

Kaltgasspritzen photokatalytisch aktiver Titandioxidbeschichtungen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

- DISSERTATION -
vorgelegt von

Jan-Oliver Kliemann

aus Hildesheim

Hamburg 2011

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Alexander Fay

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Klassen

Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer

Prof. h.c. Dr. rer. nat. Detlef W. Bahnemann

Datum der Disputation: 21. September 2011

Kliemann, Jan-Oliver:

Kaltgasspritzten photokatalytisch aktiver Titandioxidbeschichtungen

ISBN 978-3-941274-89-1

Kontakt: Jan-Oliver Kliemann

E-Mail: jankli@jankli.de oder im Institut klassen@hsu-hh.de

Alle Rechte vorbehalten

1. Auflage 2011, Göttingen

© Optimus Verlag

URL: www.optimus-verlag.de

Printed in Germany

Papier ist FSC zertifiziert (holzfrei, chlorfrei und säurefrei,
sowie alterungsbeständig nach ANSI 3948 und ISO 9706)

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes in Deutschland ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Prof. Dr.-Ing. Thomas Klassen, der auf sehr vielen Ebenen zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen hat. Angefangen damit, dass er mich mit einer einzigen E-Mail von einem MBA abgebracht und zur Promotion überzeugt hat, habe ich in meiner Zeit an der HSU viele Möglichkeiten für meine persönliche Weiterentwicklung bekommen, die nicht selbstverständlich sind. Er hat mir außerdem gezeigt, dass Freiheit bei der Promotion und gute Betreuung kein Widerspruch sind.

Ich danke außerdem Dr. rer. nat. Frank Gärtner, der mir mit fachlichem und persönlichem Rat während der ganzen Zeit zur Seite stand und einer der „echtesten“ Wissenschaftler ist, die ich mir vorstellen kann.

Henning Gutzmann danke ich für die tolle Zeit im Team und die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen, die wir in den Jahren ausgetauscht haben. Herbert Hübner gebührt als Teil des TiO₂-Teams ebenfalls besonderer Dank für seine vielen Ideen und den unermüdlichen Einsatz für das Projekt.

Ich möchte außerdem den anderen wissenschaftlichen Mitarbeitern an der HSU danken für die Unterstützung und für die regelmäßige Gelegenheit des wissenschaftlichen wie privaten Austauschs: Kurt Binder, Kerstin Donner, Alexander List, Kouichiro Onizawa, Tobias Schmidt und nicht zuletzt Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Kreye.

Ein besonderer Dank gilt den festangestellten Ingenieuren und Technikern am Institut für Werkstofftechnik, die mit vielen praktischen Arbeiten und Rat diese Arbeit erst möglich gemacht haben: Thomas Breckwoltdt, Heinz-Dieter Müller, Norbert Nemeth, Camilla und Matthias Schultze und Uwe Wagener.

Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. rer. nat. Detlef Bahnemann vom Institut für Technische Chemie der Leibniz-Universität Hannover und seinem Team um Dr. rer. nat. Ralf Dillert und Dr. rer. nat. Julia Stötzner für die Projektzusammenarbeit und die wichtige Expertise in chemischen Fragestellungen.

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer und Prof. Dr. rer. nat. Detlef Bahnemann für die Übernahme des Ko-Referats dieser Arbeit.

Dr. rer. nat. Frank Gärtner, Dr. rer. nat. Ralf Dillert, Henning Gutzmann und Britta Engel danke ich für ihren Einsatz beim Korrekturlesen dieser Arbeit und Silka Grimmske für die vielen Aufmunterungsgespräche, die wir in der gemeinsamen Zeit an der HSU geführt haben.

Ich danke außerdem meinem Arbeitgeber McKinsey & Company für die Förderung und die Möglichkeit, die ich im Rahmen dieses Promotionsprogramms erhalten habe.

Teile dieser Arbeit sind mit der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) entstanden, Geschäftszeichen KL1945/1-1.

Ein großer Dank für Ihre unbedingte Unterstützung gebührt meinen Eltern Franz Josef und Bärbel, meiner Familie und vor allem meiner Frau Laura: Danke!

