

## **Entwicklung von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten auf transparenten Substraten**

**M. Akarsu\*, E. Arpac\*\*, H. Schmidt\*, Th. Krajewski\***

\* Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

\*\* Akdeniz Universitesi, Antalya, Türkei

### **Einleitung**

Nach der Entdeckung der katalytischen Wirkung von  $\text{TiO}_2$  durch Fujishima und Honda [1] wurde zunächst der Mechanismus dieser Wirkung vor allem in Anwesenheit von UV-Strahlung eingehend untersucht, und es sind inzwischen verschiedene Anwendungen in Richtung selbstreinigende mikrobizide und beschlagfreie Oberflächen entwickelt worden [2]. Neben nasschemischen Beschichtungen wurden auch CVD-Verfahren entwickelt [3,4,5]. Die Photokatalyse beruht auf dem Photohalbleitereffekt von  $\text{TiO}_2$ , der mit UV-Licht zu einem Oxidationspotential von ca. 3,2 eV führt; damit lassen sich praktisch alle Oxidationsprozesse durchführen. Auf diesem Prozess beruht auch der selbstreinigende (Oxidation von organischen Komponenten) und der keimtötende Effekt solcher Schichten.

Für die Anwendung photokatalytisch aktiver Schichten auf Kunststoffen hat sich herausgestellt, dass bei der direkten Applikation einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Polymer-Substraten wie PC und PET aufgrund des photokatalytischen Effektes eine Degradation des Substrats stattfindet. Daher muss mit Sperrschichten gearbeitet werden..

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher eine Methode zu entwickeln, bei der eine Sperrschicht nicht erforderlich ist, weil sich ein Gradient ausbilden soll. Die Grundüberlegung ging davon aus, dass man nanoskaliges  $\text{TiO}_2$  so modifiziert, dass sich beim Beschichtungsvorgang eine Aufkonzentration des  $\text{TiO}_2$  an der Oberfläche einstellt und so die unerwünschte Wechselwirkung der Schicht mit dem Substrat verhindert wird.

## Experimentelles

Die Synthese des  $\text{TiO}_2$  Pulvers erfolgte durch Kochen des Titan-Isopropylats unter Rückfluss unter definierten hydrolytischen Bedingungen oder durch Hydrothermalbehandlung mit oder ohne vorausgegangenem Rückflussprozess. Dieses Pulver wurde in schwach polaren oder unpolaren Lösungsmitteln dispergiert und durch Zugabe durch FTS (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorotriethoxysilan) oberflächenmodifiziert. Suspensionen aus dem oberflächenmodifizierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver wurden in verschiedenen Verhältnissen mit einem Hydrolsat von GPTS vermischt und die erhaltenen Sole für Beschichtungen verwendet. Die Schichten wurden über verschiedene Methoden aus Polycarbonat (PC) appliziert (sprühen, tauchen, spin-coating). Der Kontaktwinkel dieser Schichten gegenüber Wasser wurde vor und nach der UV-Belichtung der Schichten gemessen.

## Ergebnis

Röntgenographische Untersuchungen sowie TEM-Analysen ergaben, dass das synthetisierte Pulver kristallin als Anatas vorliegt, und eine Kristallgröße von etwa 5 nm aufweist. Es wurde auch festgestellt, dass für die Oberflächenmodifizierung andere funktionelle Gruppen/Liganden verwendet werden können. Es zeigte sich, dass durch die durchgeführte Oberflächenmodifizierung des nanoskaligen  $\text{TiO}_2$ -Pulvers dessen Einarbeitung in organische Matrices (Nanokomposite) gelingt und Beschichtungswerkstoffe für Gradientenschichten (bzgl.  $\text{TiO}_2$ -Gehalt) hergestellt werden können. Das beschriebene Verfahren kann auch für andere nanopartikuläre Systeme und verschiedene Substrate verwendet werden. Die Schichten sind transparent und abriebfest. Sie zeigen mit 5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  vor der UV-Belichtung einen Kontaktwinkel von  $105^\circ$ , der nach der Härtung/Belichtung auf einen Wert von  $< 10^\circ$  zurückging.

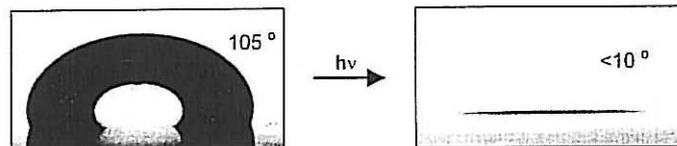


Bild 1: Effekt der oxidativen Abspaltung von FTS durch UV-Strahlung.

