

HINTERGRUNDWISSEN FÜR SCHÜLER UND SCHÜLERINNEN ZU EXPERIMENT D: SUPERHYDROPHOBE MATERIALIEN

Ziel dieses Experimentes ist es, einige innovative Materialien zu analysieren, die äußerst wasserabweisend und rostfrei sind und dank ihrer Oberfläche weniger geputzt werden müssen. Diese Materialien wurden nach dem Vorbild der Natur entwickelt, denn die Blätter einiger Pflanzen besitzen dank der Zusammensetzung ihrer Oberfläche außergewöhnliche Eigenschaften. Die Eigenschaft, die hier analysiert wird, ist der *superhydrophobe Effekt* einiger Pflanzen wie beispielsweise der Lotuspflanze. Dieser Effekt tritt durch das **Zusammenspiel von Oberflächenchemie und Oberflächentopografie auf Mikro- und Nanoebene** auf.

In diesem Experiment:

- erforschst und **testest Du die Eigenschaften eines Lotusblattes** (oder der Blätter einer anderen Pflanze, der Kapuzinerkresse, die ähnliche Eigenschaften aufweist);
- lernst Du die funktionellen Nanomaterialien kennen, die auf Nanoebene entwickelt wurden und eine superhydrophoben Effekt vorweisen: ein **poröser Silicium-Wafer**, an dem bei iNANO geforscht wird (die Analyse geschieht anhand eines Videos) und ein Stoff (von Nano-Tex, Inc.). Du **testest Nano-Tex®** Stoff um zu entdecken, wie er sich im Vergleich zu einem normalen Stück Baumwollstoff und im Vergleich zu einem Lotusblatt verhält.

In diesen Unterlagen findest Du die Hintergrundinformationen für dieses Experiment: Wir wiederholen einige grundlegende Konzepte von Oberflächeneigenschaften und sehen uns an, wie natürliche Materialien als Vorbild für einige neue hoch entwickelte Materialien dienen können, die vollständig wasserabweisend sind!

1. OBERFLÄCHENEIGESCHAFTEN

Die Oberflächeneigenschaften eines Materials stehen in enger Verbindung zu den **chemischen Spezies, die sich auf der Oberfläche befinden**. Eine sehr wichtige Oberflächeneigenschaft ist das Benetzungsverhalten, d.h. wie das Wasser mit der Oberfläche interagiert. Diese Eigenschaft betrifft die Endgruppen der Moleküle an der Berührungsfläche der Oberfläche, die entweder

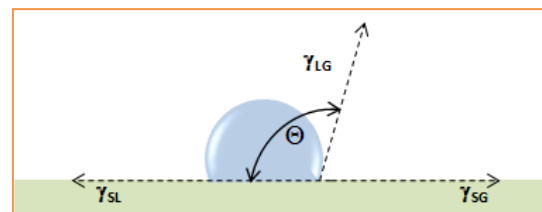


Abbildung 1. Messung des statischen Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf der flachen Oberfläche eines Feststoffs. (Bild: iNANO, Universität Aarhus, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0)

NANOYOU Nanotechnologie-Lehrer-Schulungskit für SchülerInnen im Alter von 14-18 Jahren (Experimentmodul)

hydrophil („wasserliebend“) oder hydrophob („wasserabweisend“) sein kann. Denke nur daran, was passiert, wenn Du Öl in Wasser schüttest – das Öl agglomeriert und formt einen einzigen großen Tropfen an der Wasseroberfläche. Das liegt daran, dass Wasser hydrophil ist und Öl hydrophob. Die beiden Flüssigkeiten versuchen ihren Kontakt so gut wie möglich zu minimieren.

Eine der Methoden zur Quantifizierung des Benetzungsverhaltens einer Oberfläche ist die Messung des Kontaktwinkels (KW). Der Kontaktwinkel ist der Winkel, in dem die Berührungsfläche einer Flüssigkeit/eines Gases auf die Oberfläche eines Feststoffes trifft, wie in **Abbildung 1** dargestellt. Der Kontaktwinkel liefert **Informationen zur Wechselwirkungsenergie zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit**.

Der Kontaktwinkel θ kann mit Hilfe eines so genannten **Goniometers** gemessen werden. Dabei handelt es sich um die statische Bestimmung von Kontaktwinkeln. Ein Wassertropfen wird über einer Oberfläche abgelegt und der Winkel θ wird entweder manuell oder mit modernen Instrumenten digital gemessen, indem mit einer speziellen Software ein digitales Bild aufgenommen wird.

