

Selbstreinigung durch Fotokatalyse

Text und Bilder Detlef Bahnmann*

Die fotokatalytische Selbstreinigung von entsprechend beschichteten Oberflächen funktioniert. Beispiele aus der Praxis zeigen, dass es gelingt, Oberflächen, die ansonsten schnell verschmutzen, langfristig sauber zu halten, wobei auch Mikroorganismen effizient abgebaut werden. Ebenfalls auf der Fotokatalyse beruht der sog. Superhydrophilie-Effekt, der ein Beschlagen fotokatalytisch beschichteter Glasoberflächen verhindert.

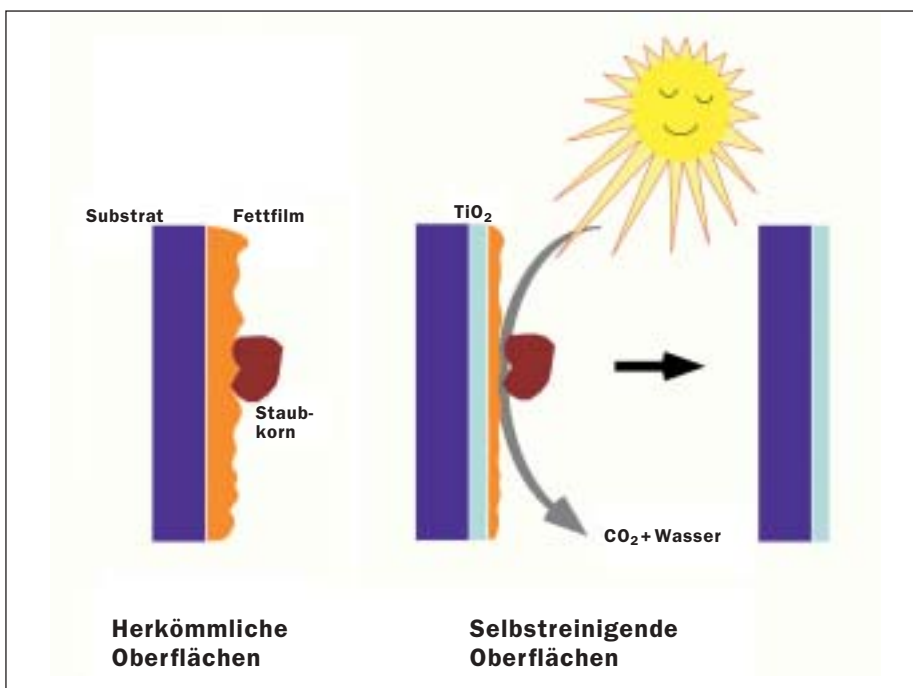
Das Prinzip der Fotokatalyse ist eigentlich schon seit mindestens hundert Jahren bekannt. Nur hiess es damals Kreidung und war durchaus unerwünscht, da es nämlich bedeutete, dass Farben und Lacke nicht auf den Oberflächen haften blieben, sondern mit der Zeit wie Kreide von einer Tafel herunterrieselten.

* Professor am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover

Fotokatalyse ist eigentlich Kreidung

Da man dem unschönen Effekt der Kreidung sehr viel Forschungsaufwand widmete, dauerte es auch nicht lange, bis man den Mechanismen auf die Spur kam. Bei den verwendeten Farbgrundstoffen handelt es sich um halbleitende Materialien, vornehmlich um Titandioxid. Wie in jeder photovoltaischen Zelle werden in einem solchen Halbleiter bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge Elektron-Loch-Paare erzeugt, die in der Farbe aber mangels geeigneter Leiter nicht in einem Stromkreis verschwinden können. Diese Ladungsträger haben einen sehr grossen Energieinhalt, den sie in der Farbe möglichst durch Rekombination in Wärme- oder Lichtenergie umwandeln sollten. Geschieht dies nicht, so lösen die Elektronen und die Löcher chemische Reaktionen aus.

Manche Halbleiter zerstören sich dabei offenbar gerne selbst, d.h., die durch die Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger reduzieren (Elektronen) bzw. oxidieren (Löcher) die Bausteine des Halbleiters. Dies bezeichnet man als fotokathodische bzw. als fotoanodische Korrosion. So führt die fotokathodische Korrosion des Halbleiters Hämatit zur Bildung wasserlöslicher Eisen(II)-Ionen aus unlöslichen Eisen(III)-Ionen, die fotoanodische Korrosion von Kadmiumsulfid dagegen zur Bildung von Kadmiumsulfat, welches ebenfalls extrem wasserlöslich ist. Da diese Prozesse in



1 Selbstreinigung durch Fotokatalyse: Während sich auf normalen Oberflächen Fettschichten ablagern, an denen Schmutz haften bleibt (links), werden auf Oberflächen mit fotokatalytischer Beschichtung die Fettmoleküle unter UV(A)-Licht abgebaut, wodurch die Anhaftung der Schmutzteilchen minimiert wird.



