittelyajoilla, mutta XRD tuloksista sen osuutta ei voi päätellä.



Kuva 7.7. XRD käyrät käsittelyistä $15,0\text{ MPa}$ 70°C 10 min, 60 min ja 300 min.

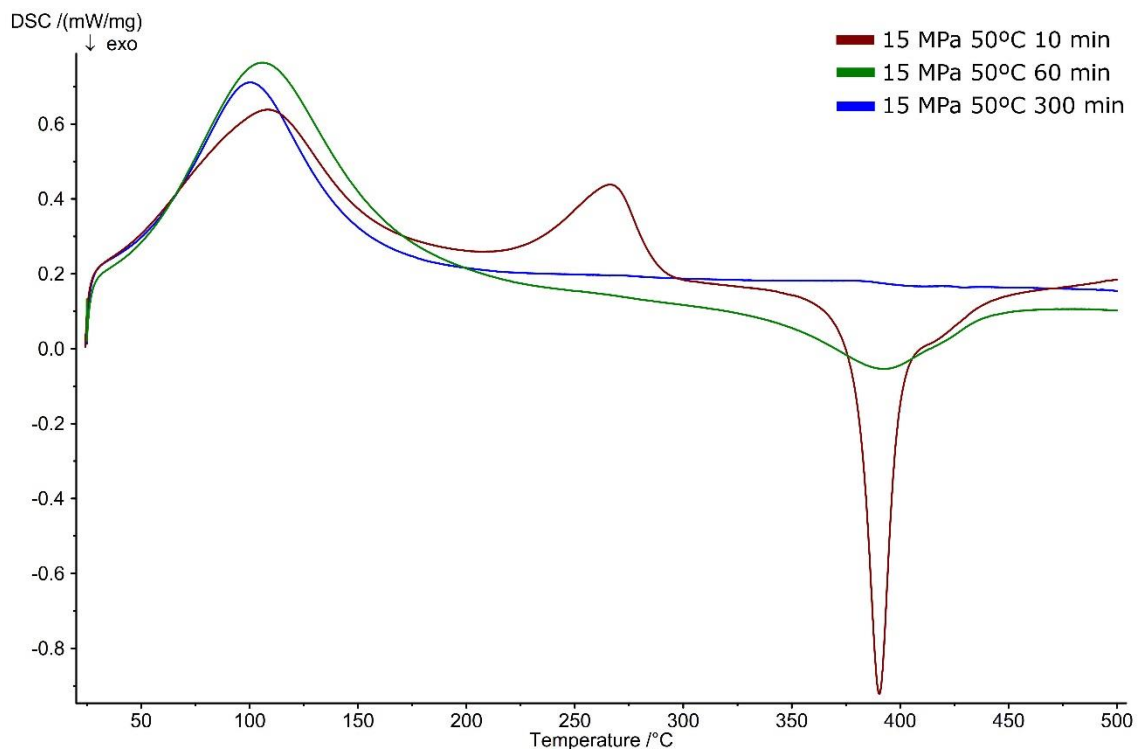
Lämpötilassa 70°C tehtyjen käsittelyiden XRD käyrät ovat hyvin samankaltaisia verrattuna 50°C lämpötilassa käsittelyjen XRD käyriin. Kahden lyhemmän käsittelyn eli 10 minuutin ja 60 minuutin näytteissä selkein piikki sijaitsee 30° :een kohdalla, mikä viittaa brookiitti-faasin syntyyn myös 70°C :een lämpötilassa. Pidemmällä 300 minuutin käsitellyllä saadun näytteen piikit sijaitsevat 25° , 38° , 48° ja 55° kohdilla, jotka kaikki viittaavat anataasi-faasin syntyyn.

Käsittelylämpötilan vaikutus XRD käyrissä näkyy vain piikkien intensiteeteissä. Piikit sijaitsevat kuitenkin samoissa kohdissa molemmilla lämpötiloilla, mikä viittaa samojen kidefaasien syntyyn. Näissä kokeissa käytetyillä käsittelylämpötiloilla ei siis vaikuttaisi olevan eroa karakteristisen kidefaasin syntyyn. Korkeamman 70°C :een lämpötilan käsittelyissä piikit ovat kuitenkin intensiivisempiä sekä niiden sijainnit erottuvat paremmin

kuin matalamman 50 °C:een lämpötilan näytteissä. Korkeammassa lämpötilassa XRD piikit erottuvat kuitenkin selkeämmin, mikä saattaa viitata korkeampaan kiteisyyteen.

7.1.4 DSC tulokset

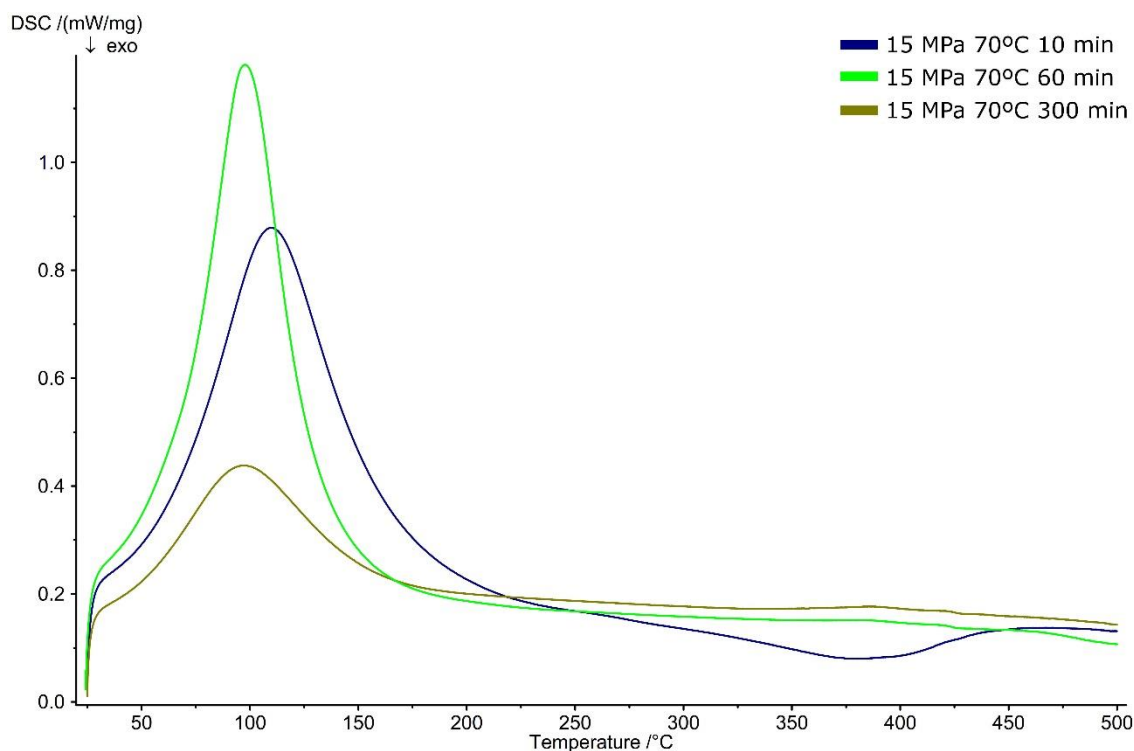
Titaanidioksidin faasimuutoksia tutkittiin myös DSC:n avulla. Oletuksena oli jo TEM kuvien perusteella, että varsinkin lyhyemmillä käsittelyajoilla jauheeseen jää vielä huomattava määrä amorfista titaanidioksidia. Amorfisen titaanidioksidin on todettu muuttuvan anataasiksi n. 400 °C:een kohdalla [36, 37]. Tätä faasimuutosta käytettiin partikkelien kiteisyyden tutkimiseen. Amorfisen titaanidioksidin muuttuessa anataasiksi havaitaan DSC:llä sitä suurempi energisempi reaktio, mitä enemmän amorfista faasia näytteessä on. Jos näyte on täysin kiteinen, ei kyseistä reaktiota esiinny ollenkaan. DSC tulokset ovat nähtävissä kuvista 7.7 ja 7.8, joissa on esitetty vastaavasti 50 °C käsiteltyjen ja 70 °C käsiteltyjen näytteiden tulokset.



Kuva 7.8. DSC käyrät käsittelyistä 15,0 MPa 50 °C 10 min, 60 min ja 300 min.

Lämpötilassa 50 °C tehdyssä 10 minuutin käsittelyn DSC käyrässä huomataan kokonaisuudessaan kolme piikkiä, jotka viittaavat näytteissä tapahtuvan kolme erillistä reaktiota. Pidemmän 60 minuutin käsittelyn tuloksista huomataan vain kaksi piikkiä ja 300 minuutin käsittelyssä yksi piikki. Lyhimmällä 10 minuutin käsittelyllä piikit sijaitsevat kohdissa 100 °C, 275 °C ja 390 °C.

