Tampereen yliopisto

Sinianna Kailajärvi

VALOINDUSOITU HYDROFIILISYYS TITAANIDIOKSIDIPINNOITTEISSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Marraskuu 2024

TIIVISTELMÄ

Sinianna Kailajärvi: Valoindusoitu hydrofiilisyys titaanidioksidipinnoitteissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Marraskuu 2024

Titaanidioksidi on puolijohde, jota käytetään useisiin erilaisiin sovelluksiin sen monipuolisten ja käyttökelpoisten ominaisuuksien vuoksi. Se on valoaktiivinen materiaali, jolla on kolme erilaista luonnossa esiintyvää kiderakennetta, jotka ovat rutiili, anataasi ja brukiitti. Anataasi on näistä kolmesta valoaktiivisin ja siksi useimmiten halutuin kiderakenne valoaktiivisuutta vaativiin sovelluksiin. Nanorakenteisesta titaanidioksidista voidaan valmistaa sovelluksia varten pinnoitteita esimerkiksi PVD-, CVD- ja sooli-geelimenetelmillä. Riittävän tehokkaalle UV-valolle altistettuna tällaiset pinnoitteet alkavat vetää vettä voimakkaasti puoleensa. Niiden kostutuskulma saadaan laskemaan lähelle nollaa astetta eli ne muuttuvat superhydrofiilisiksi. UV-altistuksen poistuessa, kostutuskulma palautuu useaan kymmeneen asteeseen eli titaanidioksidin valoindusoitu hydrofiilisyys on UV-valolla säädettävissä. Titaanidioksidi kykenee myös hajottamaan orgaanisia epäpuhtauksia UV-valon avulla eli se on fotokatalyytti.

Titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden syntymekanismiksi on ehdotettu useaa eri teoriaa. Pintavakanssien muodostumisen teorian mukaan UV-valossa pintaan syntyvät happivakanssit aiheuttavat pelkistysreaktion titaanidioksidin pinnassa, mikä johtaa hydrofiilisten OH-ryhmien absorptioon ja hydrofiilisyyden voimistumiseen. Ti-OH-sidosten rekonstruktion teorian mukaan UV-valo saa aikaan Ti-O sidosten hajoamisen, minkä seurauksena syntyy uusi OH-sidos, joka lisää titaanidioksidin pintaenergiaa ja saa näin aikaan hydrofiilisyyden vahvistumisen. Fotokatalyyttinen orgaanisten aineiden hajoaminen on teoria, jonka mukaan UV-valon vaikutuksesta pintaan adsorboituneet orgaaniset aineet hajoavat, jolloin pinta puhdistuu ja alta paljastuva täysin puhdas pinta käyttäytyy hydrofiilisesti. Mikään ehdotetuista mekanismeista ei yksin kykene selittämään titaanidioksidin valoindusoitua hydrofiilisyyttä täydellisesti, joten niiden lisäksi on ehdotettu yhdistettyä mekanismia, joka yhdistää vähintään kahden eri teorian mekanismeja. Täyttä varmuutta ilmiön mekanismista ei siis ole.

Titaanidioksidipinnoitteiden valoindusoitua hydrofiilisyyttä hyödynnetään itsepuhdistuvissa pinnoissa. Epäpuhtaudet hajoavat fotokatalyysillä auringon UV-valossa titaanidioksidilla päällystetyillä pinnoilla. Kun pintaan tulee vettä, tunkeutuu se pinnan hydrofiilisyyden vuoksi kiinni pintaan, epäpuhtauksien alle, ja huuhtoo näin epäpuhtaudet pinnalta pois. Itsepuhdistuvia pintoja käytetään esimerkiksi erilaisten rakennusten julkisivuissa ja korkeiden tai vaikeasti saavutettavien rakennusten ikkunalaseissa. Myös huurtumattomissa pinnoissa hyödynnetään titaanidioksidin valoindusoitua hydrofiilisyyttä. Vesi levittäytyy superhydrofiilisille pinnoille tasaiseksi ohueksi kalvoksi, jolloin pieniä pisaroita, joista huuru koostuu, ei pääse muodostumaan. Huurtumattomia pintoja käytetään esimerkiksi moottoriajoneuvoteollisuudessa ajoneuvojen peileissä ja ikkunoissa. Huurtumattomat pinnat ovat myös itsepuhdistuvia. Sovellusten haasteena on vaatimus riittävän tehokkaasta UV-valosta ja veden läsnäolosta. Siksi ne rajoittuvat yleensä ulkoilmasovelluksiin.

Tämän kirjallisuusselvityksen tavoite on koota yhteen tietoa titaanidioksidin valoindusoidusta hydrofiilisyydestä, sen mekanismeista ja sovelluksista. Työ on tehty Tampereen yliopiston materiaalitekniikan tutkinto-ohjelman kandidaatintyöksi.

Avainsanat: titaanidioksidi, hydrofiilisyys, valoaktiivisuus, pinnoite, itsepuhdistuvuus, huurtumattomuus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ OPINNÄYTTEESSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

☒ Ei
☐ Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia: -

Tekoälysovellusten nimet ja versiot: -

Käyttötarkoitus: -

Osiot, joissa tekoälyä on käytetty: -

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joissa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Tämä työ on kandidaatintutkielma, jonka aihe on valoindusoitu hydrofiilisyys titaanidioksidipinnoitteissa. Työssä käsitellään itse ilmiötä, sen mekanismeja sekä yleisimpiä sovelluksia. Työ on tehty Tampereen yliopistossa, tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunnalle materiaalitekniikasta. Työn ohjasi Arnold Ismailov, jolle haluan esittää valtavat kiitokset erityisesti kärsivällisyydestä ja rauhallisen rennosta asenteesta. Hänen arvokkaat ohjeensa auttoivat etenkin työn aiheen rajaamisessa sekä jäsentelyssä järkeväksi kokonaisuudeksi.

Haluan kiittää myös rakkaita ystäviäni. Ilman heidän raudanlujaa ja ehtymätöntä tukeaan tämä työ olisi todennäköisesti valmistunut tismalleen samaan aikaan, kuin mitä se nyt valmistui, sillä he yrittivät kaikin mahdollisin ja mahdottomin keinoin kannustaa minua työn valmiiksi saattamisessa jo kauan kauan ennen tätä hetkeä. Kiitos siis tuestanne! :3

Tampereella, 10.11.2024

Sinianna Kailajärvi

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. TITAANIDIOKSIDIPINNOITTEIDEN HYDROFIILISYYS 2
2.1 Titaanidioksidipinnoitteet 2
2.2 Kostutus ja kostutuskulma 5
2.3 Hydrofiilisyys 8
2.4 Titaanidioksidin fotokatalyysi 9
3. VALOINDUSOIDUN HYDROFIILISYYDEN MEKANISMIT 11
3.1 Pintavakanssien muodostuminen 11
3.2 Ti-OH-sidosten rekonstruktio 12
3.3 Fotokatalyyttinen orgaanisten aineiden hajoaminen 13
3.4 Yhdistetty mekanismi 14
4. SOVELLUKSET 16
4.1 Itsepuhdistuvat pinnat 16
4.2 Huurtumattomat pinnat 19
4.3 Muita sovelluksia 20
5. YHTEENVETO 23
LÄHTEET 25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

eV	elektronivoltti
PVD	eng. physical vapor deposition, pinnoitusmenetelmä
CVD	eng. chemical vapor deposition, pinnoitusmenetelmä
ALD	eng. atomic layer deposition, pinnoitusmenetelmä
UV	ultraviolettisäteily

1. JOHDANTO

Valoindusoitu hydrofiilisyys on ilmiö, jonka japanilainen yritys TOTO vahingossa huomasi syntyvän titaanidioksidipinnoitteessa laboratorioissaan vuonna 1995 [1]. Tämän jälkeen ilmiötä on tutkittu laajasti ja paljon ja sitä on hyödynnetty monenlaisiin sovelluksiin, joista tärkeimpiä ovat itsepuhdistuvat ja huurtumattomat pinnat. Mekanismia ilmiön takana ei kuitenkaan edelleenkään tiedetä täysin varmaksi.

Tässä kirjallisuusselvityksessä esitellään titaanidioksidin valoindusoitu hydrofiilisyys ja kerrotaan sen taustalla vaikuttavista tekijöistä, teoriasta ja sovelluksista. Luvussa kaksi kerrotaan titaanidioksidista ja pinnoitteista, kostutuksesta, hydrofiilisyydestä sekä fotokatalyysistä. Se antaa pohjustusta ja taustateoriaa luvulle kolme, jossa käsitellään mahdollisia eri mekanismeja valoindusoidun hydrofiilisyyden syntymiselle. Luku neljä käsittelee ilmiötä hyödyntävien titaanidioksidipinnoitteiden sovelluksia ja luku viisi on yhteenveto edellä mainituista ja siinä pohditaan myös kirjallisuusselvityksen laatua ja mahdollisia jatkotutkimuksen kohteita.