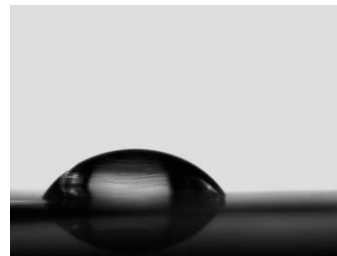
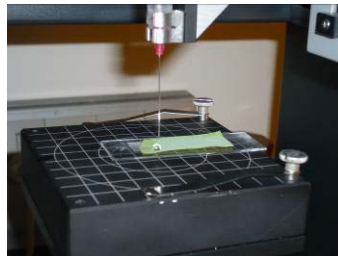


Abbildung 2. Ein Kontaktwinkel-Goniometer mit digitaler Messfähigkeit. (Fotos: iNANO, Universität Aarhus, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0)

Oberflächen können, wie in der folgenden Tabelle dargestellt, nach ihrem Kontaktwinkel eingeordnet werden.

Kontaktwinkel	Oberflächentyp	Beispiel
~0	Superhydrophil	UV-bestrahltes TiO ₂
< 30	Hydrophil	Glas
30-90	Dazwischen liegend*	Aluminium
90-140	Hydrophob	Kunststoff
140>	Superhydrophob	Lotusblatt

* Ist der Wert näher an 30, wird die Oberfläche als hydrophil bezeichnet, ist er näher an 90, als hydrophob

Hydrophil bedeutet „wasserliebend“ und hydrophob bedeutet „wasserabweisend“. Umso größer der Kontaktwinkel, umso hydrophober ist die Oberfläche. Überlege, was passiert, wenn Du Glas mit

NANOYOU Nanotechnologie-Lehrer-Schulungskit für SchülerInnen im Alter von 14-18 Jahren (Experimentmodul)

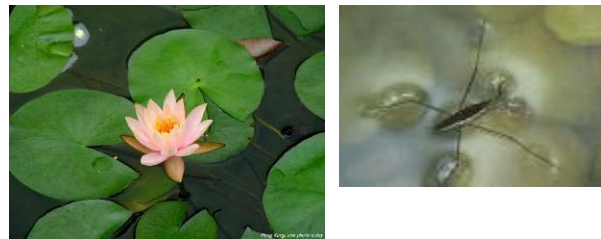
Wasser benetzt: Der Wassertropfen verteilt sich über das gesamte Glas und der Kontaktwinkel wird fast bei 0° liegen. Der Wassertropfen wird so flach sein, dass die Messung des KW schwierig ist.

Bei den meisten hydrophilen Oberflächen weisen die Wassertropfen einen Kontaktwinkel von 0° bis 30° auf. Wird der Tropfen auf weniger hydrophilen Feststoffen wie beispielsweise einem Stück Metall platziert, liegt der Kontaktwinkel bei bis zu 90° oder höher je nach Material. Stark hydrophobe Oberflächen haben Kontaktwinkel von bis zu 150° oder sogar fast 180° . **Diese Oberflächen nennt man superhydrophob. Auf solchen Oberflächen bleiben Wassertropfen ganz einfach auf der Oberfläche liegen ohne sie in nennenswerter Weise nass zu machen.**

Oberflächen mit Nanostrukturen haben in der Regel sehr hohe Kontaktwinkel, die bis zur superhydrophoben Kategorie reichen. Das kann besser verstanden werden, wenn man sich vorstellt, dass eine Oberfläche mit Nano-Unebenheiten aus einer Reihe winzig kleiner Säulen besteht. Wenn ein Tropfen auf dieser „Unterlage aus Säulen“ ruht, hat er **viel Luftkontakt**. Wenn wir uns den Idealfall eines einzelnen Wassertropfens in der Luft vorstellen, hat dieser eine perfekt kugelförmige Form ($\theta = 180$). Bei einem Wassertropfen auf einer Oberfläche mit viel Luftkontakt gilt: Je größer der Luftkontakt, umso mehr nähern wir uns der „Idealsituation“.