Lämpötilassa 100 °C tapahtuu endoterminen reaktio kaikilla näytteillä, mikä viittaa näytteestä haihtuvaan ylimääräiseen veteen. Reaktio lämpötilassa 275 °C on myös endoterminen ja se johtuu orgaanisten jäämien hajoamisesta, eli todennäköisesti reagoimattomasta titaani-n-butoksidista [39]. Kyseinen piikki esiintyy vain lyhimmillä 10 minuutin näytteellä, jossa titaani-n-butoksidi ja veden reaktio ei ole mennyt täysin loppuun saakka lyhyen reaktioajan vuoksi. Tärkein 390 °C piikki kuvaa kiteytymättömän amorfisen titaanidioksidin faasimuutosta anataasiksi. Suurin piikki kyseisessä lämpötilassa esiintyy lyhimmillä 10 minuutin näytteellä ja toiseksi suurin 60 minuutin näytteellä. Pisimmällä 300 minuutin käsittelyajan näytteessä ei ole kyseistä piikkiä ollenkaan. Tämä viittaa siihen, että partikkeleiden kiteytyminen kasvaa pidemmällä reaktioajoilla. Pidemmällä reaktioajoilla titaanidioksidilla on enemmän aikaa reagoida ja kiteytyä.



Kuva 7.9. DSC käyrät käsittelyistä 15,0 MPa 70 °C 10 min, 60 min ja 300 min.

Korkeammassa 70 °C lämpötilassa tehtyjen käsittelyiden DSC tuloksista huomataan vain yksi selkeä piikki 100 °C lämpötilassa, joka kuvaa edelleen jauheissa olevan jäännösveden haihtumista. Edes 10 minuutin käsittelyajan näytteessä ei esiinny orgaanisten jäämien hajoamista, mikä viittaisi titaani-n-butoksidin ja veden parempaan reaktiokykyyn korkeammassa lämpötilassa. Lämpötila-alueella 350–400 °C löytyy vain yksi loiva piikki 10 minuutin näytteelle, mikä viittaa amorfisen faasin kiteytymiseen. Vain lyhyimmällä reaktioajalla nähdään piikki anataasin kiteytymisalueella. Korkeampi 70 °C käsittelylämpötila vaikuttaa siis titaanidioksidin suurempaan kiteytymisasteeseen. Korkeammassa lämpötilassa reaktiolla on enemmän energiaa, mikä johtaa myös titaanidioksidin parempaan kiteytymiseen.

7.2 Aerogeelien ylikriittinen kuivaus

Tässä kappaleessa esitetään tulokset jatkuvatoimisen ylikriittisen hiilidioksidi kuivauksen onnistumisesta kahdelle eri vanhennusliuoksessa vanhennetulle geelille. Työssä käytettiin samoja kuivausparametrejä kaikille valmistetuille geeleille. Kuivaus suoritettiin 24 tunnin ajan pumpaamalla ylikriittistä hiilidioksidia 5 g/min nopeudella reaktio kammion läpi, milloin hiilidioksidi jatkuvatoimisesti liuottaa etanolia geelin huokosista. Tämän jälkeen paine laskettiin hitaalla 0,15 MPa/h nopeudella isotermisesti lämpötilassa 40 °C. Tarkempi kuvaus kuivausmenetelmässä esitettiin kappaleessa 6.3.2. Aerogeelit karakterisoitiin stereomikroskoopilla, SEM:llä, kaasuaSORPTIOLAITTEISTOLLA ja XRD:llä. Tulokset esitetään ensin etanolissa vanhennetulle aerogeelille ja sitten TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetulle aerogeelille.

7.2.1 Etanoli vanhennettu aerogeeleli

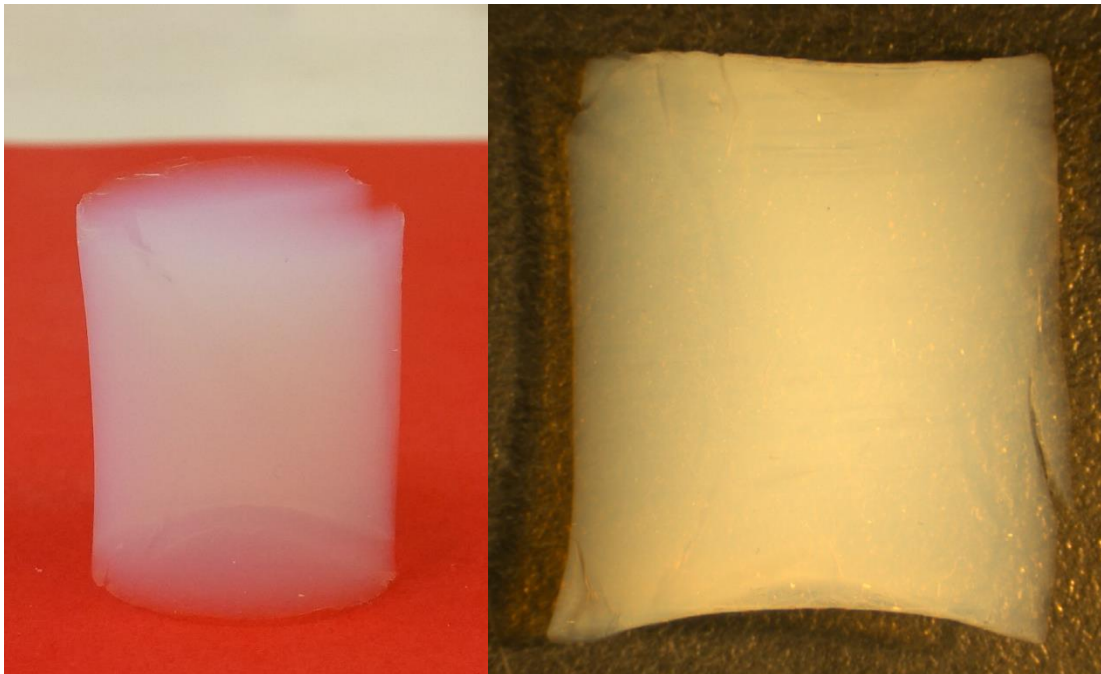
Geelin valmistamisen jälkeen se vanhennettiin puhtaassa etanolissa viiden vuorokauden ajan 50 °C lämpötilassa, minkä jälkeen sille suoritettiin liuotinvaihto kaksi kertaa vuorokauden välein. Kuvassa 7.10 on kyseinen geeli etanoliiin upotettuna ennen ylikriittistä kuivausta.



Kuva 7.10. Etanolissa vanhennettu geeli, jolle on tehty myös liuotinvaihto, ennen ylikriittistä kuivausta.

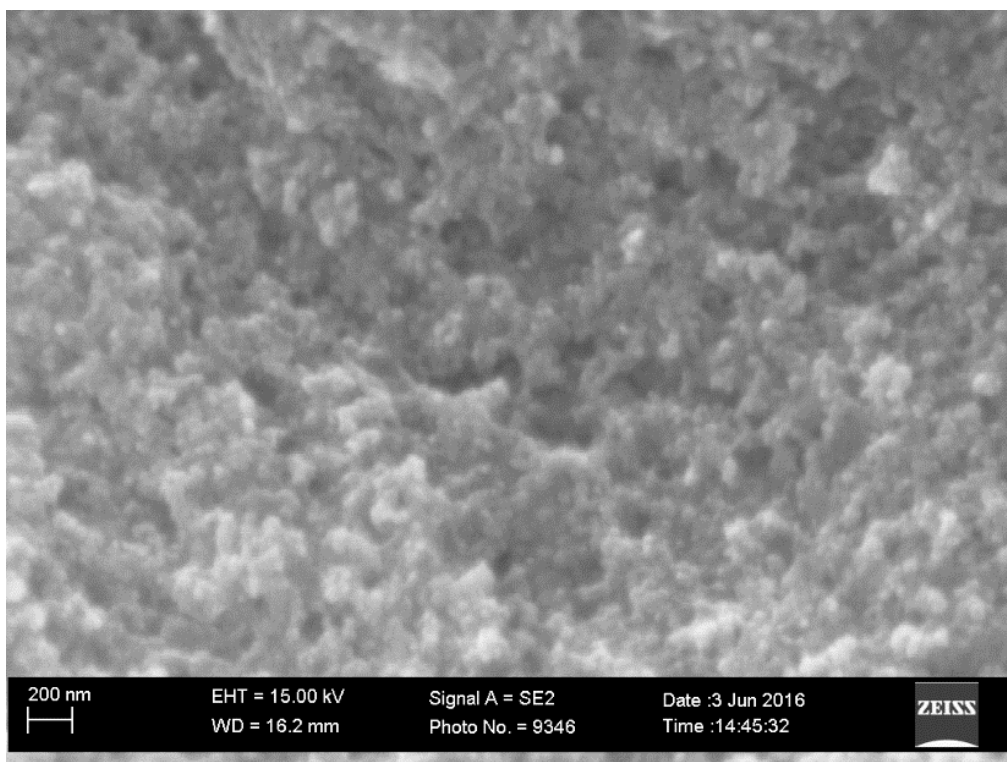
Geeli oli pysynyt vanhennuksen aikana ehjänä eikä sen tilavuus tai mitat olleet muuttuneet sen aikana. Geeli oli täysin läpinäkyvä sekä sitä piti käsitellä varoen sen heikon kestävyuden vuoksi. Geelin tiheys oli 0,803 g/cm³ eli se oli vain hieman etanolia (0,78 g/cm³) tiheämpää. Suurin osa geelin tilavuudesta oli etanolia ja loput piidioksidin muodostamaa kolmiulotteista tukiverkkoa. Geelin tilavuus oli vanhennuksen jälkeen 8 ml.