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Fachbeiträgen sowie in Vorträgen und Posterpräsentationen veröffentlicht:

Wissenschaftliche Fachbeiträge

1. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Gabriel, H.; Klassen, T.: Antibakterielle Oberflächen durch Photokatalyse – kaltgasgespritzte Titandioxid-Beschichtungen – Bactericidal effect of cold sprayed titanium dioxide coatings. In: *Thermal Spray Bulletin* (2010), Nr. 2, Juli, S. 110-114.
2. Gutzmann, H.; Kliemann, J.-O.; Albrecht, R.; Gärtner, F.; Bahnemann, D. W.; Klassen, T.; Toma, F.-L.; Berger, L.-M.; Leupolt, B.: *DVS-Berichte. Bd. 264: IT-SC 2010 Thermal Spray Global Solutions for Future Application*: Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂-coatings prepared by different thermal spray techniques, S. 182–186, DVS Media GmbH, Düsseldorf, 2010.
3. Klassen, T.; Gärtner, F.; Schmidt, T.; Kliemann, J.-O.; Onizawa, K.; Donner, K.-R.; Gutzmann, H.; Binder, K.; Kreye, H.: Basic principles and application potentials of cold gas spraying – Bindemechanismen und potentielle Anwendungen des Kaltgasspritzens. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik – Materials Science and Engineering Technology* 41 (2010), S. 575–584.
4. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Hübner, H.; Klassen, T.: Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011), Nr. 1-2, S. 292-298.
5. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Gabriel, H.; Klassen, T.: Titandioxidkeramiken gegen Bakterien - Antibakterielle Oberflächen durch Photokatalyse. In: *Keramische Zeitschrift* 63 (2011), Nr. 1, S. 31-34.
6. Assadi, H.; Schmidt, T.; Richter, H.; Kliemann, J.-O.; Binder, K.; Gärtner, F.; Klassen, T.; Kreye, H.: On parameter selection in cold spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* (2011), submitted.

Vorträge und Poster

1. Vortrag „Highly Reactive Photocatalytic TiO₂ Layers Produced by Cold Gas Spray“ bei der International Thermal Spray Conference (ITSC) 2009 in Las Vegas, NV, USA.

2. Vortrag beim Postgraduate Symposium: „Highly reactive photocatalytic TiO₂ layers produced by cold gas spraying“ (Erster Platz für den besten Postgraduate Symposium-Vortrag, Jurypreis) und Posterpräsentation (Erster Platz für „Best scientific content“ in der Postersession, Publikumspreis) bei der Third International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP3) 2010 in Glasgow, Großbritannien.
3. Vortrag „Layer formation and impact phenomena of cold-sprayed ceramic titanium dioxide particles on metal surfaces“ und Kurzvortrag in der Junior Session „Cold Spraying for titanium dioxide coatings with high photo-catalytic activity“ (Gewinner des Publikumspreises für den besten Vortrag in der Junior Session) bei der ITSC 2010 in Singapur.
4. Posterpräsentation „Highly Reactive Photocatalytic Titanium Dioxide Coatings Produced By Cold Gas Spraying“ bei der International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18) 2010 in Seoul, Südkorea.
5. Eingeladener Vortrag „Antibakterielle TiO₂-Beschichtungen durch Kaltgasspritzten“ beim DVS Arbeitskreis „Thermisches Spritzen“ in München.
6. Vortrag „Exploring New Impact Conditions and Application Areas“ bei der Thermal Spray Society Cold Spray Conference (TSS Cold Spray Conference) in Akron, OH, USA.

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit des Kaltgasspritzens als Beschichtungsverfahren für photokatalytisch aktive Titandioxidsschichten (TiO_2) auf Metallen wird anhand der Mechanismen des Schichtauftrags, der photokatalytischen Aktivität und der Langlebigkeit der Beschichtungen untersucht.

Durch Kaltgasspritzen wurden auf Aluminium, Kupfer, rostfreiem Stahl (1.4301) und Titan mit einem agglomerierten Anatas-Pulver TiO_2 -Beschichtungen aufgetragen und mittels Lichtmikroskopie, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie charakterisiert. Der Kaltgasspritzprozess wurde mit 1D-isentropischen Modellrechnungen simuliert und mit Geschwindigkeitsmessungen verifiziert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bindung der TiO_2 -Partikel für das verwendete Pulver auf Scherinstabilitäten zurückgeführt werden kann, die in den metallischen Substraten auftreten. Hochoflösende Mikrostrukturanalysen belegen, dass die Keramik nicht zur Bindung beiträgt und beim Beschichten kein Kristallitwachstum zeigt. Phasenanalysen ergeben, dass die Anatasstruktur des TiO_2 -Keramikpulvers erhalten bleibt. Referenzversuche mit einem agglomerierten Zirkonoxid-Pulver zeigten ähnliche Resultate, die auf den gleichen Bindemechanismus hindeuten.