2. VON DER NATUR LERNEN: DER LOTUS EFFECT®

Materialforscher haben lange Zeit verschiedene Chemikalien benutzt um die Eigenschaften unterschiedlicher Oberflächen zu verändern. Beispielsweise bei Küchenutensilien aus Metall wie einer Pfanne: der Metalloberfläche der Pfanne wird



eine Teflon-Antihaftbeschichtung hinzugefügt.

Oberflächenchemie kann jedoch nur eingesetzt werden, um hydrophobe Oberflächen herzustellen.

Um superhydrophobe Bedingungen herzustellen, muss eine Topografie, wie ein Mikro- oder Nanomuster, in die Oberfläche eingefügt werden.

Abbildung 3. Zwei Beispiele natürlicher Materialien mit Lotuseffekt: (rechts) ein Wasserläufer (Bild: Izabela Raszkova, Wiki commons, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0); (links): ein Lotusblatt (Bild: iNANO, Universität Aarhus, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0).

Superhydrophobizität ist eine Oberflächen-eigenschaft, die wir in der Natur finden, beispielsweise bei einigen Blättern, wie dem Lotusblatt, und bei einigen Tieren, wie dem Wasserläufer.

Wie funktioniert das? Die Lotuspflanze (*Nelumbo Nucifera*) ist eine asiatische Pflanze, deren Blätter immer besonders sauber sind, auch wenn ihr natürlicher Lebensraum recht schlammig ist. Deshalb wird sie als ein Symbol der Reinheit angesehen. Die Blätter der Lotuspflanze haben die außergewöhnliche Eigenschaft, **vollständig wasserabweisend zu sein; sie sind superhydrophob**. Deshalb rollen Wassertropfen von der Blattoberfläche ab und nehmen dabei Schmutz mit sich. Dieser so genannte „Selbstreinigungseffekt“ macht das Lotusblatt sauber und schmutzabweisend. **Derselbe Effekt ist auch bei anderen Blättern** zu finden, wie beispielsweise bei der Kapuzinerkresse und einigen Blumenrohrgewächsen.



Abbildung 4. (Links) Kapuzinerkresse (Foto: Wiki commons, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0) und (rechts) ein Wassertropfen auf der Oberfläche eines Kapuzinerkresseblattes. (Foto: A. Otten und S. Herminghaus, Göttingen, Deutschland, NISE Network, abgedruckt nach den NISE Geschäftsbedingungen).

Inwiefern ist das „Nano“?

Anhand von detaillierten REM-Analysen von Blättern mit Lotuseffekt konnte die Anwesenheit von Wachs-Nanokristallen auf der Blattoberfläche nachgewiesen werden. **Diese Kristalle bilden eine wasserabweisende Schicht, die durch die Unebenheit der Oberfläche noch verstärkt wird und so eine superhydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von ca. 150° bildet.** Deshalb haben Wassertropfen auf einem solchen Blatt viel Luftkontakt, weshalb sie Kugeln formen und abrollen. Das folgende Bild zeigt die zunehmende Vergrößerung eines Kapuzinerkresseblattes. Im letzten Bild rechts sieht man **Nanokristalle mit einer Größe von ein paar Dutzend Nanometern**.

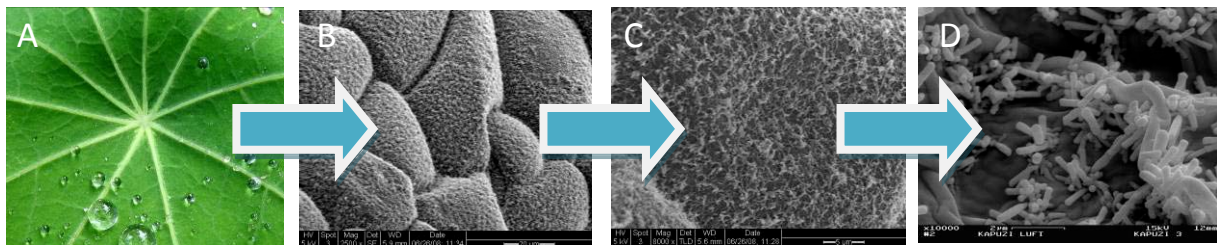
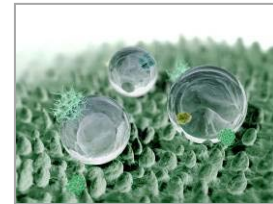
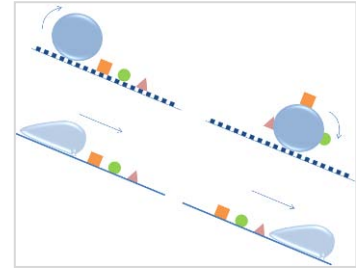


