

Fotoaktive Fassadenoberflächen – Schadstoffabbau durch Zement, Nanopartikel und Licht

Mag. Hildegund Mötzl, Elena Novelo
IBO Österreichisches Institut für Baubiologie und -ökologie, Wien

Überblick

Bestimmte Nanopartikel können mithilfe des fotokatalytischen Effekts organische und anorganische Substanzen abbauen. Dieser Effekt kann für selbstreinigende Fassaden genutzt werden. Erste Pilotprojekte zeigen viel versprechende Wirkung bei der Anwendung von Titandioxid-modifiziertem Zement. Im vorliegenden Beitrag werden die physikalisch-chemischen Grundlagen des Substanzabbaus durch Fotokatalyse dargestellt, Untersuchungsergebnisse an modifizierten Zement- und Betonproben zitiert und Referenzbeispiele für Anwendungen von fotoaktiven Fassadenoberflächen gezeigt.

Die Komponenten

1. Nanopartikel [1]

Unter Nanopartikel werden sowohl natürliche als auch künstlich hergestellte Partikel mit einem Durchmesser unter 100 nm verstanden. Aus der Nanoskaligkeit resultieren neue Funktionalitäten und Eigenschaften, v. a.:

- Das veränderte quantenmechanische Verhalten kann in unterschiedlicher Farbe, Transparenz, Härte, elektrischer Leitfähigkeit oder unterschiedlichem Magnetismus zu Tage treten.
- Das vergrößerte Oberflächen-Volumen-Verhältnis führt zu Änderungen des Schmelz- und Siedepunktes, der chemischen Reaktivität und der Katalysewirkung.
- Die veränderte molekulare Erkennungsmöglichkeit lässt in Kombination mit einer erhöhten Erkennungsfähigkeit, Adaptionfähigkeit, Reparaturfähigkeit und Selbstorganisation neue biologische Anwendungen zu.

Die wichtigsten im Einsatz befindlichen Nanopartikel sind:

- Carbon Black

- Metalloxide wie Siliciumdioxid (SiO_2), Titandioxid (TiO_2), Aluminiumdioxid (Al_2O_3), Zinkoxid (ZnO) und Eisenoxid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)
- Halbleiter wie Cadmium-Tellurit (CdTe) und Gallium-Arsenid (GaAs)
- Metalle wie Gold und Silber

Ein für den vorliegenden Artikel wesentliches Anwendungsgebiet der Nanotechnologie liegt im Bereich der Materialwissenschaften, z. B. in der Herstellung kratzfester oder wasser- und schmutzabweisender Oberflächen.

2. Fotokatalyse

Bei der Fotokatalyse wird die Geschwindigkeit (Rate) einer chemischen Reaktion durch Lichteinwirkung geändert. Dabei nutzt eine Substanz – der Fotokatalysator – Lichtquanten zur Bildung stark reaktiver Stoffe (Radikale), die in der Folge organische und anorganische Substanzen zersetzen können. Neben dem Substanzabbau durch Radikale ist eine direkte Oxidation bzw. Reduktion von Schadstoffen an der Fotokatalysator-Oberfläche möglich. Der Fotokatalysator selbst regeneriert nach jedem Zyklus der Interaktion.

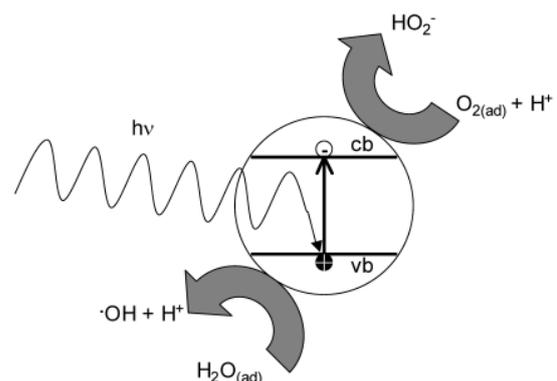


Abb. 1: Fotokatalyse im Modell (Erklärung s. Text)

Physikalisch gesehen handelt es sich bei den Fotokatalysatoren um Halbleiter mit einem gefüllten Valenzband (vb) und einem leeren Elektronenband (cb). Bei Absorption von Lichtquanten mit ausreichender Energie wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Die dabei entstehenden Elektronen-Loch-Paare können rekombinieren oder an der Oberfläche mit Elektronendonoren bzw. Elektronenakzeptoren reagieren (Abbildung 1). Aus dem Kontakt des aktivierten Elektrons mit Sauerstoff resultiert z. B. das Superoxid-Ion O_2^- . Kommt Wasser in Kontakt mit dem Valenzbandloch, bildet sich das Hydroxylradikal OH. Beides sind hochreaktive Verbindungen, die in der Lage sind, die meisten organischen Verbindungen und auch Schadstoffe wie NO_2 , SO_2 usw. zu zersetzen. Tabelle 1 zeigt die Bandlücken verschiedener Metalloxide und die maximale Wellenlänge (max), die der Minimalenergie für die Anhebung eines Elektrons in das Leitungsband entspricht.