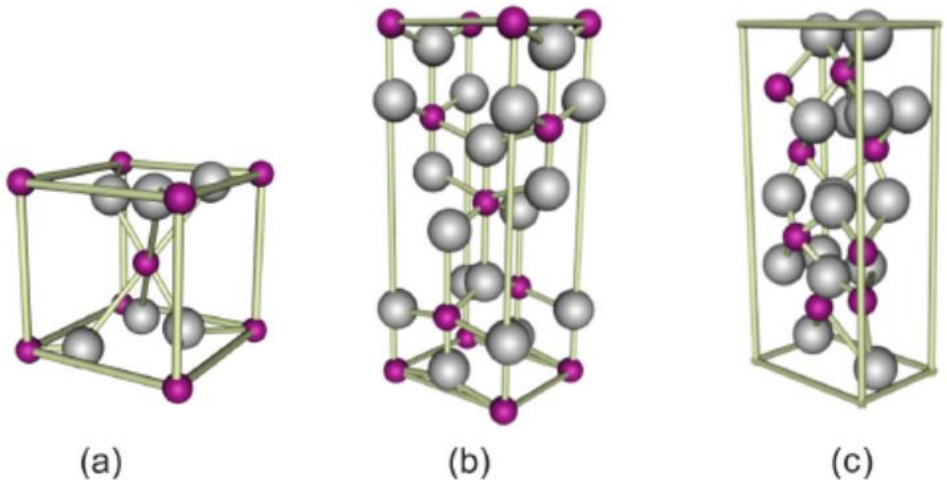
Titaanidioksidista ja sen ominaisuuksista on tehty valtavasti tutkimusta ja esimerkiksi yksinomaan sen fotokatalyysistä on julkaistu sadoittain artikkeleja. Tietoa löytyy siis paljon mutta se on usein hyvin sirpaleista ja sitä löytyy monista eri lähteistä. Tämän kirjallisuusselvityksen tavoitteena on koota yhteen tietoa titaanidioksidipinnoitteista ja niiden valoindusoidusta hydrofiilisyydestä ja sovelluksista.

2. TITAANIDIOKSIDIPINNOITTEIDEN HYDROFIILISYYS

2.1 Titaanidioksidipinnoitteet

Titaanidioksidi, TiO_2, on puolijohde, jota käytetään useissa erilaisissa sovelluksissa sen erittäin monipuolisten ja uniikkien ominaisuuksien vuoksi. Erityisesti nanorakenteisen titaanidioksidin ominaisuudet ovat osoittautuneet hyvin hyödyllisiksi useissa erilaisissa käyttökohteissa. Sitä käytetään laajasti esimerkiksi pigmenttinä, sillä sen korkean taitekertoimen ansiosta TiO_2-pigmentit ovat hyvin kirkkaita ja peittäviä. Se on valoaktiivinen materiaali, eli valon avulla siihen saadaan aikaiseksi elektroniaukkopareja, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää aurinkopaneeleissa sähkön tuottamiseen sekä muun muassa itsepuhdistuvina pinnoitteina. Nanorakenteisen titaanidioksidin ominaisuuksista ja sovelluksista on tehty valtavasti tutkimusta, ja muun muassa A. Khataeen ja G. A. Mansoorin kirjassa Nanostructured titanium dioxide materials properties, preparation and applications sekä Y. Lanin, L. Cookin ja A. Lisfin kirjassa Titanium dioxide nanoparticles: characterization, properties and synthesis on listattu useita merkittäviä artikkeleita ja tutkimuksia aiheesta. [2, 3] Monet julkaisuista sijoittuvat 2010-luvun vaihteeseen, jolloin titaanidioksidin tutkiminen oli suuressa nosteessa.

Titaanidioksidia esiintyy luonnossa ympäri maailmaa erilaisissa titaania sisältävissä mineraaleissa, ja sitä voidaan valmistaa synteettisesti. Luonnossa sillä on kolme erilaista kiderakennetta, jotka ovat rutiili, anataasi ja brukiitti. [2, 3] Kiderakenteet on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Titaanidioksidin kiderakenteet: a) rutiili b) anataasi c) brukiitti [2 s. 2].

Kuvassa 1 violetit pallot kuvaavat titaania ja harmaat happea. Kaikkien kolmen kiderakenteen perusrakennusosa sisältää titaaniatomin, jota ympäröi kuusi happiatomia vääristyneenä oktaedrisena konfiguraationa. [2] Erilaiset kiderakenteet saavat aikaan hieman erilaisia ominaisuuksia. Rutiili ja anataasi ovat esimerkiksi molemmat valoaktiivisia rakenteita, mikä tarkoittaa, että valon energian avulla niistä saadaan irrotettua elektroni kuoreltaan, mutta tämä energia on anataasille 3,2 eV ja rutiilille 3,0 eV. Tämän eron takia anataasi rakenne voi heijastaa sekä näkyvää valoa että UV-valoa mutta rutiili ainoastaan näkyvää valoa. Lisäksi kiderakenteista anataasi ja brukiitti ovat metastabiileja ja voivat kuumennettaessa muuttua rutiiliksi, joka on näistä kolmesta stabiilein rakenne. Titaanidioksidilla on myös useita muita kiderakenteita mutta nämä kolme ovat yleisimpiä, sillä ne ovat edullisia, myrkyttömiä ja fotokatalyyttisiä eli valoaktiivisia. [3] Titaanidioksidi onkin eniten tutkittu fotokatalyytti, ja anataasia pidetään yleisesti valoaktiivisimpana rakenteista ja siksi se on tiettyihin sovelluksiin halutuin rakenne [4, 5].

Valoaktiivisia titaanidioksidipinnoitteita käytetään muun muassa veden ja ilman puhdistukseen sekä itsepuhdistuviin ja huurtumattomiin pintoihin. Tällaisten pinnoitteiden valmistukseen on useita erilaisia tapoja, joita ovat esimerkiksi PVD (eng. Physical vapor deposition), CVD (eng. Chemical vapor deposition), jonka yksi alalaji on ALD (eng. atomic layer deposition), sekä sooli-geelimenetelmä. [2] Näistä tekniikoista kerrotaan seuraavaksi enemmän.

PVD on ohutkalvojen valmistustapa, jossa pinnoitemateriaali höyrystetään ja kondensoidaan sitten pinnoitettavalle materiaalille vakuumissa. Se on täysin fysikaalinen prosessi, joka vaatii esimerkiksi korkean lämpötilan vakuumihöyrystyksen tai

plasmaruiskutuksen. PVD:tä on käytetty titaanidioksidipinnoitteiden aikaansaamiseksi useille erilaisille materiaalipinnoille esimerkiksi itsepuhdistuviin sovelluksiin. Metodilla voidaan valmistaa kiteisiä anataaseja ja rutiileja titaanidioksidipinnoitteita. Sen haasteita ovat korkea hinta, korkeat vaaditut lämpötilat ja vakuumit sekä tarve oikeanlaiselle jäähdytysjärjestelmälle korkeiden lämpötilojen takia. [6]

CVD-prosessissa pinnoitteen kaasuisessa olomuodossa olevat lähtöaineet reagoivat kemiallisesti tai hajoavat muodostaen ohutkalvon pinnoitettavan materiaalin päälle. Reaktio saa energiansa pinnoitettavan materiaalin lämmityksestä. Metodi on hyvin joustava ja sopii moneen sovellukseen. Syntyvää pinnoitetta voidaan muokata helposti reaktio-olosuhteita muuttamalla. [6] Itsepuhdistuvia anataaseja titaanidioksidipinnoitteita voidaan CVD:llä valmistaa esimerkiksi pyrolyysillä, jossa käytetään TTIP:tä eli titaanitetraisopropoksidia ja happikaasua lähtöaineina [2, 6]. Toisin kuin tietyt muut pinnoitusmenetelmät, kuten suihkupinnoitus, CVD ei vaadi jälkihehkutuskäsittelyjä kiteisyyden saavuttamiseksi [6]. Metodin haasteita ovat kuitenkin sen vaatimat korkeat lämpötilat ja lopputuotteiden mahdollinen geometrinen tai dimensionaalinen vääristyminen [2].

ALD on yksi CVD-menetelmän muodoista. ALD eroaa perinteisestä CVD:stä siten, että siinä kemiallinen reaktio hajotetaan kahteen puolireaktioon pitämällä lähtöaineet erillään toisistaan. Menetelmä perustuu siihen, että reaktiot tapahtuvat materiaalin pinnalla ja ovat itseään rajoittavia. Tämä mahdollistaa syntyvän pinnoitteen erittäin tarkan atomitason kontrolloinnin. ALD soveltuu monien materiaalien pinnoittamiseen, ja tuloksena on homogeeninen hyvin yhtenäinen ja tarkan paksuuden omaava pinnoite. Tästä syystä metodia onkin tutkittu ja käytetty paljon valoaktiivisten TiO_2-pinnoitteiden valmistukseen. [6, 7]

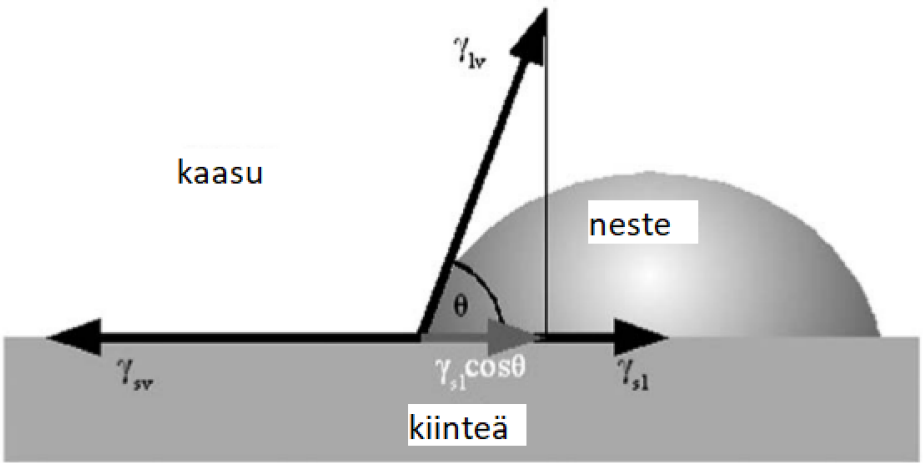
Sooli-geelimenetelmää voidaan käyttää titaanidioksidipinnoitteiden valmistukseen kasto-, ruisku- tai spin-pinnoituksen avulla. Kiteisen anataasin rakenteen aikaansaamiseksi menetelmä vaatii yleensä myös jälkihehkutuksen korkeissa lämpötiloissa. [6] Sooli-geelimenetelmän nimitys tulee siitä, että lähtöaineet valmistetaan liuoksessa [8]. Sana sooli viittaa kolloidisiin hiukkasiin sekoitettuna nesteeseen ja geeli jäykkään polymeeriverkostoon, jossa polymeeriketjujen keskimääräinen pituus on yli mikrometrin [2]. Menetelmä perustuu hydrolyysiin ja kondensaatioreaktioon [8]. Prosessi käynnistyy titaania sisältävän liuoksen kontrolloidulla hydrolyysillä, jossa mukana on usein myös muita aineita reaktiota vahvistamaan. Tämän jälkeen tapahtuu kondensaatioreaktio, jonka tuloksena syntyy titaanidioksidia, joka lisätään pinnoitettavan