Abbildung 5. Nahaufnahmen mit zunehmender Vergrößerung eines Kapuzinerkresseblattes, die Nanokristalle auf der Oberfläche zeigen (rechte Foto). (Fotos (A): A. Snyder, Exploratorium; (B, C): A. Marshall, Stanford University, (D): A. Otten und S. Herminghaus, Göttingen, Deutschland. Alle Bilder sind Eigentum des NISE Network, abgedruckt nach den NISE Geschäftsbedingungen.)

Schmutzstoffe auf der Oberfläche (die in der Regel größer als das Zellengefüge der Blätter sind) liegen auf den Spitzen der unebenen Oberfläche. Wenn also ein Wassertropfen über den Schmutzstoff rollt, entfernt der Tropfen den Partikel von der Blattoberfläche (**Abbildung 6**).

Abbildung 6. (oben) Grafische Darstellung der Verbindung zwischen rauer Oberfläche und Selbstreinigung: ein Wassertropfen entfernt dank des Lotuseffekts Schmutz von einer Oberfläche. (unten): Grafische Darstellung von Schmutzpartikeln und Wassertropfen auf einem Lotusblatt (Bild: William Thielike, Wiki Commons, Creative Commons ShareAlike 3.0.)



NEUE MATERIALIEN UND IHRE ANWENDUNGEN

Der Lotus Effect® dient als **Inspiration für zahlreiche innovative Materialien** wie Lacke, Beschichtungen und Textilien. Die Erkenntnis, dass bestimmte Oberflächeneigenschaften wasserabweisend wirken ist für viele Anwendungen wichtig. Materialforscher entwickeln nun zahlreiche superhydrophobe Materialarten. Die **Hauptanwendungsgebiete** sind:

- **Umweltfreundliche Anstriche** und Textilien, die schmutzabweisend sind und **weniger gesäubert werden müssen**. Dazu gehören Materialien wie Fassadenanstriche, Textilien (auch Kleidung) und Sanitärbeschichtungen. Der Vorteil bei all diesen Materialien ist, dass weniger Säuberung notwendig ist (also weniger Reinigungsmittel und geringerer Wasserverbrauch) und die Umwelt dadurch geschont wird.
- **Leistungssteigerung von Solarzellen (Energieanwendung)**. Eines der Probleme der Solartechnik ist, dass die Solarzellen im Freien befestigt sind und somit schnell schmutzig werden können. Eine solche Schmutzschicht überlagert dann die katalytische Schicht der Solarzellen und verringert damit ihre Effizienz und ihre Lebensdauer. Werden die Solarzellen mit einer superhydrophoben Beschichtung ausgestattet, bleiben sie deutlich sauberer. Durch die Rauheit der Nanooberfläche ist die Beschichtung UV-lichtdurchlässig, was bei solchen Geräten unabdingbar ist. Die superhydrophobe Beschichtung ist außerdem sehr beständig, was die Lebensdauer der Solarzellen weiter erhöht.

NANOYOU Nanotechnologie-Lehrer-Schulungskit für SchülerInnen im Alter von 14-18 Jahren (Experimentmodul)

Dies sind nicht die einzigen Anwendungsgebiete. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die **Nanomedizin**, bei der superhydrophobe Oberflächen eingesetzt werden um die **Microarray Technologie** zu verbessern.

BEI DER LABORÜBUNG UNTERSUCHTE PRODUKTE:

1. NANO-TEX®.

In vielen Fällen ist es von Vorteil zu vermeiden, dass eine Oberfläche nass wird, beispielsweise bei **Textilien**, die häufig mit Flüssigkeiten (Säfte, Kaffee usw.) und Feststoffen (Senf, Ketchup usw.) beschmutzt werden. Einige Firmen wie beispielsweise Nano-Tex, Inc. vermarkten deshalb nun Textilien, die entwickelt wurden um superhydrophobe Eigenschaften aufzuweisen (**Abbildung 7**). Dieser Effekt wird durch Haarkristalle im Nanomaßstab auf der Oberfläche der Fasern bewirkt, aus denen der Stoff besteht.