Tabelle 1: Bandlücken verschiedener Metalloxide (nach [2])

Formel	Mineral	Bandlücke [eV]	λ_{max} [nm]
Al_2O_3		9,0	138
SiO_2		8,6	145
MgO		7,2	178
ZnS	Sphalerit	3,9	319
$SrTiO_3$	Tausonit	3,4	366
ZnO		3,2	388
TiO_2	Anatas	3,2	388
TiO_2	Rutil	3,0	414
$FeTiO_3$	Ilmenit	2,8	444
Fe_2O_3	Hämatit	2,2	565

Die Photosynthese ist das bekannteste Beispiel einer Fotokatalyse, bei der Chlorophyll (Blattgrün) mithilfe von Licht aus Wasser und Kohlendioxid die Bildung von Traubenzucker und Sauerstoff ermöglicht. Technisch lässt sich der Effekt der Fotokatalyse u. a. zur Luftreinigung, für antibakterielle oder algen- und pilzwachstumshemmende oder selbstreinigende Oberflächen nutzen.

3. Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) ist das bedeutendste Weißpigment, aber auch das am häufigsten verwendete fotoaktive Metalloxid. Titandioxid kommt in der Natur in den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Rutil weist die höchste thermodynamische Stabilität auf. Bei Temperaturen über 700 °C gehen alle anderen Modifikationen in Rutil über. Die Rutilmodifikation weist allerdings eine im Vergleich zum Anatas deutlich geringere fotokatalytische Aktivität auf.

4. Zement

Zement bildet das Bindemittel fotokatalytischer Anstriche, Mörtel, Putze und Betone. Wie Untersuchungen (z. B. [2]) nachweisen, zeigt Zement selbst geringe fotokatalytische Aktivität, die durch die Zugabe von Fotokatalysatoren wie Titandioxid-Nanopartikel deutlich gesteigert werden kann.

Untersuchung der fotokatalytischen Aktivität modifizierter Zement- und Betonproben

Marion Lackhoff verglich in ihrer Dissertation [2] die fotokatalytische Aktivität modifizierter Zementproben mit unmodifiziertem Zement und den zu Grunde liegenden reinen Halbleitern. Dabei verwendete sie folgende Titandioxidmodifikationen:

Tabelle 2: Eigenschaften der in [2] verwendeten Titandioxide

Halbleiter	Modifikation	BET-Oberfläche [m ² /g]	Primärteilchengröße [nm]
Degussa P25	70 % Anatas, 30 % Rutil	50 ± 15	21
Hombikat UV 100	Anatas	> 250	< 10
Anatas grob	Anatas		500

TiO_2 in reiner Rutilmodifikation wurde nicht eingesetzt, da im Vergleich zu Anatas eine deutlich geringere fotokatalytische Aktivität erwartet wurde. Als Schadstoff wurde das Unkrautvernichtungsmittel Atrazin herangezogen. Da für die bauliche Anwendung von modifizierten

Zementproben deren mechanische Festigkeiten wichtig sind, wurden die Proben außerdem einer Festigkeitsuntersuchung unterzogen. Um umweltrelevante Bedingungen nachzustellen, wurden die TiO₂-modifizierten Zementproben einer definierten Alterung ausgesetzt. Der Carbonatisierungsprozess wurde mithilfe der Laser-Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie verfolgt.

Die Ergebnisse:

- Durch Addition von 10 Gew.-% Degussa P25 und Hombikat UV 100 zu weißem Portlandzement kann eine signifikante Beschleunigung des Atrazinabbaus nachgewiesen werden. Mit größeren Partikeln (grober Anatas) kann keine signifikante Wirkung beobachtet werden. Die stärkste Wirkung weist die Probe mit 10 Gew.-% Degussa P25 auf.
- Alle TiO₂-modifizierten Zementproben weisen eine höhere Festigkeit auf als die unmodifizierte Referenz. Die Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit der mit TiO₂ modifizierten Zementproben kann auf puzzolanische Aktivitäten des TiO₂ zurückgeführt werden, welche bereits literaturbeschrieben sind.
- Mit zunehmender Alterung des Zements steigt in der Laser-Raman-Spektroskopie die Emission von Calciumcarbonat signifikant an (zunehmende Carbonatisierung). Die Geschwindigkeit des fotoinduzierten Atrazinabbaus sinkt innerhalb der ersten 4 Wochen stark und bleibt dann nach 8 Wochen nahezu konstant. Carbonatisierter Zement, der mit Degussa P25 modifiziert wurde, zeigt aber auch nach Zementalterung die neunfache Abbaueffizienz im Vergleich zu unmodifiziertem Zement.

