



Michaela Vormoor (Autor)
**Untersuchungen zur Superhydrophilie von
Titandioxid-Beschichtungen**



Michaela Vormoor

**Untersuchungen zur Superhydrophilie
von Titandioxid-Beschichtungen**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1173>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Nie wieder Fenster putzen, kein Scheibenwischer beim Autofahren, nie wieder beschlagene Brillengläser? Was sich für die meisten wie ein utopischer Wunschtraum anhört, kann durch superhydrophile Oberflächen schon bald Wirklichkeit werden.

Auf superhydrophilen Oberflächen wird die Bildung von Wassertropfen verhindert, stattdessen bildet sich ein einheitlicher transparenter Wasserfilm aus, welcher zusätzlich ein Beschlagen der Oberflächen verhindert. Nanoskaliges Titandioxid, als Beschichtung aufgebracht, weist diese Eigenschaft auf. Die lichtinduzierte Superhydrophilie von TiO_2 -Oberflächen wurde 1995 zufällig von der japanischen Firma TOTO entdeckt [1]. Dünne Titandioxidschichten zeigen zu Beginn Wasser-Kontaktwinkel größer 50° , diese nehmen, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, unter UV-Bestrahlung kontinuierlich ab, so dass sich Wasser auf der Oberfläche komplett ausbreitet, anstelle Tropfen zu bilden. Ohne UV-Licht nimmt der Kontaktwinkel langsam wieder zu, aber die Oberfläche kann jederzeit durch erneute Bestrahlung wieder aktiviert werden. Neben der Hydrophilie weisen Titandioxidschichten auch superoleophile Eigenschaften auf, so dass sie unter UV-Bestrahlung amphiphil werden [2–4].



Abbildung 1.1: Verlauf des Kontaktwinkels unter UV-Bestrahlung; von einem Kontaktwinkel von $\sim 80^\circ$ (links) zu einem Winkel von $\sim 2^\circ$ (superhydrophil, rechts).

Zusätzlich zur Superhydrophilie zeigen TiO_2 -Beschichtungen mit der Photokatalyse eine weitere lichtinduzierte Eigenschaft. Durch Bestrahlen mit UVA-Licht, wie es auch im Sonnenlicht enthalten ist, werden im Titandioxid Elektron-Loch-Paare gebildet. Diese wandern zur Oberfläche der Schicht und reagieren dort mit adsorbiertem Sauerstoff oder Wasser zu Hydroxyl-Radikalen. Diese Radikale als hochreaktive chemische Spezies sind

in der Lage, organischen Schmutz anzugreifen und abzubauen, so dass durch die Photokatalyse organischer Schmutz aktiv zerstört wird. Als Endprodukte der vollständigen photokatalytischen Reaktion werden Kohlendioxid und Wasser gebildet. Bereits 1937 wurde das Kreiden TiO_2 -haltiger Wandfarbe als eine Folge des photokatalytischen Abbaus organischer Bindemittel erkannt [5]. Besonders stark verfolgt wird dieses Thema jedoch erst, seit Carey et al. 1976 erstmals über einen photokatalytischen Abbau von Biphenylen und Chlorbiphenylen bei Anwesenheit von Titandioxid berichteten [6].

Durch diese photokatalytischen Eigenschaften in Kombination mit der superhydrophilen Oberfläche wird TiO_2 derzeit neben den klassischen Einsatzbereichen auch zur Selbstreinigung eingesetzt. Durch die Photokatalyse wird die Grenzfläche zwischen Schmutz und Oberfläche zerstört, ein durch die Superhydrophilie induzierter Wasserfilm, welcher auf der Oberfläche abläuft, nimmt die Verschmutzungen mit und unterstützt damit die Selbstreinigung. Als dünne Schicht aufgetragen, führt es auf Gebäudeverglasungen oder Fassaden zu einer Minimierung der Verschmutzung. Als Antibeslagschichten wird es zum Beispiel in der Automobilindustrie auf Außenspiegeln eingesetzt.

Obwohl beide Prozesse, die Photokatalyse und die Superhydrophilie, auf ein und derselben Oberflächen stattfinden, so müssen diese beiden Effekte nicht auf demselben Mechanismus beruhen. Während sich die Literatur einig darüber ist, dass die Photokatalyse auf der lichtinduzierten Generierung von Elektron-Loch-Paaren und die damit verbundene Bildung von Radikalen basiert [7–10], werden für die lichtinduzierte Superhydrophilie verschiedene Mechanismen kontrovers diskutiert.

Ein Erklärungsversuch basiert dabei auf der Annahme, dass Photokatalyse und die daraus resultierende Superhydrophilie nur in Kombination auftreten [11–13]. Diese Annahme wird in einem zweiten Modell durch eine thermisch induzierte Desorption von oberflächlich gebundenem Wasser erweitert [14].

In einem dritten Modell wird die Bildung von Sauerstofffehlstellen und einer damit verbundenen Erhöhung der Konzentration an OH-Gruppen auf der Oberfläche als Ursache der lichtinduzierten Superhydrophilie gesehen [1, 2, 15–20].