Die SIMS-Analyse dieser Schichten zeigte eine Aufkonzentrierung der  $\text{TiO}_2$ -Teilchen an der Schichtoberfläche (Bild 2). Dieser Befund wurde durch EDX-

Analysen bestätigt (BILD 3). Ab ca. 0,4  $\mu\text{m}$  fallen das Ti- und das Si-Signal steil ab. Dies hängt mit den auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche gebundenen Silanen zusammen

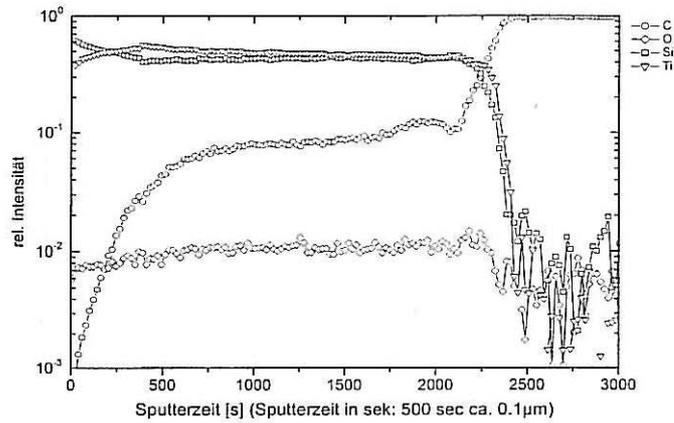


Bild 2: SIMS Analyse der Gradientenschicht mit 5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$

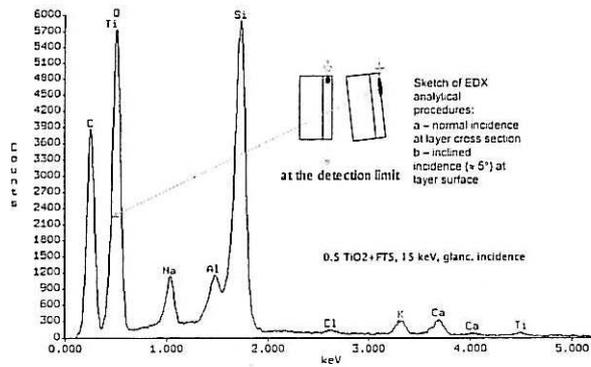


Bild 3: EDX Analyse der Gradientenschicht mit 5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$

Die Schichten zeigten im aktivierten Zustand eine hydrophile (benetzende) Oberfläche und töteten im UV-Licht Bakterien ab (wesentlich rascher als ohne Schicht).

Sie oxidieren zum Beispiel auch Proteine. Damit steht zum ersten Mal eine Basistechnologie zur Verfügung, mit der mit einem einfachen Schichtauftrag die Möglichkeit zu rationalen Problemlösungen in den verschiedensten Anwendungsbereichen besteht.

### **Diskussion**

Die Gradientenbildung lässt sich thermodynamisch erklären: die oberflächenmodifizierten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel können in Lösungsmitteln mit unpolaren Gruppen dispergiert werden. Beim Trocknen findet eine Dekompatibilisierung statt, die zu einer Entmischung führt. In dünnen Schichten ist diese nicht spinoidal sondern lateral. Die hydrophoben Nanopartikel werden an die Oberfläche „gedrückt“ und dies geschieht wegen der relativ hohen Diffusionsrate der Partikel sehr rasch. Die Oberfläche ist wegen der Gruppen mit perfluorierten Seitenkette zunächst sehr hydrophob. Beim Belichten mit UV-Belichtung werden die C-C-Ketten oxidiert und die reine  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche kommt zum Vorschein: die Oberfläche wird hydrophil und photokatalytisch aktiv. Die einfache Synthese und Applikation eröffnet für die Anwendung derartiger Schichten neue Perspektiven.

### **Literatur**

1. K. Honda and A. Fujishima, Nature, 238, 37, 1972
2. „ $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: Fundamentals and Applications“, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, BKC, Tokio, 1999
3. Proceedings of the Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics, 2000, Japan
4. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Coatings on Glass, 2000, Eindhoven, The Netherlands.
5. Ronald D. Goodman, Michel J. Soubeyrand, Timothy Jenkinson, US-Patent 5751484 (Pilkington), May 12<sup>th</sup>, 1998