Im EU-Projekt PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for De-polution Assessment) wurden 10 mm dicke Putzproben (aus Zement, Kalk, Sand) und 1 mm Zementanstriche (Zement und Füllstoffe) untersucht [3]. Beide Materialien enthielten die gleiche Menge von Anatas in der Größe von 20 nm und wurden mit äquivalenten Referenzprodukten ohne TiO₂-Modifikation verglichen. Die Proben wurden in Petrischalen von 10 cm Durchmesser eingebracht, sodass nur die Oberfläche

der Umgebung ausgesetzt war. An den Proben wurden colorimetrische Messungen zum Abbau von Rhodamin-B (organischer Farbstoff) durchgeführt. Außerdem wurden sie in speziellen Prüfkammern einer Untersuchung auf Abbau von Stickoxiden (NO_x) und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) unterzogen.

Die Ergebnisse:

- Mit Rhodamin B verunreinigte Proben erreichen in weniger als einem Tag 65 % ihrer ursprünglichen Färbung.
- Die Titandioxid-modifizierten-Proben zeigten deutlich höhere VOC-Abbauaktivitäten als die nicht modifizierten Proben. Die fotokatalytische Abbaurate von VOCs ist linear zur VOC-Konzentration.
- Der Abbau von NO_x ist zehnmal höher als bei der Referenzprobe.

Die Heidelberger Zement AG führte ein umfangreiches Projekt zur Untersuchung der Wechselwirkungen von TiO₂ mit dem Bindemittel Zement durch [4]. Als erster Schritt wurde ein Prüfverfahren zum Nachweis der fotokatalytischen Aktivität ermittelt. Dabei werden würfelförmige Probekörper aus plastischem Mörtel mit Rhodamin-B bestrichen und anschließend mit Tageslicht bestrahlt. Die Messungen der Entfärbungsrate nach 4, 6 und 24 Stunden ergeben ein Maß für die fotokatalytische Wirksamkeit. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Verschiedene TiO₂-Zement-Kombinationen zeigen unterschiedliche Wirksamkeit und verschiedene Reaktionsabläufe. Die optimale Katalysatorvariante und -menge unterscheiden sich je nach Zementtyp.
- Die Modifikation Rutil weist eine ähnlich gute fotokatalytische Wirkung wie Anatas auf, wenn anstelle reiner UV-Strahlung ein dem Tageslicht angepasstes Lichtspektrum verwendet wird.
- Im Unterschied zu [2] wird von keiner Abnahme des fotokatalytischen Effekts in den ersten Wochen berichtet. Die ersten Untersuchungsergebnisse an Probekörpern mit unterschiedlichen Betonrezepturen und Oberflächenbehandlungen, die bereits zu einem sehr frühen Projektstadium hergestellt wurden, zeigen, dass der photokatalytische Effekt auch nach 1,5 Jahren stabil ist.

- Wie in [2] sind keine relevanten Änderungen hinsichtlich Frisch- und Festbetoneigenschaften zu verzeichnen.

Pilotprojekte

Auf Fassadenoberflächen setzen sich pigmentierte organische Verbindungen ab, die zur Verschmutzung der Fassade führen. Staubpartikel und Mikroorganismen benutzen die organischen Moleküle, um sich auf die Oberfläche zu haften und verstärken den Verschmutzungseffekt. Mithilfe von fotokatalytischen Fassadenoberflächen werden die organischen Verbindungen abgebaut und damit die direkten und indirekten Verschmutzungswirkungen reduziert. Um den Selbstreinigungseffekt zu verstärken, sind glatte Oberflächen mit minimaler Porosität zweckmäßig.