Mit dem steigenden Interesse an Titandioxid und seinen photokatalytischen und superhydrophilen Eigenschaften, wächst auch die Forderung, diese Katalysatoren gezielt verändern zu können und damit die Eigenschaften entsprechend der gewünschten Anwendung anpassen zu können. Um diesem gerecht zu werden, ist es notwendig, auch den Mechanismus der Superhydrophilie grundlegend zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher versucht, durch Untersuchung der makroskopischen Veränderung von Titandioxid-Oberflächen durch verschiedene Oberflächenbehandlungen, einen gemeingültigen Mechanismus für die Superhydrophilie aufzustellen. Dabei spielt neben der herkömmlichen Belichtung auch die thermisch induzierte Superhydrophilie eine

bedeutende Rolle. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden die Versuche an (110)- bzw. (111)-Flächen von Rutil- und Anatas-Einkristallen, sowie zusätzlich an einer kommerziell erhältlichen polykristallinen Titandioxid-Schicht, Pilkington active[®], durchgeführt. Da die Benetzung von Oberflächen und damit auch die Wirkung der Superhydrophilie eine makroskopische Eigenschaft ist, werden die Veränderungen weitestgehend mittels Kontaktwinkelmessungen verfolgt. Diese Untersuchungsmethode gibt Aufschluss über mechanistische Besonderheiten sowohl der licht- als auch der thermisch induzierten Superhydrophilie, ohne dass die Oberfläche verändert wird. Analyseverfahren, wie XPS, ESR etc., welche im Hochvakuum durchgeführt werden, könnten durch Veränderung der Oberfläche, wie z.B. über Desorptionsreaktionen zu fehlerhaften Messergebnissen führen. Abschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse unter Beachtung der in der Literatur vorgestellten Mechanismen kritisch diskutiert, um schließlich einen gültigen Mechanismus für die Superhydrophilie von Titandioxid-Beschichtungen aufzustellen.

2 Titandioxid

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Titan ist das zehnt häufigste Element und mit 0,63 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Zu den wichtigsten Titanmineralien zählen Ilmenit (FeTiO_3), Rutil (TiO_2) und Titanit ($\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$). Von den Oxiden des Titans ist dabei nur das Titandioxid technisch von Bedeutung. Erstmals entdeckten W. Gregor (1791) und M. H. Klaproth (1795) unabhängig voneinander das Dioxid eines neuen Metalls, das von Klaproth nach den Riesen der griechischen Mythologie Titan benannt wurde [21].

TiO_2 ist farblos, chemisch und biologisch inert und findet aufgrund seines Brechungsindex ($n(\text{Rutil}) = 2.7$) als Weißpigment in Farben (51 % der Gesamtproduktion), Kunststoffen (19 %) und Papier (17 %) Anwendung [22]. Weiterhin wird Titandioxid wegen seiner guten dielektrischen Eigenschaften in der Elektroindustrie z. B. in Kondensatoren verwendet. Da TiO_2 nicht toxisch ist, wird es auch in der Kosmetikindustrie (Sonnenschutzmittel, Lippenstiften, etc.) und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Als Träger für Katalysatoren und als Katalysator selbst (z. B. Kjeldahl-Methode) findet es in der chemischen Industrie Anwendung [21].

In der Natur tritt Titandioxid in den drei Modifikationen Anatas (tetragonal), Brookit (orthorhombisch) und Rutil (tetragonal) auf (Abbildung 2.1), wobei Rutil die thermodynamisch stabilste Form darstellt. Bei höheren Temperaturen wandeln sich Brookit und Anatas monotrop in Rutil um. Ausgehend von Rutil konnten außerdem zwei Hochdruckmodifikationen synthetisiert werden: $\text{TiO}_2(\text{II})$ mit einer PbO_2 -Struktur [23] und $\text{TiO}_2(\text{H})$ mit einer Hollandit-Struktur [24].

In allen drei natürlichen Modifikationen ist jedes Titanatom ($\text{KZ}_{\text{Ti}} = 6$) von sechs Sauerstoffatomen ($\text{KZ}_{\text{O}} = 3$) verzerrt oktaedrisch umgeben. Die einzelnen Oktaeder sind dabei über 4 (Anatas), 3 (Brookit) bzw. 2 (Rutil) Kanten miteinander verknüpft [25].

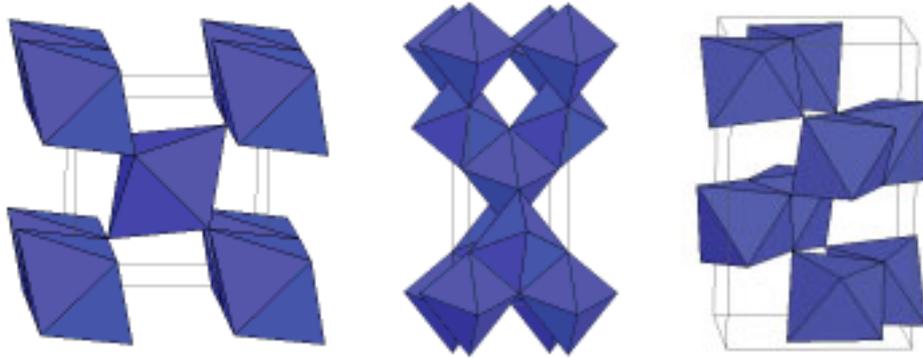


Abbildung 2.1: Kristallstrukturen von Anatas (links), Rutil (Mitte) und Brookit (rechts) [26].

