

Sonderdruck



Projektbeschreibung, Ergebnisse und Bedeutung für die Praxis

## HelioClean – Grundlagen für photokatalytische Baumaterialien

Sven Böhm, Michael Köther, Rainer Hövel, Horst Purwin, Leverkusen, Sandra Weigel, Berlin, Michael Bruse, Essen,  
Roland Herzog, Thomas Koch, Leverkusen

## Projektbeschreibung, Ergebnisse und Bedeutung für die Praxis

# HelioClean – Grundlagen für photokatalytische Baumaterialien

Sven Böhm, Michael Köther, Rainer Hövel, Horst Purwin, Leverkusen, Sandra Weigel, Berlin, Michael Bruse, Essen,

Roland Herzog, Thomas Koch, Leverkusen

## 1 Motivation und Ziele des Projekts

In vielen Städten weltweit zeigen sich derzeit hohe bis sehr hohe Schadstoffkonzentrationen in der Luft, die vielerorts die vorgegebenen Grenzwerte überschreiten. Bei diesen Schadstoffen handelt es sich insbesondere um die Gase Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub>, die bei kontinuierlich hoher Konzentration zu negativen Auswirkungen auf die Gesundheit und die Umwelt führen können. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Reduzierung dieser hohen Stickstoffdioxidkonzentrationen bietet die Photokatalyse. Bei der Photokatalyse werden die Stickstoffoxide durch die photoelektrische Anregung eines Photokatalysators und die dadurch entstehenden Radikale in unbedenkliche Stoffe umgewandelt. Um diesen Stickstoffdioxidabbau effektiv für unsere Städte nutzen zu können, sollten die Oberflächen der städtischen Bebauungen wie der Verkehrsflächen, Fassaden und Dachflächen möglichst großflächig photokatalytisch aktiv sein. Grundsätzlich ist mithilfe der Photokatalyse eine Reduzierung der Stickstoffdioxidkonzentration im städtischen Bereich von bis zu 10 % möglich, was grafisch in Bild 1 gezeigt ist.

An diesem Punkt setzt das Projekt HelioClean – Nanotechnologisch funktionalisierte Baustoffe zur solarkatalytischen Luft- und Oberflächenreinigung an, in dem verschiedenste Baumaterialien wie Dachziegel, Fassadenfarben und Zemente für z.B. Pflastersteine um photokatalytische Eigenschaften erweitert bzw. deren vorliegende Eigenschaften verbessert wurden. Im Rahmen dieses Projekts wurden dafür zunächst innovative Photokatalysatoren in unterschiedlichen Darreichungsformen entwickelt. Diese Photokatalysatoren wurden anschließend in verschiedenen Baumaterialien angewendet,

die wiederum hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität bewertet wurden.

Neben dem Stickstoffdioxidabbau wurde durch die Anwendung der Photokatalysatoren zudem eine Verbesserung der selbstreinigenden Eigenschaften der Baumaterialien angestrebt, um auf diese Weise die Bildung von Biofilmen und eine damit verbundene Biokorrosion zu verhindern. Die Anpassung der Baumaterialien wurde während des gesamten Prozesses durch Prüfungen begleitet, um eine kontinuierliche Bewertung des Schadstoffabbaus und des Selbstreinigungseffekts vornehmen zu können.

## 2 Konzept und Ergebnisse des Projekts

Zum Erreichen der Ziele erfolgte die Bearbeitung des Projekts mit einem interdisziplinär zusammengestellten Konsortium über nahezu die gesamte Wertschöpfungskette. In drei verschiedenen Arbeitsgruppen (AG) arbeiteten die Partner an der Umsetzung der photokatalytischen Baumaterialien, wobei die AG Rohstoffe/Synthese die Partner IBU-tec advanced materials AG, Kronos International Inc., die Leibniz Universität Hannover und die Universität Kassel, die AG Anwendungen die Partner Dyckerhoff AG, Erlus AG, Remmers Baustofftechnik GmbH und die Leibniz Universität Hannover sowie die AG Prüfverfahren die Partner TU Dresden, die Leibniz Universität Hannover und die Universität Kassel umfasste.

Einen wesentlichen Schwerpunkt des Projekts HelioClean bildete die Entwicklung innovativer Photokatalysatoren, die neben ultravioletter Strahlung (UV-Strahlung) auch durch Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich (VIS-Strahlung) angeregt werden können. Die verbreitetsten Photokatalysatoren wie Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und

Zinkoxid (ZnO) lassen sich grundsätzlich durch UV-Strahlung anregen, wodurch der Stickstoffdioxidabbau bzw. die selbstreinigenden Effekte in Bereichen mit geringer direkter Sonneneinstrahlung erheblich reduziert werden. Mithilfe von durch VIS-Strahlung anregbaren Photokatalysatoren kann die Aktivität der Baumaterialien hingegen auch in diesen Bereichen optimiert werden, sodass auch beispielsweise an Nordfassaden oder in verschatteten Bereichen ein deutlicher, wenn auch begrenzter Stickstoffdioxidabbau sowie eine Selbstreinigung ermöglicht werden. Zum Erreichen dieser VIS-aktiven Photokatalyse erfolgte eine Dotierung von TiO<sub>2</sub> mit Eisenionen, die tatsächlich zu einer deutlichen Verbesserung des Stickstoffdioxidabbaus im sichtbaren Wellenlängenbereich führte.