Die photokatalytische Aktivität wurde anhand jeweils einer Abbaureaktion in der Gasphase (Stickstoffmonoxid) und in der flüssigen Phase (Dichloressigsäure, DCA) sowie mit Abbauprobungen an lebenden Bakterien bestimmt. Als Referenzverfahren für die Herstellung photokatalytisch aktiver Beschichtungen dienten sowohl thermische Spritzverfahren (Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spritzen, Suspensions-HVOF-Spritzen) als auch Sol-Gel-Beschichtungen. Zur Charakterisierung wurde zusätzlich die BET-Oberfläche (Brunauer-Emmett-Teller) der TiO_2 -Schichten bestimmt. Die Ergebnisse belegen, dass die BET-Oberfläche der kaltgasgespritzten TiO_2 -Schichten unabhängig von den Spritzparametern linear von der aufgetragenen TiO_2 -Menge abhängt. Die kaltgasgespritzten TiO_2 -Schichten zeigten höhere photokatalytische Aktivitäten als die mittels Referenzverfahren hergestellten Schichten und übertrafen in der Gasphasenreaktion sogar die Aktivität des Referenzpulvers Evonik Degussa AEROXIDE P25. Die photokatalytische Aktivität hängt dabei maßgeblich vom verwendeten Substratmaterial ab. Gegenüber *Pseudomonas aeruginosa* als Testbakterium erreichten die Beschichtungen innerhalb von 5 min eine Tötungsrate von 99,99%. Die Langlebigkeit der Beschichtungen wurde mit einem 2-Körper-Verschleißtest (Taber Abraser) und einem 3-Körper-Verschleißtest (ASTM G65) sowie in einem 680-tägigem Außenversuch und den DCA-Abbauprobungen charakterisiert. In den mechanischen Verschleißtests zeigten die kaltgasgespritzten TiO_2 -Schichten etwas schlechtere Beständigkeiten als die thermisch gespritzten Referenzbeschichtungen. Im Außenversuch und in den DCA-Abbauprobungen hing die Beständigkeit der kaltgasgespritzten TiO_2 -Schichten von der chemischen Wechselwirkung mit dem Substratmaterial ab. Die TiO_2 -Schichten auf Titansubstrat zeigten eine dauerhaft hohe photokatalytische Aktivität, sowohl im DCA-Abbau als auch nach 680 Tagen Witterungseinfluss im Außenversuch.

Die kaltgasgespritzten TiO_2 -Schichten haben aufgrund ihrer Eigenschaften hohes Potenzial für Anwendungen in der Luft- und Wasserreinigung sowie der Medizintechnik.

Vorwort

Diese Arbeit ist Teil eines gemeinsamen Forschungsprojektes der Leibniz-Universität Hannover (LUH) und der Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr, in Hamburg (HSU). Aufgrund des Teamcharakters der Forschung ergeben sich einige thematische Überschneidungen, insbesondere mit der Dissertation von Henning Gutzmann, ebenfalls HSU, der zeitgleich seine Dissertation am Institut für Werkstofftechnik anfertigt. Wo Überschneidungen auftreten, wurden diese in der Arbeit kenntlich gemacht und zitiert. Des weiteren sind in diese Arbeit Ergebnisse aus Studien-, Diplom- und Bachelorarbeiten eingeflossen, die von mir in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der HSU konzipiert und betreut wurden. Namentlich sind dies die Arbeiten von Rico Albrecht, Lennert Ketels, Tom Neumann und Christopher Schroth.

Die Arbeit umfasst einen weiten Themenbereich mit unterschiedlich großen Anteilen aus der Werkstofftechnik, dem Thermischen Spritzen, der heterogenen Katalyse (insbesondere der Photokatalyse), der Strömungsmechanik und der Halbleiterphysik. Ich habe versucht, mich in meinen Ausführungen zu den einzelnen Bereichen auf das Notwendige zu beschränken. Ich bitte daher um Verständnis, falls die Wahl der Inhalte von der einen oder anderen Seite je nach Abschnitt als zu kurz oder zu ausführlich angesehen wird.

