

Leichtmetall-Oberflächentechnik

Elektrochemische Abscheidung von Titandioxid aus wässrigen Elektrolyten zur Erzeugung photokatalytisch aktiver Aluminiumoxidoberflächen

Ausgangssituation

Titandioxid ist ein bekannter Katalysator, der zahlreiche organische Zusammensetzungen durch Oxidation abbaut. Diese Eigenschaft könnte potentiell die Entwicklung einer neuen Klasse von Materialien mit selbstreinigenden und Schadstoff bekämpfenden Eigenschaften einleiten.

Die interessantesten Eigenschaften sind die Photokatalyse und die Photohydrophilie. Unter Photokatalyse versteht man die Stimulation von Oxidations- und Reduktionsprozessen nach Aktivierung einer Oberfläche (Bestrahlung mit UV-A oder Sonnenlicht) und damit den möglichen Abbau von organischen und anorganischen Substanzen auf einer funktionalisierten Schicht. Photohydrophilie bedeutet hingegen die Erniedrigung des Kontaktwinkels gegen Wasser auf unter zehn Grad nach Aktivierung der Schicht und somit die Bildung eines geschlossenen Wasserfilms.

Anwendungen finden sich derzeit für selbstreinigende Oberflächen, antibakterielle Beschichtungen der photokatalytischen Luftreinigung oder auch der Wasserstoffzersetzung. Auch Antibeschlagbeschichtungen für Spiegel und Fenster stehen stellvertretend für diese zukunftssträchtige Technologie. Einen möglichen Industriezweig, das Marktpotenzial der Photokatalyse zu erweitern, stellt die Architekturbranche mit dem Grundwerkstoff Aluminium dar, etwa Aluminiumfassaden. Auch anodisierte Aluminiumlegierungen für PKW-Interieur sowie Haushaltsartikel mit funktionellen Eigenschaften stehen im Fokus der neuen Verfahrenstechnologie.

Die Möglichkeiten der Photokatalyse

- › Selbstreinigung und Hydrophilie
- › oxidativer Abbau von Schadstoffen wie NO_x
- › Verringerung des Wachstums von Mikroorganismen und Algen
- › Mineralisierung von Schadstoffen aus der Luft (Luftreinigung)

- › Photokatalytische Wasserreinigung
- › Abbau von Ammoniak und Alkydaminen
- › Nachweis der antimikrobiellen Wirksamkeit (Hygiene)
- › Verbesserung des „Anschmutzverhaltens“

Forschungsziele

- › Abscheidung von TiO₂ durch elektrochemische Ausfällung in nanoporöse Aluminiumoxidstrukturen aus wässrigen Elektrolyten
- › Nachweis von photokatalytischer Effizienz für die funktionalisierte Schicht unter Berücksichtigung der Selbstreinigung, Hydrophilie sowie des Korrosionsschutzes

Photokatalyse von TiO₂

Die elektronischen Eigenschaften von Titandioxid lassen sich über das Energiebändermodell gut beschreiben. Ein Halbleiter besitzt ein voll besetztes Valenzband (VB) und ein nächst höheres unbesetztes Leitungsband (LB). Die Bandlücke (E_g), auch für die Elektronen zwischen den zwei Bändern (VB + LB), kann im Halbleiter durch Zufuhr von Energie aus Wärme oder Licht überbrückt werden.

Bei dem Halbleiter Titandioxid wird die Energie in Form von UV-Licht zugeführt. Die Bindungselektronen werden angeregt und springen aus dem VB in das nächst höhere Energieniveau, nämlich das Leitungsband. Die Leitfähigkeit wird durch die frei beweglichen Elektronen des LBs und die positiv geladenen Ionen des VBs bestimmt. Das verbleibende Loch im VB wird als Defektelektron bezeichnet, welches über Ladungsaustausch mit dem Nachbarn frei beweglich ist. Somit werden durch die Absorption des UV-Lichts negative und positive Ladungsträger (Elektronen-Loch-Paare) generiert. Nach der Ladungstrennung wandern diese Elektronen-Loch-Paare an die Oberfläche des Halbleiters. Bei der Redoxreaktion an der Oberfläche bewirkt das Elektron e⁻ im Leitungsband eine Reduktion und das Loch p⁺ im Valenzband eine Oxidation.