2 Ein mit einer transparenten, nanometerdicken Fotokatalysatorschicht beschichteter Spiegel erhält durch UV(A)-Bestrahlung eine superhydrophile Oberfläche, die sich nicht mehr beschlägt. Die linke Hälfte des Spiegels ist unbeschichtet.

der Regel zunächst an der Oberfläche der Halbleiter auftreten, reicht oft schon die in der Umgebungsluft vorhandene Wassermenge aus, um eine sichtbare Materialermüdung zu bewirken.

Verhinderung von Kreidung

Das in den Farben heutzutage am häufigsten eingesetzte Titandioxid ist gegen derartige Fotokorrosionseffekte zum Glück praktisch inert. Hier bewirken die durch die Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger vor allem eine chemische Veränderung in der unmittelbaren Umgebung der Halbleiterpartikel. Sind diese – wie in einer Farbe üblich – in eine Matrix aus Bindemittel eingebaut, so können die Elektronen die Bindemittelmoleküle reduzieren, die Löcher dagegen oxidieren. Würde dies mit dem gleichen Molekül unmittelbar nacheinander geschehen, so bliebe dieses im Idealfall unverändert. In diesem Fall spricht man von einer Oberflächenrekombination der Ladungsträgerpaare.

Leider werden organische Bindemoleküle insbesondere in Gegenwart von Luftsauerstoff durch die sehr reaktiven Löcher des angeregten Titandioxids häufig irreversibel oxidiert, wobei letztendlich Kohlendioxid als Endprodukt gebildet wird. Fehlen nun die

Bindemoleküle, so können die Titandioxidpartikel nicht mehr an der gestrichenen Oberfläche gehalten werden und fallen von dieser ab. Diesen Kreidungseffekt gilt es daher zu verhindern, und es gibt inzwischen eine Reihe «chemischer Tricks», mit denen es gelingt, die zuvor beschriebene Oberflächenrekombination zur Hauptreaktionsroute zu machen und somit langzeitstabile Farben herzustellen.