materiaalin pinnalle. Sitten pinnoite kuivataan, jotta ylimääräinen neste ja muut aineet saadaan poistettua siitä. Lopuksi tehdään vielä jälkihehkutus oikeiden ominaisuuksien ja rakenteiden aikaansaamiseksi. [2] Sooli-geelipinnoitusta voidaan käyttää esimerkiksi lasin ja metallin pinnoittamiseen. Lämpöherkät materiaalit, kuten polymeerit, eivät välttämättä kestä perinteisen sooli-geelimenetelmän vaatimia korkeita lämpötiloja, mutta erilaisia tapoja madaltaa vaadittavaa lämpötilaa on kehitetty käyttäen esimerkiksi aerosoleja ja ilmassa tapahtuvaa lämmitysprosessia. [6] Sooli-geelimenetelmän vahvuuksia ovat muun muassa se, että se ei vaadi monimutkaisia järjestelyjä, käsittely on helppoa ja syntyvän pinnoitteen hiukkaskokoa, puhtautta ja homogeenisyyttä voidaan kontrolloida prosessia muuttamalla [2].

Titaanidioksidipinnoitteiden valmistukseen voidaan käyttää myös muita menetelmiä, kuten teollisuudessa käytettäviä sulfaatti- ja kloorimenetelmiä, joista aiemmin mainitulla voidaan valmistaa sekä rutiileja että anataaseja rakenteita ja jälkimmäisellä ainoastaan rutiileja [9]. Pinnoitusmenetelmän valintaan vaikuttavat monet tekijät, joita ovat muun muassa budjetti, pinnoitteelta vaadittu rakenne ja laatu, sovelluskohde ja käytettävissä olevat resurssit. Niiden perusteella jokaiseen tilanteeseen voidaan valita sopivin vaihtoehto. Jatkossa tässä työssä titaanidioksidipinnoitteesta puhuttaessa tarkoitetaan jollakin näistä menetelmistä tehtyä kiteistä pinnoitetta.

2.2 Kostutus ja kostutuskulma

Kostutus kuvaa nesteen käyttäytymistä materiaalipinnalla. Pinnan kostutus voidaan määrittää mittaamalla kostutuskulma, joka on kiinteän pinnan ja sen päälle asetetun pisaran neste-kiinteä-kaasu-kosketuskohtaan piirretyn tangentin välinen kulma kuvan 2 mukaisesti.



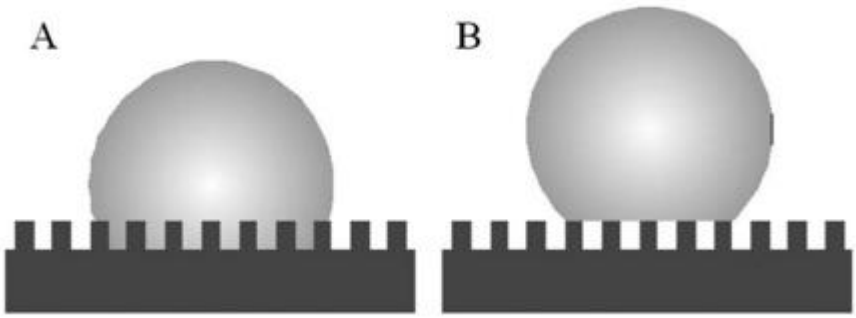
Kuva 2: Kostutuskulma (Youngin kulma) θ. Muokattu lähteestä [6].

Tätä kulmaa kutsutaan myös nimellä Youngin kulma Youngin ehdottaman teorian ja sen pohjalta muodostetun yhtälön mukaan. [6, 10] Youngin teorian mukaan kostutuskulma voidaan laskea kaavalla

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} cos\theta, \quad (1)$$

jossa θ on kontaktikulma, γ_{sv} on rajapintajännitys kiinteän ja kaasun välillä, γ_{sl} kiinteän ja nesteen välillä sekä γ_{lv} nesteen ja kaasun välillä [6]. Youngin yhtälö on kuitenkin vain teoreettinen ja pätee ainoastaan täysin tasaisille pinnoille, joissa pisaraan kohdistuvat sivusuuntaiset voimat ovat tasapainossa, ja systeemi on stabiili. Mitä pienempi kostutuskulma on, sitä parempi on pinnan kostutus. [6, 10]

Pinnan karheus vaikuttaa suuresti sen kostumiseen. Yleisesti voidaan esittää kaksi tapausta karhean pinnan kostutuksesta, jotka on esitetty kuvassa 3. Kuvassa vasemmalla on täysin kostunut tilanne, Wenzelin malli, jossa neste myötäilee pinnan muotoja ja tunkeutuu materiaalipinnan koloihin. Oikealla taas on esitetty kostumaton tilanne, Cassie ja Baxter -malli, joka syntyy kaasutaskujen muodostumisesta materiaalipinnan koloihin. [6, 10]



Kuva 3: Karhean pinnan kostutus: A) Wenzelin malli B) Cassie ja Baxter -malli [6].

Koska Youngin yhtälö pätee ainoastaan täysin tasaisille pinnoille, karheiden pintojen kostutuskulmaa ei sen avulla voida laskea. Wenzelin mallin mukaan karhean pinnan kostutus riippuu siitä, millaista on saman materiaalin tasaisen pinnan kostutus. Jos kostutuskulma on tasaisella pinnalla alle 90°, karhealla pinnalla kostutuskulma pienenee.

Jos taas tasaisen pinnan kostutuskulma on suurempi kuin 90°, kostutuskulma suurenee karhealla pinnalla. Wenzelin mallin mukaan pinnan ominaisuudet siis vahvistuvat karheuden lisääntyessä. Tämä johtuu siitä, että pinta-ala pisaran ja pinnan välillä kasvaa. [6, 10] Wenzelin teoriassa karhean pinnan kostutuskulma voidaan laskea kaavalla

$$cos\theta_r = rcos\theta_s, \tag{2}$$

jossa θ_r on karhean pinnan kostutuskulma, θ_s on sileän pinnan kostutuskulma ja r on suhde, joka kuvaa, kuinka paljon suurempi on karhean pinnan pinta-ala, A_r, vastaavan kokoiseen sileään pinta-alaan, A_s, verrattuna. Tämä suhde lasketaan kaavan (3) mukaisesti [6]

$$r = \frac{A_r}{A_s}. \tag{3}$$

Toinen karhean pinnan kostutukseen käytetty teoria on Cassie ja Baxter -malli. Sen mukaan, kun pinnan karheus kasvaa riittävästi, muuttuu energisesti suotuisammaksi se, että neste asettuu pinnan karheuden päälle ja näin vähentää kontaktipinta-alaa nesteen ja pinnan välillä, kuten kuvassa 3 B. [10] Cassie ja Baxter mallin mukaan karhean pinnan kostutus on kaikissa tapauksissa pienempi kuin saman materiaalin sileän pinnan kostutus [6]. Mallin mukaan kostutuskulma voidaan laskea kaavalla (4)

$$cos\theta_r = fcos\theta_s + (f - 1), \tag{4}$$

jossa f on kiinteän rajapinnan osuus koko rajapinnasta ja muut muuttujat ovat samoja kuin Wenzelin teoriassa. Kyseinen yhtälö pätee kuitenkin vain silloin, kun karhea pinta koostuu tasapintaisista pilareista, mikä on todellisuudessa tilanne vain harvoin. [10]

Pinnan kostutukseen vaikuttaa itse materiaalin ja sen pinnankarheuden lisäksi monia muitakin asioita. Pinnan kaltevuus, voimat, jotka vaikuttavat pisaraan sekä esimerkiksi epäpuhtaudet materiaalipinnalla ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat todelliseen

kostutukseen. Kostutuskulman määrittäminen on siis usein monimutkaista ja etenkin sen määrittäminen tarkasti voi joissakin tapauksissa olla hyvinkin vaikeaa. [11] Kostutuskulman mittaaminen on kuitenkin monissa tilanteissa olennaista ja sen avulla voidaan määritellä materiaalin tiettyä käyttäytymistä kuten hydrofiilisyyttä, josta kerrotaan seuraavaksi lisää.

