

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Lut Kemia

Titaanidioksidin vaikutus kalvon hydrofiilisyyteen

Maarit Suikkanen

Symboliluettelo

| | |
|---------------------------------|---|
| Al | Alumiini |
| B ₂ O ₃ . | Boorioksidi |
| BSA | Bovine Serum Albumin, Naudan albumiiniseerumi |
| cb | Johtavuusvyö |
| hv | Valo |
| IC | Inorganic Carbon, näytteestä löytyvän epäorgaanisenhiilen määrä |
| PNIPAAm | Poly(<i>N</i> -isopropyyli akryyliamidi) |
| PSH | Photo Sensitized Hydrophilicity, Fotovirittynyt hydrofiilisyys |
| PVDF | Polyvinylideenifluoridi |
| SEM | Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi |
| SiO ₂ | Piidioksidi |
| TC | Total Carbon, näytteestä löytyvän hiilen kokonaismäärä |
| TiO ₂ | Titaanidioksidi |
| TOC | Total Organic Carbon, näytteestä löytyvän orgaanisen hiilen määrä |
| vb | Valenssivyö |
| W | Vanadium |
| ZnO | Sinkkioksidi |

Sisällysluettelo

| | |
|--|----|
| 1 Johdanto | 2 |
| Kirjallisuus osa | |
| 2 Titaanidioksidi | 3 |
| 3 Titaanidioksidin fotosähköisyys | 5 |
| 4 Titaanidioksidin fotokatalyyttisyys | 6 |
| 5 Pinnan kostuvuus | 8 |
| 5.1 Superhydrofobisuus | 9 |
| 5.2 Superhydrofiilisyys | 10 |
| 5.3 Pinnan kostuvuuden muutosten havaitseminen | 12 |
| 5.3.1 Sessile drop-menetelmä | 13 |
| 5.3.2 Captive bubble-menetelmä | 14 |
| 5.3.3 SEM | 15 |
| Kokeellinen osa | |
| 6. Työn tavoite | 17 |
| 7. Materiaalit ja menetelmät | 17 |
| 7.1 Käytetyt materiaalit | 17 |
| 7.2 Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät | 18 |
| 7.2.1 Suodatuslaitteisto | 18 |
| 7.2.2 UV-laitteisto | 19 |
| 7.2.3 TOC analyysilaitteisto | 22 |
| 7.2.4 Kontaktikulmien mittauslaitteisto | 22 |
| 7.2.5. SEM ja alkuaineanalyysi | 24 |
| 7.3 Suoritetut mittaukset | 24 |
| 7.3.1 Puhdistumiskokeet | 24 |
| 7.3.2 Malliainekokeet | 25 |
| 7.3.3 Kalvojen analysointi | 25 |
| 8 Tulokset ja tulosten tarkastelu | 26 |
| 9 Johtopäätökset | 33 |
| LÄHTEET | |
| LIITTEET | |

1 Johdanto

Titaanidioksidilla on havaittu tapahtuvan kolme erilaista valon aiheuttamaa reaktiota. Ensinnäkin TiO_2 :n elektroni-aukkoparin muodostusta voidaan käyttää hyödyksi sähköntuotannossa aurinkokennojen muodossa. Toiseksi TiO_2 :lla on paljon tutkittu ominaisuus, kyky pilkkoa orgaanisia molekyylejä, eli se on fotokatalyytti. Näiden lisäksi sillä on myös vähemmän tunnettu ominaisuus. Se kykenee muuttamaan pinnan kostuvuutta. Tätä ominaisuutta kutsutaan myös termillä superhydrofiilisyyttä.

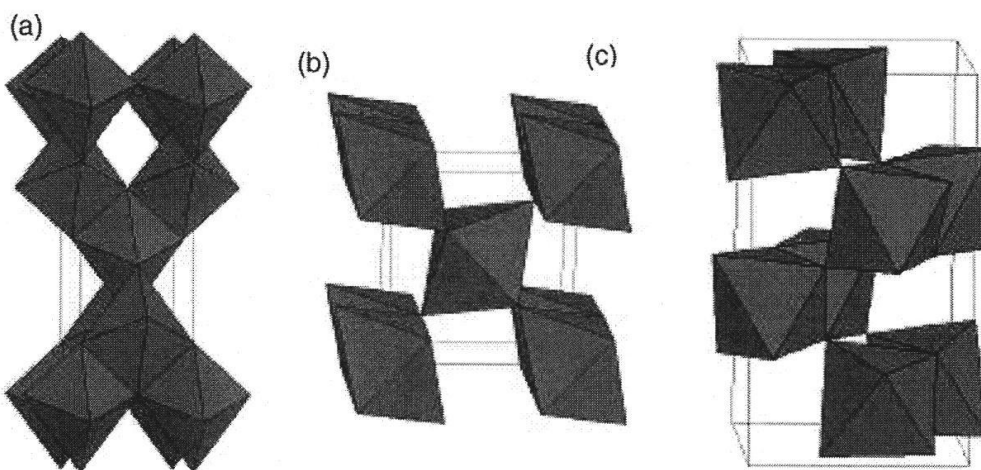
Superhydrofiilisyyttä tarkoittaa, että pinnan ja veden välinen kontaktikulma on lähes 0° . Mitä pidempään titaanidioksidi pinnoitteen kalvon pintaa valaistetaan UV-valolla, sitä pienempi veden kontaktikulmasta tulee. Kontaktikulman lähestyessä nollaa vesi levittyy täydellisesti koko kalvopinnalle. Hydrofiilisyyssaste kohoaa myös toistettujen UV -jaksojen ansiosta. Toisaalta kalvonpinta palautuu hydrofobisempaan muotoon pimeässä muutamassa päivässä.

Tämän kandidityön kokeellisessa osassa käytettiin PVDF-kalvoja, joita käsiteltiin eri tavoin titaanidioksidilla ja UV-valolla. Tämän jälkeen käsiteltyjen kalvojen hydrofobisuuden muutoksia pyrittiin selvittämään kontaktikulmamittauksien avulla. Lisäksi kalvoille tarttuvan titaanidioksidin määrää tutkittiin elektronimikroskoopin ja alkuainekartoituksen avulla. Tutkimuksessa todettiin titaanidioksidin kiinnittyvän kalvon pinnalle ja vaikuttavan kalvon pinnan kontaktikulmaan.

Kirjallisuus osa

2 Titaanidioksidi

TiO₂ esiintyy luonnossa kolmella erilaisella kiderakenteella, jotka ovat anataasi, rutiiliini ja brukiitti. Näistä kolmesta rutiilin on todettu olevan rakenteeltaan vakain, kun kidekoko on yli 35 nm. Anataasi on vakain kiderakenne nanopartikkeleissa, joiden koko on alle 11 nm ja brukiitti soveltuu parhaiten 11–35 nm kidekokoisiin. Brukiitin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia ei ole juurikaan tutkittu, mikä johtuu puhtaan brukiitin valmistamiseen vaadittavien menetelmien vaikeudesta. Tästä syystä tutkimukset ovatkin keskittyneet kahteen helpommin valmistettavaan kiderakenteeseen, joista anataasin on havaittu olevan fotokatalyyttisesti aktiivisempaa. Kuvassa 1. on esitetty titaanidioksidin erilaiset kiderakenteet. (1)

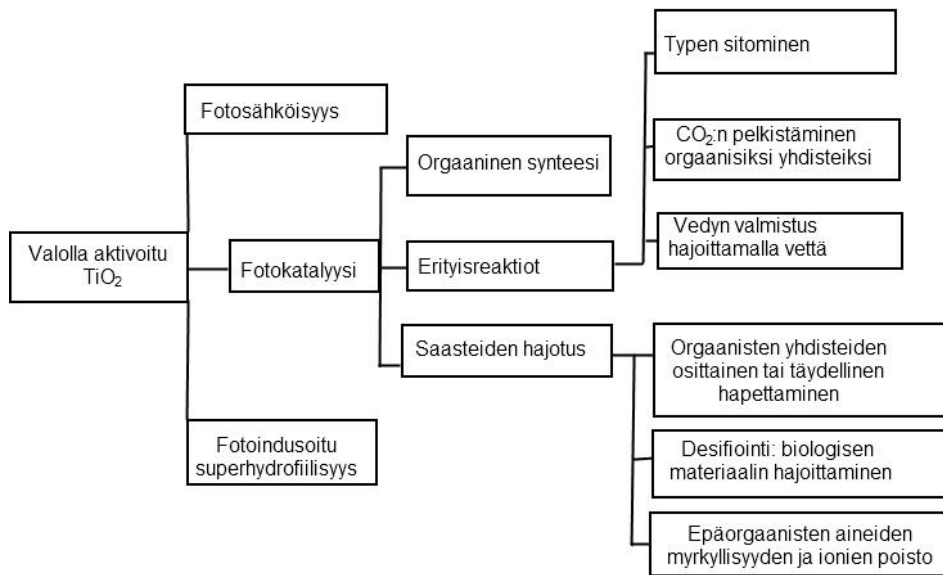


Kuva 1. Anataasin (a) rutiilin (b) ja brukiitin (c) kiderakenteet. (2)

TiO₂:n rakenteen ansiosta sen elektronit virittyvät melko helposti ylemmälle elektronikuorelle. Jotta virittyminen tapahtuisi, tulee absorboidun energian olla materiaalin valenssivyön ja johtavuusvyön energiaeroa suurempi. Anataasin energiavöiden väli on 3.23 eV ja näin ollen se tarvitsee virittyäkseen aallonpituudeltaan alle 384 nm:n säteilyä. Rutiililla energiavöiden väli on 3.02 eV, joten virittymisen aikaansaavan säteilyn aallonpituus saa olla enintään 411 nm. Näiden erojen voidaan osoittaa johtuvan TiO₂ näytteissä ilmenevistä

poikkeavuuksista, kuten morfologiasta, kiderakenteesta, ominaispinta-alasta, partikkelikoosta ja pintajännityksestä. (3)

Aktivoitaessa valon avulla titaanioksidin on todettu reagoivan kolmella eri tavalla. Titaanioksidin on puolijohde eli sillä on kyky johtaa sähköä, mikä mahdollistaa sen käytön esimerkiksi aurinkokennoissa. TiO_2 :n on havaittu omaavan fotokatalyyttisiä ominaisuuksia eli se voi UV-valon avulla pilkkoa orgaanisia molekyylejä. Näiden lisäksi sillä on myös vähemmän tunnettu ja tutkittu ominaisuus, kyky muuttaa pinnan kostuvuutta superhydrofiiliseksi. Kuvassa 2. esitetään TiO_2 :n fotoindusoidut reaktiot (2)



Kuva 2. Titaanioksidin fotoindusoidut reaktiot (2)

Vaikka TiO_2 :n reaktiot vaikuttavat hyvin erilaisilta, ne kaikki perustuvat elektroniaukkoparin muodostukseen valon avulla, joten ne voivat tapahtua samanaikaisesti. Se mikä reaktioista on hallitseva, riippuu pitkälti prosessin olosuhteista. (4)

3 Titaanidioksidin fotosähköisyys

Titaanidioksidista voidaan valmistaa fotosähköisiä kennoja, jotka muodostavat sähköä auringonvalosta. Kennoja voidaan toki valmistaa monista muistakin materiaaleista, mutta kaikki kennot perustuvat puolijohteisiin, joiden elektronit voivat virittyä korkeammalle energiavylle auringonvalon vaikutuksesta. Taulukossa I esitetään titaanidioksidipartikkelien reaktiot ja niiden nopeudet (2)

Taulukko I Titaanidioksidipartikkelien reaktiot ja niiden luontaiset nopeudet. (5)