Bei diesem Experiment analysierst und testet Du superhydrophobe Textilien von Nano-Tex, Inc. und vergleichst sie mit einem echten Lotusblatt. Du beschmutzt ein Stück Stoff mit Flüssigkeiten und Feststoffen (wie Ketchup, Senf usw.)

Abbildung 7. Eine Flüssigkeit verschmutzt einen Nano-Tex® Stoff. (Foto: Nano-Tex, Inc., Copyright Nano-Tex. Inc)

Wie funktioniert das? Nano-Tex® Resist Spill Stoff wurde entwickelt um den Lotus Effect® zu imitieren. Das geschieht durch eine große Anzahl winzig kleiner „Nadeln“ oder „Haarkristallen“ auf der Faseroberfläche. Deshalb besitzt der Stoff keine Oberflächenbeschichtung (die durch Waschen oder Schwitzen abgetragen werden könnte), sondern nanotechnisch veränderte Fasern. Das Ergebnis ist ein superhydrophobes Material, wie durch den gemessenen Kontaktwinkel veranschaulicht und in **Abbildung 8 dargestellt**. Zum Vergleich wird ein Bild des Kontaktwinkels eines Lotusblattes gezeigt.

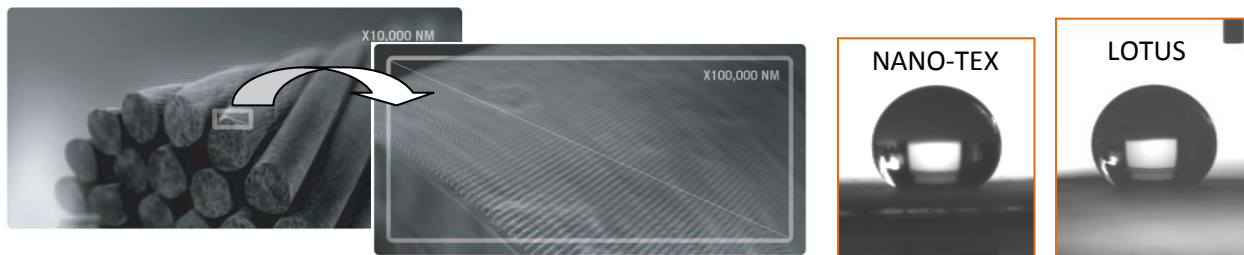


Abbildung 8. Links: Hochauflösende Bilder des Nano-Tex® Stoffes (Bild: Nano-Tex, Inc., Copyright Nano-Tex. Inc). Rechts: Bilder des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf Nano-Tex® Stoff und auf einem Lotusblatt (Bilder: iNANO; Universität Aarhus, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0).

2. PORÖSES SILICIUM

Das zweite in diesem Experiment analysierte Material wird bei iNANO in Zusammenarbeit mit der Lund Universität erforscht und besteht aus **porösem Silicium**. In einem Video siehst Du das Verhalten dieses Materials.

Wie oben erklärt bestehen Oberflächen (oder Textilien), die entwickelt wurden um superhydrophobe Eigenschaften aufzuweisen, aus winzig kleinen „Nadeln“ oder „Haarkristallen“, die durch die Mikrostruktur des Lotusblattes inspiriert sind. Die **Porosität und die Zwischenräume in dieser feinen Struktur bestimmen die Benetzungseigenschaften des Materials**. Das im Video gezeigte Material hat einen Kontaktwinkel von 167.

Der superhydrophobe Effekt entsteht durch die besondere Mikro-/Nanostruktur der Oberfläche.

In diesem Experiment siehst Du in einem Video, wie sich poröses Silicium im Vergleich zu einem echten Lotusblatt in Bezug auf Benetzung verhält.



Abbildung 9. Bilder aus dem NANOYOU Video 4-„Lotuseffekt-Teil 2“, das die Benetzungseigenschaften eines Stückes porösen Siliciums (links) im Vergleich zu einem echten Lotusblatt (rechts) zeigt. (Bilder: iNANO, Universität Aarhus, Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0)

.....

BEMERKUNG:

Dieses Experiment ist teilweise angelehnt an die Anwendungsaktivität: Nano-TEX, <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/IPSE/educators/nanoTex.html>.

DANKSAGUNG:

Wir danken Nano-TEX, Inc. dafür, uns freundlicherweise ein Stück des Nano-TEX® Stoffes (fleckresistent) sowie Bilder dieses Materials zur Verfügung zu stellen.