Photoaktivität von Anatas und Rutil

Rutil und Anatas sind photochemische aktive n-Halbleiter mit unterschiedlichen photokatalytischen Aktivitäten. Trägt man die Absorptionskanten von Rutil (415 nm) und Anatas (385 nm) in einem Spektrum des Sonnenlichts auf, so wird die Absorption von Anatas gegenüber Rutil um 30 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. Durch die größere Bandlückenenergie 3,2 eV (Anatas) liegt das Leitungsband des Rutils um 0,2 eV unter dem des Anatas. Das Reduktionspotenzial von Rutil reicht nicht aus, das durch UV-Licht generierte Elektron e^- im Leitungsband durch die Reduktion von O_2 zu entfernen. Dies führt zu einer erhöhten Rekombinationsrate von Elektronen-Loch-Paaren und zu einer geringen Anzahl von oberflächenbeständigen Hydroxylgruppen (6 OH-Gruppen pro nm^2). Beim Anatas verläuft die Rekombination der Ladungsträger langsamer und es werden mehr Hydroxylgruppen auf der Oberfläche gebildet (7-8 OH-Gruppen pro nm^2). Somit ist das Adsorptionsvermögen des Anatas höher.

Aufgabenstellung

Im Rahmen des FuE-Projekts wurden anodisierte Aluminiumplatten mittels elektrochemischer Ausfällung und Einlagerung von TiO_2 hergestellt. Zur Bestimmung der Photoaktivität derartiger nanoporöser Schichtzusammensetzungen wurde der photokatalytische Abbau erstmals mittels der Methylenblaumethode untersucht.

- › Art und Zusammensetzung der verwendeten Elektrolytssysteme
- › Festlegung optimaler Arbeitsparameter bei der Elektrolyse (Stromdichte, Temperatur, Konzentration)
- › Nachhaltige Fixierung von photokatalytisch wirksamem TiO_2 in der Anodisationsschicht
- › Haftvermittlung/Fixierung zwischen TiO_2 / Al_2O_3
- › Bestimmung der quantitativen Verteilung von TiO_2 in der Porenstruktur des Aluminiums
- › Ermittlung der photokatalytischen Aktivität

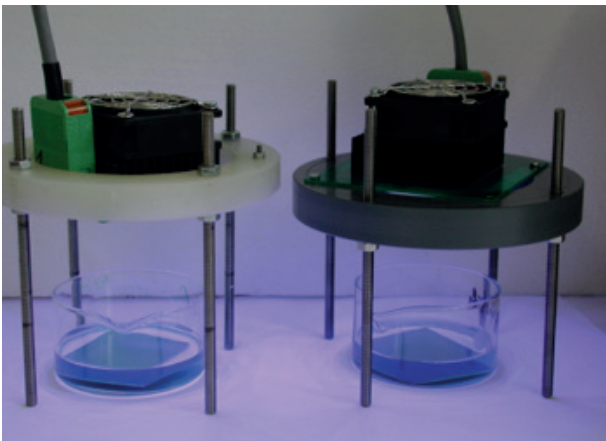


Abb. 1 | UV-Strahlungsquelle zur Messung der Photoaktivität mittels Methylenblauabbaumethode. UV-Quelle: Hochleistungs LEDs, Leistung 10 W/m^2 ; 360 nm