Fotokatalytischer Zement kann daher ein Einsatzstoff für Bauwerke mit architektonisch besonders hohem Anspruch an die Farbechtheit der Fassade sein. Es gibt derzeit einige wenige Projekte mit fotoaktiven Gebäudefassaden auf der Basis von TiO_2 und Zement. Hier seien eines der ersten und eines der aktuellsten Projekte erwähnt:

- Die Forschungs- und Versuchsanstalt CTG des Italcementi-Konzerns beschäftigt sich seit zehn Jahren mit der Erforschung der auf Zementmaterialien angewandten Fotokatalyse. Im Projektzeitraum 1996-2003 wurde der fotoaktive Zement der Fa. Italcementi zum ersten Mal für die Ausführung von Fertigbauteilen eingesetzt, welche die Segel der Kirche Dives in Misericordia von Richard Meier in Rom bilden (Abbildung 2 und 3). [5]



Abb. 1 und 2: Kirche „Dives in Misericordia“ von Richard Meier in Rom. Ein spezieller Zement mit Carrara-Marmor-Mehl-Beimischungen (TX Millennium der Fa. Italcementi, Bergamo) ist für die blendend weiße Oberfläche verantwortlich. Die zugesetzten Titandioxidpartikel sollen mit Hilfe des photokatalytischen Effekts die schöne Oberfläche über einen langen Zeitraum erhalten. Bildquelle: Fa. Italcementi



- Im Bürogebäude der Firma DECOMO in Mouscron, Belgien, wird fotokatalytischer Beton als selbstreinigende Fassade in Verbindung mit selbstreinigendem Glas und selbstreinigenden Aluprofilen eingesetzt. Die Fassade besteht aus insgesamt etwa 1.600 m² selbsttragenden Sandwichelementen in der Grundfarbe Grau. Die Elemente werden als Fertigteile auf Basis selbstverdichtender Betonrezepturen mit hochwertigen Zuschlägen auf Granit- und Marmorbasis hergestellt. [4]

Ausblick

Das Potenzial der selbstreinigenden Fassaden aus Titandioxid-modifiziertem Zement liegt in Kosteneinsparungen und geringeren Umweltbelastungen für Gebäudereinigung und Renovierung. Die ästhetischen Eigenschaften von Fassaden können über lange Zeiträume erhalten bleiben. In ersten Projekten wurden fotokatalytische Oberflächen aus Titandioxid-modifiziertem Zement auch zur Senkung von Umweltschadstoffen herangezogen. [5, 6]. Während sich der Einsatz von Fotokatalysatoren in anderen Materialien wie z. B. selbstreinigendem Glas in der Praxis bereits bewährt hat, steht der Einsatz von fotokatalytischem Zement in Österreich erst am Beginn der Praxisreife. Die Ursachen dafür sind u. a.:

- applikationstechnische Fragestellung bei der Modifikation von Zement mit Titandioxid
- fehlende technische Regeln zur Untersuchung der Wirksamkeit des fotokatalytischen Zements
- hohe Materialkosten im Vergleich zu unmodifiziertem Zement

Aus ökologischer Sicht ist anzumerken, dass die toxikologischen Eigenschaften von Nanopartikeln noch nicht ausreichend untersucht sind. Zu diesem Thema ist derzeit eine Reihe von weltweiten Forschungsprojekten im Lauf.

Elena Novello schließt derzeit ihre vom IBO betreute Diplomarbeit zum Thema: „Erstellung eines Kriterienkatalogs für die Anwendung von photokatalytischem Zement“ ab. Wesentlicher Gegenstand der Arbeit ist die Formulierung von Prüfmethode und Umweltauflagen an den Einsatz von photokatalytischem Zement. Die Ergebnisse werden im Herbst vorliegen.

Literaturhinweise

- [1] iku: Synthetische Nanopartikel. Blick auf Umwelt- und Gesundheitsaspekte. Stefan Löchtfeld, iku GmbH, Dortmund im Auftrag des Umweltbundesamtes. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 205 61 220. August 2005
- [2] Marion Lackhoff: Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme. Dissertation an der Fakultät für Chemie, Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.), eingereicht am 30.9.2002, angenommen am 18.11.2002
- [3] Vallée et al: Innovative self-cleaning and de-polluting facade surfaces. CIB World Building Congress 2004
- [4] Wolfgang Dienemann (HeidelbergCement Technology Center, Leimen), Patrick Declerck (Decomo): Selbstreinigende Fassadenplatten aus Beton. Kongressunterlagen 50. Betontage zum Vortrag am 14.2.2006. BFT 2/2006
- 5 Luigi Cassar (CTG Italcementi Group): Und was ist, wenn du mit einem Zement die Umweltverschmutzung aufhalten könntest? TX Active, die erste aktive Lösung gegen Umweltverschmutzung. Unterlagen zum Workshop vom 30.März 2006 um 16:30 im Austria Center Vienna
- [6] http://www.ecorivestimento.it/in_new.html