Geeli kuivattiin ylikriittisessä hiilidioksidissa jatkuvatoimisesti. Kuivauksen jälkeen aerogelistä otettiin kuvat tavallisella kameralla ja stereomikroskoopilla, jotka nähdään kuvasta 7.11. Kuvassa vasemmalla on tavallisella kameralla otettu kuva ja oikealla stereomikroskoopilla otettu kuva.



Kuva 7.11. Etanolissa vanhennettu aerogeeeli ylikriittisen kuivauksen jälkeen. Vasemmalla kuvassa on kameralla otettu kuva ja oikealla stereomikroskoopilla otettu kuva.

Kuivattu aerogeeeli oli läpinäkyvä ja sinertävä. Aerogeeelin halkaisija sekä korkeus olivat kutistuneet selvästi kuivauksen aikana ja sen muoto oli muuttunut alkuperäisestä. Halkaisija oli kutistunut eniten aerogeeelin keskikohdasta ja vähiten aerogeeelin päistä. Siihen oli muodostunut useampia pienempiä säröjä, sekä myös koko kappaleen lävistämä suurempi särö. Särö oli halkaissut kappaleen korkeussuunnassa ja se ulottui aerogeeelin päästä päähän. Aerogeeeli oli vielä ehjä kuvan 7.11 vasemman puoleisessa kuvassa, mutta ennen oikeanpuolisessa stereomikroskooppikuvan ottamista aerogeeeli oli suuren särön ja haurautensa vuoksi haljennut kahtia. Kuvan 7.11 stereomikroskooppikuva on vain kappaleen toisesta puolesta aerogeeelin halkeamisen vuoksi. Kuvassa 7.12 on esitetty myös SEM kuva aerogeeelin pinnasta.



Kuva 7.12. SEM kuva etanolilla vanhennetusta geelistä.

SEM kuvasta nähdään, että aerogelin piidioksidi-tukiverkko on muodostunut pienistä piidioksidipartikkeleista. Pinta vaikuttaa epätasaiselta, mutta se on kuitenkin kohtuullisen yhtenäinen. Huokokset vaikuttaisivat olevan pieniä partikkeleiden väliin jäävistä koloista päätellen.

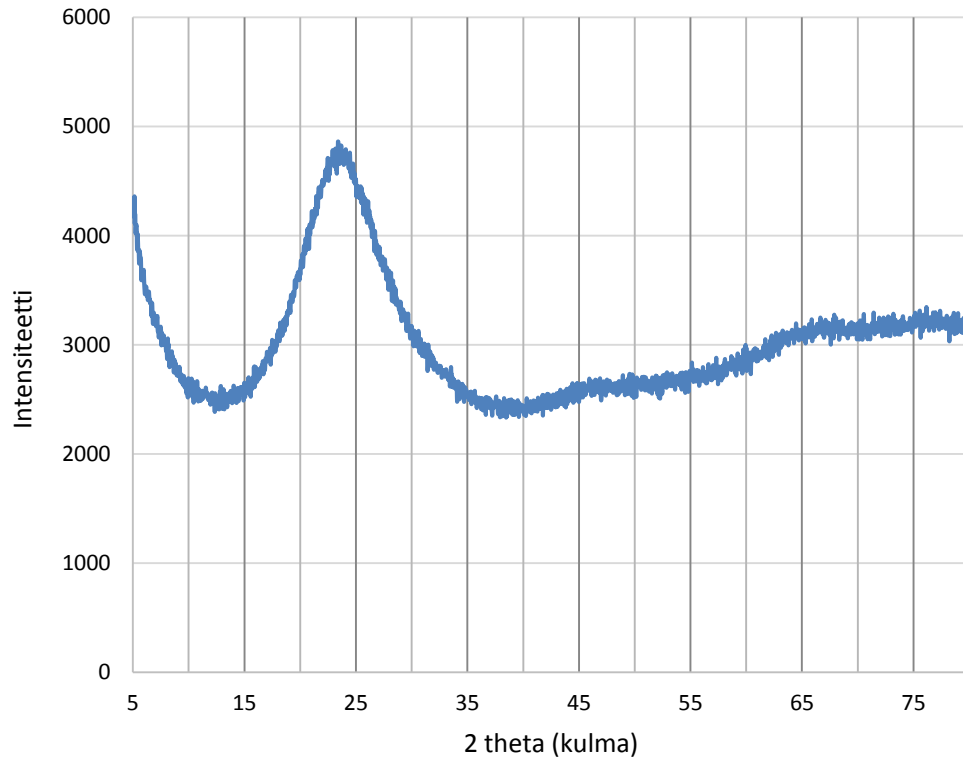
Aerogeeli punnittiin ja sen mitat mitattiin kuivauksen jälkeen. Taulukossa 7.2 on esitetty aerogelin korkeus ja halkaisija ennen kuivausta ja sen jälkeen. Lisäksi taulukossa on aerogelin loppupaino sekä laskennallinen lopputilavuus. Tiheys laskettiin lasketusta lopputilavuudesta ja painosta. Muodostuneiden säröjen sekä muodon muuttumisen vuoksi aerogelin tilavuus ja tiheys eivät ole täysin tarkkoja arvoja. Aerogelien lopullinen tilavuus laskettiin pienimmistä halkaisijan ja korkeuden arvoista lieriön tilavuuden kaavalla, mistä on vähennetty aerogelin päässä olevan kartion muotoisen loven tilavuus. Tiheys laskettiin tästä laskennallisesta lopputilavuudesta sekä aerogelin painosta. Laskennallinen lopputilavuus on arvioitu hieman pienemmäksi kuin todellinen arvo, joten taulukossa esitetty aerogelin tiheys on myös suurempi kuin todellinen arvo.

Taulukko 7.2. Etanolissa vanhennetun aerogeeelin mitat ja tilavuudet ennen ylikriittistä kuivausta ja sen jälkeen. Lisäksi taulukossa ovat aerogeeelin paino sekä laskennallinen tiheys.

| Etanoli-vanhennettu aerogeeeli | |
|---|--------|
| Korkeus ennen kuivausta (mm) | 26,0 |
| Korkeus kuivauksen jälkeen (mm) | 24,1 |
| Korkeuden kutistuma (%) | 7,3% |
| Halkaisija ennen kuivausta (mm) | 20,2 |
| Halkaisija kuivauksen jälkeen (mm) | 18,0 |
| Halkaisijan kutistuma (%) | 10,9 % |
| | |
| Lopullinen tilavuus (cm ³) | 6,1 |
| Paino (g) | 0,403 |
| | |
| Aerogeeelin tiheys (g/cm ³) | 0,07 |

Aerogeeeli kutistui korkeussuunnassa 7,3 % ja 10,9 % leveyssuunnassa. Kutistuminen tapahtui oletettavasti ylikriittisen hiilidioksidin paineen ja kuivausnopeuden vuoksi. Kutistuminen saattoi tapahtua myös paineenlaskuvaiheessa, jos rakenteeseen oli jäänyt vielä osittain etanolia. Aerogeeelin lopullinen tiheys 0,07 g/cm³ on hyvin alhainen. Kokonaishuokoisuus voidaan arvioida laskemalla ensin amorfisen piidioksidiverkon tilavuus koko aerogeeelin massasta ja amorfisen piidioksidin tiheydestä, joka on 2,20 g/cm³ [40]. Kun piidioksidin viemä tilavuus vielä vähennetään lopullisesta tilavuudesta, saadaan aerogeeelin kokonaishuokoisuudeksi 96,7 %.

Aerogeeelin ominaispinta-ala oli kaasudSORPTIOMITTAUSTEN perusteella 598,1 m²/g. Ominaispinta-ala on hyvin suuri ja aerogeeelillä on paljon adsorptiopinta-alaa. Tämä tarkoittaa yleisesti ottaen myös suurta mikro- ja mesohuokoisuutta. Aerogeeelissä olevan piidioksidin faasi pyrittiin selvittämään XRD mittauksella. Kuvassa 7.13 on esitetty XRD tulos etanolissa vanhennetulle ja kuivatulle aerogeeelille.