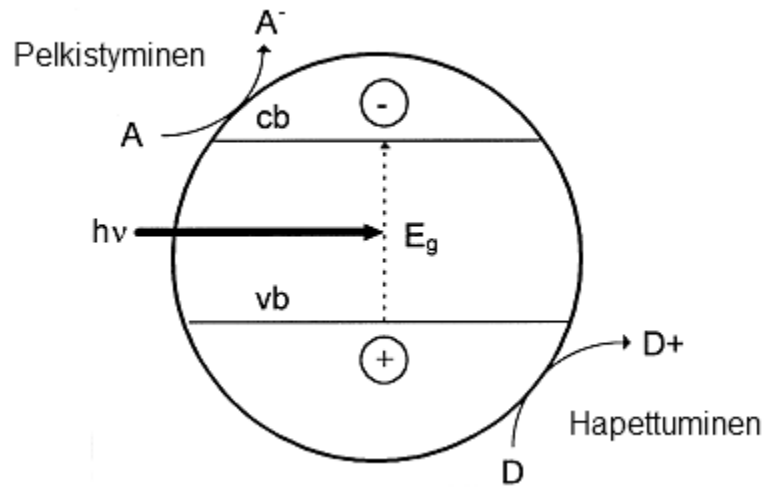
| Ensisijaiset reaktiot | Luontainen aika |
|---|--|
| Virittyminen $TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$ | nopea |
| Pintavarauksen kiinnittyminen a. $h_{VB}^+ + >Ti^{IV}OH \rightarrow (>Ti^{IV}OH^+)^+$ b. $e_{CB}^- + >Ti^{IV}OH \leftrightarrow (>Ti^{III}OH)$ (matalat loukut, dynaaminen tasapaino) c. $e_{CB}^- + >Ti^{IV} \rightarrow >Ti^{III}$ (syvät loukut, palautumaton reaktio) | nopea (10 ns) (100 ps) (10 ns) |
| Pintavarauksen palautuminen a. $e_{CB}^- + (>Ti^{IV}OH^+)^+ \rightarrow >Ti^{IV}OH$ b. $h_{VB}^+ + (>Ti^{III}OH) \rightarrow >Ti^{IV}OH$ | hidas (100 ns) nopea (10 ns) |
| Faasien välinen varauksen siirto a. $(>Ti^{IV}OH^+)^+ + D_{ads} \rightarrow >Ti^{IV}OH + D^+$ b. $(>Ti^{III}OH) + O_2 \rightarrow >Ti^{IV}OH + O_2^{\cdot-}$ | hidas (100 ns) hyvin hidas (ms) |

Puolijohdepartikkelin virittyminen on kestoaltaan niin lyhyt, että se ei yksinään riitä tehokkaaseen varauksen muodostukseen. Siksi kennoissa käytetäänkin apuaineita. Yleisimmin kaupallisissa tuotteissa käytetään apuaineena silikonia. Sen avulla saavutetaan melko tehokas kenno, mutta siinä on myös heikkoutensa. Käytetyn silikonin tulee olla hyvin puhdasta ja se tulee kapseloida, jotta se ei pääse hapettumaan ilman vaikutuksesta. Nämä vaatimukset nostavatkin kennojen hinnat varsin korkeiksi. (2)

4 Titaanidioksidin fotokatalyyttisyys

Fotokatalyysireaktiossa käytettävän katalyytin tulee olla fotoaktiivinen eli sillä tulee olla kyky hyödyntää näkyvää ja/tai lähi-UV-valoa, eikä se saa hajota valon vaikutuksesta. Tämän lisäksi sen tulee olla biologisesti ja kemiallisesti inertti ja hinnaltaan edullinen, jotta sen käyttö teollisissa prosesseissa olisi kannattavaa. TiO_2 :n onkin ominaisuuksiensa puolesta todettu soveltuvan hyvin katalyyttiksi fotokatalyyttisiin reaktioihin. (5)

Kaiken kaikkiaan fotokatalyyysi on monimutkainen sarja reaktioita, mutta se voidaan yksinkertaistaa muutamaaan perusyhtälöön. Puolijohdekatalyyttiin kohdistuva säteily virittää katalyytin valenssivyöllä olevan elektronin, joka siirtyy johtavuusvyölle muodostaen elektroni-aukkoparin. Elektroni-aukkoparissa valenssivyöllä (vb) on aukko (h^+), eli yhden elektronin vajuus ja johtavuusvyöllä (cb) on yksi ylimääräinen elektroni (e^-). Elektroni-aukkopari antaa siis katalyyttipartikkelille sekä positiivisen että negatiivisen varauksen, mikä tekee siitä reaktiivisen. Kuvassa 3. on esitetty yksinkertaistettu malli fotokatalyyttisestä reaktiosta puolijohdekatalyytin pinnalla. (3)



Kuva 3. Yksinkertaistettu esitys heterogeenisestä fotokatalyysireaktiosta eli puolijohdepartikkelin elektronin virittymisestä valon ($h\nu$) avulla valenssivyöltä (vb) johtavuusvyölle (cb). Virittymisen myötä partikkelin pinnalla tapahtuu hapetus- ja pelkistysreaktioita. (3)

Erottumisen jälkeen aukko ja elektroni voivat reagoida edelleen siten, että valenssivyölle muodostunut aukko hapettaa elektronin luovuttajan ja johtavuusvyölle siirtynyt elektroni pelkistää elektronin vastaanottajan, jotka molemmat ovat adsorboituneena katalyyttipartikkelin pinnalle. Yhtälöissä 1 ja 2 esitetään katalyytinpinnalle adsorboituneen orgaanisen aineen hapetus ja pelkistysreaktiot. (3,5)



Eräs fotokatalyyttisen hapetuksen tärkeimmistä reaktioista on vesimolekyylin pilkkoutuminen hydroksyyliiradikaaliksi ja protoniksi. Hydroksyyliiradikaalin on todettu olevan tärkein hapetin fotokatalyysireaktioissa. Reaktiivisuutensa vuoksi hydroksyyliiradikaalit eivät kykene liikkumaan vesiliuoksissa kovin kauas, joten hajotettavan molekyylin tulisi olla joko adsorboituneena fotokatalyytin pinnalle tai hyvin lähellä sitä. (5)

Hydroksyyliiradikaalien aiheuttama molekyylin hapettuminen voi tapahtua neljää eri reittiä. Sekä hapettava molekyyli että hydroksyyliiradikaali voivat molemmat olla adsorboituneena fotokatalyytin pintaan reaktion tapahtuessa tai ne molemmat voivat olla liuoksessa. On myös mahdollista, että vain toinen on adsorboituneena ja toinen liuoksessa. Kaikki mainitut reitit ovat yhtä todennäköisiä, joten on hyvin vaikea selvittää, mikä reitti on fotokatalyyttisessä reaktiossa hallitsevana mekanismina. (3,4)

5 Pinnan kostuvuus

Pinnan kostuvuus ja hylkivyyt ovat tärkeitä ominaisuuksia kiinteille pinnoille. Tutkittaessa pinnan ominaisuuksia, jotka vaikuttavat sen likaantumiseen tai partikkelien adsorboitumiseen sen pinnalle, on kostuvuudella suuri merkitys, koska kiinteän pinnan ominaisuudet ovat suoraan riippuvaisia pintaenergiasta ja pinnan karkeudesta. Pintaenergia on kullekin materiaalille ominainen ja siksi pinnan kostuvuutta on varsin vaikea muokata, varsinkin pidemmällä aikavälillä. (6)

Tällä saralla ovat huomiota herättäneet kokeet, jotka ovat osoittaneet, että UV-valon avulla voidaan puolijohdepartikkelien, kuten TiO_2 , peittämän pinnan kostuvuutta muuttaa superhydrofiiliseksi. Superhydrofiilisyyt tarkoittaa, että pinnan ja veden välinen kontaktikulma on noin 0° . Pinnan superhydrofiilisyyt voidaan havaita kolmi- tai kaksikulotteisen kapillaariefektin ansiosta. (6,7)

TiO_2 on väritöntä näkyvän valon alueella, mikä on helpottanut sen käyttöä mm. huurtumisenestoon ja itsepuhdistuviin pinnoitteisiin. Kuitenkin monet teolliset tuotteet kaipaavat myös superhydrofobisia pintoja, joissa pinnan ja veden välinen kontaktikulma on suurempi kuin 150° . Superhydrofobisia pintoja voidaan saavuttaa kontrolloimalla hydrofobisen pinnan pinnanmuodostusta. Pinnan karheuden avulla voidaan pinnan ja veden välistä kontaktipintaa vähentää huomattavasti. Pintaenergiaa voidaan pienentää karheuden avulla, jolloin pinnan hydrofiilisyyt vähenee tuntuvasti. Yksinkertaisimmillaan voidaan kiinteän pinnan kostuvuutta mitata kontaktikulmamittauksin. (6)

Kuitenkin sekä matala pintaenergia että sopiva pinnan karheus ovat välttämättömiä superhydrofobisen pinnan muodostumiselle. Hyvin karheilla pinnoilla on usein havaittavissa huomattavasti vähemmän mekaanisia ominaisuuksia, kuten kestävyys ja elastisuus, kuin sileillä pinnoilla ja tämä onkin kriittinen ongelma superhydrofobisten pintojen hyödyntämisessä. Paras hydrofobisuus saavutetaan pinnalla, johon on kiinnittynyt neulamaisia partikkeleita. Tämä rakenne ei kuitenkaan ole käytännöllinen, koska se on kestävyydeltään puutteellinen. Kestävin superhydrofiilinen pinta on kraaterimainen, mutta sen superhydrofiilisyyttä on vaikea ylläpitää, sillä sen myötä lisääntyy myös kontaktipinta-ala. (6)

5.1 Superhydrofobisuus

Pinnan epätasaisuus kasvattaa dramaattisesti kontaktikulmaa hydrofobisella pinnalla, mutta vähentää kontaktikulmaa hydrofiilisellä pinnalla johtuen kapillaari-ilmiöstä. Näiden ilmiöiden perusmekanismien perusteella voidaan olettaa, että superhydrofiilisyyden ja -fobisuuden tarvitsevat muodostuakseen yhdistelmän hierarkisia mikro/nanorakenteita. (7)

Viime aikoina on kehitetty yhdistelmä herkästi reagoivia älykkäitä rajapintamateriaaleja, jotka toimivat termisesti, pH:lla tai optisesti muuntuen joko superhydrofobiseksi tai superhydrofiiliseksi. Tällaisia ovat muun muassa lämpöön reagoiva polymeeri poly(*N*-isopropyyli akryyliamidi) (PNIPAAm), fotoaktiiviset materiaalit, kuten TiO₂ ja ZnO, kaksikerroksiset muuntuvat materiaalit ja pH:n muutokseen reagoivat palautuvat pinnat. Nämä pinnat ovat kuitenkin herkkiä vain yhdelle ulkoiselle ärsykkeelle, kuten pH:lle, valolle tai lämpötilalle ja pystyvät muuntumaan vain joko superhydrofiiliseksi tai superhydrofobiseksi. Sellaista materiaalia, joka pystyisi muuntumaan superhydrofiilisestä superhydrofobiseen, ei ole vielä kehitetty. (7)

