

Untersuchungen zum Einfluss von Struktur und Chemie auf die Benetzbarkeit und die Selbstreinigung superhydrophober Oberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

vom Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Reiner Fürstner

aus

Ettlingen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.08.2002

1. Gutachter: Prof. Dr. techn. P. Walzel
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Barthlott

Dortmund 2002

Schriftenreihe Mechanische Verfahrenstechnik

Band 5

Reiner Fürstner

**Untersuchungen zum Einfluss von Struktur und
Chemie auf die Benetzbarkeit und die
Selbstreinigung superhydrophober Oberflächen**

D 290 (Diss. Universität Dortmund)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Fürstner, Reiner:

Untersuchungen zum Einfluss von Struktur und Chemie auf die Benetzbarkeit
und die Selbstreinigung superhydrophober Oberflächen / Reiner Fürstner.

Aachen : Shaker, 2002

(Schriftenreihe Mechanische Verfahrenstechnik ; Bd. 5)

Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-0995-6

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0995-6

ISSN 1618-2855

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wäre ohne die Hilfe zahlreicher Personen und Institutionen nicht möglich gewesen. Diesen bin ich zu Dank verpflichtet.

Danken möchte ich zunächst der Deutschen Bundesstiftung Umwelt; das von ihr geförderte Projekt „Extrem unverschmutzbare biologische Oberflächen: Charakterisierung und Übertragung in eine technische Anwendung“ hatte diese Arbeit erst ermöglicht.

Die interessante Themenstellung zur weiteren Erforschung des Lotus-Effekt verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. Barthlott. Ihm möchte ich insbesondere für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge danken, welche auch über das Thema dieser Dissertation hinausgingen.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. P. Walzel, meinem Doktorvater, für die Betreuung meiner Arbeit. Ich danke ihm für die vielen konstruktiven Gespräche und seine wertvollen Ideen. Danken möchte ich ihm insbesondere dafür, dass ich wesentliche Teile meiner Untersuchungen an seinem Lehrstuhl durchführen durfte. Für die Mitwirkung an der Prüfungskommission danke ich außerdem Herrn Prof. Dr. D. Agar und Herrn Prof. Dr. U. Köster.

Den Mitarbeitern des Botanischen Instituts und des Botanischen Gartens der Universität Bonn und des Lehrstuhls Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Dortmund möchte ich herzlich für ihre Kollegialität und freundliche Unterstützung danken. Hervorgehoben sei dabei Herr Prof. Dr. C. Neinhuis. Durch seine langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet des Lotus-Effekt war er stets ein geschätzter Gesprächspartner. Einen wertvollen Beitrag für die vorliegende Dissertation lieferte auch Herr P. Wagner mit seiner Diplomarbeit. Dafür sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt. Für die sehr kollegiale Zusammenarbeit im Projekt möchte ich insbesondere Herrn Z. Cerman meinen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn H. J. Ensikat sowie Herrn D. Ernst für ihre Hilfe bei technischen Problemstellungen.

In Dankbarkeit gedenken möchte ich an dieser Stelle auch zwei Menschen, die mich bei meiner Dissertation auf unterschiedliche Weise begleitet haben: Frau C. Bölte durfte ich als liebenswürdige Kollegin in Bonn kennen lernen, Herrn Prof. Dr. H.-W. Lieber verdanke ich einige wertvolle Impulse auf dem Gebiet mikrostrukturierter Metalloberflächen.

Schließlich danke ich ganz besonders meinen Eltern, die durch ihre liebevolle Unterstützung ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhalt

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des DBU-Projektes „Extrem unverschmutzbare biologische Oberflächen: Charakterisierung und Übertragung in eine technische Anwendung“ angefertigt. Dabei lautete die Kernfrage: Welche Strukturen und welche Chemie müssen Oberflächen aufweisen, damit sie den Lotus-Effekt – in möglichst optimaler Weise – zeigen?