Kuva 7.13. Etanoli-vanhennetun aerogelin XRD käyrä.

XRD käyrästä nähdään, että aerogeli on pääasiassa amorfista, koska sillä ei esiinny selkeitä karakteristisia piikkejä. Suurin piikki on noin 24 asteen kohdalla ja muut piikit ovat hyvin matalia, mikä viittaa materiaalin amorfisuuteen. Näytteessä nähdään kuitenkin piikkejä n. 45 ja 65 asteen kohdilla. Nämä piikit olivat hyvin matalia, eivätkä niiden paikat viitanneet yksiselitteisesti yhteenkään piidioksidin kidefaasiin. Oletettavasti näytteessä oli kuitenkin hyvin pieni määrä kiteistä piidioksidia. Parhaiten piidioksidin kiteistä piikit osuvat kvartsille tai vääristyneelle kvartsille. Valtaosa aerogelistä on kuitenkin amorfista XRD tarkastelujen perusteella.

7.2.2 TEOS-Etanoli-vesi vanhennettu aerogeli

Toinen geeli vanhennettiin TEOS-etanoli-vesiliuoksessa 50 °C lämpötilassa. Vanhennusaika oli myös viisi vuorokautta. Geelille suoritettiin myös sama liuotinvaihtoprosessi kuin etanolissa vanhennetulle geelille eli liuos vaihdettiin vuorokauden välein kahdesti, kokonaisuudessaan kolmen vuorokauden ajan. Kuvassa 7.14 on kyseinen geeli ennen ylikriittistä kuivausta.

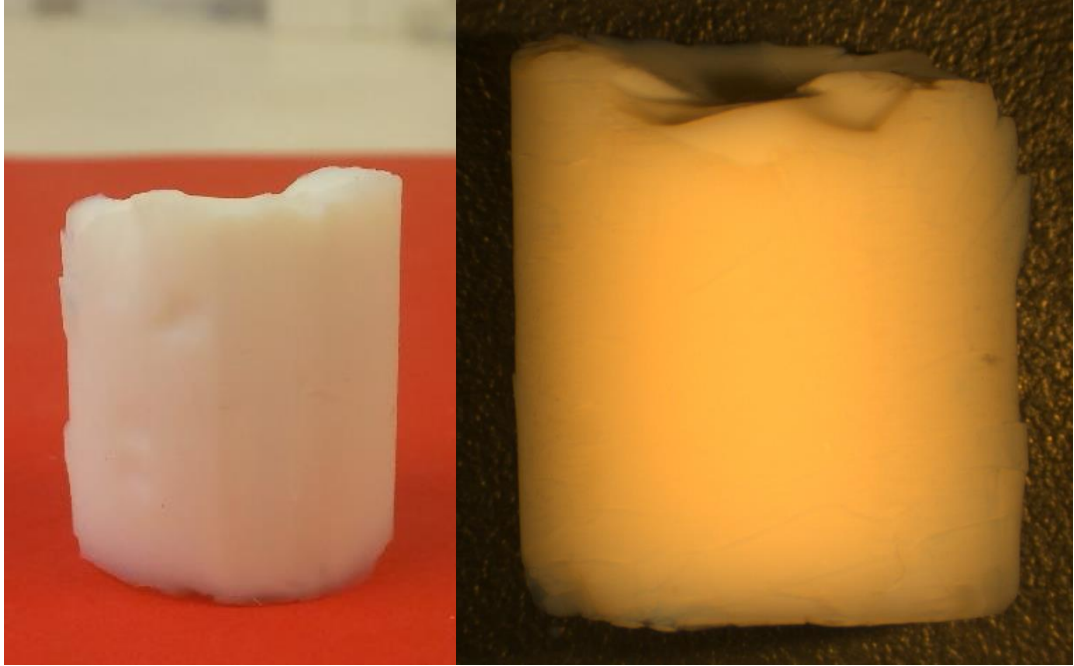


Kuva 7.14. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettu geeli ennen ylikriittistä kuivausta.

Kuvasta 7.14 nähdään, että geeli oli väriltään valkoinen eikä se ollut läpinäkyvä, kuten etanolissa vanhennettu geeli. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettu geeli vaikutti olevan tiheämpi jo ulkoisesti. Geeli oli käsiteltäessä huomattavasti jäykempi ja kestävämpi kuin etanolissa vanhennettu. Vanhennuksen aikana geeliin oli kuitenkin muodostunut jonkin verran säröilyä ja siitä oli lohkeillut pieniä palasia sen reunoilta. Geeli oli siis hauraampi kuin etanolissa vanhennettu geeli. Kokonaisuudessaan TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettu geeli oli kuitenkin helpommin käsiteltävissä sen korkeamman lujuuden vuoksi.

Koostumukseltaan geeli oli oletettavasti sama kuin etanolissa vanhennettu eli kolmiulotteinen piidioksidi-verkko, jonka huokosissa oli etanolia. Tiheydeltään geeli oli $0,815 \text{ g/cm}^3$ eli hieman etanolissa vanhennettua geeliä tiheämpää, mikä viittaa myös piidioksidiverkon tihenemiseen. Tiheneminen johtuu piidioksidiverkon reaktioiden jatkumisesta geelin sisällä, lisätyn TEOS:n ja veden johdosta. TEOS ja vesi jatkavat hydrolyysi- ja kondensaatioreaktioita lisäten piidioksidin määrää. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettun geelin mitat pysyivät vanhennuksen ajan muuttumattomina, mutta geelin haurauden vuoksi sen päädyistä oli murtunut pieniä geelipalasia, mikä pienensi geelin korkeutta alkuperäisestä.

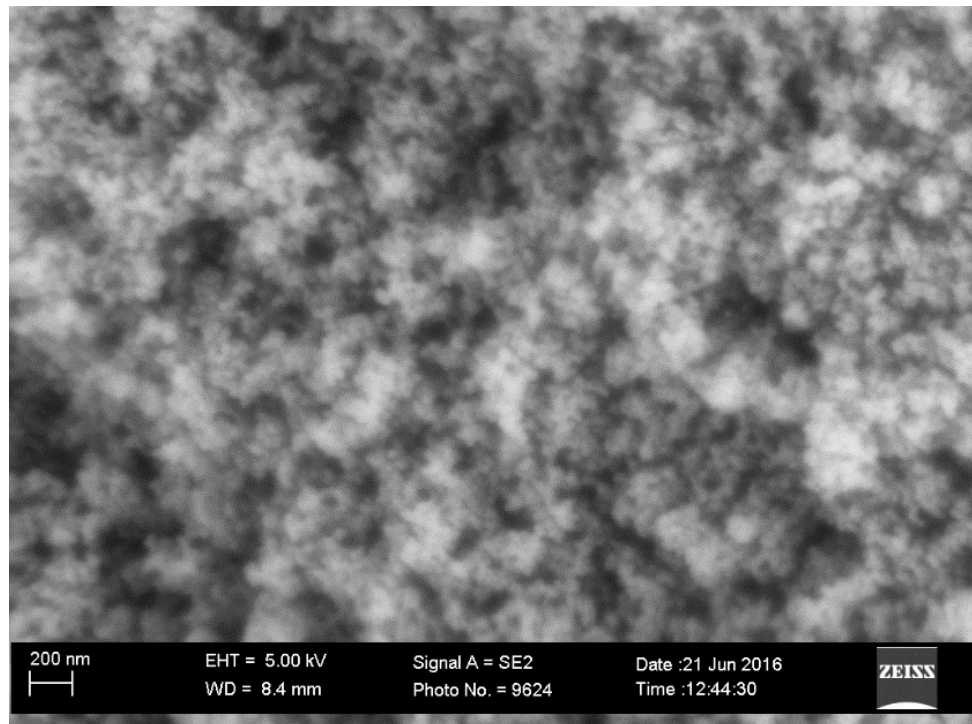
Geeli kuivattiin ylikriittisessä hiilidioksidissa samaan menetelmällä kuin etanolissa vanhennettu geeli. Kuvassa 7.15 on kuvat kuivatusta aerogelistä. Vasemmalla on tavallisella kameralla otettu kuva ja oikealla stereomikroskoopilla otettu kuva.



Kuva 7.15. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettu aerogeeeli ylikriittisen kuivauksen jälkeen. Vasemmalla kameralla otettu kuva ja oikealla stereomikroskoopilla otettu kuva.

Kuivattu aerogeeeli oli muuttunut täysin valkoiseksi, mikä on ominainen väri piidioksidille. Se ei ollut lainkaan läpinäkyvä, mikä johtui aerogeeelin tiheyden kasvamisesta. Tiheyden kasvaessa myös valon läpäisevyys heikkenee. Aerogeeelin ohuilta reunoilta pystyi kuitenkin havaitsemaan läpinäkyvyyden. Ohuemmalla kappalepaksuudella myös TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennettu aerogeeeli olisi voinut myös olla täysin läpinäkyvä.