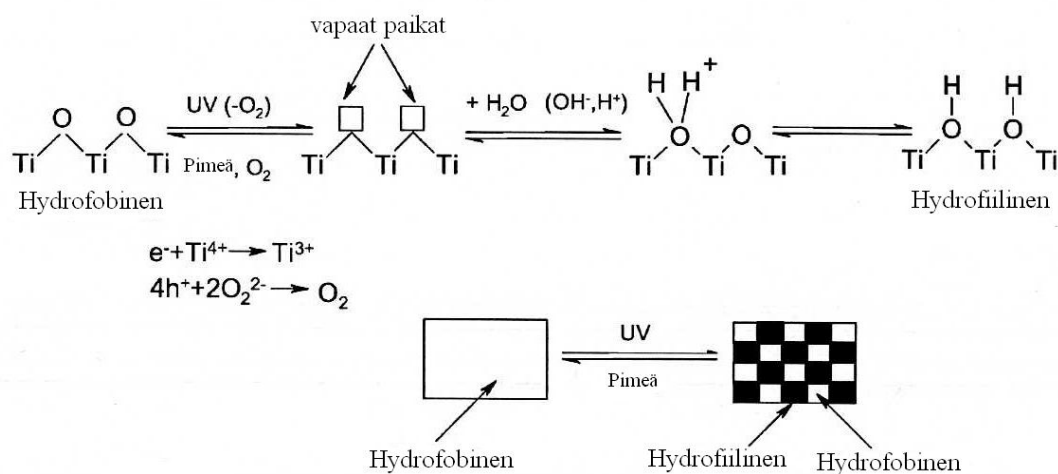
Pinnan kostuvuus ilmenee monissa eri käyttökohteissa, kuten puhdistuksessa ja huurtumisen estopinnoitteissa. Parantaakseen fotokatalyyysin tuloksia tarvitaan syviä

elektroniloukkuja ja hyvin hapan pinta, jotta voidaan pidentää fotovirittyneiden elektroni-aukkoparien elinikää ja taata orgaanisten aineiden parempi adsorboituvuus pinnalle. Toisaalta pinnan matala happamuus ja runsas Ti^{3+} pitoisuus ovat olennaisia pinnan muuttumiselle entistä hydrofiilisemmäksi. Nämä erot johtuvat siitä, että fotokatalyyysi on enemmän riippuvainen pintaa ympäröivän liuoksen ominaisuuksista, kun taas hydrofiilisyys on riippuvainen enemmän katalyyttipinnalla esiintyvistä olosuhteista. (2)

5.2 Superhydrofiilisyys

Fotovirittynyt superhydrofiilisyys eli PSH käsittää Ti^{4+} :n aleneman Ti^{3+} :ksi elektronin avulla ja samanaikaisesta aukkojen kiinnittymisestä hilapisteisiin, joka yleensä on hapen silloittumista puolijohteen pinnan läheisyyteen. Kiinnittyneet aukot heikentävät titaanin ja hapen välistä sidosta ja mahdollistavat happiatomien irtoamisen, jolloin muodostuu happivajaus. (2)

Lisääntyneet kemisorboituneet OH-ryhmät lisäävät pinnan van der Waalsin voimia ja vetysidoksia veden ja OH-ryhmien välillä. Näin ollen vesi pääsee helposti kulkemaan pinnan ylitse ja sen hydrofiiliset ominaisuudet paranevat. Veden adsorptio ei kuitenkaan tapahdu tasaisesti, vaan kalvolle muodostuu amfiifiilinen pinta. Pinnalla vaihtelevat hydrofiiliset ja oleofiiliset osiot, jotka ovat kooltaan joitakin nanometrejä, yleensä kuitenkin alle 10 nm. Kuvassa 4. on esitetty titaanidioksidipinnan fotovirittyminen hydrofiiliseksi. (2)



KUVA 4. Mekanismi, jolla titaanidioksidin fotovirittynyt superhydrofiilisyyss toimii. (2)

Hydrofiiliset alueet asettuvat kohdakkain silloittaen happipaikat. Vähentyneet paikat voivat hapettua uudelleen esimerkiksi ilman vaikutuksesta ja löyhästi sitoutuneet hydroksyyliiryhmät desorboituvat helposti pinnalta. Desorboituminen tapahtuu pimeässä yleensä muutamassa päivässä, jolloin pinta palautuu takaisin hydrofobisempaan muotoon. (2)

Tutkimuksessaan Fujishima *et al.*⁴ totesivat, että TiO_2 pinnan altistaminen UV-valolle muutti sen veden kontaktikulmaa pienemmäksi. He havaitsivat jo noin 30 minuutin altistuksen kohtalaisella valon intensiteetillä ($1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) saavan pinnan kontaktikulman lähestymään nollaa, jolloin vesi levittyi pinnalle tasaisesti. (4)

He huomasivat myös, että titaanidioksidia sisältävä pinta ei muuttunut ainoastaan hydrofiilisemmäksi, vaan sillä havaittiin myös oleofiilisiä ominaisuuksia. Nämä muutokset kostuvuudessa olivat havaittavissa sekä anataasi että rutiili TiO_2 pinnoilla, eikä pinnalle kiinnittyneiden TiO_2 partikkeleiden koolla havaittu vaikutusta näihin ominaisuuksiin. (4)

Vaikka TiO₂:lla pinnoitettuja kalvoja säilytettiin pimeässä useita päiviä havaittiin niissä edelleen korkeaa amfifiilisyyttä. Kuitenkin pitkän (2kk) pimeässä säilyttämisen jälkeen todettiin veden kontaktikulman vähitellen kasvavan. Pinnan amfifiilisyyttä voitiin kuitenkin palauttaa uuden UV-valo käsittelyn avulla. (4)

Titaanidioksidin reaktiivisuuden tutkimusta ja saatujen tutkimusten vertailua vaikeuttaa se, että eri valmistajien TiO₂-valmisteet ovat aktiivisuudeltaan erilaisia. Niiden on todettu reagoivan eri tavoin samaan orgaaniseen substraattiin muutoin jopa identtisissä olosuhteissa. Tämän lisäksi tutkimuksissa käytetään puhtaiden TiO₂-valmisteiden ohella myös erilaisia seoksia. Esimerkiksi monissa tutkimuksissa käytetään aktiivisuudeltaan erinomaista Degussa P-25 TiO₂-valmistetta, joka sisältää noin 80 % anataasia ja 20 % rutiilia. Tästä johtuen TiO₂:lla tehtyjen tutkimusten vertailu onkin varsin hankalaa. (3)

Jotta TiO₂:n superhydrofiilisiä ominaisuuksia voidaan parantaa, siihen voidaan lisätä alumiinia (Al³⁺) tai volframia (W⁶⁺). Vaihtoehtoisesti titaanidioksidi voidaan nitrata, jolloin muodostuu (TiO_{2-x}N_x) tai se voidaan seostaa muiden oksidien, kuten SiO₂ tai B₂O₃, kanssa. Myös amfifiilisen pinnan käsittelyä ultraäänellä on kokeiltu ja sen on todettu nopeuttavan pinnan palautumista takaisin hydrofobiseen muotoon. (2)

5.3 Pinnan kostuvuuden muutosten havaitseminen

Pinnan kontaktikulma voidaan mitata useilla tavoilla. Nesteeseen voidaan upottaa erilaisia esineitä, kuten levy tai rengas, tällöin mitataan nesteen ja esineen välinen kulma. Saadusta kulmasta voidaan sitten esim. Willemyn levymenetelmän kaavan avulla laskea nesteen ja kiinteän objektin välinen kontaktikulma. (9)

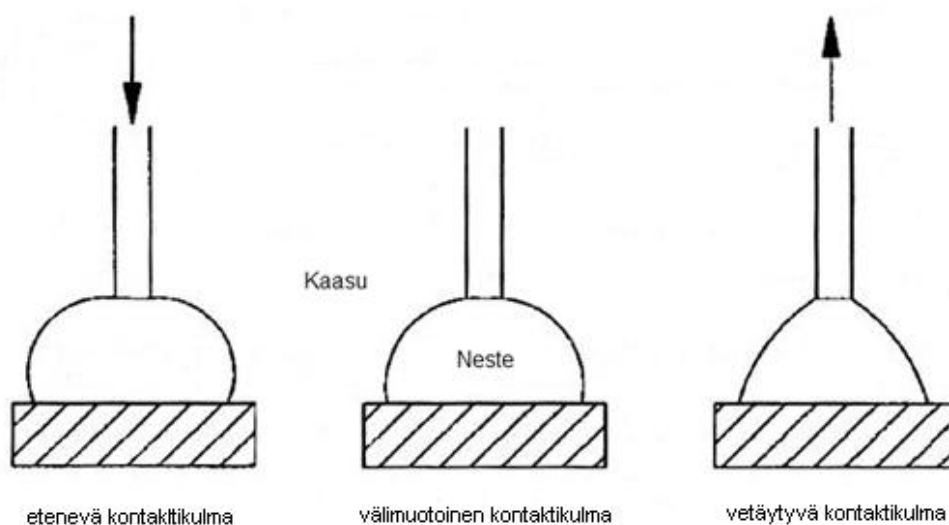
Kalvon kontaktikulman mittaukseen voidaan käyttää sekä sessile drop-menetelmää että captive bubble-menetelmää tai molempia, sillä metodien antamien tuloksien vertailun avulla saadaan kattavampi kuva pinnasta ja sen ominaisuuksista. Mittausten suora vertailu on kuitenkin turhaa, sillä eri metodien avulla saadut tulokset ovat hyvin

erilaisia. Molemmat mittaukset ovat riippuvaisia pinnan ja kuplan/pisaran ominaisuuksista. (8)

Idealiselta sileältä, jäykältä ja homogeeniselta pinnalta saadaan yksi selkeä kontaktikulma koko pinnalle. Tutkimuksessa käytettiin kuitenkin kalvoa, jonka pinta on huokoinen. Lisäksi kalvon pinnalle kertynyt titaanidioksidi lisää pinnan karheutta, jonka vuoksi kalvolta saadaan pikemminkin kontaktikulman vaihteluväli kuin yksittäinen arvo. Kalvon pinnalla esiintyvää ilmiötä kutsutaan kontaktikulmahystereesiksi. Pinnan kemiallinen heterogeenisyys, pinnan karheus ja huokoisuus vaikuttavat suuresti hystereesin vaihteluvälin suuruuteen. Parhaimmat tulokset heterogeeniseltä pinnalta saataisiin mittaamalla sekä etenevä että vetäytyvä kontaktikulma. Tällöin etenevä kontaktikulma tuo esiin kalvon hydrofobiset alueet ja vetäytyvä ilmentää kalvon hydrofiilisyyttä. (9)

5.3.1 Sessile drop-menetelmä

Sessile drop menetelmä on helpoin tapa mitata veden ja kalvon välinen kontaktikulma. Tässä metodissa kalvon pinnalle asetetaan vesipisara ruiskun tai mikropipetin avulla. Pisaraa tutkitaan mikroskoopilla ja sen pinnan kanssa muodostama kulma mitataan goniometrin avulla. Etenevän kontaktikulman mittauksessa pisaran nestemäärää lisätään vähitellen ja vetäytyvän kontaktikulman mittauksessa nestettä poistetaan pisarasta. Kuvassa 5. esitetään Sessile drop-menetelmä ja sen eri muodot. (9)