Zusammenfassung

Ziel des Projekts war die Einlagerung von TiO_2 in die Eloxalporenstruktur des Aluminiums durch die Erprobung eines elektrochemischen Elektrolyseverfahrens. Die Bestimmung der Photoaktivität sowie die Charakterisierung der TiO_2 -Schichtstruktur standen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Mit den entwickelten Verfahren „Elektrochemverfahren“ konnten reproduzierbare Schichtkombinationen erzeugt werden. Die TiO_2 -Abscheidung erfolgte bei etwa 11 V Wechselspannung. Die erzeugten Schichten besitzen mit Gleichstrom nur sehr schwache Photoaktivität. Bei Wechselstrom dagegen zeigen sie mit allen angewandten Nachweismethoden eine geringe Aktivität. Um derartige Schichten aktiver zu machen, wurden Proben unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterzogen (in Luft zwischen 300-500 °C und im Vakuum 500 °C). Diese Temperaturbehandlungen blieben erfolglos und brachten bisher keine Verbesserung des photokatalytischen Effekts.

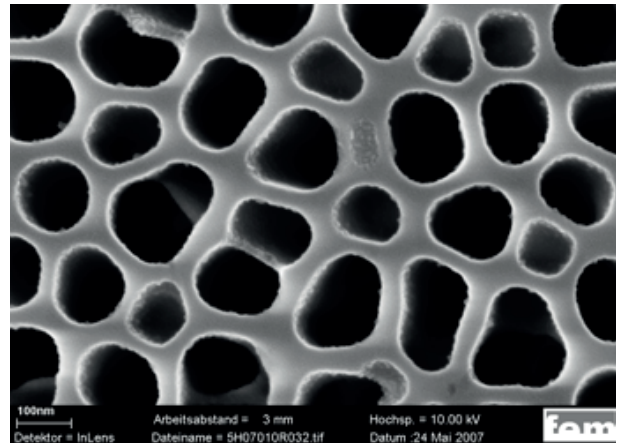


Abb. 1 | Phosphorsäure-Anodisationsschicht mit elektrochemisch ausgefällten TiO_2 -Partikeln

Die TiO_2 -Schichten wurden mit den unterschiedlichsten Analysemethoden charakterisiert. Dabei stellte die raue Oberfläche des Substrats (Eloxalporen) sowie die poröse TiO_2 -Schicht bei den Untersuchungen mit GDOES-, EDX-, ICP- und TOF-SIMS-Methoden ein Problem dar. So war auch ein quantitativer Vergleich der photoaktiven Schichten nicht möglich. Wegen des geringen Titangehalts auf den Oberflächen erwies sich die Phasenbestimmung der Nanoschichten mittels Röntgendiffraktometrie als schwierig. Weitere Forschungsanstrengungen sind deshalb notwendig, um die amorphe Titanphase in die kristalline aktive Phase zu überführen. Die Charakterisierung der möglichen chemischen Bindungszustände des ausgefällten Titanoxids ist für den photokatalytischen Prozess von großer Bedeutung, jedoch noch nicht vollständig verstanden. Mit RFA wurde die Titankonzentration ermittelt und kann für die qualitative Analyse verwendet werden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Methode zum Methylenblauabbau sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bewertung der Photoaktivität eingesetzt werden kann.

Fazit

In Anbetracht der Wirksamkeit der Behandlung der anodisierten Oberflächen, eignet sich die Methode grundsätzlich für Anwendungen in den verschiedensten Bereichen. Die Nutzbarmachung des photokatalytischen Prinzips bringt Vorteile in Bereichen, in denen Hygiene an erster Stelle steht: Krankenhäuser, Sanitäreinrichtungen, Schulen, Wellness. Wegen der potentiellen umweltschützenden Eigenschaften (NOX-Abbau) könnte künftig derartig behandeltes Aluminium für die Oberflächen von Fassaden eine vortreffliche Anwendung finden. Die direkte Lichteinwirkung würde hier den umweltschützenden Effekt der Photokatalyse initiieren.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), das im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) die Arbeiten über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) unter der FV-Nr. 289N gefördert hat. Der vollständige Sachbericht kann bei den durchführenden Forschungsstellen angefordert werden

Projekt: AiF 289 N

Partner

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke (FPL), Stuttgart
Institut für technische Chemie, Universität Jena

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dipl.-Ing. (FH) Stefan Funk, s.funk@fem-online.de