Aerogeeeli oli pitänyt muotonsa kuivauksen yhteydessä eikä siihen ollut muodostunut enempää säröjä, mutta geelissä näkyi silti jo geelin valmistusvaiheessa muodostuneet säröt. Tunnusteltaessa aerogeeeliä siitä huomattiin, että se oli huomattavasti kestävämpi eikä se painunut helposti kasaan. Varsinaisia mekaanisia testejä ei kuitenkaan tehty kummallekaan aerogeelille ja niiden kestävyyttä arvioitiin vain niiden käsin käsittelemisen avulla. Kuvassa 7.16 on SEM kuva aerogeelistä.



Kuva 7.16. SEM kuva TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetusta geelistä.

Aerogeelin pinta vaikuttaisi olevan ulkoisesti samankaltainen etanolissa vanhennetun geelin kanssa. Pinta on epätasainen ja aerogeelin tukiverkko koostuu pienistä piidioksidi-partikkeleista.

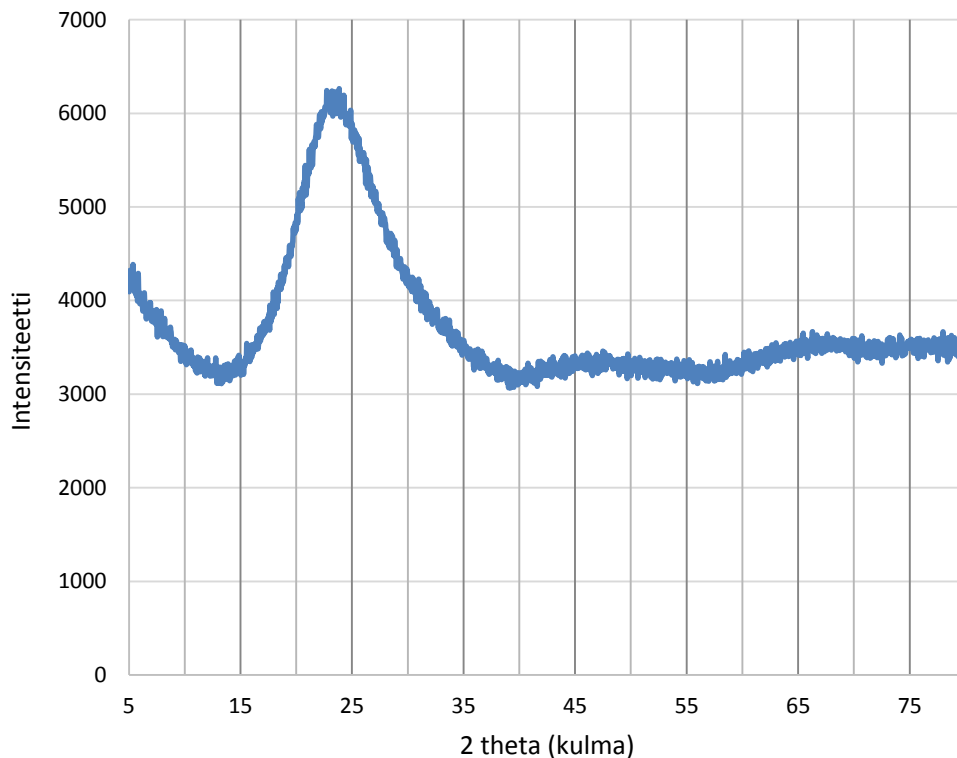
Taulukossa 7.3 on esitetty aerogeelin mitat ennen ylikriittistä kuivausta ja sen jälkeen, sekä sen paino ja laskennallinen tiheys. Aerogeelin mitat eivät muuttuneet kuivauksen yhteydessä, joten myös tilavuuden oletettiin pysyvän samana. Aerogeelin tiheys on siten lähes tarkka arvo oikeasta tiheydestä.

Taulukko 7.3. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetun aerogeelin mitat ja tilavuudet ennen ylikriittistä kuivausta ja sen jälkeen. Lisäksi aerogeelin paino sekä mitattu tiheys.

| TEOS-etanoli-vesi vanhennettu aerogeeli | |
|---|-------|
| Korkeus ennen kuivausta (mm) | 24,2 |
| Korkeus kuivauksen jälkeen (mm) | 24,2 |
| Korkeuden kutistuma (%) | 0% |
| Halkaisija ennen kuivausta (mm) | 20,2 |
| Halkaisija kuivauksen jälkeen (mm) | 20,2 |
| Halkaisijan kutistuma (%) | 0% |
| | |
| Lopullinen tilavuus (cm ³) | 8,0 |
| Paino (g) | 1,473 |
| | |
| Aerogeelin Tiheys (g/cm ³) | 0,18 |

TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetun aerogelin tiheys oli yli 2,5 kertaa isompi verrattuna etanolissa vanhennettuun aerogeliin. Tiheys lisäsi myös aerogelin lujuutta ja kestävyyttä. Lujutensa vuoksi se pystyi vastustamaan kuivauksen painetta ja kuivauksen yhteydessä vaikuttavia voimia, mikä piti aerogelin muodon sekä mitat muuttamattomina kuivauksen jälkeen. Kokonaishuokoisuus arvioitiin samalla tapaa kuin etanolissa vanhennetun geelin tapauksessa ja arvoksi saatiin 91,6 %. Huokoisuus oli pienempi kuin etanolissa vanhennetun aerogelin, mutta silti hyvin korkea ottaen huomioon vanhennuksen tuoman lujuuden kasvun.

Aerogelin ominaispinta-ala oli $379,9 \text{ m}^2/\text{g}$, joka oli pienempi kuin etanolissa vanhennetun geelin. Tämä oli odotettavissa myös aerogelin pienemmän huokoisuuden vuoksi, jolloin aerogeelillä on vähemmän adsorptiopinta-alaa tiheämmän piidioksidi tukiverkon vuoksi. Kuvassa 7.16 on XRD tulokset TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetulle aerogelille.



Kuva 7.17. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetun aerogelin XRD käyrä.

XRD tulos on lähes samanlainen etanolissa vanhennetun aerogelin kanssa. Valtaosa aerogelin piidioksidista on siis amorfisessa muodossa, mutta myös hyvin pientä määrää kiteisyyttä on huomattavissa. Matalat piikit ovat samoilla kohdilla kuin etanolissa vanhennetun geelin tapauksessa eli näytteessä saattaa olla hyvin pieni määrä kvartssia tai vääristynyttä kvartssia. Vanhennusliuos ei siis vaikuttanut aerogelin piidioksidin kiteisyyteen.

8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kappaleessa käydään läpi edellisessä kappaleessa esitettyjä tuloksia. Tarkoituksena on pohtia ylikriittisen hiilidioksidiprosessoinnin mahdollisuuksia titaanidioksidisynteesiin sekä aerogeelien kuivaamiseen. Titaanidioksidisynteesin yhteydessä pyritään myös selvittämään, miten prosessin lämpötilan ja reaktioajan muuttaminen vaikuttavat lopullisten partikkeleiden ominaisuuksiin ja rakenteeseen. Aerogeelien kuivaamisessa tutkittiin jatkuvatoimisen kuivausmenetelmän onnistumista, sekä geelien eri vanhennusmenetelmien vaikutusta aerogeelien lopullisiin ominaisuuksiin.

8.1 Titaanidioksidisynteesi

Titaanidioksidisynteesissä huomattiin, että reaktioajalla oli suurin merkitys muodostuneiden partikkeleiden ominaisuuksiin. Reaktioaika vaikutti titaanidioksidin kiderakenteeseen, sekä partikkelien kokoon, muotoon ja ominaispinta-aloihin. Käsittelyjen lämpötila ei vaikuttanut olennaisesti titaanidioksidin ominaisuuksiin, mutta sillä oli suuri merkitys partikkeleiden kiteytymisasteeseen.

Titaanidioksidin partikkelikoko oli keskimääräisesti pienin, kun reaktioaika oli vain 10 minuuttia. Partikkelikoko kasvoi, kun reaktioaika nostettiin 60 minuuttiin. Pisimmällä 300 minuutin reaktioajalla partikkelikoko kasvoi lähes olemattoman vähän verrattuna 60 minuutin käsittelyyn. Reaktioajan vaikutus oli sama molemmissa reaktiolämpötiloissa. Korkeammassa 70 °C käsittelylämpötilassa saatiin keskimäärin isompia partikkeleita, mutta kaikista käsittelyistä pienin partikkelikoko oli korkeamman lämpötilan lyhimmällä 10 minuutin käsittelyllä. Korkeammassa lämpötilassa reaktiolla on enemmän energiaa kasvattamaan kide- ja partikkelikokoa.