2.3 Hydrofiilisyys

Hydrofiilisyys tarkoittaa materiaalin kykyä vetää vettä puoleensa ja siten kostuttaa pintaa. Sana hydrofiilisyys on peräisin kreikan kielen sanoista ”hydro”, joka tarkoittaa vettä, ja ”philic”, joka tarkoittaa vetovoimaa tai viehtymystä. [12] Hydrofiilisyys tarkoittaa siis suoraan käännettynä viehtymystä veteen. Hydrofiilisyys määritellään kostutuskulman avulla. Materiaalin katsotaan olevan hydrofiilinen, mikäli sen kostutuskulma, eli Youngin kulma, on alle 90°. Jos taas kostutuskulma on yli 90°, katsotaan materiaalin olevan hydrofobinen eli vettä karkottava. Tieteellinen yhteisö on yleisesti hyväksynyt nämä määritelmät, mutta ne eivät ole täydellisiä, sillä perusteluita sille, miksi kostutuskulman yhtäkkinen muutos juuri 90° kohdalla muuttaisi materiaalin käyttäytymisen hydrofiilisestä hydrofobiseksi, ei juurikaan ole. [13]

Kock-Yee Lawn ja Hong Zhaon kirjassa “Surface Wetting Characterization, Contact Angle, and Fundamentals” kerrotaan, kuinka määritelmän puutteellisuutta on pyritty ratkaisemaan. Hydrofiilisyyttä ja -fobisuutta on esitetty määriteltäväksi esimerkiksi hydraation vapaaenergian avulla, jossa käyttäytyminen muuttuu tietyllä energialla. Myös kostutuskulmaa, joka on noin 65° on ehdotettu käyttäytymisen muutoksen rajaksi, sillä tämä kulma toimii rajana, jota suuremmilla kulmilla ilmenee pitkäaikaista hydrofobisuutta. Nämä määrittelyt eivät kuitenkaan liity juurikaan itse veden ja pinnan väliseen vetovoimaan, ja muutos käyttäytymisessä on vähittäistä ja jatkuvaa, joten rajakohdat eivät ole täsmällisiä eivätkä määrittelyt täydellisiä. [12, 13] Kirjassa kerrotaan myös sen kirjoittajien ja Benedict Samuelin vuonna 2011 tekemästä tutkimuksesta, jossa vesipisaroita irrotettiin erilaisilta materiaalipinnoilta. Sen perusteella pinnasta loittonevan pisaran kostutuskulma, joka on eri kuin Youngin kulma, sillä tilanne ei ole staattinen, kertoo pinnan ja veden vetovoimasta. Tutkimuksessa huomattiin, että jos pinnasta loittonevan pisaran kostutuskulma on alle 90°, jää pisarasta pintaan pieni jäännöspisara, kun taas yli 90 asteen kulmilla pinta jää täysin puhtaaksi. Tämä kertoo kiistattomasti vetovoimasta veden ja pinnan välillä, ja tutkimuksen pohjalta hydrofiilisyyden voisi määritellä Youngin kulman sijaan pinnasta loittonevan kulman avulla, jolloin materiaalit, joiden loittoneva kostutuskulma on alle 90°, ovat hydrofiilisia. [12, 14] Tässä työssä

hydrofiilisyyden määritelmänä pidetään kuitenkin perinteistä ja yleisesti hyväksyttyä Youngin kulman määritelmää.

Hydrofiilisyyden erikoistapaus on superhydrofiilisyys. Materiaalia pidetään superhydrofiilisenä, kun sen (Youngin) kostutuskulma on hyvin pieni, jopa nollaa lähestyvä. Tällaisten materiaalien pintaenergia on suuri, ja siksi ne vetävät vettä todella voimakkaasti puoleensa, jolloin vesi levittyy pinnalle pisaran muodostumisen sijaan. Wenzelin mallin avulla, kaavalla (2), voidaan arvioida karhean pinnan kostutuskulmaa. Siitä huomataan, että hydrofiilisellä pinnalla karheuden lisääntyessä kostutuskulma lähenee nopeasti nollaa. Tällöin vesi kostuttaa pinnan täysin, sillä se on energiatehokkaampaa kuin pisaramuodossa pysyminen. [10]

Titaanidioksidipinnoitteet ovat sisätiloissa normaaleissa olosuhteissa hydrofiilisiä. Niiden kostutuskulma on kuitenkin useita kymmeniä asteita. Kun TiO_2-pinnoitte altistetaan riittävän tehokkaalle UV-valolle, alkaa kostutuskulma pienentyä ja vesi levittäytyä pinnalla aiheuttaen lopulta suurin piirtein 0° kostutuskulman. Kun UV-valon lähde poistetaan, tulee prosessista käänteinen ja kostutuskulma palautuu takaisin useisiin kymmeniin asteisiin, mutta kulma saadaan jälleen pienentymään tuomalla UV-lähde takaisin. Tätä ilmiötä kutsutaan valoindusoiduksi hydrofiilisyydeksi (eng. photo-induced hydrophilicity). Titaanidioksidipinnoitteiden kostutusta voidaan siis muokata UV-valon avulla. Veden kostutuskulman pienentyessä UV-valon vaikutuksesta titaanidioksidista tulee samalla voimakkaasti oleofiilinen, eli myös öljyn kostutuskulma muuttuu hyvin pieneksi. Lisäksi titaanidioksidiin muodostuu samalla kuvio hydrofiilisiä ja hydrofobisia alueita. Tämä niin kutsuttu amfifiilisyys on titaanidioksidin uniikki ominaisuus. Kun UV-valolle altistusta jatketaan riittävän pitkään, oleofiilisyys kuitenkin muuttuu oleofobisuudeksi, mutta hydrofiilisyys säilyy ja hydrofobiset alueet uudelleenjärjestäytyvät. Titaanidioksidin valoindusoitu hydrofiilisyys on tärkeä ominaisuus, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi itsepuhdistuvissa ja huurtumattomissa pinnoissa. [6, 10] Tällaisista sovelluksista kerrotaan lisää tämän työn luvussa 4.

2.4 Titaanidioksidin fotokatalyysi

Fotokatalyysi on ilmiö, jota esiintyy puolijohteissa, kuten titaanidioksidissa, ja yleisesti sen katsotaan aiheutuvan valoindusoitujen elektronien ja aukkojen syntymisestä materiaalissa [10]. Fotokatalyyteiksi taas määritellään materiaalit, jotka kykenevät hajottamaan epähaluttuja aineita auringon UV-valon avulla [15]. Titaanidioksidi on siis fotokatalyytti.

Kun titaanidioksidi altistetaan valolle, jonka energia on riittävän korkea, anataasin tapauksessa 3,2 eV ja rutiilin 3,0 eV, saadaan elektroni irtoamaan valenssivyöltä ja se kulkeutuu johtavuusvyölle. Nämä syntyneet varauksenkuljettajat, eli elektronit ja aukot, kulkeutuvat titaanidioksidin pinnalle, jossa ne kykenevät hapettamaan ja pelkistämään absorboituja elektroninluovuttajia ja -vastaanottajia rajapinnan varauksensiirrolla. Suurin osa varauksenkuljettajista kuitenkin yhdistyy keskenään, jolloin niiden energia muuttuu lämmöksi. Useimmissa titaanidioksidin fotokatalyyttisissä sovelluksissa happi toimii primaarisena elektronin vastaanottajana, ja se vangitsee elektronin materiaalin pinnalle synnyttäen O_2^--ioneja. Elektroniaukon sen sijaan pinnassa pitää hydroksiryhmä muodostaen OH-radikaaleja. Näiden syntyneiden O_2^--ionien ja OH-radikaalien on havaittu kykenevän tehokkaasti hajottamaan orgaanisia epäpuhtauksia, mikä on titaanidioksidin fotokatalyyttisyyden perusta. [6, 10]

Titaanidioksidin fotokatalyyttisyys on valoindusoidun hydrofiilisyyden lisäksi erittäin tärkeä ominaisuus moniin sovelluksiin kuten itsepuhdistuviin pintoihin. Fotokatalyyttisyys on myös monimutkainen ilmiö, josta on tehty erittäin paljon tutkimusta ja tämän työn avaus aiheesta on hyvin pääpiirteinen ja suppea mutta kuitenkin tarpeellinen valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismin sekä sovellusten ymmärtämiseksi.

3. VALOINDUSOIDUN HYDROFIILISYYDEN MEKANISMIT

3.1 Pintavakanssien muodostuminen

Pintavakanssien kehittymistä, eli pelkistysmekanismia, on ehdotettu yhdeksi titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismiksi [6, 16]. Teorian mukaan UV-valon ansiosta titaanidioksidissa syntyy elektroniaukkopareja, jotka kulkeutuvat pintaan ja aiheuttavat siellä happivakansseja. Tämän seurauksesta Ti^{4+} pelkistyy Ti^{3+}:ksi, joka taas aiheuttaa veden hajoamista, mikä johtaa hydrofiilisten OH-ryhmien absorptioon ja pintaenergian vahvistumiseen. [6] Näin myös pinnan hydrofiilisyys vahvistuu.

Hydrofiilisyyden on näytetty liittyvän vahvasti tarkasteltavaan kidepintaan. Pinnan (001)-suunnassa ei ole niin kutsuttuja siltahappiatomeja (eng. bridging oxygen), mikä johtaa kyseisessä suunnassa voimakkaaseen ja vaikeasti korjaantuvaan deformaatioon. Sen sijaan (110)-suunnassa on ympäröiviä atomeja reaktiivisempia siltahappiatomeja, joten valoindusoidut happivakanssit eivät johda suureen deformaatioon. Tämän takia (110)-suunnan hydrofiilisyys on voimakkaampaa kuin (001)-suunnan, mutta (001)-suunnassa valoindusoitu hydrofiilisyys pysyy pidempään, sillä rakennemuutos on radikaalimpi. On myös huomattu, että happea sisältävässä atmosfäärissä rutiilin erilliskiteen valoindusoidut hydrofiiliset ominaisuudet heikkenevät pinnan (100)- ja (110)-suunnissa, joissa molemmissa siltahappiatomeja on läsnä. Kostutuskulmaa ei saada UV-valon avulla muutettua ollenkaan (001)-suunnassa happirikkaassa atmosfäärissä, sillä syntyvät happivakanssit korjaantuvat nopeasti ja täydellisesti siltahappiatomien puuttuessa. [6]

Pintavakanssien kehittymisen metodi ei kuitenkaan ainakaan yksin tai muokkaamattomana täysin selitä valoindusoitua hydrofiilisyyttä. On esimerkiksi huomattu, että vaikka TiO_2-pinta valmistettaisiin siten, että siinä on happivakansseja, sillä ei ole vaikutusta materiaalin hydrofiilisyyteen. Tämä on selvässä ristiriidassa sen kanssa, että pintavakanssien muodostuminen olisi syynä valoindusoidulle hydrofiilisyydelle. Lisäksi kun pintavakanssien muodostumista on tutkittu, on huomattu, että niiden muodostumiseen tarvittava aika UV-valon altistuksessa on useita päiviä,

mutta hydrofiilisyys on yleensä havaittavissa jo muutamien tuntien UV-valoaltistuksen jälkeen. [6, 16] Näistä syistä pintavakanssien muodostuminen ei voi olla ainakaan ainoa selitys valoindusoidulle hydrofiilisyydelle.