Das Wort „Substrat“ wird in der Chemie und in den Ingenieurwissenschaften unterschiedlich verwendet. Während in der Chemie Substrat meist einen Stoff mit bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften beschreibt, wird der Begriff in der Technik häufig für die Grundplatte bzw. das zu behandelnde Material verwendet. In dieser Arbeit verwende ich das Substrat in der ingenieurwissenschaftlichen Definition als das beschichtende Material.

Bei der Wahl der Mess-Einheiten habe ich bewusst nicht durchgängig SI-Einheiten verwendet, wenn es z.B. in der thermischen Spritztechnik gebräuchliche Einheiten, wie °C, bar, etc. gibt. Ich hoffe, dass dies das Verständnis für den praktischen Nutzer erleichtert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Titandioxid als Photokatalysator	5
2.1.1	Halbleitereigenschaften von Titandioxid	5
2.1.2	Die Rolle von Phasenübergängen und anderen Materialparametern bei der Photokatalyse	7
2.1.3	Messung der photokatalytischen Aktivität	8
2.2	Immobilisierung von Titandioxid	10
2.2.1	Kaltgasspritzen	10
2.2.2	Andere thermische Spritzverfahren	16
2.2.3	Sol-Gel-Verfahren	17
3	Material und Methoden	19
3.1	Beschichtungsverfahren	19
3.1.1	Thermische Spritzverfahren	19
3.1.2	Sol-Gel-Beschichtung	19
3.2	Spritzpulver und Substrate	20
3.2.1	Pulverrohstoff	20
3.2.2	Substratmaterial	20
3.3	Charakterisierungsmethoden	21
3.3.1	Mikrostruktur und Morphologie	21
3.3.2	Phasenanalyse	21
3.3.3	Verschleißigenschaften	22
3.3.4	Photokatalytische Aktivität	23
3.4	Simulationsrechnungen zum Kaltgasspritzen	26
4	Herstellung kaltgasgespritzter Titandioxidschichten	27
4.1	Zielsetzung	27
4.2	Pulvermorphologie und Mikrostrukturen	27
4.3	Experimentell ermittelte Partikelgeschwindigkeiten	28
4.4	Experimentell ermittelte Substrattemperatur	32
4.5	Der Schichtaufbau beim Kaltgasspritzen	33
4.5.1	Prozessabhängiger Schichtauftrag	33
4.5.2	Substratabhängiger Schichtauftrag	37
4.5.3	Zusammenfassung zum Schichtaufbau beim Kaltgasspritzen von TiO ₂	39

Inhaltsverzeichnis

4.6	Schichtmikrostruktur kaltgasgespritzter TiO ₂ -Schichten	40
4.7	Vergleich mit Zirkonoxid als Referenzsystem	45
4.8	Simulationsergebnisse	49
4.9	Kristallographische Pulver- und Schichtstrukturen	55
4.10	Diskussion der Spritzversuche	57
4.10.1	Mechanismus des Schichtaufbaus	57
4.10.2	Bedeutung für bestehende Konzepte	60
4.10.3	Erweiterbarkeit auf andere Schicht-Systeme	63
4.10.4	Diskussion der Phasenstabilität von Titandioxid beim Kaltgasspritzen	64
5	Photokatalytische Aktivität von TiO₂-Schichten	65
5.1	Zielsetzung	65
5.2	Vergleich der Aktivität bei verschiedenen Abbaureaktionen	65
5.2.1	Gasförmiges Medium: NO-Abbau	65
5.2.2	Flüssiges Medium: DCA-Abbau	68
5.3	Einfluss von Kaltgasspritzbedingungen auf die photokatalytische Aktivität	71
5.4	Vergleich mit anderen thermisch gespritzten und chemisch hergestellten Titandioxidbeschichtungen	76
5.5	Biozide Wirksamkeit	77
5.6	Diskussion der photokatalytischen Wirkung der TiO ₂ -Schichten	79
5.6.1	Abbau von chemischen Substanzen	79
5.6.2	Abbau von Bakterien	82
6	Verschleißigenschaften und Langlebigkeit	85
6.1	Zielsetzung	85
6.2	Standardparameter	85
6.3	2-Körperverschleiß	86
6.4	3-Körperverschleiß	94
6.5	Witterungsbeständigkeit	95
6.5.1	Oberflächenveränderungen während des Außenversuchs	96
6.5.2	Photokatalytische Aktivität nach dem Außenversuch	105
6.6	Oberflächenveränderungen durch chemische Einflüsse in der DCA-Anlage	107
6.7	Diskussion der Langlebigkeit	111
6.7.1	Mechanische Verschleißigenschaften	111
6.7.2	Witterungsbeständigkeit und chemische Stabilität	113
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	117
7.1	Metall-Keramik-Bindungen beim Kaltgasspritzen	117
7.2	Anwendbarkeit kaltgasgespritzter Titandioxid-Beschichtungen	119
7.3	Ausblick für Anwendungen von kaltgasgespritzten TiO ₂ -Beschichtungen	120
	Tabellenverzeichnis	135