Partikkelikokojen vaihtelu oli suurta, mikä viittaa suureen partikkelikokojakaumaan. Tähän voi vaikuttaa kammiossa syntyvät erikokoiset vesi-hiilidioksidi-emulsion pisarat, joiden kokoon ja muotoon partikkelit lopulta kasvavat. Partikkelikokoon vaikuttaa myös amorfisen faasin osuus partikkeleissa. Amorfisen titaanidioksidin kiteytyessä partikkelit alkavat sulautua kiinni toisiinsa, ja siten myös partikkelikoko kasvaa. Lyhimpien käsittelyiden partikkelikoot ovat selvästi pienemmät kuin muiden, mikä johtuu osittain myös suuremmasta amorfisen faasin osuudesta.

Partikkelien ominaispinta-alat ovat hyvin yhteydessä edellä mainittuihin partikkelikokojen tuloksiin. Suurimmat ominaispinta-alat olivat molemmissa lämpötiloissa lyhyimmillä 10 minuutin näytteiden partikkeleilla, koska amorfisella titaanidioksidilla on tyypillisesti aina suurempi ominaispinta-ala [41]. Molemmissa lämpötiloissa pidemmällä 60 minuutin ja 300 minuutin reaktioajoilla saatiin lähes samaa koko luokkaa olevat ominaispinta-alat

n. 300 m²/g. Tämä johtuu osittain suuresta partikkelikokojakaumasta, koska myös pidemmillä reaktioajoilla saadaan merkittäviä määriä hyvin pieniä partikkeleita Täyttä varmuutta partikkelien kiteisyysasteesta ei myöskään ole ja on mahdollista, että myös partikkelien seassa oleva amorfinen faasi vaikuttaa suureen ominaispinta-alaan myös pidemmilläkin käsittelyajoilla. Ominaispinta-alalla on suuri merkitys esimerkiksi partikkeleiden fotoaktiivisuuteen [38]. Tällä valmistusmenetelmällä voi olla mahdollisuuksia fotokatalyyttijauheen valmistukseen. Partikkeleiden todellisesta fotoaktiivisuutta ei kuitenkaan tutkittu tässä työssä, mutta se olisi syytä selvittää jatkotutkimuksien avulla.

Kidekoot vaihtelivat kaikilla käsittelyillä tehdyillä partikkeleilla 1–4 nm välillä, mikä todettiin sekä TEM kuvista ja XRD tuloksista. Kidekoko oli hyvin pieni, minkä voi olettaa parantavan myös partikkeleiden fotoaktiivisuutta sekä muuta reaktiivisuutta. Hyvin pieni kidekoko kuitenkin lisää elektronien ja elektroniaukkojen rekombinaatiota, mikä lopulta vähentää fotoaktiivisuusilmiön hyödyntämistä käytännössä.

Absoluuttista kiteytymisastetta ei selvitetty tässä työssä, mutta eri käsittelyissä muodostuneiden partikkeleiden välisiä kiteytymisasteita vertailtiin DSC:n avulla. Kiteisyysaste kasvoi reaktioajan kasvaessa, sekä myös reaktiolämpötilan kasvaessa. Molemmilla lämpötiloilla 300 minuutin käsittelyillä partikkelit olivat oletettavasti kiteytyneet täysin ja 70 °C:ssa myös tunnin näyte oli täysin kiteytynyt. Muiden käsittelyiden partikkelit sisälsivät aina jonkin verran amorfista faasia. Reaktioajan kasvaessa partikkeleilla on enemmän aikaa kiteytyä ja korkeammassa lämpötilassa reaktiolla on energiaa edistääkseen kiteiden ydintymistä ja kasvua [42].

Titaanidioksidin kidefaasi riippui vain reaktioajasta eikä lämpötilalla ollut vaikutusta muuhun kuin kiteytymisasteeseen. XRD tuloksien perusteella sekä 10 minuutin, että 60 minuutin näytteissä esiintyi pääasiassa amorfista ja brookiitti faaseja. Lyhimmillä käsittelyillä amorfisen faasin osuus oli hyvin suuri. Tunnin käsittelyillä amorfisen faasin osuus oli jo kuitenkin huomattavasti pienempi, mutta silti myös brookiitti faasia esiintyi näytteissä. Brookiitin osuus koko jauheesta olisi myös syytä selvittää jatkotutkimuksilla.

Ylikriittisellä hiilidioksidilla tehtävässä titaanidioksidisynteessä syntyi brookittia, mikä oli yllättävä tulos. Brookittia valmistetaan perinteisesti hydrotermaalilla valmistusmenetelmillä, joissa käytetään sekä korkeaa painetta ja lämpötilaa. Brookiitin on sanottu olevan stabiilimpi korkeissa paineissa verrattuna anataasiin ja rutiiliin. [17, 19] Ylikriittisissä hiilidioksidi-käsittelyissä käytettiin suhteellisen korkeata 15,0 MPa painetta, minkä oletetaan edistävän brookiitti faasin syntymistä myös tässä valmistusmenetelmässä. Käsittelyajan pidetessä 300 minuuttiin, brookiitti vaikuttaisi kuitenkin muuttuvan anataasiksi. Aikaisemmat tutkimukset ovat toistaiseksi olleet ristiriidassa siitä, muuttuuko brookiitti anataasiksi vai päinvastoin [3]. Tämän työn tulosten perusteella brookiitti vaikuttaisi muuttuvan anataasiksi käsittelyajan pidetessä viiteen tuntiin. Alhaisen pH:n on myös huomattu edistävän brookiitin syntyä tietyissä tapauksissa [43, 44]. Ylikriittisessä hiilidioksidin käsittelyssä hiilidioksidi liukenee veteen muodostaen hiilihappoa, joka laskee koko

systemin pH:ta, millä voi olla osansa myös brookiitin syntymisen kannalta. Kuitenkin myös emäksisen pH:n huomattu vaikuttavan rakennetta lisäävästi, joten pH:n vaikutus brookiitin syntyyn ei ole täysin yksiselitteinen. Brookiitin syntymekanismia on syytä selvittää edelleen vaihtamalla ylikriittisen hiilidioksidikäsitteilyn parametreja sekä mahdollisesti myös lähtöaineiden pitoisuuksia.

8.2 Aerogeelien ylikriittinen kuivaus

Aerogeelien ylikriittinen kuivaus tehtiin käyttämällä kuivausmenetelmää, jossa jatkuva hiilidioksidivirtaus liuottaa etanolia geelin huokosista. Tällä kuivausmenetelmällä saatiin valmistettua aerogeelejä kohtuullisen nopeasti verrattuna perinteiseen menetelmään. Perinteisessä matalanlämpötilan ylikriittisessä kuivausmenetelmässä geelin etanoli vaihdetaan ensin nestemäiseen hiilidioksidiin, minkä jälkeen hiilidioksidi poistetaan hitaasti. Perinteiseen prosessiin menee kokonaisuudessaan yleensä noin 5–6 vuorokautta. Tässä työssä kuivauksen kokonaisaika saatiin vähennettyä 3,5 vuorokauteen. Aerogeelien valmistusprosessi geelin valmistamisesta aerogeelin kuivaamiseen asti kesti noin 11–12 vuorokautta. Työssä tarkasteltiin puhtaassa etanolissa vanhentunutta aerogeelin sekä TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentunutta aerogeelin kuivaamista.

Etanolissa vanhentettu aerogeeli oli ulkomuodoltaan tyypillinen piidioksidi aerogeeli eli läpinäkyvä ja sinertävä. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentettu aerogeeli oli korkeamman tiheyden johdosta läpinäkymätön sekä väriltään valkoinen. Läpinäkyvyys on oleellista joissain sovelluksissa, kuten optisissa sensoreissa, tai muissa optisissa sovelluksissa [4]. Taulukossa 8.1 on esitetty etanolissa sekä TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentettujen aerogeelien lopullisia ominaisuuksia.

Taulukko 8.1. Eri vanhennusliuoksilla vanhennettujen aerogeelien laskennalliset tiheydet ja huokoisuudet sekä BET ominaispinta-alat.

| | Etanoli vanhentettu aerogeeli | TEOS-etanoli-vesi vanhentettu aerogeeli |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|
| Tiheys (g/cm ³) | 0,07 | 0,18 |
| Huokoisuus (%) | 96,7 | 91,6 |
| Ominaispinta-ala (m ² /g) | 598,1 | 379,9 |

Etanolissa vanhentetulla aerogeelillä oli alhaisempi tiheys kuin TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentetulla aerogeelillä. Pienen tiheyden johdosta myös aerogeelin lujuus oli hyvin alhainen ja sen kestävyys oli heikko. Etanolissa vanhentettua geeliä piti käsitellä varoen, kun se punnittiin ja mitattiin. TEOS-etanoli-vesi vanhentetun aerogeelin tiheys oli suurempi, minkä vuoksi se oli myös lujempi ja kestävämpi. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot jatkuvat geelissä vanhennuksen aikana, mikä edistää piidioksidiverkon kasvua ja tihenemistä. Pelkässä etanolissa geelissä ei tapahdu merkit-

tävästi kyseisiä reaktioita. Nämä vanhennusten aikana tapahtuvat reaktiot vaikuttavat suuresti aerogeelin tiheyteen ja sitä mukaan myös lujuuteen [13]. Etanolissa vanhennetun aerogeelin heikko lujuus aiheutti kuivauksen aikana rakenteen kutistumista, säröilyä sekä muodonmuutoksia. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetun aerogeelin muoto pysyi puolestaan muuttumattomana eikä siinä havaittu lainkaan kutistumista.