3.2 Ti-OH-sidosten rekonstruktio

Yhden esitetyn teorian mukaan valoindusoitu hydrofiilisyys liittyy Ti-OH-sidosten rekonstruktioon, eli uudelleenrakentumiseen, titaanidioksidin pinnalla. Teorian mukaan UV-valon takia syntyneet aukot heikentävät Ti-O-sidosta, ja vesimolekyylien tarttuminen saa aikaan tämän sidoksen hajoamisen. Varausten tasapainottamiseksi protoni irtoaa, ja muodostuu uusi OH-sidos, joka on teorian mukaan termodynaamisesti epästabiilimpi kuin happivakanssiin sitoutunut OH-ryhmä. Tämä OH-ryhmien rekonstruktio lisää titaanidioksidin pintaenergiaa, joka saa aikaan hydrofiilisyyden voimistumisen. Kun UV-lähde poistetaan syntyneet OH-ryhmät desorboituvat vähitellen pinnasta H_2O_2:ksi tai H_2O:ksi ja O_2:ksi, jolloin pinnan hydrofiilisyys alkaa jälleen vähentyä. [6]

Myöskään tämä teoria ei muokkaamattomana kykene selittämään valoindusoidun hydrofiilisyyden mekaniikkaa täysin. On esimerkiksi huomattu, että titaanidioksidin hydrofiilisyys saadaan välittömästi katoamaan vakuumissa. Ti-OH-sidosten rekonstruktio ei voi toimia selityksenä titaanidioksidin hydrofiilisyydelle, sillä näitä sidoksia ei saa poistettua vakuumilla huoneenlämmössä. [6]

Vuonna 2023 julkaistussa J.Zhangin, L. Lin ja H. Lin tutkimuksessa ”Adsorption-Controlled Wettability and Self-Cleaning of TiO_2” valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismia tutkittiin molekyylidynamiikan (MD) simulaatioilla. Tutkimuksessa havaittiin, että lisääntyneet OH-ryhmät titaanidioksidin pinnalla lisäävät sen hydrofiilisyyttä. Lisäksi havaittiin, että titaanidioksidin pinnan kostutuksen muokkaaminen on mahdollista säätämällä siihen kiinnittyvien karboksyylihappojen pituutta. [17] Havainnoista ensimmäinen tukee vahvasti Ti-OH-sidosten rekonstruktion teoriaa titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden taustalla ja jälkimmäinen laajentaa sitä selittäen muita ilmiöön liittyviä havaintoja. Itsepuhdistuvista pinnoista ja materiaaleista kertova vuonna 2023 julkaistu kirja tukee myös tätä teoriaa. Siinä teoriaksi valoindusoidun hydrofiilisyyden taustalla ehdotetaan ajatusta siitä, että titaanidioksidin pintaenergia kasvaa, kun sen pinta täyttyy termodynaamisesti epästabiileista OH-ryhmistä, mikä johtaa superhydrofiilisyyteen [18]. Tätä teoriaa tukevia havaintoja on siis useita, mutta sekään ei silti kykene täydellisesti selittämään ilmiötä.

3.3 Fotokatalyyttinen orgaanisten aineiden hajoaminen

Valoindusoitua hydrofiilisyyttä on selitetty myös hieman toisenlaisella mekanismilla eli fotokatalyyttisellä orgaanisten aineiden hajoamisella [6]. Yatesin ja kollegoiden vuonna 2005 julkaistun teorian mukaan titaanidioksidin pintaan on adsorboitunut orgaanisia aineita, jotka hajoavat fotokatalyyttisesti, eli hapettuvat, UV-valon vaikutuksesta, ja alta paljastuva puhdas pinta käyttäytyy hydrofiilisesti. Heidän kokeessaan hajoamiselle todettiin kaksi erilaista tilannetta. Toisessa tilanteessa pinnalla on vain yksi pisara, johon kohdistetaan UV-säteilyä, ja kun orgaanisia aineita hajoaa pisaran läheltä riittävästi, syntyy kriittinen tilanne, jossa pinta puhdistuu täydellisesti, ja puhdas pinta vetää pisaraa voimakkaasti puoleensa aiheuttaen kostutuskulman äkillisen pienenemisen ja veden leviämisen pinnalle. Toisessa tilanteessa taas pintaan kohdistetaan ensin UV-säteilyä, minkä jälkeen lisätään pisara. Pisaran kostutuskulma on sitä pienempi mitä kauemmin UV-säteilyä pintaan on kohdistettu ennen pisaran lisäämistä. Näin havaitaan siis vähittäinen kostutuskulman pieneneminen, joka tapahtuu sitä mukaan, kun orgaanisia aineita puhdistuu. [19]

Toisen samantyyppisen teorian mukaan myös lämmöllä on vaikutusta valoindusoidun hydrofiilisyyden syntymiseen. Teorian mukaan vesimolekyylit desorboituvat UV-säteilylähteen aiheuttaman lämmön vuoksi ja samanaikaisesti tapahtuu fotokatalyyttinen orgaanisten aineiden hajoaminen. Teorian mukaan superhydrofiilisyys syntyy ainoastaan näiden molempien mekanismien toteutuessa. UV-säteilyn loppuessa pinta viilenee ja vesimolekyylit, sekä orgaaniset aineet, adsorboituvat uudelleen. Pelkällä pinnan lämmittämisellä ilman UV-valoa ainoastaan vesi desorboituu mutta orgaanisia aineita ei hajoa pinnasta ja tällöin havaitaan noin 30° kostutuskulma. [6]

Myöskään tämä teoria ei kykene yksin selittämään valoindusoitua hydrofiilisyyttä. Mekanismi ei esimerkiksi selitä sitä, miksi UV-valon vaikutuksesta titaanidioksidin pinnalle muodostuu aluksi sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia alueita. Jos pinnan puhdistuminen olisi ilmiön taustasyynä, pitäisi puhtaan pinnan olla tasaisen hydrofiilinen eikä siinä pitäisi olla erilaisia alueita. Jos Yatesin ja muiden teoria pitäisi paikkansa täytyisi kaikkien valoindusoitua hydrofiilisyyttä ilmentävien aineiden olla myös fotokatalyyttisiä. Näin ei kuitenkaan ole, sillä esimerkiksi vanadiumoksidin kostutuskulma alenee UV-säteilyn vaikutuksesta, mutta fotokatalyysiä ei tapahdu. Lisäksi kun titaanidioksidia on puhdistettu tavalla, jolla orgaaniset aineet hajoavat samalla mekanismilla kuin fotokatalyysissä, on havaittu 10–20° kostutuskulma mutta ilman UV-valoa superhydrofiilisyyttä ei ole saavutettu. [6] On siis selvää, että orgaaniset aineet

titaanidioksidin pinnalla aiheuttavat kostutuskulman kasvamista, mutta valoindusoitu hydrofiilisyys ei kuitenkaan selity yksin niiden fotokatalyyttisellä puhdistumisella [16]. Fotokatalyysi saattaa olla selityksenä kostutuskulman osittaiseen alenemiseen esimerkiksi noin 30°:een, jolloin jokin toinen mekanismi alentaa kostutuskulman 0–5 asteeseen. Tämän tyyppistä teoriaa edustaa yhdistetty mekanismi, josta tässä työssä kerrotaan seuraavaksi.