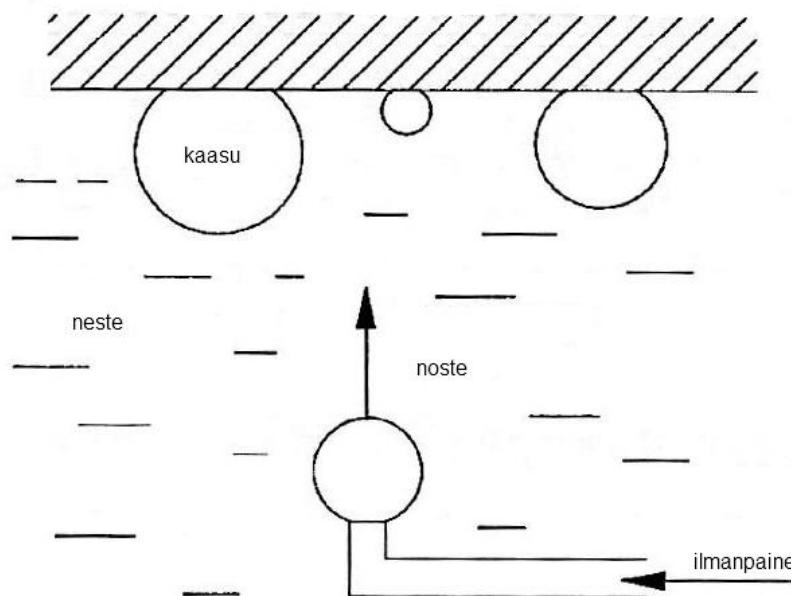


Kuva 5. Sessile drop-menetelmä (8)

Yleensä sessile drop metodissa käytetään kuivaa kalvopintaa, mutta mitattaessa tulee huomioida, että kalvon pinta saattaa muuttua kalvon kuivuessa, joten kontaktikulma ei välttämättä ole sama kuin märällä kalvopinnalla. Kalvoja kuitenkin käytetään märkinä ja siksi näin ei välttämättä saada aivan oikeaa kuvaa kalvon pinnan hydrofiilisyydestä. (9)

5.3.2 Captive bubble-menetelmä

Märän kalvon pinnan kontaktikulman mittaukseen käytetään Captive bubble-menetelmää, jossa ilmakupla tai nestepisara laitetaan kalvon pinnalle U:n muotoisella neulalla pinnan ollessa upotettuna nesteeseen. Myös tässä metodissa voidaan kontaktikulman mittaukseen käyttää goniometriä. Jos mittauksessa käytetään nestettä, pitää niiden olla toisiinsa sekoittumattomia. Haluttaessa voidaan mitata joko etenevä tai vetäytyvä kontaktikulma muuttamalla kuplan/pisaran kokoa, mutta mittaus on mahdollista suorittaa myös dynaamisesti, jolloin kupla/pisara siirtyy kalvon pinnalle väliaineena toimivassa nesteessä ilmenevän nosteen ansiosta. Kuvassa 6. on esitetty dynaamisen Captive bubble-menetelmän toiminta periaate. (9)



Kuva 6. Dynaaminen Captive bubble-tekniikka (8)

Molemmissa metodeissa pisaran pinnan värähtely ja kuvan vääristyminen vaikuttavat mittauksen onnistumiseen. Molemmilla metodeilla saadut kontaktikulmat ovat niin sanottuja staattisia kontaktikulmia ja näin ollen kontaktikulmahystereesin ollessa suuri, ei niiden avulla saada kovinkaan luotettavia mittaustuloksia. Mittausten luotettavuutta voidaan kuitenkin parantaa suorittamalla useita mittauksia useista eri kalvon kohdista, jolloin kontaktikulmalle voidaan laskea vaihteluväli. Yleisesti ottaen voidaan kuitenkin todeta, että vetäytyvä kontaktikulma kertoo enemmän kiinteän pinnan ominaisuuksista kuin etenevä kulma. (8,9)

5.3.3 SEM

SEM mahdollistaa materiaalien tutkimisen sekä makro että mikro tasolla, kun sitä käytetään yhdessä EDS analyysin kanssa, voidaan muodostaa mikroskooppisen pienistä alueista tarkkoja kuvia pinnan rakenteesta ja alkuaineanalyysin avulla voidaan tarkastella mm. pinnan koostumusta ja erilaisten partikkelien kiinnittymistä pintaan. (9)

SEM muodostaa korkea energiaisia elektroneita ja kohdistaa ne näytteeseen. Elektronisuihkun osuessa näytteen pintaan elektronit joko absorboituvat tai hajaantuvat näytteen vaikutuksesta. Detektori vastaanottaa hajaantuneet elektronit muodostaen sähköisen kuvan. SEM laitteiston avulla pystytään muodostamaan kuva, jopa 10 ångströmin eli noin 0.001 mikronin tarkkuudella. Tämä kuitenkin on jonkin verran riippuvainen käytetystä laitteistosta ja kuvantamismetodista. (9)

Yleisimmin käytetty mittaustyyppi on SEI eli Secondary Electron Imaging. SEI muodostaa hyvin kapean elektronisuihkun, mikä mahdollistaa tarkan kuvan pinnasta ja sen muodoista. SEI:n lisäksi paljon käytetty mittaussuunnitelma on BSE eli Back Scattering Electrons. BSE:tä käytetään enimmäkseen analyttisessä kuvantamisessa, koska siinä muodostuu pinnalle luonteenomaisia röntgensäteitä. BSE tarjoaakin lähinnä tietoa näytteen elementtien jakautumisesta ja sitä käytetään usein biologisten näytteiden kuvantamiseen. (9)

EDS analyysi mahdollistaa mikroskooppisilta alueilta otettujen kuvien analysoimisen. Usein on tarpeellista tunnistaa näytteen eri elementtejä. Se käyttää hyväkseen röntgensäteitä, jotka emittoituvat näytteen pinnalta, kun sitä pommitetaan elektronisuihkulla. Tämä röntgensäteily mitataan detektorilla ja saatujen säteilyarvojen perusteella muodostetaan spektrin. Spektristä voidaan tunnistaa eri alkuaineet ja niiden esiintymismuodot, koska jokainen alkuaine emittoi eri taajuudella. Näin saadaan hyvä arvio sekä kvalitatiivisesta että kvantitatiivisesta alkuainejakaumasta. (9)

Kokeellinen osa

6. Työn tavoite

Työn tavoitteena oli tutkia titaanidioksidi käsittelyn vaikutusta membraanikalvojen hydrofiilisyyteen. Erityisesti oltiin kiinnostuneita titaanidioksidin kiinnittymisestä kalvolle ja sen vaikutuksesta suodatustulokseen.

7. Materiaalit ja menetelmät

Tutkimuksen kokeellisessa osassa käytetyt materiaalit on esitetty kappaleessa 7.1, menetelmät kappaleessa 7.2 ja suoritettuihin mittauksiin perehdytään kappaleessa 7.3.

7.1 Käytetyt materiaalit

Tutkimuksessa käytettiin Microdyn-Nadir GMBH:n valmistamaa PVDF-kalvoa, UV150 T. Tutkimukseen valittiin PVDF-kalvo, koska ne ovat hyvin kestäviä. Ne kestävät sekä hapettavia aineita että liuottimia. Lisäksi niitä voidaan käyttää laajalla pH-alueella, 2-11 ja niiden lämmönkestokin on hyvä, maksimikäyttölämpötilan ollessa 95 °C. Tästä syystä niitä käytetään runsaasti ja hyvin monenlaisissa sovelluksissa. (10)

Tutkimuksessa käytettiin kalvon likaamiseen BSA:ta (Bovine Serum Albumin), joka on eläinperäinen proteiini. Sigma-Aldrichin valmistama albumiini-jauhe oli puhtaudeltaan ≥ 98 %. Jauhetta liuotettiin veteen kunnes muodostui liuos, jonka konsentraatio oli 0,1 m- %. Tämän jälkeen liuoksen pH säädettiin noin viiteen käyttäen 1 mol- % suolahappoa. Laitteistoon jäi kuitenkin aina jonkin verran vettä, joten todellinen konsentraatio oli matalampi noin 0,055 m- %.

Kalvojen käsittelyssä käytettiin kahta Titan PE Technologiesin valmistamaa TIPE, Photocatalyst Sol titaanidioksidiliuosta, C380 ja H302. Molemmissa liuoksissa TiO_2 -partikkelien koko on alle 8 nm, mutta C380:n konsentraatio on 0,85 m- % ja H302:n

1,8 m- %. Liuoksia käytettiin sekä sellaisenaan että laimennettuina ionivaihdetulla vedellä.

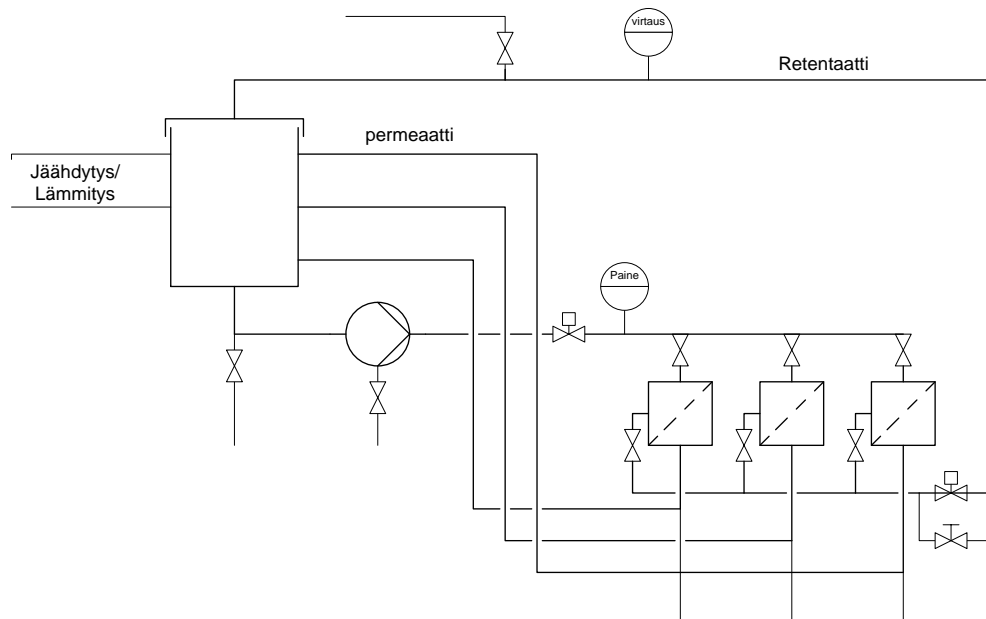
Lisäksi malliainekokeissa käytettiin malliaineena Pharmacosmoksen valmistamaan Dextran T150. Dextran on teknistä laatua oleva polysakkaridivalmiste, jonka keskimääräinen molekyylikoko ja molekyylikokojakauma ovat tarkkaan määritettyjä. Dextran T150:n moolimassa on 150 000 Da. Malliainekoetta varten jauheesta valmistettiin liuos, jonka konsentraatio oli 200 ppm, joka laitteistoon jääneen veden vuoksi laimeni noin 110 ppm:n.

7.2 Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät

Tutkimuksessa käytettiin kolmikennosuodatuslaitteistoa ja useita eri analyysilaitteistoja. Niiden avulla tutkittiin TiO₂-käsittelyjen aiheuttamia muutoksia kalvojen kontaktikulmissa, puhtaan veden vuossa ja retentiossa sekä kalvossa itsessään.

7.2.1 Suodatuslaitteisto

Mittauksissa käytettiin ohivirtaus-tyyppistä kolmikennosuodatuslaitteistoa. Ohivirtauslaitteistoissa syöttöliuos virtaa kalvon ylitse tangentiaalisesti. Tangentiaalinen virtaus huuhtelee pois kalvon pinnalle kertynyttä kiintoainetta, jonka vuoksi kakun muodostuminen kalvon pinnalle on vähäistä. Kuvassa 7. on esitetty käytetyn suodatuslaitteiston kaaviokuva.