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	137
Tabellarischer Lebenslauf des Autors	145

Abkürzungsverzeichnis

η	‘Coating quality parameter’
κ	Adiabatenkoeffizient
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
Φ	Photonenfluss
ρ	Dichte
ρ_g	Gas-Dichte
ρ_p	Partikeldichte
ξ	Photoneneffizienz
A_D	Düsenquerschnitt
A_v	Verschleißfläche
C_F	Strömungswiderstandsbeiwert
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_s	Schallgeschwindigkeit
d_p	Partikeldurchmesser
E_G	Bandlücke
F_1 und F_2	Anpassungsfaktoren in der kritischen Geschwindigkeit.
h	Plancksches Wirkungsquantum
M	Molare Masse
m_v	Durch Verschleiß abgetragene Masse
m_a	Gesamtauftrag auf dem Substrat
m_s, \dot{m}_s	Gespritzte Masse bzw. Pulverförderrate dm_s/dt
n, \dot{n}	Schadstoffmenge bzw. -fluß im Photoreaktor
P	Leistung
p	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante
R_m	Zugfestigkeit
R_z	Maximale Rauhtiefe
$R_{\%}$	Prozentualer Restauftrag nach Verschleiß
s_z	Zeilenabstand des Spritzroboters
T	Temperatur
T_A	Aufpralltemperatur des Partikels auf dem Substrat
T_m	Schmelztemperatur
T_p	Prozessgastemperatur
T_r	Referenztemperatur
T_s	Substrattemperatur
t_s	Spritzzeit auf dem Substrat

Inhaltsverzeichnis

v_g	Gasgeschwindigkeit
v_p	Partikelgeschwindigkeit
v_{krit}	Kritische Geschwindigkeit
V_{real}	Korrigierte Titrationsmenge bei DCA-Titration
v_{rob}	Vorschubgeschwindigkeit des Spritzroboters
V_{tit}	Gemessene Titrationsmenge bei DCA-Titration
DE	Auftragswirkungsgrad (von 'Deposition Efficiency')
Ma	Machzahl
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächenadsorptionsmessung
DCA	Dichloressigsäure
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
HSU	Helmut-Schmidt-Universität
HVOF	High-Velocity-Oxy-Fuel-Spritzen
KbE	Koloniebildende Einheiten
LUH	Leibniz-Universität Hannover
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SHVOF	Suspensions-High-Velocity-Oxy-Fuel-Spray-Spritzen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TSA	Trypton-Soja-Agar-Medium

1 Einleitung

Ein Wasserrohr, das seinen Inhalt im Vorbeifließen reinigt? Eine Oberfläche, die sich selbst desinfiziert und sauber hält? Eine Beschichtung, die Luftschadstoffe im Vorbeiströmen zersetzt? Solarelektroden, die je nach Wunsch direkt elektrischen Strom oder Wasserstoff für die Speicherung produzieren?

Was wie Science Fiction klingt, gelangt mit dem Photokatalysator Titandioxid (TiO_2) in den Bereich des Möglichen. Unter UV-Licht ist TiO_2 in der Lage, Luft und Wasser zu reinigen, Bakterien auf seiner Oberfläche abzutöten, Fette zu zersetzen und Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufzuspalten. In speziellen Solarzellen (Grätzel-Zellen) kann direkt elektrischer Strom produziert werden.

Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften ist Titandioxid bereits seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts Gegenstand intensiver Forschung. Potenzielle Anwendungsbeispiele gibt es viele: Eine TiO_2 -basierte Luftreinigung könnte etwa in Flugzeugen oder Reinnräumen Aldehyde und Alkohole aus der Raumluft entfernen. TiO_2 -beschichtete Wände und Gehsteige können helfen, durch Autoabgase erzeugtes Stickstoffmonoxid NO in Städten zu verringern. Schwimmbäder könnten durch photokatalytisch aktive Kacheln die Chloraminkonzentration direkt im Becken reduzieren und so teure Reinigungsstufen teilweise überflüssig machen. Antibakterielle Oberflächen könnten die Ausbreitung von Infektionen in Krankenhäusern und Arztpraxen verhindern. Mini-Solarkraftwerke könnten entweder Energie zum Verbrauch erzeugen (Grätzel-Zellen) oder die Sonnenenergie direkt in einen leicht transportablen Energieträger umwandeln (Wasserstoffproduktion). Trotz dieser vielversprechenden Visionen sind Titandioxidbeschichtungen noch immer Nischenprodukte. Die wichtigsten Herausforderungen, die derzeit für eine verbesserte Anwendbarkeit noch gelöst werden müssen, resultieren zum einen aus der spektralen Empfindlichkeit von Titandioxid im UV-Bereich, zum anderen aus der Schwierigkeit, TiO_2 -Partikel in langlebige und photokatalytisch hochaktive Beschichtungen zu überführen, um sie für konkrete Anwendungen zu immobilisieren.

Da TiO_2 nur durch UV-Licht aktiviert wird, gehen 99% der Sonnenstrahlung ungenutzt verloren. In Innenräumen ist es wegen der UV-Abschirmung durch herkömmliches Fensterglas und die typische Innenraumbeleuchtung weder mit natürlichem Licht noch mit gängigen künstlichen Lichtquellen einsetzbar.

Die zweite Herausforderung, das Herstellen von photokatalytisch aktiven Beschichtungen, ist der wesentliche Gegenstand dieser Arbeit. Eine möglichst aktive und gleichzeitig haltbare photokatalytische Beschichtung ist für viele Anwendungen notwendig, allerdings mit dem aktuellen Stand der Technik nicht einfach umzusetzen (Kapitel 2). Die photokatalytisch aktivste Phase des Titandioxids, genannt Anatas, ist metastabil, d.h. sie wandelt bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C in kaum aktives Rutil um. Verfahren, bei denen der Werkstoff aufschmilzt oder zumindest hohen Temperaturen für

1 Einleitung

längere Zeit ausgesetzt ist, reduzieren daher die Aktivität der Beschichtungen deutlich, sowohl durch Rutilisierung als auch durch Bildung von Titansuboxiden (Toma u. a., 2006c). Gleichzeitig soll die katalytisch aktive Oberfläche möglichst groß gehalten werden, damit die gewünschten Reaktionen in hinreichender Geschwindigkeit und Menge ablaufen können. Nanokristalline Agglomerate, die solch große Oberflächen aufweisen, rekristallisieren jedoch durch die hohen Temperaturen und verringern damit ihre spezifische Oberfläche. Chemische Bindemittel, wie sie beispielsweise in Sol-Gel-Verfahren eingesetzt werden, sind auch bei niedrigen Temperaturen einsetzbar. Allerdings sind organische, auf kovalenten Kohlenstoffverbindungen basierte Bindemittel in Verbindung mit Titandioxid nicht dauerhaft verwendbar, da sie selbst durch den Photokatalysator zersetzt werden. Andere Bindemittel zeigen für viele Anwendungen nicht die nötige Belastbarkeit und nutzen sich schnell ab. Problematisch ist außerdem, dass jeder Binder zwangsläufig auch die freie Oberfläche der Titandioxidpartikel reduziert, da dieser im Allgemeinen nicht „gezielt“ ausschließlich zwischen Partikel und Substrat eingebracht werden kann.