Mithilfe der ZnO-basierten Photokatalysatoren konnten hingegen keine zufriedenstellenden Abbaurataten für die verschiedenen Materialien erreicht werden. Unbefriedigende Ergebnisse zeigten sich zudem auch für Photokatalysatoren auf Basis von so genannten Core-Shell-Systemen, für die eine photokatalytisch aktive Schale (shell) auf einen inaktiven Kern (core) aufgebracht wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse liegt der Fokus dieses Artikels auf den TiO<sub>2</sub>-basierten Photokatalysatoren.

Eine weitere wesentliche Entwicklung der AG Rohstoffe/Synthese bilden die wässrigen Formulierungen der Photokatalysatoren in Form von Slurries. Diese Slurries bieten den Vorteil einer leichteren Verarbeitbarkeit, da die bei pulverförmigen Photokatalysatoren auftretende Staubeentwicklung und die aufwendige Dispergierung der Partikel vermieden werden. Im Rahmen des Projekts HelioClean konnten geeignete Slurries mit einem hohen Photokatalysatoranteil von bis zu 50 %, einer pumpfähigen Viskosität, einer optischen Transparenz und einer hohen Lagerstabilität erarbeitet werden.

Die erarbeiteten Photokatalysatoren wurden anschließend in die verschiedenen Baumaterialien eingebracht und deren Auswirkung insbesondere auf den Stickstoffdioxidabbau und den Selbstreinigungseffekt bewertet. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Anforderungen an den Photokatalysator in Abhängigkeit des jeweiligen Baumaterials und somit der Anwendungsmatrix erheblich unterscheiden können.

So ist für die Herstellung von Dachziegeln nach den Ergebnissen im Rahmen dieses Projekts die Verwendung einer Slurry gegenüber eines pulverförmigen Photoka-

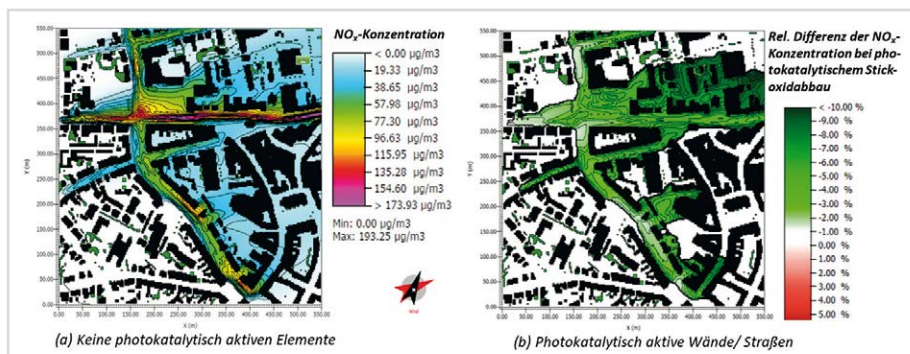


Bild 1: Vergleich der NO<sub>x</sub>-Konzentration mehrerer Straßenzüge, a) ohne und b) mit photokatalytisch aktiven Oberflächen



**Bild 2: Funktionsmodell zur Verdeutlichung der Ergebnisse des Projekts HelioClean**

talysators vorzuziehen, da mit dieser eine höhere Abbaurrate erreicht wurde und zudem keine negativen Auswirkungen auf die Farbgebung der Produkte auftraten. Darüber hinaus führten Slurries mit einer größeren Partikelgröße des Photokatalysators zu höheren Abbauraten. Insgesamt konnte der Stickstoffmonoxidabbau der Dachziegel im Rahmen des Projekts um einen Faktor 7 gegenüber dem ursprünglichen Produkt gesteigert werden, wobei sich anhand von Labor- und Freilandversuchen zudem eine Verbesserung der Selbstreinigungseffekte zeigte.

Bezüglich der Fassadenfarben konnte mithilfe der entwickelten Photokatalysatoren ebenfalls eine erhebliche Steigerung des Stickstoffoxidabbaus erreicht werden, wobei neben den Photokatalysatoren auch eine Anpassung der Zusammensetzungen hinsichtlich der Netz- und Dispergierhilfsstoffe sowie der Füllstoffe erfolgte. Für die Anwendung in den Fassadenfarben zeigte sich die Pulverform gegenüber der wässrigen Formulierung vorteilhafter.