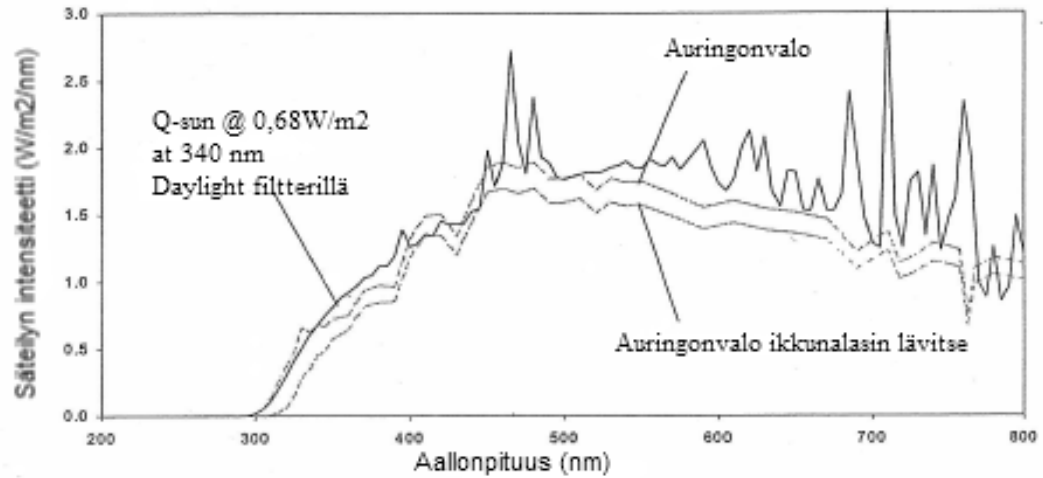
Kuva 7. Mittauksissa käytetyn ohivirtaustyyppisen kolmikennolaitteiston kaaviokuva.

Käytetyssä laitteistossa on vierekkäin kolme kennoa, joista jokaiseen voidaan asettaa kalvo, jonka suodatuspinta-ala on $0,0046 \text{ m}^2$. Mittauksen aikana kaikkiin kalvoihin kohdistuu sama paine, lämpötila ja virtausnopeus. Tästä syystä samalla kertaa rinnakkain olevien kalvojen mittaustulokset ovat suoraan vertailukelpoisia ja ne on piirretty samaan kuvaan mittaustuloksissa. Kaikissa suodatuksissa käytettiin vakio olosuhteita, joissa lämpötilana oli huoneenlämpötila eli $22 \text{ }^\circ\text{C}$, paineen ollessa 2 bar ja virtausnopeuden ollessa noin 11 l/min .

7.2.2 UV-laitteisto

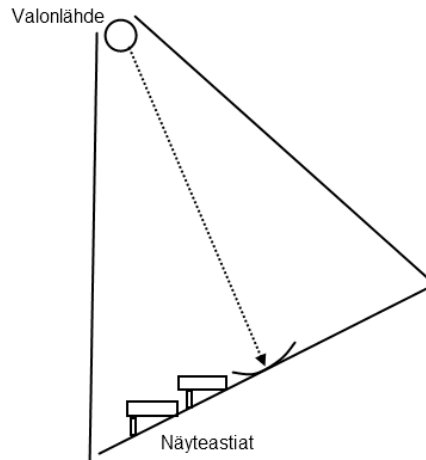
UV-käsittelyissä käytettiin Q-panel lab Productsin Q-sun xenon test chamber-laitteistoa. Mittauksia varten oli valmistettu teräksiset kaukalot, joihin kalvonpalaset laitettiin. Kaukalossa kalvon reunoille tuli metallinen tuki, joka piti kalvon astian pohjalla. Käsittelyssä käytettävä neste kaadettiin kalvon päälle kaukaloon. UV-käsittelyissä käytettiin valon intensiteettinä $0,65 \text{ W/m}^2$ ja aallonpituutena 340 nm . Lämpötilaksi valittiin $50 \text{ }^\circ\text{C}$, koska laitteisto ylikuumentuu ja pysäytti käsittelyn tätä pienemmissä lämpötiloissa. Laitteistossa käytettiin Daylight -suodinta, jonka kanssa

saatavan säteilyn intensiteetin vertailu auringonvalon ja ikkunan läpi suodattuvan auringonvalon intensiteettiin on nähtävissä kuvassa 8.



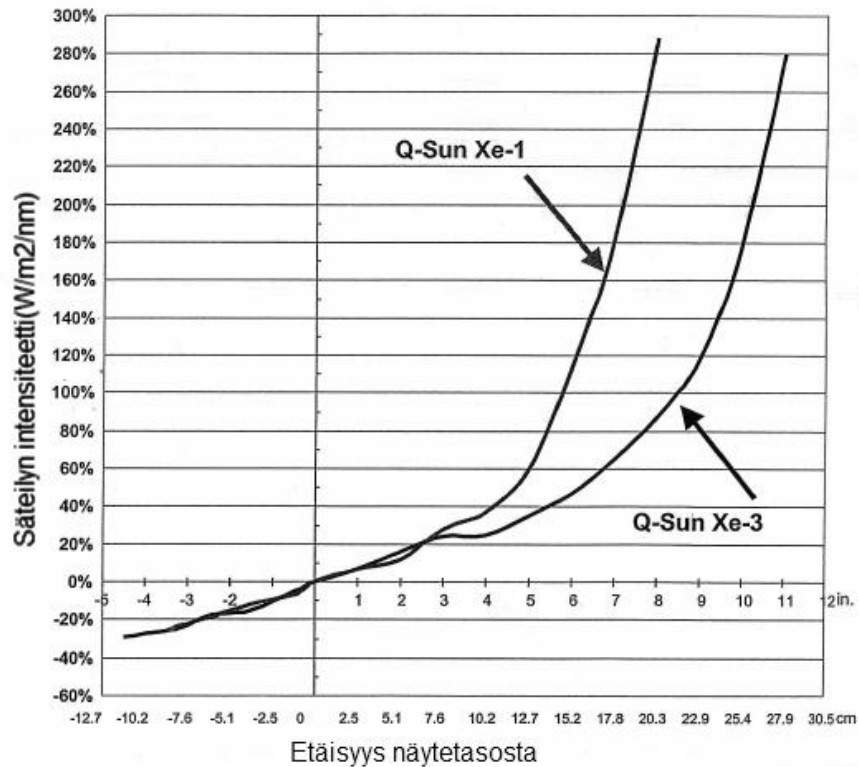
Kuva 8. Q-sun Xe-1 UV-laitteiston antama säteilynintensiteetti sekä auringonvalon ja ikkunalasin lävitse suodattuvan auringonvalon intensiteetit aallonpituuden funktiona. (11)

Näytteen etäisyyden valonlähteestä määrittäminen oli haastavaa, koska käytetty laitteisto on kehitetty kiinteiden näytteiden tutkimista varten. Taso, jolle näytteet asetettiin käsittelyä varten, on noin 30 asteen kulmassa. Näyteastiat jouduttiin tukemaan vaakatasoon, joka aiheutti säteilyn kohdistumisen näytteeseen epäsuorasti. Kuvassa 9. on nähtävissä näyteastioiden sijainti valonlähteeseen nähden.



Kuva 9. Näyteastioiden sijoittuminen valonlähteeseen nähden UV-laitteistossa.

Jotta molemmissa näyteastioissa oleviin kalvoihin kohdistuva säteily olisi määrältään toisiaan vastaava, vaihdettiin näyteastioiden paikkoja viiden minuutin välein 20 minuutin käsittelyn aikana. Tällöin molemmat astiat olivat saman ajan molemmissa paikoissa. Etäisyyden vaikutus näytteeseen kohdistuneeseen säteilyyn voidaan nähdä laitteiston mukana tulleesta kaaviosta. Kuvassa 10. on esitetty etäisyyden vaikutus säteilyn intensiteettiin.



Kuva 10. Mittauksissa käytetyn Q-sun Xe-1 -laitteiston säteilyn intensiteetin muutos etäisyyden funktiona. (11)

Näytteen keskimääräinen etäisyys näytetasosta on noin kaksi senttimetriä, joka aiheuttaa säteilyn intensiteettiin noin 5 %:n lisäyksen, joten valon intensiteetti näyteastioissa oli noin $0,68 \text{ W/m}^2$. Normaalista näytteenkäsittelystä poikkeavan kulman vaikutus valon intensiteettiin jätettiin huomioimatta.

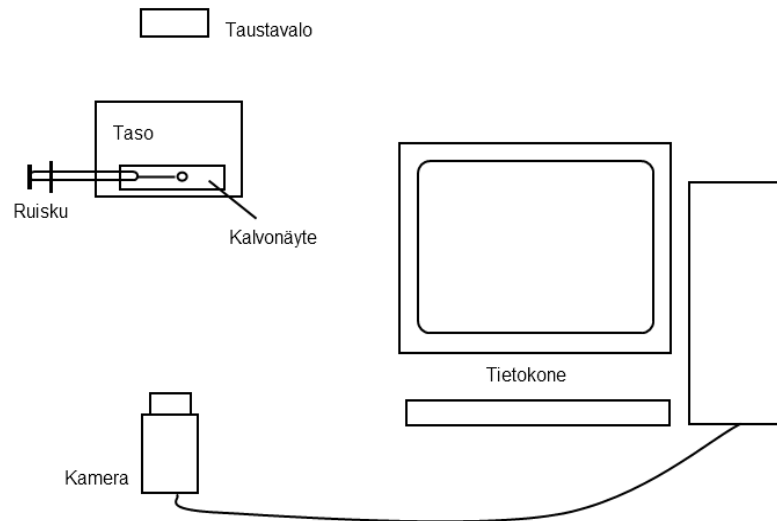
7.2.3 TOC analyysilaitteisto

Malliaineiden analysoinnissa käytettiin Shimadzun TOC-5050A -analyysilaitteistoa, joka määrittää näytteistä löytyvän orgaanisen hiilen. Orgaanisen hiilen määrän määrittämiseksi laite suorittaa kaksi mittausta; TC (Total Carbon) ja IC (Inorganic Carbon). TC määrittää näytteestä löytyvän hiilen kokonaismäärän ja IC määrittää epäorgaanisen hiilen osuuden näytteessä. Vähentämällä epäorgaanisen hiilen määrän kokonaishiilimäärästä laitteisto määrittää näytteessä olevan orgaanisen hiilen määrän (TOC). TC analyysi pystyy tunnistamaan 0,1 – 30 mg hiilimäärät näytteistä, kun taas IC:n tunnistama hiilimäärä on 0,1 – 20 mg. Tätä suurempia hiilipitoisuuksia sisältävät näytteet tulee laimentaa. Laitteistoon voidaan syöttää laimennuskerroin, jolloin se antaa näytteen todellisen hiilipitoisuuden. Malliainekokeissa käytettiin varsin laimeaa liuosta, joten näytteitä ei ollut tarvetta laimentaa ennen analysointia.

7.2.4 Kontaktikulmien mittauslaitteisto

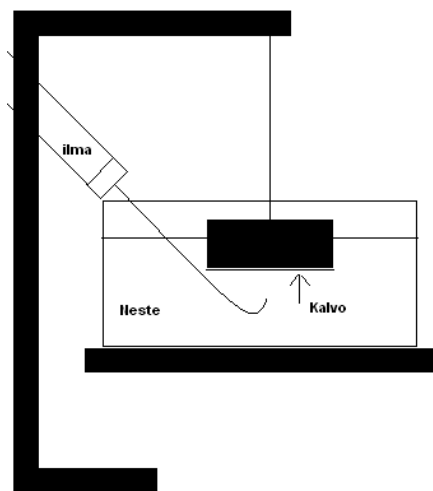
Tässä työssä mitattiin kontaktikulmia sekä sessile drop- että captive bubble-menetelmillä. Molempien kontaktikulmien mittauksiin käytettiin laitteistoa, jossa pisarasta/ kuplasta otettiin kuva kameralla, joka on kiinnitetty tietokoneeseen. Tietokoneen avulla saaduista kuvista määritettiin kontaktikulmat CAM200 ohjelmiston avulla. Jokaisesta pinnasta otettiin kymmenen kuvaa, joista saaduista mittaustuloksista laskettiin keskimääräinen tulos sekä tuloksen hajonta.