3.4 Yhdistetty mekanismi

Kuten yllä on todettu, yksikään mainituista teoreettisista mekanismeista ei täysin eikä aukottomasti selitä valoindusoidun hydrofiilisyyden kaikkia kokeellisia ominaisuuksia. Tästä syystä on tultu tulokseen, että ilmiön takana saattaa olla yhdistetty mekanismi. Se yhdistää ainakin kahden eri teorian mekanismeja. [6]

Yhdistetyssä mekanismissa valoindusoidun hydrofiilisyyden syntyminen jakautuu kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa hallitseva mekanismi on fotokatalyyttinen orgaanisten aineiden hajoaminen. Siinä UV-valon vaikutuksesta titaanidioksidin pinnalla olevat orgaaniset aineet hapettuvat ja siten pinta puhdistuu. Tämän seurauksesta kostutuskulma laskee puhtaalla pinnalla muutamaan kymmeneen asteeseen. Toisessa osassa, jossa hallitseva mekanismi on pintavakanssien muodostuminen, kaikki valoindusoituneet elektroniaukkoparit muodostavat happivakansseja, jotka adsorboivat vettä. Tämä saa myös aikaan uusien OH-ryhmien muodostumisen titaanidioksidin pinnalla, mikä nostaa pintaenergiaa. Näin voidaan saavuttaa noin 0–5 asteen kostutuskulma eli superhydrofiilisyys. UV-säteilytyksen loppuessa muodostuneet OH-ryhmät desorboituvat, hydrofiilisyys vähenee ja saavutetaan jälleen alkuperäinen tila. [6]

A. V. Emelinen ja muiden vuoden 2013 julkaisussa ”Factors Affecting UV-Induced Superhydrophilic Conversion of a TiO2 Surface” valoindusoidun hydrofiilisyyden tehokkuuden kerrotaan riippuvan UV-valon intensiteetistä ja aallonpituudesta. Tämä taas viittaa vahvasti siihen, että valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismiin kuuluu joka tapauksessa titaanidioksidin pinnasta poistuvat elektronit ja varauksenkuljettajien synty. [20]

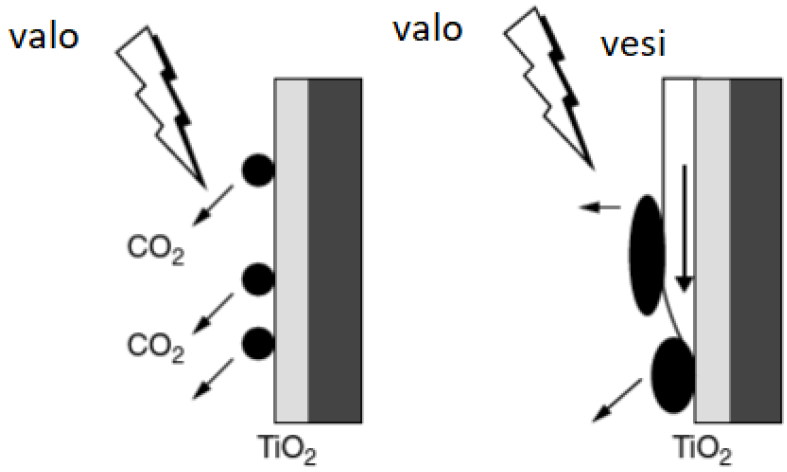
Teorioita titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismeista on siis useita. Täyttä yhteisymmärrystä ilmiöstä ei vieläkään ole saavutettu, mutta uusimmat tutkimukset viittaavat juuri lisääntyneiden OH-ryhmien aiheuttamaan pintaenergian nousuun. Vaikka mekanismi ilmiön synnylle ei ole täysin tunnettu, on sitä jo pitkään

osattu hyödyntää erilaisissa sovelluksissa. Valoindusoitu hydrofiilisyys onkin esimerkki ilmiöstä, josta tutkimus on alkanut samaan aikaan kuin sen ensimmäisten käytännön sovellusten käyttöönotto eli hyvin pian ilmiön löytymisen jälkeen [20]. Näistä käytännön sovelluksista kerrotaan lisää seuraavassa kappaleessa.

4. SOVELLUKSET

4.1 Itsepuhdistuvat pinnat

Itsepuhdistuvat pinnat ovat valoindusoidun hydrofiilisyyden yksi yleisimmistä sovelluksista. Titaanidioksidin itsepuhdistuvissa sovelluksissa hyödynnetään usein sekä fotokatalyyttisiä että valoindusoidun hydrofiilisyyden mekanismeja. Fotokatalyysin avulla titaanidioksidin pinnalle tulleet bakteerit eliminoituvat ja orgaaniset epäpuhtaudet hajoavat UV-valossa. Nämä epäpuhtaudet saadaan helposti poistettua sadeveden avulla, sillä UV-valossa hydrofiiliseksi muuttunut titaanidioksidi vetää vettä puoleensa enemmän kuin epäpuhtauksia korkean pintaenergian ansiosta, jolloin vesi tunkeutuu epäpuhtauksien ja pinnan väliin ja huuhtoo ne pinnalta pois. [10] Kuva 4 demonstroi titaanidioksidipinnoitteen erinomaista itsepuhdistavaa ominaisuutta fotokatalyysillä ja hydrofiilisyydellä.



Kuva 4: Titaanidioksidin itsepuhdistuvuus: vasemmalla fotokatalyysi, oikealla valoindusoitu superhydrofiilisyys. Muokattu lähteestä [10 s. 63].

Kosteissa olosuhteissa itsepuhdistuvuus toimii myös siten, että hydrofiilinen titaanidioksidin pinta saa aikaan vesimolekyylien levittäytymisen pinnalle muodostaen barrierin pinnan ja epäpuhtauksien välille. Epäpuhtaudet eivät pääse kiinni itse pintaan, jolloin ne huuhtoutuvat helposti pois irrallisten vesimolekyylien mukana. Tämä saa aikaan pitkäkestoisen itsepuhdistuvuuden mutta on vahvasti riippuvainen veden ja UV-säteilyn läsnäolosta. [21] Myös tämä mekanismi perustuu titaanidioksidin korkeaan pintaenergiaan.

Tällä tavalla itsepuhdistuvia pintoja voidaan käyttää useisiin erilaisiin sovelluksiin. Itsepuhdistuvia titaanidioksidipinnoitteita käytetään esimerkiksi rakennusmateriaaleissa, moottoriajoneuvoteollisuudessa, keittiö- ja kylpyhuonelaatoissa ja jopa tekstiileissä [6]. Japanilainen yritys TOTO oli ensimmäinen, joka onnistui luomaan valoindusoidun hydrofiilisen tuotteen. Sen nimi on Hydrotech™ ja se käyttää UV-valoa hyväkseen hajottamaan pinnasta saasteet, jotka sitten huuhtoutuvat esimerkiksi sadeveden avulla pois. TOTO on onnistunut käyttämään tuotetta rakennusmateriaaleissa, pinnoitteissa ja maaleissa sekä sisä- että ulkoilmasovelluksissa. Rakennusmateriaalien pinnoitukseen käytetään usein anataasia titaanidioksidia sen hyvän termisen stabiiliuden vuoksi, sillä se helpottaa kestävän pinnoitteen aikaansaamista. [21]

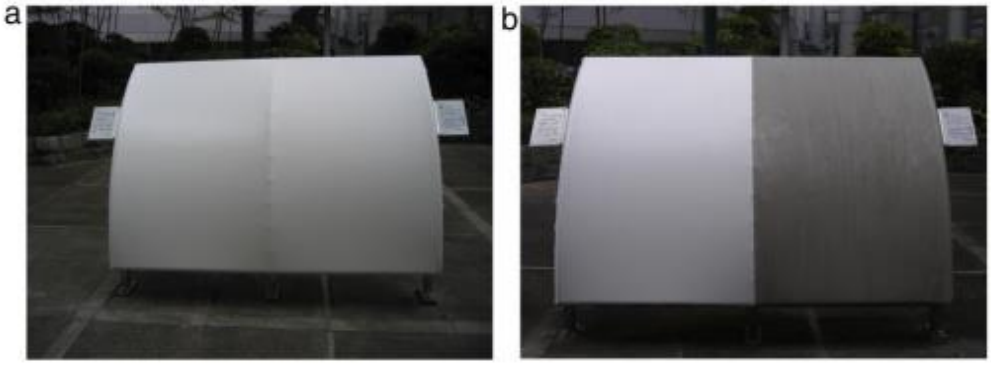
Itsepuhdistuvia pinnoitteita, jotka hyödyntävät valoindusoitua hydrofiilisyyttä on käytetty muun muassa Kiinan kansallisen oopperatalon lasisessa kuvussa, Dives in Misericordia -kirkon valkoisissa sementtipaneeleissa Roomassa sekä Dubain krikettistadionin katossa, joka on valmistettu polytetrafluorieteenistä, eli PTFE-muovista, ja päällystetty titaanidioksidipinnoitteella [21]. Nämä kolme on esitetty kuvassa 5. Itsepuhdistuvat titaanidioksidipinnoitteet soveltuvat siis monenlaisien rakennusmateriaalien pinnoittamiseen. Ne ovat alun perin yleistyneet erityisesti Japanissa esimerkiksi korkeiden rakennuksien tai muuten vaikeasti saavutettavien rakennuksien ikkunoissa ja kattopaneeleissa [21]. Pinnoitteen avulla materiaali saadaan pysymään puhtaana pitkään ilman minkäänlaista vaivannäköä.

TOTO:n arvion mukaan tavallisesta tiilistä valmistettu rakennus japanilaisessa kaupungissa vaatii puhdistamista vähintään viiden vuoden välein säilyttääkseen hyvän ulkonäön mutta itsepuhdistuvista tiileistä valmistettu rakennus säilyy hyvännäköisenä 20 vuotta ilman minkäänlaista ylläpitoa [16]. Arvio saattaa olla hieman liioitellun positiivinen, sillä TOTO on pioneeri itsepuhdistavien tiilien valmistuksessa. Itsepuhdistuvilla pinnoitteilla säästetään kuitenkin ylläpitokustannuksissa, lisätään turvallisuutta, kun kenenkään ei tarvitse mennä korkeisiin ja vaarallisiin paikkoihin pintoja puhdistamaan, sekä parannetaan rakennusten ympäristöystävällisyyttä, sillä puhdistukseen ei tarvitse käyttää pesuaineita tai ylimääräistä vettä, kun pinnoite ja sadevesi riittävät. Itsepuhdistuva titaanidioksidia sisältävä sementti onnistuu myös säilyttämään rakennuksien arkkitehtuurisen kauneuden hyvin alkuperäisen valkoisen värin pysyessä valkoisena. Myös autojen maaleissa käytettävät itsepuhdistuvat pinnoitteet ylläpitävät suunniteltua kauneutta ja saattavat lisätä kustannustehokkuutta ja ympäristöystävällisyyttä pesutarpeiden vähentyessä. [6, 21, 22]

Kuva 5: Kiinan kansallinen oopperatalo, Rooman Dives in Misericordia -kirkko ja Dubain krikettistadion [6, 23, 24]