Weiterhin wurde auch für den betrachteten Zement bzw. Beton eine Verbesserung des Stickstoffoxidabbaus um bis zu 160 % sowie eine Verbesserung des Selbstreinigungseffekts erreicht, was sich durch die Anwendung eines pulverförmigen Photokatalysators ergab. Doch in Bezug auf den Beton war auch durch den Einsatz von Slurries eine Verbesserung des NO-Abbaus gegenüber dem ursprünglichen Produkt festzustellen, wobei mit feineren Partikelgrößen innerhalb der Slurries höhere Abbauraten erzielt wurden. Die Projektergebnisse zeigten weiterhin, dass durch die Verwendung von  $\text{TiO}_2$ -basierten Photokatalysato-

ren keine signifikanten Auswirkungen auf die Hydratation zu erwarten sind, während durch die Zugabe von  $\text{ZnO}$ -basierten Katalysatoren der Abbindeprozess verzögert bzw. bei hohen Konzentrationen auch behindert werden kann.

Eine weitere Effizienzsteigerung von Betonen ist zudem durch eine gezielte Anreicherung der Photokatalysatoren an der frischen Betonoberfläche zu erreichen, wofür beispielsweise eine Beaufschlagung des Schalungstrennmittels (Patent EP 2 156 932) oder ein Bestäuben der Oberfläche mit dem Photokatalysator zielführend sind (Patent EP 2 233 456). Bezüglich des Langzeitverhaltens wurde am Beton jedoch eine stetige Abnahme der Aktivität festgestellt, was auf Überwachungen der oberflächigen Photokatalysatorpartikel infolge einer einsetzenden Carbonatisierung zurückgeführt wurde.

In der AG Prüfverfahren erfolgte neben den Untersuchungen zum Stickstoffoxidabbau und der Selbstreinigungseffekte zudem eine Analyse zur Bewertung der Toxizität verschiedener Photokatalysatoren. Dabei zeigte sich, dass Titandioxidpartikel lediglich sehr geringe Auswirkungen auf verschiedene Arten von menschlichen Zellen aufweisen und somit als nicht toxisch eingestuft werden können. Die Partikel des Zinkoxids weisen nach den gewonnenen Ergebnissen hingegen eine toxische Wirkung auf verschiedene menschliche Zellen auf.

### **3 Bedeutung der Projektergebnisse für die Praxis**

Um die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse für die Praxis zu zeigen, wurde im Rahmen des Projekts HelioClean das in

Bild 2 gezeigte Funktionsmodell erstellt. Das Funktionsmodell setzt sich aus einem photokatalytisch aktiven und einem inaktiven Nachbau eines Gebäudeabschnittes mit einer davor befindlichen Pflasterfläche zusammen, wobei auf der aktiven Seite die im HelioClean-Projekt erarbeiteten Dachziegel, Fassadenfarbe und Betonpflastersteine eingebaut bzw. aufgebracht wurden. Durch den Anschluss einer Messelektronik sowie die Zuführung von Stickstoffoxidhaltiger Luft kann anhand dieses Funktionsmodells ein erheblicher Abbau der Stickstoffoxide durch die erarbeiteten Materialien festgestellt werden. Auf diese Weise wird modellhaft verdeutlicht, dass durch die Verwendung von photokatalytischen Baumaterialien eine Schadgasreduzierung und somit eine Reduzierung der Gesundheits- und Umweltgefahr in unseren Städten möglich ist.

### **4 Schlussbetrachtung und Ausblick**

Die im Rahmen des Projekts HelioClean erarbeiteten Photokatalysatoren und Baumaterialien verdeutlichen grundsätzlich das Potential des photokatalytischen Stickstoffoxidabbaus sowie des photokatalytischen Selbstreinigungseffekts für unsere Städte. Darüber hinaus bilden die gewonnenen Erkenntnisse den Grundstein für die Entwicklung und Optimierung weiterer Photokatalysatoren bzw. photokatalytisch aktiver Baumaterialien. So wurde anhand der Projektergebnisse deutlich, dass für verschiedene Baumaterialien unterschiedliche Anforderungen an die Photokatalysatoren gegeben sind. Um eine weitere Effizienzsteigerung der Baumaterialien erreichen zu können, sollten daher die Zusammenhänge und Abhängigkeiten des Stickstoffoxidabbaus von den jeweiligen Anwendungsmatrizes tiefergehend untersucht und anschließend die Photokatalysatoren sowie die Zusammensetzungen und Herstellverfahren der Baumaterialien angepasst werden.

### **Danksagung**

Die Autoren bedanken sich bei den Kollegen aus dem HelioClean-Konsortium für den unermüdlichen Einsatz, beim Projektträger VDI für die ausgezeichnete Begleitung des Projekts sowie beim BMBF für die Finanzierung. Herzlichen Dank auch an Dr. Jörg Friedrich, Dr. Frank Mersch, Rene Müller, Ina Metz, Salematu Slippens und die anderen Mitarbeiter von Kronos, die zu den Ergebnissen beigetragen haben, sowie an Eike Blume, Christian Scheidt, Dr. Stephan Blöß und Dr. Lothar Elfenthal. ■