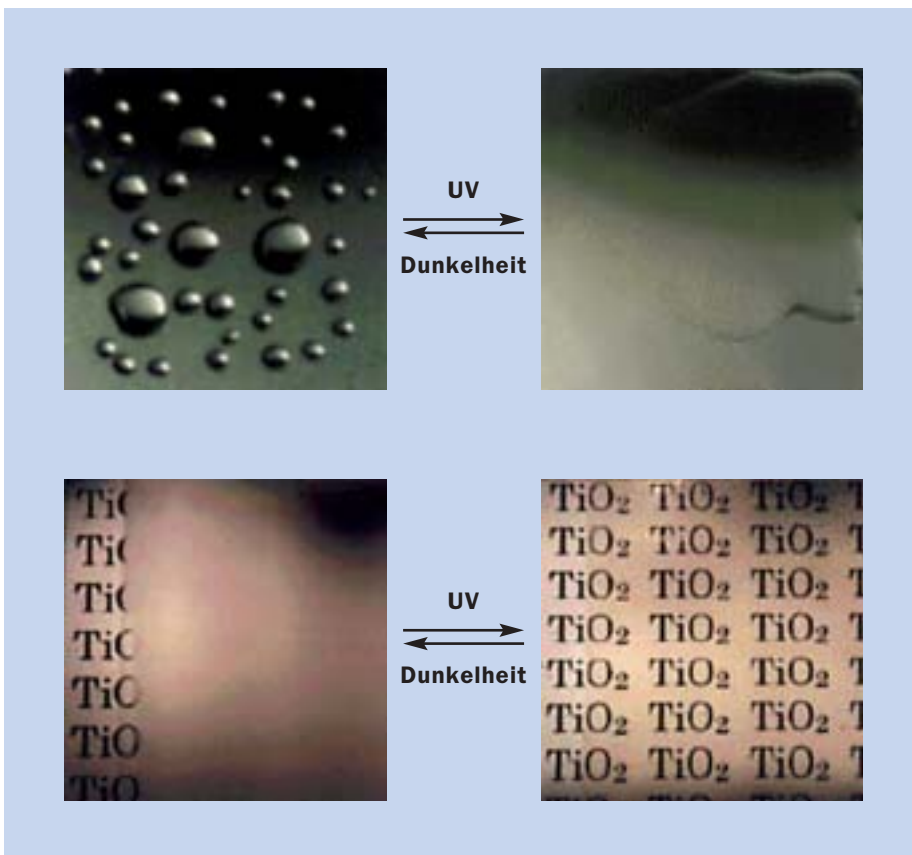
Fotokatalyse ist eine kalte Verbrennung

Seit mehr als zwanzig Jahren beschäftigt sich die Wissenschaft und inzwischen in zunehmendem Masse auch die Industrie unter dem Namen Fotokatalyse mit der Nutzbarmachung des Kreidungseffekts. Durch Lichtabsorption werden die besagten Elektron-Loch-Paare in den Halbleiterpartikeln gebildet, die im Folgenden zur Teilchenoberfläche wandern. Dort reagieren die Elektronen in der Regel mit Luftsauerstoffmolekülen, während die Löcher Oxidationsreaktionen initiieren. Die Summe dieser beiden Teilreaktionen stellt eine Verbrennungsreaktion dar, sodass es durchaus korrekt ist, bei der Fotokatalyse von einer durch Lichtanregung ermöglichten «Verbrennung bei Raumtemperatur» zu sprechen.

Aufgrund des sehr hohen Oxidationspotenzials des im Titandioxid (dies ist der heutzutage mit Abstand am häu-



3 Die transparente Polymerfolie auf dem rechten Teil dieses Aussenspiegels weist eine fotokatalytisch aktive Titandioxidschicht auf, die durch UV(A)-Bestrahlung eine superhydrophile Oberfläche erhält, wodurch eine Beschlagsbildung verhindert wird.



4 Die superhydrophile Wirkung von Fotokatalysatorschichten im Laborexperiment: Durch die UV(A)-Bestrahlung verlaufen grosse Wassertropfen zu einem kontinuierlichen Wasserfilm (oben), und Wasserdampf führt nicht mehr zu einem Beschlagen (unten). (Quelle: Wang et al., Nature 388, S. 431)

figsten eingesetzte Fotokatalysator) gebildeten Lochs können praktisch alle organischen Moleküle fotokatalytisch verbrannt werden. Aber auch viele anorganische Moleküle können durch einen fotokatalytischen Prozess verändert werden: Aus NO und NO₂ wird Nitrat erzeugt, aus SO_x Sulfat. Werden nun beispielsweise Oberflächen von Gegenständen, Gebäuden oder Innenräumen mit derartigen Fotokatalysatoren beschichtet, so gelingt es, auf diesen den sog. «selbstreinigenden» Effekt zu initiieren.

«Selbstreinigende» Oberflächen

Bild 1 zeigt, wie das Prinzip solcher selbstreinigender Oberflächen funktioniert. Während sich im Laufe der Zeit auf normalen Oberflächen durch die unterschiedlichsten Umwelteinflüsse Fettschichten ablagern, an denen Schmutz- und Staubpartikel besonders gut haften können, ist die selbstreinigende Oberfläche mit einer dünnen

(typisch 10–250 nm) und in der Regel transparenten Titandioxidschicht (TiO₂) überzogen. An dieser fotokatalytisch aktiven Schicht werden beispielsweise die auftreffenden (organischen) Fettmoleküle bei Bestrahlung mit UV(A)-Licht oxidativ abgebaut (d.h., zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt), wodurch die Anhaftung der Schmutzteilchen minimiert wird.

Da zudem diese Fotokatalysatorschichten infolge der UV(A)-Bestrahlung superhydrophil (hydrophil = wasseranziehend) werden, genügen danach geringe Wassermengen, um die Oberflächen vollständig zu benetzen und dadurch die losen Schmutzpartikel wegzuschwemmen. Zur fotokatalytischen «Selbstreinigung» benötigt man demnach die Kombination von Licht und Wasser (in dieser Reihenfolge).

Obwohl das Prinzip der Fotokatalyse schon vor mehr als dreissig Jahren erstmals beschrieben wurde, dauerte es noch recht lange, bis Produkte mit fotokatalytischen Eigenschaften auf den Markt kamen. Dabei spielten Firmen aus Japan eine wichtige Vorreiterrolle, während entsprechende Produkte in Europa erst seit wenigen Jahren hergestellt werden.

Superhydrophile Schichten

Eine wesentliche Eigenschaft fotokatalytischer Titandioxidschichten entspringt ihrer extrem hohen Konzentration von Titanhydroxylgruppen, was makroskopisch zu einer Hydrophilie dieser Schichten führt. Es ist bemerkenswert, dass sich diese Hydrophilie nach kurzer UV(A)-Bestrahlung in der Regel erheblich verstärkt: Die Schichten werden dann superhydrophil, d.h., der Kontaktwinkel eines auf die Oberfläche aufge-

brachten Wassertropfens beträgt weniger als 5°. Diese Superhydrophilie führt zu interessanten Schichteigenschaften, was in den folgenden Abbildungen illustriert wird.