Edellä kuvatut tehokkaasti itsepuhdistuvat pinnat rajoittuvat ulkoilmasovelluksiin, jossa auringonvalon UV-säteilyä ja sadevettä on rajattomasti. On olemassa myös itsepuhdistuvia titaanidioksidipinnoitteisia sisätilasovelluksia, kuten moottoritietunneleiden lamppujen lasit, mutta ne perustuvat ainoastaan titaanidioksidin fotokatalyysiin, ei hydrofiilisyyteen. Niissä lampusta lähtevä UV-säteily on riittävän voimakas saamaan aikaan titaanidioksidin itsepuhdistuvuuden, jonka avulla pakokaasusta syntyvää saastumista saadaan poistettua pinnalta, ja lasi säilyttää läpinäkyvyytensä pitkään. Puhdistumisen on kuitenkin huomattu olevan riippuvainen puhdistumisen ja saastumisen suhteutetuista nopeuksista. Puhdistuminen tapahtuu ainoastaan, jos fotokatalyyttinen puhdistuminen tapahtuu saastumista nopeammin. [16]

Veden läsnäolo riittävässä UV-säteilyssä tuo prosessiin mukaan hydrofiilisyyden hyödyntämisen, jolloin pelkän fotokatalyysin rajoite poistuu, sillä vesi huuhtoo saasteita pois. Näin vesi ja titaanidioksidin valoindusoitu hydrofiilisyys siis tekevät itsepuhdistuvuudesta tehokasta. Esimerkki tällaisesta tehokkaasta ja pitkäkestoisesta titaanidioksidipinnoitteen itsepuhdistuvuudesta on esitetty kuvassa 6, joka on Kanagawa Academy of Science and Technology, KASTin, fotokatalyysimuseon testi polyvinyylikloridisesta (PVC) telttamateriaalista, josta puolet on päällystetty titaanidioksidipinnoitteella ja puolet jätetty päällystämättä. [16]

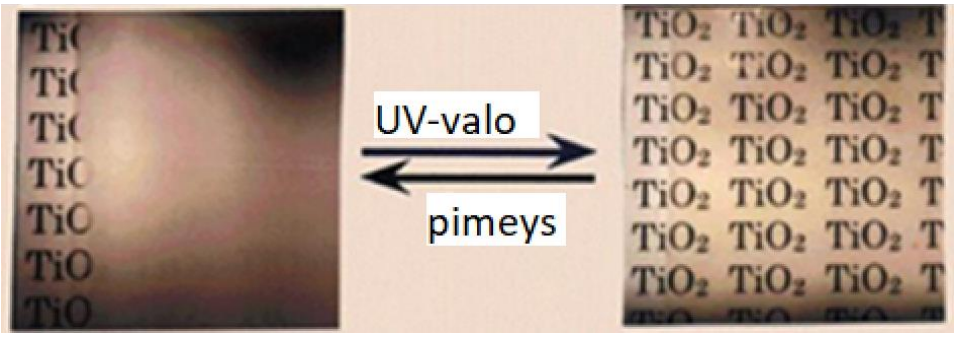


Kuva 6: PVC-telttamateriaali, josta vasen puoli on päällystetty TiO_2:lla ja oikea puoli on päällystämätön: a) kuva heinäkuulta 2004 b) kuva huhtikuulta 2007 [16].

Kuvasta 6 huomataan, kuinka titaanidioksidilla päällystetty puoli on säilynyt täysin puhtaana lähes kolmen vuoden ajan, kun taas päällystämättömälle puolelle on kertynyt paksu tummanharmaa likakerros.

4.2 Huurtumattomat pinnat

Toinen titaanidioksidipinnoitteiden tärkeistä sovelluksista on huurtumattomat pinnat. Niiden toiminta perustuu hyvin samanlaiseen mekanismiin itsepuhdistuvien pintojen kanssa, ja ne ovatkin usein myös itsepuhdistuvia, mutta niiden käyttötarkoitus on kuitenkin erilainen. Huuru syntyy, kun kostea ilma kondensoituu pintaan ja muodostaa hyvin pieniä pisaroita, jotka saavat valon siroamaan useaan suuntaan. Tämä heikentää näkyvyyttä todella paljon, sillä valon siroaminen tekee pinnasta sumean. Titaanidioksidin valoindusoitu superhydrofiilisyys saa aikaan pisaroiden leviämisen pintaan UV-valossa suuren pintaenergian ansiosta kuten on esitetty kuvassa 7. Kun vettä on vain vähän, hyvin ohueksi levittäytyneet pisarat haihtuvat nopeasti pois ja kun vettä on enemmän, muodostaa se pintaan yhtenäisen kalvon, jonka läpi näkyvyys on täysin kirkas. Näin titaanidioksidipinnoitteita voidaan käyttää huurtumattomien pintojen aikaansaamiseen. [10, 16]



Kuva 7: Titaanidioksidin huurtumattomuus UV-valon avulla. Muokattu lähteestä [21].

Huurtumattomia titaanidioksidipinnoitteita käytetään moottoriajoneuvoteollisuudessa muodostamaan puhtaita häikäisemättömiä ikkunoita, peilejä, ajovaloja ja sensoripintoja. Pinnoitteet lisäävät ajoneuvojen turvallisuutta tarjoamalla selvän huurtumattoman ja pisaravapaan näkymän peleistä ja ikkunoista myös sumuisella ja sateisella kelillä. Kuva 8 havainnollistaa pinnoitteen vaikutusta näkyvyyteen auton sivupeilissä. [6]

Kuva 8: Auton sivupeili: vasemmalla päällystämätön, oikealla titaanidioksidilla päällystetty [6].

Huurtumattomia titaanidioksidipinnoitteita käytetään moottoriajoneuvoteollisuuden lisäksi esimerkiksi ilmastointilaitteissa. Kesäisin kuumaa ilmaa viilennettäessä vettä usein kondensoituu ilmastointilaitteen jäähdytysripoihin ja muodostuu suuria pisaroita, jotka muodostavat siltoja vierekkäisten ripojen välille. Tämä voi heikentää lämmönvaihtotehokkuutta ja lisätä ilmanvastusta heikentäen näin myös ilmastointilaitteen toimintaa. Titaanidioksidipinnoituksella tätä ilmiötä saadaan vähennettyä, sillä vesi ei pääse kertymään ripoihin, jolloin siltoja ei pääse muodostumaan. [16]

Huurtumattomien pinnoitteiden haasteet ovat myös samankaltaisia kuin itsepuhdistuvien pinnoitteiden. Niidenkin käyttö rajoittuu lähinnä ulkoilmasovelluksiin. Sovellusten käytön laajentamista ja esimerkiksi superhydrofiilisyyden saavuttamista näkyvän valon avulla pidetään tärkeänä, jotta titaanidioksidin ominaisuuksia voitaisiin hyödyntää yhä laajemmin. Huurtumattomien titaanidioksidipinnoitteiden ominaisuuksia onkin pyritty parantamaan. Pinnan muuttuminen superhydrofiiliseksi nopeutuu ja pinta pysyy sellaisena pidempään, kun pinnan karheutta lisätään. Tämä kuitenkin laskee pinnoitteet kirkkautta ja läpinäkyvyyttä optisen siroamisen vuoksi. Lisäämällä pinnoitteeseen esimerkiksi piidioksidia (SiO_2) superhydrofiilisyys saadaan myös kestämään pidempään mutta se saattaa hidastaa pinnoitteen muutosta hydrofiiliseksi. Pinnoitteen valmistukseen liittyy siis paljon tasapainoilua optimaalisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi kuhunkin sovelluskohteeseen. [10, 16]

4.3 Muita sovelluksia

Titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden hyödyntämistä on tutkittu viilentäviin sovelluksiin. On havaittu, että superhydrofiiliselle pinnalle muodostuu yhtenäinen kalvo

vettä paljon pienemmällä vesimäärällä kuin millekään tavalliselle pinnalle. Tällainen ohut kalvo vettä haihtuu hyvin nopeasti, joten superhydrofiilinen pinta voisi olla erinomaisen hyödyllinen useissa lämmönsiirtosovelluksissa. Titaanidioksidipinnoitteita voisi tällä tavalla hyödyntää esimerkiksi suurissa kaupungeissa rakennusten viilennykseen. Viilennys toimisi siten, että pinnoitettuja rakennuksia suihkutettaisiin jatkuvasti vedellä, joka voisi olla esimerkiksi säiliöön kerättyä sadevettä. Koska yhtenäinen kalvo muodostuu superhydrofiiliselle pinnalle hyvin helposti, vettä ei kuluisi paljon. Haihtuva kalvo viilentäisi rakennusta huomattavasti etenkin aurinkoisina kesäpäivinä. Sovelluksen avulla voitaisiin säästää huomattavan paljon rakennusten ilmastoinnin sähkönkulutuksessa, kun niiden käytön tarve pienenisi rakennuksen viilentyessä. Jos käytetty vesi olisi sadevettä, ei vedenkäyttökään aiheuttaisi lisäkustannuksia. [16] Veden suihkuttaminen vaatisi suihkutusjärjestelmän, joka tietenkin kuluttaisi jonkun verran sähköä. Titaanidioksidipinnoite auttaisi kuitenkin myös pitämään rakennukset puhtaana itsepuhdistuvuuden ansiosta, jolloin puhdistuksen aiheuttamat kustannukset ja kulutus pienenisivät [16].