Sessile drop-menetelmässä käytettiin kuivaa kalvonäytettä, joka teipattiin tasaiseksi näytelasin pinnalle. Tämän jälkeen lasi laitettiin näytepöydälle ja kamera kohdistettiin siihen. Tämän jälkeen kalvon pinnalle pudotettiin pisara vettä, jonka annettiin asettua noin 10 sekunnin ajan, jonka jälkeen muodostunut pisara kuvattiin. Kuvasta määritettiin pisaran molempien reunojen kontaktikulmat. Jotta mittausolosuhteet pysyisivät samana ja saataisiin mahdollisimman hyvä kuva kalvon kokonaistilanteesta, otettiin seuraava mittaus eri kohdasta kalvoa. Kuvassa 11. esitetään Sessile drop- menetelmä mittauksissa käytetty laitteisto.



Kuva 11. Sessile drop-menetelmän mittauksissa käytetty mittauslaitteisto.

Captive bubble mittauksissa käytettiin kosteina säilytettyjä kalvoja, jotka kiinnitettiin näytteenpitimen alapinnalle. Tämän jälkeen näytteenpidin upotettiin vesiastiaan ja kamera kohdistettiin siihen. Tässä mittauksessa haastetta aiheutti näytteenpitimen saaminen vaakatasoon, jotta sen pinnalle päästetty kupla pysyi pinnalla, eikä karannut. Lisäksi oman haasteensa toi nesteen liikkuvuus, joka hidasti mittausta. Captive bubble-menetelmässä käytetty näytteenpidin on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Captive bubble-menetelmän mittauksessa käytetty näytteenpidin

7.2.5. SEM ja alkuaineanalyysi

Kalvojen pinnan tutkimiseen käytettiin SEM/EDS-laitteistoa eli skannaavaa elektronimikroskooppia, johon on liitetty energia dispersiivinen spektrometri. Sen on todettu olevan hyvä ja nopea keino määrittää kalvon pinnan ominaisuuksia. Mittauksissa käytettiin SEI eli Secondary Electron Imaging kuvantamista, missä hyvin kapean elektronisuihkun avulla muodostetaan tarkka kuva kalvon pinnasta ja sen muodoista. (9)

Tämän lisäksi mittauksessa muodostettiin pinnalle luonteenomaisten röntgensäteiden avulla spektri, josta voitiin määrittää kalvon pinnalla esiintyvien yhdisteiden rakenne ja esiintymistiheys. Spektrin analysoimiseen käytettiin EDS analyysiä, jonka avulla spektristä voitiin tunnistaa eri alkuaineet ja niiden esiintymismuodot. Näin saatiin hyvä arvio sekä kvalitatiivisesta että kvantitatiivisesta alkuainejakaumasta. (9)

SEM/EDS-laitteistot sisältävät spektrikirjaston, jonka avulla ne tunnistavat spektrin piikkeihin sopivat aineyhdistelmät. Lisäksi ne muodostavat kartat eri alkuaineiden esiintymisestä kuvattavalla pinnalla, joissa eri värit ilmaisevat eri aineiden esiintymistä. (9)

7.3 Suoritetut mittaukset

Kalvoilla tehtiin mittauksia, joilla tutkittiin kalvojen puhdistumista ja retention muutosta titaanidioksidi-käsittelyn vaikutuksesta. Suodatuksissa käytetyt kalvot analysoitiin tämän jälkeen kontaktikulmamittauksin ja elektronimikroskoopin avulla.

7.3.1 Puhdistumiskokeet

Kalvojen puhdistumiskokeissa mitattiin ensin kalvojen puhtaan veden vuo, minkä jälkeen ne liattiin BSA -liuoksella, jonka jälkeen sekä laitteistoa että kalvoja huuhdeltiin vedellä pienessä paineessa suurella virtausnopeudella noin 30 minuutin ajan. Tämän jälkeen mitattiin kalvojen puhtaan veden vuo uudelleen ja kalvoille

tehtiin käsittelyt. Käsittelyissä kalvoa A käytettiin referenssinä ja sitä säilytettiin käsittelyn ajan ionivaihdetussa vedessä. Kalvo B laitettiin metallikaukaloon ja sitä käsiteltiin UV-valolla ionivaihdetussa vedessä. Myös kalvo C laitettiin metallikaukaloon, jossa sitä käsiteltiin UV-valolla 0,425 m- % TiO₂-liuoksessa. Käsittelyjen jälkeen kalvot B ja C huuhdeltiin mekaanisesti heiluttamalla niitä puhtaassa ionivaihdetussa vedessä. Näiden vaiheiden jälkeen kalvot laitettiin takaisin kennoihin ja niiden puhtaan veden vuo mitattiin jälleen. Kaikki kokeen vaiheet toistettiin, jotta voitaisiin selvittää TiO₂:n ja UV -käsittelyn vaikutusta kalvoon.

7.3.2 Malliainekokeet

Kalvoissa tapahtuvia retention muutoksia pyrittiin toteamaan malliaineen avulla. Malliainekokeissa mitattiin ensin kalvojen puhtaan veden vuo, jonka jälkeen säiliöön vaihdettiin malliaine ja mitattiin malliainevuota 30 minuutin ajan. Malliaineliuoksesta otettiin näytteet syöttöliuoksesta, permeaateista ja retentaatista. Sitten kalvot poistettiin kennoista ja niille tehtiin käsittelyt, kuten edellä. Tämän jälkeen mitattiin puhtaan veden vuo ja malliainevuot uudelleen ja otettiin näytteet malliainevuosta. Seuraavaksi uusittiin käsittelyt ja mitattiin vielä kerran puhtaan veden ja malliaineen vuot. Lopuksi otettiin vielä näytteet malliainevuosta. Malliainevuosta saadut näytteet analysoitiin TOC-5050 -laitteistolla ja tuloksista laskettiin retentio.

7.3.3 Kalvojen analysointi

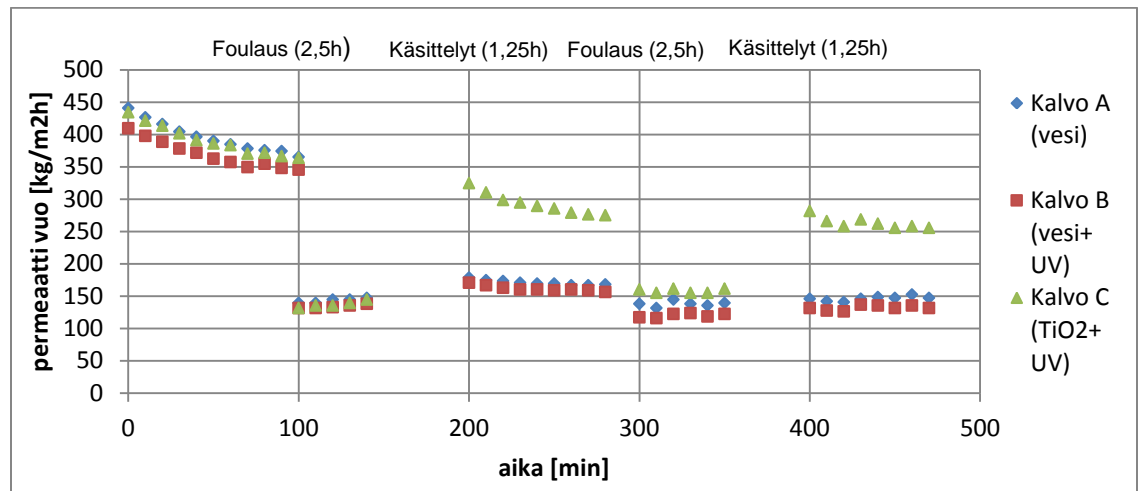
Kalvojen pinnan muutoksia tutkittiin mittaamalla niistä kontaktikulmat. Ensin mitattiin kontaktikulmat Sessile drop-menetelmällä, jota varten kalvot jätettiin mittauksien jälkeen kuivumaan huoneenlämpöön vuorokauden ajaksi. Tämän jälkeen kalvojen kontaktikulmat mitattiin pudottamalla pisara ionivaihdettua vettä kalvon pinnalle. Mittaus toistettiin kymmenen kertaa eri kohdalle kalvoa, jotta saadut tulokset vastaisivat mahdollisimman hyvin koko kalvon pinnan tilannetta ja tuloksille muodostuisi selvä vaihteluvälialue.

Captive bubble-menetelmän mittauksia varten kalvot siirrettiin ionivaihdettuun veteen erillisiin astioihin, jotka suojattiin valoaltistukselta folion avulla. Kalvojen pinnan hydrofiilisyyden mittaamista varten kalvoja säilytettiin ensin pari viikkoa pimeässä, jotta niiden pinnalle kiinnittynyt titaanidioksidi ehtisi purkaa kalvoon käsittelyjen aikana muodostuneen varauksen. Näin pyrittiin luomaan mahdollisimman hyvä vertailukohta mittauksille. Kun kalvoista oli mitattu kontaktikulmat, ne käsiteltiin jälleen 20 minuutin ajan ionivaihdetussa vedessä UV-valon avulla. Käsittelyn jälkeen kontaktikulmat mitattiin uudelleen. Molemmilla kerroilla kalvojen kontaktikulmat mitattiin kymmenen kertaa, jotta pinnan heterogeenisyyden ja huokoisuuden aiheuttamien vaihteluiden vaikutus voitaisiin minimoida.

Puhdistumiskokeissa käytettyjä kalvoja kuvattiin myös elektronimikroskoopin avulla. Lisäksi kalvoille tehtiin alkuaineanalyysi, jonka avulla pyrittiin määrittämään kalvolle jäävän titaanidioksidin määrä ja sen asettuminen kalvon pinnalle.

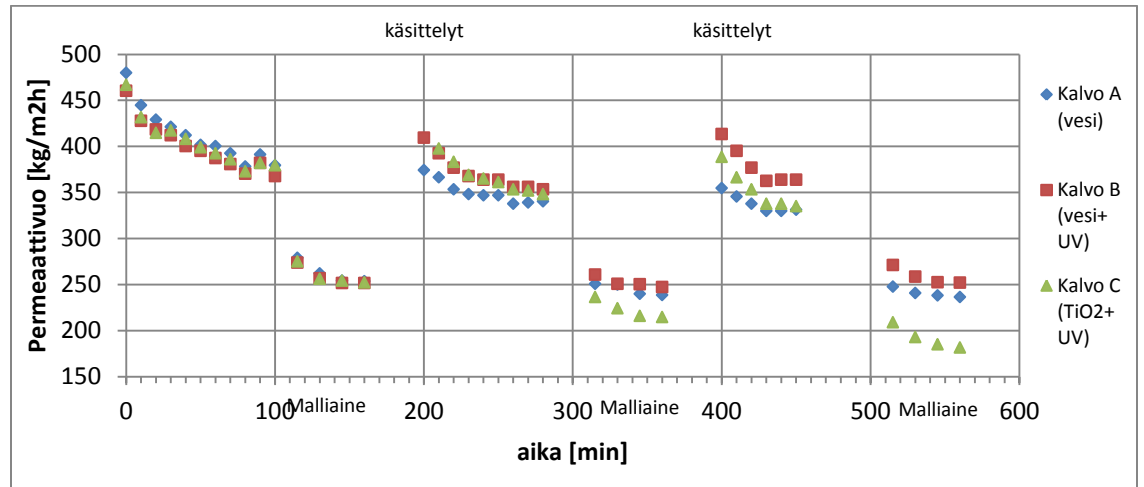
8 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Aluksi kalvolle suoritettiin puhdistumiskokeita, joissa tarkasteltiin ensinnäkin kalvon likaamisen ja käsittelyjen vaikutusta kalvon puhtaan veden vuohon. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 13. Kuvasta on selkeästi nähtävissä, että BSA likaa kaikki kolme kalvoa tasaisesti ja pudottaa näin kalvojen puhtaan veden vuon kolmannekseen aiemmasta. Lisäksi mittaustuloksista havaitaan TiO_2 /UV-käsittelyn vaikuttavan tuntuvasti kalvon C puhtaan veden vuohon, jonka jälkeen myös kalvon likaantuminen oli hieman vähäisempää kuin muiden kalvojen.