Hierzu wurden in einem ersten Schritt einige superhydrophobe pflanzliche Oberflächen mit verschiedenen Mikroskopietechniken vermessen. Viele der untersuchten, extrem unbenetzbaren Blattoberflächen besitzen Papillen (= konvexe Zellausstülpungen), die ca. 15 μm hoch sind und 23 – 35 μm voneinander entfernt stehen. Darauf aufgelagerte Wachskristalle können die effektive Kontaktfläche zu einem Wassertropfen auf bis zu 2,8 % reduzieren.

Weiterhin wurden die Benetzungseigenschaften und das Selbstreinigungsvermögen verschiedener künstlicher superhydrophober Oberflächen untersucht. Bei einem Modellsystem, das aus quadratischen Anordnungen von wenigen Mikrometern großen Prismen bestand, stieg der Kontaktwinkel im Allgemeinen mit wachsender Porosität der Oberfläche. Gleichzeitig ging der Abrollwinkel (= Neigungswinkel bei dem Wassertropfen abrollen) zurück. Eine Ausnahme stellten relativ lockere Anordnungen aus niedrigen Prismen dar. Lag der Kontaktwinkel über 130° , konnten aufgestäubte Partikel mithilfe eines künstlichen Nebels fast vollständig entfernt werden.

Die Repliken pflanzlicher Blattoberflächen besaßen auch gröbere, papillöse Mikrostrukturen, weshalb sie mit Nebel nicht vollständig gereinigt werden konnten, wohl aber mit einem künstlichen Regen. Ähnliches gilt für nachträglich hydrophobierte Metalloberflächen mit einer Doppelstruktur aus gröberen und feineren Mikrostrukturen. Bei einer dieser Oberflächen war diese Doppelstruktur so optimal, dass der Abrollwinkel $< 1^\circ$ betrug; Wassertropfen rollten also praktisch reibungsfrei darüber. Auch eine 95%ige Methanollösung konnte diese Oberfläche nicht benetzen. Selbst Tropfen viskoser Zuckerlösungen rollten ab. Beim Einsatz in einem Sprüh-trockner wurden auf dieser Oberfläche deutlich weniger Ablagerungen gefunden als auf der Behälterwand.

Verschiedene superhydrophobe Oberflächen wurden außerdem hinsichtlich ihrer Beständigkeit bei einer mehrmonatigen Exposition im Freiland bzw. in einem Gewächshaus mit tropischem Klima untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen und Stand der Forschung.....	3
2.1	Benetzung von Oberflächen.....	3
2.1.1	Glatte und homogene Oberflächen.....	3
2.1.2	Raue Oberflächen.....	6
2.1.3	Benetzung hydrophober Mikrostrukturen unter Druck.....	14
2.2	Haftkräfte zwischen Partikeln und Festkörperoberflächen.....	19
2.3	Haftkräfte zwischen Partikeln und Flüssigkeitstropfen.....	21
2.4	Der Lotus-Effekt bei biologischen Oberflächen.....	23
2.5	Superhydrophobe künstliche Oberflächen.....	25
2.6	Verfahren zur Erzeugung von Mikrostrukturen.....	31
2.7	Hydrophobierungsverfahren.....	34
3.	Material und Methoden.....	37
3.1	Pflanzenmaterial.....	37
3.2	Herstellung künstlicher Oberflächen.....	38
3.2.1	Mikrostrukturierte Oberflächen.....	38
3.2.1.1	Abformung pflanzlicher Oberflächen.....	38
3.2.1.2	Geometrisch regelmäßige in Silizium geätzte Mikrostrukturen.....	39
3.2.1.3	Metallgewebe.....	40
3.2.1.4	Mikrostrukturierte Metalloberflächen.....	40
3.2.2	Hydrophobierung.....	41
3.2.2.1	Gold mit Alkanthiol-Film.....	42
3.2.2.2	Fluorierte Hydrophobierungsmittel.....	42
3.3	Mikroskopische Untersuchungen.....	43
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	43
3.3.2	Konfokale Weißlichtmikroskopie.....	43
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie.....	44
3.4	Messmethoden für die Feststoff-Tropfen-Wechselwirkung.....	46