Aerogeelien pienien tiheyksien ansiosta myös niiden huokoisuudet ja ominaispinta-alat olivat hyvin suuria. Huokoisuus ja ominaispinta-ala ovat yhdet tärkeimmistä aerogeelien ominaisuuksista niiden sovelluskohteiden kannalta. Etanoli-vanhennetun aerogeelin huokoisuus sekä ominaispinta-ala olivat suuremmat kuin TEOS-etanoli-vesi vanhennuksessa, mikä johtui aerogeelien tiheyseroista. Korkea huokoisuus johtaa tyypillisesti parempaan lämpö- ja äänieristyskykyyn. Suuri ominaispinta-ala puolestaan mahdollistaa paremman adsorptio pinta-alan, joka on hyödyksi esimerkiksi katalyysisovelluksissa. [4]

Etanolissa vanhennetun aerogeelin ominaisuudet, kuten huokoisuus ja ominaispinta-ala, olivat aerogeelien tyypillisten sovelluskohteiden kannalta paremmat. On kuitenkin huomion arvoista, että etanolissa vanhennetun aerogeelin alhainen lujuus sekä sen säröily ja halkeilu rajoittaisivat merkittävästi myös sen käyttökohteita. Jotta tällä kuivausmenetelmällä saataisiin ehjiä, sekä myös muilta ominaisuuksiltaan hyviä aerogeelejä, täytyy vanhennusmenetelmä valita oikein. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentamalla aerogeeleistä tulee lujempia, mutta ne menettävät läpinäkyvyytensä ja niiden huokoisuus ja ominaispinta-ala ovat pienemmät verrattuna etanolissa vanhennettuun aerogeeleihin. Optimaalinen aerogeeleli olisi ominaisuuksiltaan näiden välistä.

Nopeamman kuivausmenetelmän yhteydessä vaikuttaa kuitenkin myös suuremmat vuorovaikutukset korkeamman paineesta johtuen, minkä vuoksi geelien vanhennus ennen kuivausta on tärkeää sen mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi. Vanhennusvaiheessa merkittäviä tekijöitä ovat mm. käytettävä vanhennusliuos, vanhennuslämpötila ja vanhennusaika [4]. Näitä vaihtelemalla voidaan vaikuttaa aerogeelin tiheyteen ja siten myös lujuuteen. Tässä työssä valmistettuja aerogeelejä voitaisiin parantaa esimerkiksi lyhentämällä vanhennusaikaa tai muuttamalla vanhennuslämpötilaa TEOS-etanoli-vesiliuoksessa. Lisäksi vanhennusliuoksen TEOS ja vesi konsentraatioita muuttamalla vanhennuksessa tapahtuvien reaktiot muuttuvat ja vaikuttavat geelin ominaisuuksiin. On syytä pohtia myös muiden jo hyväksi todettujen vanhennusliuosten käyttöä, kuten puhtaassa vedessä ja korotetussa lämpötilassa vanhentaminen. [4]

Ylikriittisen hiilidioksidin kuivausparametreja muuttamalla voidaan vaikuttaa myös loppullisen aerogeelin ominaisuuksiin. Vaihtelemalla esimerkiksi jatkuvan hiilidioksidivirtauksen nopeutta, hiilidioksidin poistonopeutta tai vaihtamalla kuivaamislämpötilaa sekä -painetta, voitaisiin mahdollisesti vaikuttaa aerogeelin loppuominaisuuksiin. Aerogeelin vanhennuksella on kuitenkin huomattavasti suurempi vaikutus loppuominaisuuksiin ja varsinkin lujuuteen. Lujemmat aerogeeleli kestävät paremmin nopeamman kuivaamisen ja siten voivat nopeuttaa prosessoimisaikaa entisestään.

9. YHTEENVETO

Ylikriittinen hiilidioksidiprosessointi on osoittautunut hyvin monipuoliseksi materiaalien valmistusmenetelmäksi. Sen käyttömahdollisuudet ulottuvat aina pesumenetelmästä lääketeollisuuteen. Prosessi on hyvin muunneltavissa vain painetta ja lämpötilaa muuttamalla. Ylikriittinen hiilidioksidi on lisäksi myrkytön, lähes vaaraton sekä kierrätettävissä, minkä vuoksi se yleensä mielletäänkin vihreäksi teknologiaksi.

Tässä työssä keskityttiin ylikriittisen hiilidioksidin sekä sooli–geelimenetelmän yhteisiin prosessointimahdollisuuksiin. Näiden prosessien avulla syntetisoitiin titaanidioksidi partikkeleita sekä kuivattiin aerogeelejä. Molemmissa sovelluksissa käytettiin lähtöaineina sooli–geelisynteeseille tyypillisiä lähtöaineita eli metallialkoksiedeja. Lopulliset materiaalit saatiin valmistettua käyttämällä ylikriittistä hiilidioksidia. Ylikriittinen hiilidioksidi osoittautui molemmissa tapauksissa erittäin hyödylliseksi valmistusmenetelmäksi kahdessa hyvin erikaltaisessa prosessissa.

Ensimmäisessä sovelluksessa syntetisoitiin titaanidioksidipartikkeleita. Titaanidioksidi on hyvin laajasti käytetty tekninen keraami. Sillä on lukuisia sovelluskohteita esimerkiksi aurinkopaneeleissa tai ilman puhdistuksessa, mikä johtuu pääasiassa sen korkeasta fotoaktiivisuudesta. Aerogeeleit ovat hyvin huokoisia materiaaleja, joilla on hyvin mielenkiintoisia ominaisuuksia. Maailman keveimmät ja parhaimmat lämmöneristeet ovat aerogeelejä. Niitä käytetään myös avaruusteollisuudessa erilaisiin tarkoituksiin.

Titaanidioksidipartikkeleita syntetisoitiin käyttäen reaktioväliaineena ylikriittistä hiilidioksidia. Valmistusmenetelmä oli yksinkertainen ja nopea. Kaikki partikkelit olivat alle 1 μm ja niiden kidekoot olivat hyvin pieniä väliltä 1–4 nm. Suuren kiteisyyden omaavilla partikkeleilla oli erittäin suuret ominaispinta-alat 270–320 m^2/g . Nämä ominaisuudet ovat olennaisia titaanidioksidin suuren fotoaktiivisuuden kannalta, mutta itse fotoaktiivisuutta ei suoraan mitattu tässä työssä. Partikkeleiden fotoaktiivisuus olisi syytä selvittää jatkotutkimuksilla.

Muuttamalla prosessiaikaa saatiin valmistettua kahta eri titaanidioksidin faasia: brookiittia ja anataasia. Näiden lisäksi jauheissa oli myös amorfista faasia, jonka osuus pieneni reaktioajan sekä reaktiolämpötilan kasvaessa. Lyhyillä reaktioajoilla, 10 minuuttia ja 60 minuuttia, saatiin valmistettua brookiittia ja amorfista faasia. Amorfisen faasin esiintyminen todettiin pienestä kidekoosta, koska brookiitin kidekoko on suurempi kuin mitatut arvot. Tämä varmistettiin vielä DSC tuloksista. Brookiitti ja amorfinen faasi kiteytyivät lopulta anataasiksi reaktioajan pidetessä 300 minuuttiin. Brookiitti faasin osuutta verrattuna jauheisiin jääneen amorfisen faasin osuuteen ei selvitetty, mikä on syytä selvittää jatkotutkimuksien avulla. Eri kidefaasien syntyyn voi vaikuttaa myös reaktiopaineen muuttaminen, mikä tulisi myös selvittää jatkotutkimuksilla.

Ylikriittinen hiilidioksidiprosessointi osoittautui hyväksi titaanidioksidipartikkelisynteesin reaktiiväliaineeksi. Synteesissä onnistuttiin valmistamaan suuren ominaispinta-alan omaavia partikkeleita. Lisäksi onnistuttiin valmistamaan titaanidioksidin hankalimmin valmistettavaa kidefaasia eli brookiittia, melko yksinkertaisella valmistusmenetelmällä. Synteesin käsittelyparametreja muuttamalla pystyttiin vaikuttamaan partikkeleiden kiteisyyteen, kidefaasiin sekä partikkelikokoihin.