In dieser Arbeit wird ein alternatives Beschichtungsverfahren, das Kaltgasspritzen, für die Herstellung von Titandioxidschichten vorgestellt. Die Schichten werden mit optischen, mechanischen und chemischen Methoden untersucht (Kapitel 3). Das Kaltgasspritzen ermöglicht eine Schichtenstellung ohne Bindemittel und mit moderaten Temperatureinflüssen und ist damit ideal für metastabile Materialien wie TiO_2 geeignet. Das Kaltgasspritzen wird allerdings vorwiegend für metallische Beschichtungen eingesetzt. Nur wenige Forschungsgruppen weltweit betreiben Kaltgasspritzen mit keramischen Materialien. Der Grund liegt in dem Bindemechanismus, der dem Kaltgasspritzen zugrunde liegt: Die für die Bindung notwendigen Scherinstabilitäten bedingen für ihre Entstehung das Zusammenwirken duktiler, plastisch verformbarer Materialien. Keramiken wie TiO_2 verformen sich nicht, sondern brechen spröde. Mit dem Kaltgasspritzen ist es dennoch möglich, Mikrometer dicke Beschichtungen auf Metalloberflächen herzustellen. Allerdings ist der Bindemechanismus, durch den diese Beschichtungen zustande kommen, bisher ungeklärt.

Ziel dieser Arbeit ist es, photokatalytische TiO_2 -Beschichtungen mittels Kaltgasspritzen herzustellen und ihre Eignung für den praktischen Einsatz zu überprüfen.

Ein genaues Verständnis des Bindungsprozesses beim Kaltgasspritzen von keramischen Partikeln ist die Grundlage für alle weiteren Schritte mit diesem Beschichtungsverfahren. Es ermöglicht, Optimierungsschritte gezielter anzugehen und Grenzen frühzeitig zu erkennen. Die Herstellung von kaltgasgespritzten TiO_2 -Beschichtungen und die Untersuchung des Bindemechanismus stellt damit den Schwerpunkt der Arbeit dar. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass für das Anbinden des hier verwendeten TiO_2 -Pulvers eine duktile Komponente notwendig ist, in der ebenso wie bei rein metallischen Beschichtungen Scherinstabilitäten entstehen (siehe Kapitel 4). Mit Zirkonoxid (ZrO_2) als Referenzpulver konnte außerdem die Übertragbarkeit auf eine andere keramische Beschichtung nachgewiesen werden.

Inwiefern die kaltgasgespritzten TiO_2 -Beschichtungen tatsächlich Potential für den praktischen Einsatz haben, hängt entscheidend von der erreichbaren photokatalytischen Aktivität und der Langlebigkeit in der Praxis ab. Um die photokatalytische Aktivität

zu testen, wurde für diese Arbeit jeweils anhand einer Modellreaktion für den Schadstoffabbau in der Gasphase (Stickstoffmonoxid) und in der flüssigen Phase (Dichloressigsäure) die Effizienz getestet. Eine Bewertung der Schichtqualität erfolgte im Vergleich zu den gängigsten Verfahren aus dem thermischen Spritzen (Atmosphärisches Plasmaspritzen, High-Velocity-Oxy-Fuel-Spritzen und Suspensions-High-Velocity-Oxy-Fuel-Spritzen), ebenso wie zu auf den photokatalytischen Abbau optimierte Sol-Gel-Beschichtung. Die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse zeigen für die kaltgasgespritzten Schichten sowohl in der Gas- als auch in der flüssigen Phase eine höhere Aktivität als die Referenzbeschichtungen. Beim Abbau des gasförmigen Stickstoffmonoxid (NO) ist die photokatalytische Aktivität höher als die häufig als Referenz für Aktivität angegebene Evonik Degussa AEROXIDE TiO₂ P25 in Pulverform, im Folgenden kurz als Degussa P25 bezeichnet. Durch Variation des Substratmaterials konnten sogar höhere Aktivitäten als die des Spritzpulvers Sachtleben Hombikat T40 erreicht werden.

Zur Überprüfung der Langlebigkeit der kaltgasgespritzten Beschichtungen wurden Beanspruchungen aus verschiedenen Szenarien nachgebildet. Neben mechanischen Tests mit 2-Körper und 3-Körperverschleißversuchen wurde auch die Witterungsbeständigkeit sowie die chemische Widerstandsfähigkeit der Beschichtungen gegenüber dem Modellschadstoff Dichloressigsäure untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Langlebigkeit stark von der Art der Beanspruchung und dem gewählten Substratmaterial abhängt und sich je nach Anwendungsszenario unterschiedliche Beschichtungsoptionen eignen (siehe Kapitel 6).