Jos titaanidioksidin valoindusoitu hydrofiilisyys saataisiin tehokkaasti aktivoitua näkyvässä valossa, yksi arkielämän esimerkki sisätilasovelluksesta voisi olla kylpyhuoneiden peilit ja muut pinnat. Pintoihin ei muodostuisi pisaroita, jolloin ne pysyisivät kirkkaina eikä niihin kuivuessa syntyisi kuivuneiden pisaroiden jälkiä. Pinnoitteet voisivat myös mahdollisesti auttaa ehkäisemään kosteusvaurioiden syntymistä, sillä ohut kalvo vettä kuivuu nopeasti pinnoilta. Tulevaisuudessa titaanidioksidipinnoitteiden käyttö saattaa yleistyä yhä enemmän moottoriajoneuvoteollisuudessa. Itseohjautuvat autot esimerkiksi luottavat vahvasti sensoreiden virheettömään toimintaan ympäristön havainnoinnissa [25]. Sateinen tai sumuinen keli ei yksinkertaisesti voi vaikuttaa sensoreiden luotettavuuteen, joten itsepuhdistuvien ja huurtumattomien pinnoitteiden käyttö on lähes välttämätöntä.

Titaanidioksidipinnoitteilla on myös lukuisia muita sovelluksia. Itsepuhdistavia ominaisuuksia on tutkittu muun muassa antibakteerisiin, itsepuhdistuviin ja hajua poistaviin sovelluksiin esimerkiksi tekstiileissä, kuiduissa ja puuvillassa [6]. Titaanidioksidin on havaittu kykenevän tappamaan bakteereja UV-valossa, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää antibakteerisena pinnoitteena. Näitä sovelluksia on käytetty tästä syystä esimerkiksi sairaalavaatteissa ja niiden käyttöä on tutkittu myös leikkaussalien pinnoissa. Sovellusten toimivuus vaatii riittävän tehokkaan UV-valon, mikä osittain rajoittaa käyttöä, mistä syystä olisi erittäin hyödyllistä saada myös antibakteeriset ominaisuudet toimimaan näkyvän valon vaikutuksesta. [16] Antibakteeriset sovellukset

perustuvat kuitenkin pääosin fotokatalyysiin eivätkä niinkään hydrofiilisyyteen, joten niihin ei tässä työssä paneuduta syvemmin.

5. YHTEENVETO

Tämän työn tarkoitus oli kerätä yhteen tietoa titaanidioksidipinnoitteiden valoindusoidusta hydrofiilisyydestä. Kyseessä on siis monimutkainen ilmiö, jonka syntymekanismia ei täydellisesti tunneta, mutta usean eri teorian mukaan siihen liittyy OH-ryhmien lisääntymisestä johtuva pintaenergian kasvu. Lisäksi varmuudella on voitu todeta, että epäpuhtauksien poistuminen titaanidioksidin pinnasta UV-valon vaikutuksesta saa aikaan kostutuskulman alenemisen, joten voisi päätellä, että myös se on osasyynä valoindusoidun hydrofiilisyyden syntyyn.

Vaikka ilmiön syntymekanismi ei ole täysin tunnettu, osataan sitä hyödyntää moniin sovelluksiin, joista tärkeimpiä ovat muun muassa itsepuhdistuvat ja huurtumattomat pinnat. Sovelluskohteiden käyttöä voitaisiin kuitenkin haluta laajentaa esimerkiksi ainoastaan näkyvän valon alueelle, jolloin tarve UV-valosta poistuisi. Sisätilasovelluksille voisi olla paljon tarvetta ja niitä voitaisiin hyödyntää mahdollisesti useissa erilaisissa kohteissa. Jos valoindusoidun hydrofiilisyyden syntymekanismista olisi varmuus, saattaisi tämä ymmärrys auttaa sovellusten käytön laajentamisessa. Tästä syystä titaanidioksidin valoindusoidun hydrofiilisyyden tutkimus on edelleen relevanttia. Lisäksi uusi tieto ja ymmärrys voi aina avata ovia myös täysin uusille tutkimuksenkohteille ja sovelluksille.

Tämä työ keskittyi nimenomaan titaanidioksidipinnoitteiden käyttäytymiseen ja sovelluksiin liittyen valoindusoituun hydrofiilisyyteen. Selvitystä voisi laajentaa myös muihin titaanidioksidin vähemmän tutkittuihin ominaisuuksiin ja sovelluksiin, kuten veden ja ilman puhdistukseen. Myös titaanidioksidipinnoitteiden ominaisuuksien tehostamisesta ja esimerkiksi tutkimuksesta, jota on jo tehty näkyvän valon sovelluksista, voisi tehdä jatkoselvitystä. Tämä työ kokosi kuitenkin titaanidioksidipinnoitteiden valoindusoidun hydrofiilisyyden perusperiaatteet ja tärkeimmät asiat yhteen kirjallisuuskatsaukseen.

Työn lähteet eivät ole kovin tuoreita, sillä ne ovat pääosin peräisin 2010-luvun taitteesta. Tämä voisi hieman laskea työn luotettavuutta mutta suuri osa aiheen tutkimuksesta on keskittynyt juuri tuolle ajalle ja etenkään toisen ja kolmannen luvun teorioiden perusteet eivät ole muuttuneet eli tieto on yhä täysin pätevää. Lisäksi uudemman kirjallisuuden lähteet ovat pääosin kuitenkin peräisin samoilta ajoilta kuin vanhemman. Titaanidioksidin

valoindusoitu hydrofiilisyys on siis ilmiö, jota kannattaa yhä tutkia ja tulevaisuudessa sille saatetaan löytää yhä lisää hyödyllisiä ja mahdollisesti myös ympäristön kannalta tärkeitä sovelluksia.

LÄHTEET

[1] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches, Comptes Rendus Chimie, Vol 9, 2006, pp. 750–760.

[2] A. Khataee, G.A. Mansoori, Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications, World Scientific Publishing Company, 2012, 205 p.

[3] Y. Lan, L. Cook, A. Lisfi, Titanium Dioxide Nanoparticles: Characterization, Properties and Synthesis, Nanotechnology Science and Technology, Nova, 2017, 249 p.

[4] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 125, 2012, pp. 331–349.

[5] J. Morales, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, Preparation of TiO2 Coatings and their photocatalytic activities, IEEE, 14th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), Mexico City, Mexico, September 20–22, 2017, pp. 1–4.

[6] L. Zhang, R. Dillert, D. Bahnemann, M. Vormoor, Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: Models and Reality, Energy & Environmental Science, Vol. 5, 2012, pp. 7491–7507.

[7] D. Cameron, Atomic Layer Deposition, MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020, 142 p.

[8] J.C. Plenet, C. Urlacher, F. Paille, C. Bovier, J. Serughetti, J. Dumas, J. Mugnier, Preparation of Thin Films Using a Sol-Gel Method, Springer, 1998, pp. 273–282.

[9] R. Belka, J. Kęczkowska, A new preparation method of rutile-anatase TiO2 coatings for photocatalytic application, SPIE, Vol. 10808, 2018, pp. 108084H–1–108084H–8.

[10] W.A. Daoud, Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach, Wiley, 2013, 370 p.

[11] T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen, R.H.A. Ras, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, Nature Protocols, Vol. 13, 2018, pp. 1521–1538.

[12] K-Y. Law, H. Zhao, Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals, Springer, 2016, 162 p.

[13] K-Y. Law, Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right, American Chemical Society, Vol. 5, 2014, pp. 686–688.

[14] B. Samuel, H. Zhao, K-Y. Law, Study of Wetting and Adhesion Interactions between Water and Various Polymer and Superhydrophobic Surfaces, American Chemical Society, Vol. 115, 2011, pp. 14852–14861.

[15] S. Sakka, Sol–Gel Process and Applications, Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties, AP, 2013, pp. 883–910.

[16] A. Fujishima, A. Zhang, D.A. Tryk, TiO2 photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, Vol. 63, 2008, pp. 515–582.

[17] J. Zhang, L. Li, H. Li, Adsorption-Controlled Wettability and Self-Cleaning of TiO2, American Chemical Society, Vol. 39, 2023, pp. 6188–6200.

[18] H. Irie, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, X. Zhang, Handbook of Self-Cleaning Surfaces and Materials: From Fundamentals to Applications, Summary of Chapter 4: Mechanism of Photo-Induced Superhydrophilicity, Wiley, 2023. Saatavissa (viitattu 25.1.2024): https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527690688.ch4

[19] T. Zubkov, D. Stahl, T.L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald, J.T. Yates, Ultraviolet Light-Induced Hydrophilicity Effect on TiO2(110)(1×1). Dominant Role of the Photooxidation of Adsorbed Hydrocarbons Causing Wetting by Water Droplets, American Chemical Society, Vol. 109, 2005, pp. 15454–15462.

[20] A.V. Emeline, A.V. Rudakova, M. Sakai, T. Murakami, A. Fujishima, Factors Affecting UV-Induced Superhydrophilic Conversion of a TiO2 Surface, American Chemical Society, Vol. 117, 2013, pp. 12086–12092.

[21] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 176–177, 2015, pp. 396–428.

[22] A. Saini, I. Arora, J.K. Ratan, Photo-induced hydrophilicity of microsized-TiO2 based self-cleaning cement, Materials Letters, Vol. 260, 2020, pp.1–4.

[23] P. Andreu, Grand National Theater, Beijing, Arquitectura Viva, 2008. Saatavissa (viitattu 16.8.2024): https://arquitecturaviva.com/works/gran-teatro-nacional-pekin-2-6

[24] Dubai Sports City Cricket Stadium, MakMax Australia, 2022. Saatavissa (viitattu 16.8.2024): https://www.makmax.com.au/project/dubai-sports-city-cricket-stadium/

[25] S. Wu, A. Hadachi, D. Vivet, Y. Prabhakar, This Is the Way: Sensors Auto-Calibration Approach Based on Deep Learning for Self-Driving Cars, IEEE Sensors Journal, Vol. 21, 2021, pp. 27779–27788.