3.4.1	Kontaktwinkel.....	46
3.4.2	Abrollwinkel.....	46
3.4.3	Abrollgeschwindigkeit.....	46
3.4.4	Benetzung mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Benetzungseigenschaften.....	49
3.4.5	Reinigungseffekt beim Beaufschlagen mit Wasser.....	50
3.4.5.1	Kontamination.....	50
3.4.5.2	Benebelung und Beregnung.....	52
3.4.5.3	Kontaminationsmessung.....	53
3.5.	Weitergehende Untersuchungen.....	54
3.5.1	Exposition von Proben in Gewächshaus.....	54
3.5.2	Freibewitterung von Proben.....	55
3.5.3	Einsatz von Proben in einem Sprühtrockner.....	56
3.5.4	Zerfall eines Flüssigkeitsfilms auf einer superhydrophoben Oberfläche...	56
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	59
4.1	Pflanzliche Oberflächen mit Lotus-Effekt.....	59
4.1.1	Dreidimensionale Vermessung der Mikrostruktur.....	59
4.1.2	Benetzung mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Benetzungseigenschaften.....	61
4.2	Charakterisierung verschiedener superhydrophober Oberflächen.....	66
4.2.1	Kontaktwinkel.....	66
4.2.1.1	Ideal glatte Oberflächen variabler Hydrophobie.....	67
4.2.1.2	Geometrisch regelmäßige, in Silizium geätzte Mikrostrukturen.....	68
4.2.1.3	Metallgewebe.....	71
4.2.1.4	Repliken pflanzlicher Oberflächen.....	72
4.2.1.5	Mikrostrukturierte Metalloberflächen.....	74
4.2.2	Abrollwinkel.....	75
4.2.2.1	Geometrisch regelmäßige, in Silizium geätzte Mikrostrukturen.....	76
4.2.2.2	Metallgewebe.....	77
4.2.2.3	Repliken pflanzlicher Oberflächen.....	78
4.2.2.4	Mikrostrukturierte Metalloberflächen.....	79
4.2.3	Abrollgeschwindigkeit.....	82

4.2.3.1	Metallgewebe.....	82
4.2.3.2	Repliken pflanzlicher Oberflächen	83
4.2.3.3	Mikrostrukturierte Metalloberflächen	84
4.2.4	Benetzung mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Benetzungseigenschaften	86
4.2.4.1	Ideal glatte Oberflächen variabler Hydrophobie	87
4.2.4.2	Geometrisch regelmäßige, in Silizium geätzte Mikrostrukturen	88
4.2.4.3	Metallgewebe.....	89
4.2.4.4	Repliken pflanzlicher Oberflächen	90
4.2.4.5	Mikrostrukturierte Metalloberflächen	92
4.2.5	Reinigungseffekt beim Beaufschlagen mit Wasser	94
4.2.5.1	Geometrisch regelmäßige, in Silizium geätzte Mikrostrukturen	95
4.2.5.2	Repliken pflanzlicher Oberflächen	99
4.2.5.3	Mikrostrukturierte Metalloberflächen	102
4.2.5.4	Diskussion des Versuchsaufbaus	103
4.2.6	Zusammenhang zwischen Reinigungseffekt und Superhydrophobie	105
4.3	Weitergehende Untersuchungen	112
4.3.1	Exposition von Oberflächen im Gewächshaus	112
4.3.2	Freibewitterung von Oberflächen	114
4.3.3	Abrollen von Tropfen von Zuckerlösungen variabler Viskosität	119
4.3.4	Einsatz von superhydrophoben Oberflächen in einem Sprühtrockner	121
4.3.5	Zerfall eines Flüssigkeitsfilms auf einer superhydrophoben Oberfläche	123
5.	Zusammenfassung.....	125
6.	Literatur.....	129
7.	Formelzeichen.....	135
8.	Bildtafeln der REM-Aufnahmen.....	139