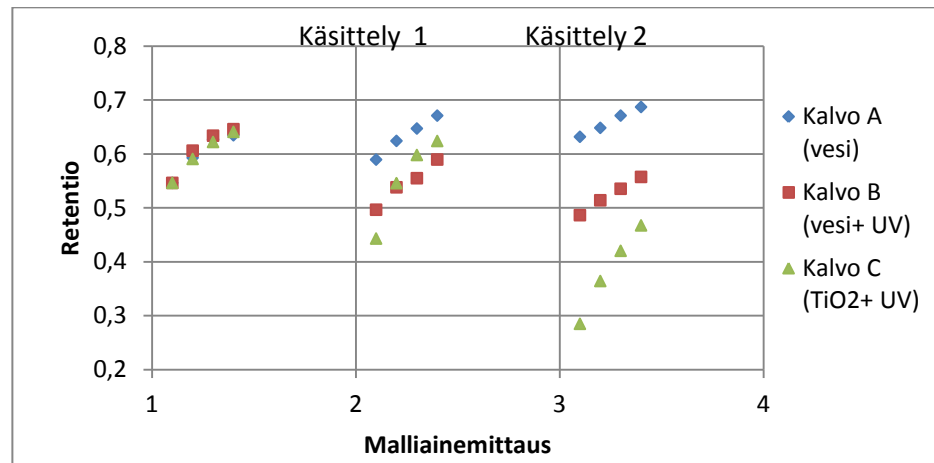
Kuva 13. Kalvon likaantumista ja puhdistumista tutkittiin mittauksella, jossa puhtaan veden vuo mittauksissa käytettiin kolmea rinnakkaista kalvoa, joille suoritettiin erilaiset käsittelyt. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvon C käsittely oli UV-valo käsittely 0,425 m-% TiO₂ liuoksessa.

Tämän jälkeen pyrittiin malliainekokeiden avulla selvittämään, mikä aiheuttaa saadut muutokset puhtaan veden permeaattivuossa. Malliaineen avulla tutkittiin, miten käsittelyt vaikuttavat kalvon läpäisevyyteen. Kuvassa 14. on esitetty malliaine mittauksen permeaattivuo, josta voidaan havaita, että kalvojen käsittelyiden vaikuttavan malliainevuohon. Erityisesti muutoksia voidaan havaita kalvon C malliainevuossa. Sen permeaattivuo putoaa reilun neljänneksen kahden käsittelyn jälkeen.



Kuva 14. Kalvon läpäisevyyden tutkimiseksi tehtyjen malliainekokeiden permeaattivuot puhtaalla vedellä ja malliaineella. Malliaineena mittaauksissa käytettiin Dextran 150T, jonka keskimääräinen partikkelikoko on sama kuin kalvon katkaisukoko. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvon C käsittely oli UV-valo käsittely 0,425 m- % TiO₂ liuoksessa.

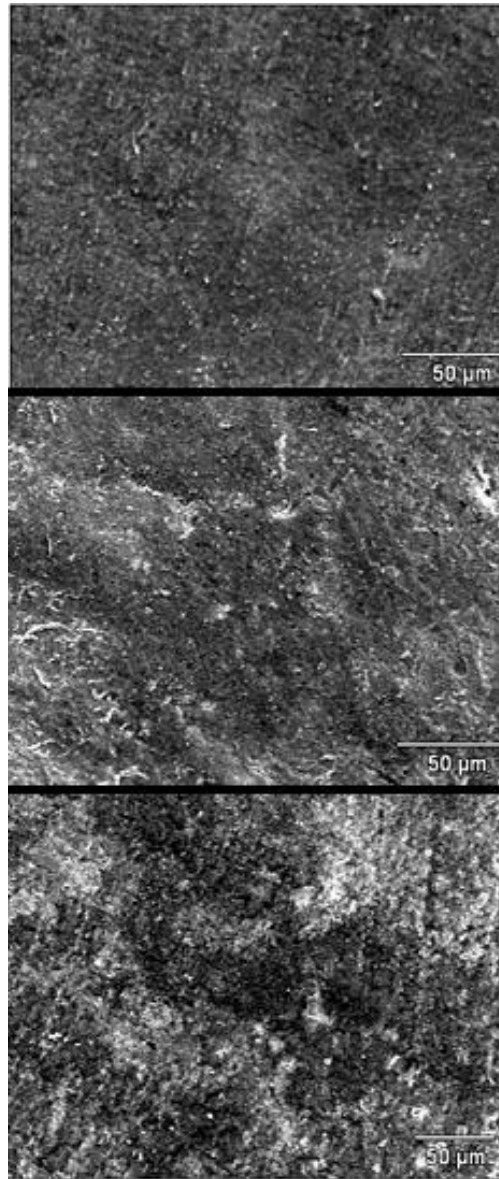
Malliainemittauksista otettiin 15 minuutin välein näytteitä, joiden hiilipitoisuus määritettiin TOC-analyysin avulla. TOC tulosten avulla laskettiin kalvoille retentiot. Saadut retentiot on esitetty kuvassa 15. TOC analyysin tulokset ja niiden perusteella lasketut retentiot on esitetty liitteessä 1.



Kuva 15. Malliainemittauksista saaduista näytteistä analysoidujen orgaanisen hiilen pitoisuuksien perusteella lasketut retentiot. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvon C käsittely oli UV-valo käsittely 0,425 m- % TiO₂ liuoksessa.

Kaikilla kalvoilla havaitaan selvästi retention paranemista mittauksen aikana, joka viittaisi kalvon huokosten tukkeutumiseen. Kuitenkin erityisesti TiO_2 /UV-käsittelyn saaneen kalvon alkuretentiot ovat pudonneet tuntuvasti, mikä vuoksi kalvoa päätettiin tutkia hieman tarkemmin.

Ensiksi kalvojen pintaa tarkasteltiin SEM kuvantamisen avulla. Kuvassa 16. on nähtävissä kolmen samanaikaisesti suodatuksessa olleen kalvon pinta. Kuvista voidaan nähdä, että kaikkien kalvojen pinnalla on jonkin verran titaanidioksidi partikkeleita. Ne näkyvät kuvissa valkoisina, mutta niitä on selvästi eniten alimpana olevassa kuvassa eli kalvolla C.



Kuva 16. SEM kuvauksissa saadut kuvat kalvon pinnasta. Kuvassa ylimpänä on kalvo A, minkä käsittelyä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, keskimmäisenä on kalvo B, jolle tehtiin UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä. Alimpana kuvassa on kalvo C, mikä oli käsitelty UV-valo lla 0,425 m- % TiO_2 liuoksessa.

Tarkemmassa analyysissä, joka tehtiin EDS:n avulla, tarkkailtiin titaanidioksidin määrää kalvon pinnalla. EDS analyysin tuloksia on esitetty taulukossa II. Tuloksista saatiin selville, että kalvon A pinnalla ei ollut merkittävää määrää titaanidioksidia ja kalvolla C olevan titaanidioksidin määrä oli noin 3 m- % luokkaa. Suurimmat titaanidioksidimäärät olivatkin kiinnittyneet kalvon B pinnalle, josta mittauksesta vaihdellen löytyi 5 m- %:sta aina jopa 20 m- %:iin titaanidioksidia.

Taulukko II. EDS mittauksissa saadut alkuainepitoisuudet. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvo C käsiteltiin UV-valolla 0,425 m- % TiO₂ liuoksessa.

| Kalvo A | | | | |
|---------------------|-----------------|-----------------------|--------------------|---------------|
| <i>Element Line</i> | <i>Weight %</i> | <i>Weight % Error</i> | <i>Norm. Wt. %</i> | <i>Atom %</i> |
| <i>C K</i> | 15.91 | +/- 0.14 | 15.91 | 22.67 |
| <i>N K</i> | 3.20 | +/- 0.38 | 3.20 | 3.91 |
| <i>O K</i> | 21.49 | +/- 0.31 | 21.49 | 22.99 |
| <i>F K</i> | 53.97 | +/- 0.44 | 53.97 | 48.62 |
| <i>Na K</i> | 1.03 | +/- 0.14 | 1.03 | 0.76 |
| <i>Al K</i> | 1.15 | +/- 0.12 | 1.15 | 0.73 |
| <i>Ta M</i> | 3.25 | +/- 0.24 | 3.25 | 0.31 |
| <i>Au L</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Au M</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Total</i> | 100.00 | | 100.00 | 100.00 |
| Kalvo B | | | | |
| <i>Element Line</i> | <i>Weight %</i> | <i>Weight % Error</i> | <i>Norm. Wt. %</i> | <i>Atom %</i> |
| <i>C K</i> | 12.87 | +/- 0.11 | 12.87 | 19.15 |
| <i>N K</i> | 2.51 | +/- 0.29 | 2.51 | 3.20 |
| <i>O K</i> | 20.79 | +/- 0.28 | 20.79 | 23.22 |
| <i>F K</i> | 54.44 | +/- 0.41 | 54.44 | 51.22 |
| <i>Na K</i> | 0.45 | +/- 0.07 | 0.45 | 0.35 |
| <i>Al K</i> | 0.92 | +/- 0.11 | 0.92 | 0.61 |
| <i>Ti K</i> | 5.31 | +/- 0.42 | 5.31 | 1.98 |
| <i>Ta M</i> | 2.71 | +/- 0.44 | 2.71 | 0.27 |
| <i>Au L</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Au M</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Total</i> | 100.00 | | 100.00 | 100.00 |
| Kalvo C | | | | |
| <i>Element Line</i> | <i>Weight %</i> | <i>Weight % Error</i> | <i>Norm. Wt. %</i> | <i>Atom %</i> |
| <i>C K</i> | 12.60 | +/- 0.13 | 12.60 | 19.31 |
| <i>O K</i> | 22.96 | +/- 0.43 | 22.96 | 26.42 |
| <i>F K</i> | 51.95 | +/- 0.56 | 51.95 | 50.33 |
| <i>Al K</i> | 1.09 | +/- 0.18 | 1.09 | 0.74 |
| <i>Ti K</i> | 2.69 | +/- 0.32 | 2.69 | 1.03 |
| <i>Zn L</i> | 4.33 | +/- 0.38 | 4.33 | 1.22 |
| <i>Rb L</i> | 4.38 | +/- 0.57 | 4.38 | 0.94 |
| <i>Au L</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Au M</i> | --- | --- | --- | --- |
| <i>Total</i> | 100.00 | | 100.00 | 100.00 |

Tämän jälkeen tutkittiin kalvojen kontaktikulmia, jotta voitaisiin selvittää syyt retention ja puhtaan veden vuon muutoksille. Mittaukset tehtiin sekä Sessile drop että Captive bubble -menetelmillä, jotta saataisiin mahdollisimman kattavat tulokset.