Unter gewöhnlichen Bedingungen ($p = 1$ bar, $T = 300$ K, Anwesenheit von Wasserdampf) ist die Oberfläche eines im Wesentlichen ionisch aufgebauten TiO_2 -Kristalls von OH-Gruppen bedeckt [27–30]. Eine reine Oberfläche tritt nur unter extremen Bedingungen, wie Ultrahochvakuum oder hohen Temperaturen auf [30]. Der Kristall enthält koordinativ ungesättigte Ti-Atome. Diese Koordinationslücken werden in Anwesenheit von Wasser von Wassermolekülen aufgefüllt [30]. Durch Protonenübertragung zu den O^{2-} -Ionen wird ein besserer Ladungsausgleich erzielt (Abbildung 2.2). Die OH-Gruppen sind dabei zu je 50 % an ein bzw. an zwei Ti^{4+} -Ionen gebunden. Es treten daher an einem Kristall nahezu äquivalente Mengen an OH-Gruppen sauren bzw. basischen Charakters auf [28]. Der isoelektrische Punkt von Titandioxid liegt bei $\text{pH}_{\text{pzc}} 6,5$ (Evonik Aeroxide TiO_2 P25, früher Degussa P25) [27], insgesamt sind für TiO_2 Werte von $\text{pH}_{\text{pzc}} 4,5 - 6,5$ bekannt [30].

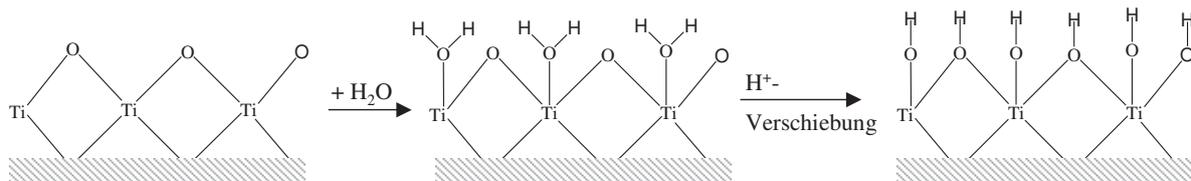


Abbildung 2.2: Schema einer dissoziativen Wasseradsorption an einer TiO_2 -Oberfläche (vgl. [30]).

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Anatas und Rutil. Mit einer Bandlücke (energetischer Differenzbetrag zwischen Valenz- und Leitungsband) von $E_g(\text{Rutil}) = 3,0$ eV gehört Titandioxid zu den Halbleitern. Halbleiter grenzen sich durch die Überwindbarkeit der Bandlücke durch Wärme- bzw. Strahlungsenergie von den Isolatoren (Bandlücke so groß, dass diese nicht überwunden werden kann) und leitenden Materialien (durch Überlappung von Valenz- und Leitungsband ist keine

Bandlücke vorhanden) ab. Dabei berechnet sich die notwendige thermische Energie, welche zur Überwindung der Bandlücke aufgewendet werden muss, aus der mittleren thermischen Energie (Gleichung 2.1).

$$E_g = E_{CB} - E_{VB} = k_B T \quad (2.1)$$

Dabei gilt, dass für $\Delta E \gg k_B T$ die Bandlücke thermisch praktisch nie überwunden wird, bei $\Delta E = k_B T$ wird sie leicht überwunden und bei $\Delta E \ll k_B T$ wird die Barriere quasi nicht wahrgenommen. Für Anatas mit einer Bandlücke von 3,2 eV ergibt sich aus $\Delta E = k_B T$ eine notwendige Temperatur von etwa 37×10^3 K.

Tabelle 2.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil.

	Anatas	Rutil	Referenz
Bandlücke/ eV	3,2	3,0	[31]
Wellenlänge/ nm	387,4	413,3	berechnet
Temperatur/ $\times 10^3$ K	37	35	berechnet
Dichte/ g cm^{-3}	3,83	4,24	[32]

Im Gegensatz zu den hohen Temperaturen, welche für eine Überwindung der Bandlücke notwendig sind, reicht im Fall von Anatas eine UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda \leq 387$ nm zur Ausbildung von Elektron-Loch-Paaren aus. Diese Wellenlänge, die zur Überwindung der Bandlücke notwendig ist, berechnet sich aus der Bohrschen Frequenzbedingung (Gl. 2.2) mit $\nu = \frac{c}{\lambda}$.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.2)$$

Diese Eigenschaften ermöglichen die Anwendung von TiO₂ in verschiedenen, in Abbildung 2.3 dargestellten, lichtinduzierten Prozessen. Dabei bildet die Photokatalyse eine Grundlage für viele dieser Prozesse.