Toisessa sovelluksessa kuivattiin sooli–geelimenetelmällä tehtyjä geelejä aerogeeleiksi. Aerogeeleit kuivattiin liuottamalla geelin huokosista etanolia suoraan ylikriittisellä hiilidioksidilla. Perinteisessä matalan lämpötilan ylikriittisessä kuivausmenetelmässä etanoli vaihdetaan ensin nestemäiseen hiilidioksidiin, minkä jälkeen hiilidioksidi saatetaan ylikriittiseen tilaan ja poistetaan hitaasti aerogeeleistä. Tämän työn kuivausmenetelmässä geelit kuivattiin jatkuvalla ylikriittisen hiilidioksidin virtauksella, minkä jälkeen hiilidioksidi poistettiin hitaasti. Nopeampi kuivausaika saavutettiin siis lyhentämällä aerogeelein huokosien sisällä olevan etanolin liuotusta. Aerogeeleit saatiin kuivattua noin 30 % nopeammin verrattuna perinteiseen menetelmään.

Aerogeelien kuivaus suoritettiin kahdelle eri liuoksessa vanhennetulle geelille. Geelit vanhennettiin joko puhtaassa etanolissa, tai TEOS-etanoli-vesiliuoksessa. Nopeampi kuivausmenetelmä aiheutti etanolissa vanhennetussa geelissä kutistumista ja halkeilua. TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhentamalla saatiin lujempi aerogeeleli, joka kesti nopeamman kuivausmenetelmän. Molempien geelien huokoisuus ja ominaispinta-alat olivat hyvin korkeat. Aerogeelein ominaispinta-alat olivat etanolissa vanhennetulle geelille 598,1 m²/g ja TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetulle geelille 379,9 m²/g. Etanolissa vanhennetun aerogeelein tiheys oli 0,07 g/cm³ ja huokoisuus 96,7 %, sekä TEOS-etanoli-vesiliuoksessa vanhennetun geelin tiheys oli 0,18 g/cm³ ja huokoisuus 91,6 %. Nopeampi kuivausmenetelmä aiheutti suuremmat vuorovaikutukset geelien kanssa suuremman paineen ja hiilidioksidivirtauksen vuoksi. Geelien vanhentaminen niiden lujuuden kasvattamiseksi osoittautui välttämättömäksi, jotta voidaan nopeasti valmistaa ehjiä, kutistumattomia sekä muotonsa pitäviä monoliittisia aerogeelejä.

Aerogeelein kuivaus ylikriittisellä hiilidioksidilla onnistui hyvin. Muunnellulla kuivausprosessilla saatiin aerogeeleit kuivattua nopeasti. Aerogeeleit olivat tiheyksiltään hyvin pieniä ja ominaispinta-aloiltaan suuria, mitkä ovat tärkeimpiä aerogeelein ominaisuuksia. Vanhennusmenetelmällä oli suuri vaikutus lopullisen aerogeelein ominaisuuksiin ja se osoittautui kuivausprosessiakin tärkeämmäksi vaiheeksi aerogeelein koko valmistusprosessissa.

LÄHTEET

- [1] E. J. Beckman, "Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 28, no. 2–3, pp. 121–191, 2004.
- [2] X. Zhang, S. Heinonen, and E. Levänen, "Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 105, pp. 61137–61152, 2014.
- [3] T. a. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, and D. Bahnemann, "Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities.," *Photochem. & Photobiol. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 602–609, 2013.
- [4] M. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, *Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*. Springer, 2011.
- [5] A. Soleimani Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 199, no. 1, pp. 10–26, 2008.
- [6] R. Parhi and P. Suresh, "Supercritical Fluid Technology : a Review," *Adv. Pharm. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 13–36, 2013.
- [7] D. Sanli, S. E. Bozbag, and C. Erkey, "Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part I. Physical transformations," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 7, pp. 2995–3025, 2012.
- [8] S. Zhari, "Development of identification technique by FTIR-PCA for supercritical extracted metabolites from parkia speciosa (hassk) seeds," M. Sc. Thesis. University Sains Malaysia, 2007.
- [9] M. Alkio, "Purification of pharmaceuticals and nutraceutical compounds by sub- and supercritical chromatography and extraction.," VTT publication 673, 2008.
- [10] R. Sui and P. Charpentier, "Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol – Gel Chemistry in Supercritical Fluids," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 3057–3082, 2012.
- [11] J. Zha and H. Roggendorf, "Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 522–522, Oct. 1991.
- [12] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.
- [13] F. He, H. Zhao, X. Qu, C. Zhang, and W. Qiu, "Modified aging process for silica aerogel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 3, pp. 1621–1626, 2009.
- [14] J.-P. Nikkanen, S. Heinonen, E. H. Saarivirta, M. Honkanen, and E. Levänen, "Photocatalytically active titanium dioxide nanopowders: Synthesis, photoactivity and magnetic separation," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 47, p. 012066, 2013.

- [15] H. Li, "Synthesis of Titanium Dioxide Photocatalyst with the Aid of Supercritical Fluids," Ph. D. Dissertation, University of South Florida, 2013.
- [16] C. J. Philippopoulos and M. Nikolaki, "Photocatalytic Processes on the Oxidation of Organic Compounds in Water," in *New Trends in Technologies*, InTech, 2010, p. 108.
- [17] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 36–73, 2013.
- [18] A. Beltrán, L. Gracia, and J. Andrés, "Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23417–23423, 2006.
- [19] S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovsky, and N. Petrova, "Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, p. 1709, 2006.
- [20] J.-G. Li, "TiO₂ Nanocrystals: Phase Selection and Morphology Control," *Int. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 5–7, 2013.
- [21] X. Zhang, Z. Sui, B. Xu, S. Yue, Y. Luo, W. Zhan, and B. Liu, "Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 18, p. 6494, 2011.
- [22] L. Kocon, F. Despetis, and J. Phalippou, "Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 96–100, 1998.
- [23] "Nasa stardust aerogel." [Online]. Available: <http://stardust.jpl.nasa.gov/photo/aerogel.html>. [Accessed: 03-Jun-2016].
- [24] M. Perrut, E. Français, and M. F.- Champigneulle, "Aerogel Drying," *State art B. Supercrit. Fluids*, vol. 4, pp. 129–134, 2004.
- [25] C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, and I. Smirnova, "Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, 2012.
- [26] G. Rogacki and P. Wawrzyniak, "Diffusion of ethanol-liquid CO₂ in silica aerogel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 186, pp. 73–77, Jun. 1995.
- [27] Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, and P. Achard, "Diffusion during the supercritical drying of silica gels," *Dry. Technol.*, vol. 24, no. 9, pp. 1121–1125, 2006.
- [28] "Silica Aerogel (TEOS, Base-Catalyzed)." [Online]. Available: <http://www.aerogel.org/?p=1027>. [Accessed: 06-Apr-2016].
- [29] D. J. Suh, T. Park, J. H. Sonn, and J.-C. Lim, "Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by NH₄OH and NH₄F catalyzed sol-gel process," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, no. 18, pp. 1473–1475, 1999.
- [30] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 10, no. 3. Boston, MA: Springer US, 2003.

- [31] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, 2006.
- [32] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing*, vol. 12, no. 3. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [33] D. Rutheven, "Principles of adsorption & adsorption processes," *AIChE J.*, vol. 31, no. 3, pp. 523–524, Mar. 1985.
- [34] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2005.
- [35] C. Schick, "Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, no. 6, pp. 1589–1611, 2009.
- [36] H. Q. Xie, T. G. Xi, Q. H. Zhang, and Q. R. Wu, "Study on the phase transformation behavior of nanosized amorphous TiO₂," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 5, pp. 463–466, 2003.
- [37] A. Prefectural and G. Nishishinwari, "Effects of Heat Treatment on Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO₂," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 83–89, 2001.
- [38] B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, "Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, no. Iv, pp. 3746–3752, 1997.
- [39] M. Mirzaee, M. Amini, and M. Sadeghi, "Preparation and characterisation of boehmite, CuO, TiO₂ and Nb₂O₅ by hydrothermal assisted sol-gel processing of metal alkoxides," *Ceram. - Silikáty*, vol. 49, no. 1, pp. 40–47, 2005.
- [40] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 173, pp. 1–38, 2000.
- [41] T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 5313, 2012.
- [42] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7781–7787, 1999.
- [43] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, and R. Xu, "Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide," no. 21, pp. 1974–1980, 2002.
- [44] Y. Hu, H.-L. Tsai, and C.-L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 691–696, Apr. 2003.

Liite 1. TEM kuvia käsittelyistä 50 °C 10 minuuttia (A) ja 60 minuuttia (B) sekä 70 °C 10 minuuttia (C) ja 60 minuuttia (D).