Sessile drop-menetelmän tulokset on esitetty taulukossa III. Mittauksien perusteella kalvolle A kiinnittynyt BSA suurentaa kontaktikulmaa. Myös kalvon B kontaktikulma on suurentunut jonkin verran, kun sitä verrataan puhtaan kalvon kontaktikulmaan. Kalvolla C taas on havaittavissa selkeä kontaktikulman alenema.

Taulukko III. Sessile drop-menetelmällä mitatut kontaktikulmat ja niiden hajonnat. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvo C käsitteltiin UV-valolla 0,425 m- % TiO₂ liuoksessa.

| | kontaktikulma |
|---------------------------|---------------|
| puhdas kalvo | 71,3 ± 3,1 |
| A7 (vesi) | 75,2 ± 2,6 |
| B7 (vesi+UV) | 79,4 ± 2,1 |
| C7 (TiO ₂ +UV) | 62,6 ± 2,3 |

Captive bubble- menetelmän mittaustulokset on esitetty taulukossa IV. Mittauksessa kalvon A kontaktikulma on pienin, mutta sen tuloksissa on suurin hajonta ja kalvojen B ja C tulokset ovat melko lähellä toisiaan ja niiden välinen ero on pienempi kuin mittauksissa esiintyvä hajonta. Ionivaihdetussa vedessä UV-valolla tehty käsittely on vaikuttanut molempiin kalvoihin samoin, joten titaanidioksidin vaikutuksesta ei näiden mittaustulosten perusteella saada minkäänlaista käsitystä.

Taulukko IV. Captive bubble-menetelmällä saadut kontaktikulmat ja niiden hajonnat. Kalvon A käsittelynä oli säilytys ionivaihdetussa vedessä, kalvon B käsittelynä oli UV-valo käsittely ionivaihdetussa vedessä ja kalvon C käsittelttiin UV-valolla 0,425 m- % TiO₂ liuoksessa. Lisäksi kalvoille B ja C tehtiin 20 minuutin mittainen UV-valo käsittely.

| | kontaktikulma |
|------------|---------------|
| Kalvo A | 150,2 ± 4,8 |
| Kalvo B | 159,6 ± 2,3 |
| Kalvo C | 157,0 ± 1,7 |
| Kalvo B+UV | 162,0 ± 0,6 |
| Kalvo C+UV | 162,5 ± 2,1 |

Laitteiden sijainnin vuoksi käsittelyn ja kontaktikulman mittauksen väliseksi ajaksi tuli noin 45 minuuttia, mikä vaikeutti UV-käsittelyn vaikutuksen havaitsemista.

9 Johtopäätökset

Puhdistumiskokeiden perusteella voidaan todeta kalvojen likaantuvan hyvin BSA:lla, koska niiden puhtaan veden permeaattivuo putosi kolmannekseen aiemmasta. Lisäksi mittauksesta käy ilmi, että kalvon säilyttäminen vedessä käsittelyjen ajan ja sen käsitteleminen vedellä ja UV-valolla antavat hyvin samanlaiset mittaustulokset. Titaanidioksidilla ja UV-valolla käsitellyn kalvon puhtaan veden vuo nousee lähes alkuperäiselle tasolle.

Malliainekokeista nähdään käsittelyiden pudottavan malliaineen vuota, mikä viittaisi joko kalvon huokosten tukkeutumiseen tai muutokseen kalvon hydrofiilisyydessä. Lisäksi malliainevuosta otettujen näytteiden perusteella voidaan todeta erityisesti TiO₂/UV-käsitellyn kalvon retentioiden pudonneen tuntuvasti, mikä viittaa muutokseen joko kalvon rakenteessa tai sen hydrofiilisyydessä. Kalvojen retentio kuitenkin paranee malliainesuodatuksen edetessä, mikä viittaa jälleen kalvon huokosten tukkeutumiseen.

SEM kuvauksessa pyrittiin todentamaan titaanidioksidin kiinnittyminen kalvon C pinnalle. Kuvista voitiinkin silminnähdä havaita titaanidioksidin jäämiä, mutta niitä esiintyi kaikkien kalvojen pinnalla. Titaanidioksidin kulkeutuminen sekä kalvolle A, että B johtuu mitä luultavimmin kalvolla C olevasta ylimääräisestä irtonaisesta titaanidioksidista tai sen irtoamisesta suodatuksen aikana. Kuitenkin titaanidioksidin keräytyminen selvästi suuremmissa määrin kalvolle B on melko outoa, mutta todennäköisimmin sen täytyy johtua kalvolle B tehdystä UV-käsittelystä.

Kontaktikulmamittauksista voitiin todeta titaanidioksidin pienentävän veden ja kalvon välistä kulmaa, mutta sen perusteella ei voida tehdä päätelmiä kalvon hydrofiilisyyden muutoksista, johtuen mittauksissa esiintyvistä hajonnasta.

LÄHTEET

1. Fujisima, A., Zhang, X., Tryk, D., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science reports* **63**, 2008, s. 515-582.
2. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 2004, s. 33- 177.
3. Litter, M., review Heterogenous photocatalysis, Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* **23**, 1999, s.89-114.
4. Fujisima, A., Rao, T., Tryk, D., Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 2000, s.1-21.
5. Mills, A., Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997) 1-35.
6. Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Invited Review; Recent Studies on Super-Hydrophobic Films Monatshefte für Chemie 132, s. 31-41. (2001)
7. Xia, F., Feng, L., Wang, S., Sun, T., Song, W., Jiang, W., Jiang, L., Dual-Responsive Surfaces That Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Advanced Materials* **18**, 2006, s. 432–436.
8. Drelich, J., Miller, J.D., Good, R.J., The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *Journal of colloid and interface science* 179, 1996, s.37-50.
9. Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., Advanced membrane technology and applications, Wiley 2008, USA.
10. Microdyn-Nadir GmbH:n kotisivut <http://www.microdyn-nadir.de/cms/index.php?lang=en> , 20.5.2010
11. Q-panel lab Products, Q-sun xenon test chamber laitteiston käyttöohje

TOC-analyysin tulokset ja niiden avulla lasketut retentiot

Liite I 1/2

| 15.7.2010 | TC | IC |
|-----------|-------|-------|
| vesi | 0,13 | |
| vesi | 0,144 | |
| glukoosi | 410,6 | |
| vesi | 0,195 | |
| PA3-4 | 26,54 | 8,442 |
| PA3-3 | 27,6 | 8,584 |
| PA3-2 | 28,82 | 8,603 |
| PA3-1 | 29,72 | 8,584 |
| PA2-4 | 27,76 | 8,861 |
| PA2-3 | 28,09 | 8,334 |
| PA2-2 | 29,06 | 8,425 |
| PA2-1 | 31,29 | 8,502 |
| PB3-4 | 34,18 | 8,584 |
| PB3-3 | 35,46 | 8,599 |
| PB3-2 | 36,54 | 8,599 |
| PB3-1 | 38,14 | 8,657 |
| vesi | 0,339 | |
| PB2-4 | 32,16 | 8,581 |
| PB2-3 | 33,39 | 8,474 |
| PB2-2 | 33,97 | 8,609 |
| PB2-1 | 36,52 | 8,573 |
| PC3-4 | 39,61 | 8,814 |
| PC3-3 | 42,39 | 8,875 |
| PC3-2 | 45,37 | 8,817 |
| PC3-1 | 49,85 | 8,799 |
| PC2-4 | 30,24 | 8,637 |
| PC2-3 | 31,18 | 8,674 |
| PC2-2 | 33,72 | 8,777 |
| PC2-1 | 39,65 | 8,736 |
| vesi | 0,309 | |
| S3-4 | 66,92 | 9,108 |
| S3-3 | 67,05 | 9,246 |
| S3-2 | 66,7 | 9,216 |
| S3-1 | 66,61 | 9,216 |
| S2-4 | 66,79 | 9,349 |
| S2-3 | 65,21 | 9,233 |
| S2-2 | 64,04 | 9,142 |
| S2-1 | 64,78 | 9,284 |
| vesi | 0,455 | |
| glukoosi | 421,3 | |
| vesi | 0,442 | |
| vesi | 0,272 | |

| 16.7.2010 | | |
|-----------|-------|-------|
| vesi | 0,132 | |
| vesi | 0,253 | |
| glukoosi | 411,6 | |
| vesi | 0,131 | |
| PA1-1 | 30,58 | 8,567 |
| PA1-2 | 28,44 | 8,606 |
| PA1-3 | 26,92 | 8,511 |
| PA1-4 | 26,56 | 8,569 |
| PB1-1 | 30,25 | 8,607 |
| PB1-2 | 27,85 | 8,66 |
| PB1-3 | 26,66 | 8,586 |
| PB1-4 | 26,01 | 8,576 |
| PC1-1 | 30,36 | 8,518 |
| PC1-2 | 28,46 | 8,519 |
| PC1-3 | 27,22 | 8,569 |
| PC1-4 | 26,29 | 8,61 |
| vesi | 0,429 | |
| R1-1 | 56,2 | 9,093 |
| R1-2 | 58,08 | 9,037 |
| R1-3 | 57,1 | 8,984 |
| R1-4 | 58,52 | 9,056 |
| R2-1 | 55,31 | 9,181 |
| R2-2 | 63,15 | 9,122 |
| R2-3 | 64,28 | 9,176 |
| R2-4 | 64,92 | 9,077 |
| R3-1 | 59,71 | 9,287 |
| R3-2 | 65,7 | 9,168 |
| R3-3 | 66,12 | 9,274 |
| R3-4 | 66,17 | 9,134 |
| vesi | 0,229 | |
| S1-1 | 57,49 | 8,986 |
| S1-2 | 57,67 | 8,963 |
| S1-3 | 58,25 | 8,902 |
| S1-4 | 58,29 | 9,06 |
| 7.7-S | 94,36 | 9,08 |
| 7.7-A | 88,34 | 9,648 |
| 7.7-B | 87,86 | 9,621 |
| 7.7-C | 89,43 | 8,861 |
| vesi | 0,45 | |
| glukoosi | 408,3 | |
| vesi | 0,276 | |
| vesi | 0,234 | |

| | | Retentio | | |
|----------------------|-----|-----------------|-----------|------------------------|
| | | A | B | C |
| | | (vesi) | (vesi+UV) | (TiO ₂ +UV) |
| Mittaus 1 | 1,1 | 0,55 | 0,55 | 0,55 |
| puhdas kalvo | 1,2 | 0,59 | 0,61 | 0,59 |
| | 1,3 | 0,63 | 0,63 | 0,62 |
| | 1,4 | 0,63 | 0,65 | 0,64 |
| | | | | |
| Mittaus 2 | 2,1 | 0,59 | 0,50 | 0,44 |
| 1 käsittelyn jälkeen | 2,2 | 0,62 | 0,54 | 0,55 |
| | 2,3 | 0,65 | 0,55 | 0,60 |
| | 2,4 | 0,67 | 0,59 | 0,62 |
| | | | | |
| Mittaus 3 | 3,1 | 0,63 | 0,49 | 0,28 |
| 2 käsittelyn jälkeen | 3,2 | 0,65 | 0,51 | 0,36 |
| | 3,3 | 0,67 | 0,54 | 0,42 |
| | 3,4 | 0,69 | 0,56 | 0,47 |
| | | | | |