Bild 2 zeigt, dass ein mit einer transparenten, nanometerdicken Fotokatalysatorschicht beschichteter Badezimmerspiegel durch UV(A)-Bestrahlung eine superhydrophile Oberfläche erhält, wodurch eine Beschlagsbildung verhindert wird. Die linke Hälfte des gezeigten Spiegels ist dagegen unbeschichtet und beschlägt sich wegen des hohen Wasserdampfgehalts der Badezimmerluft.

Bild 3 zeigt einen mit einer transparenten, nanometerdicken Fotokatalysatorschicht beschichteten Aussenspiegel eines Autos, der ebenfalls durch UV(A)-Bestrahlung eine superhydrophile Oberfläche erhält, wodurch eine Beschlagsbildung verhindert wird. Die linke Hälfte des dargestellten Spiegels

ist unbeschichtet. Im gezeigten Fall wurde auf einen normalen Aussenspiegel eine transparente Polymerfolie aufgeklebt, die einseitig mit einer fotokatalytisch aktiven Titandioxidschicht beschichtet ist. In Japan sind derartige Folien bereits kommerziell erhältlich.

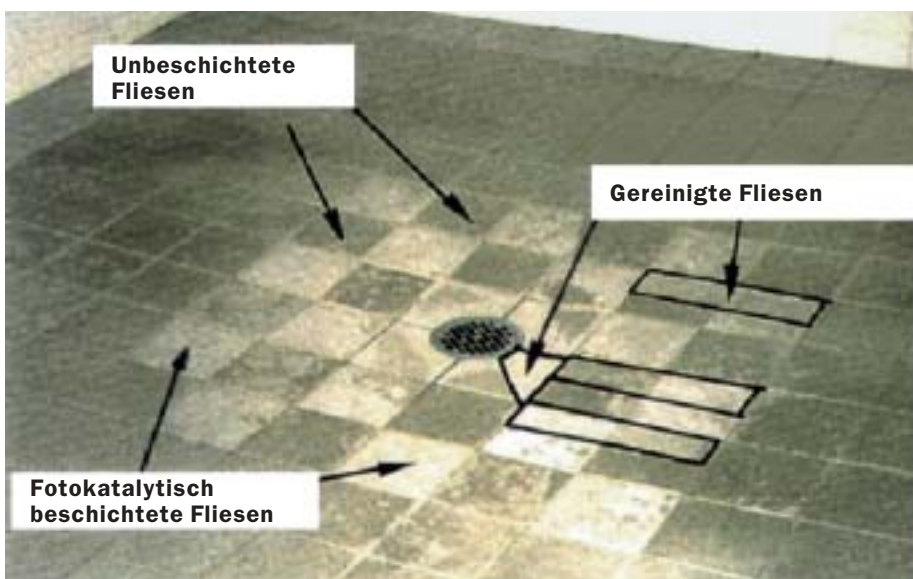
Bild 4 verdeutlicht die in den Bildern 2 und 3 bereits an praktischen Beispielen gezeigte superhydrophile Wirkung von Fotokatalysatorschichten nach UV(A)-Bestrahlung nochmals anhand der Ergebnisse eines entsprechenden Laborexperiments. Durch die UV-Bestrahlung verlaufen grosse Wassertropfen zu einem kontinuierlichen Wasserfilm (obere Fotoreihe), während Wasserdampf nicht mehr zu einem Beschlagen führt (untere Fotoreihe). In Dunkelheit geht diese Superhydrophilie langsam wieder verloren, der Effekt ist also reversibel.

Beispiele selbstreinigender Oberflächen

Die wesentliche Eigenschaft fotokatalytischer Schichten besteht in ihrer «selbstreinigenden» Wirkung, d.h. im Abbau organischer Substanzen unter UV(A)-Bestrahlung, gefolgt von sehr leichtem Abwaschen der verbleibenden anorganischen Staubteilchen bereits durch geringste Mengen (Regen-)Wasser, das sich auf den superhydrophilen Flächen besonders effizient verteilt und den Schmutz quasi unterspült.

Bild 5 zeigt den Fussboden des Duschraums eines Studentenwohnheims in Japan, auf dem neben einer Vielzahl normaler Fliesen einige fotokatalytisch beschichtete Fliesen verlegt wurden. Im Anschluss wurde dieser Raum trotz starker Benutzung längere Zeit nicht geputzt. Daraufhin zeigten die normalen (ursprünglich ebenfalls hellen) Fliesen eine starke Verschmutzung (und somit eine Dunkelfärbung), während die selbstreinigenden Fliesen auch nach dieser intensiven Nutzung immer noch hell waren. Auch die im Nachhinein mit Schwamm und Seife gereinigten Flächen konnten auf diese Weise nur unzureichend vom Schmutz befreit werden.

Noch besser funktioniert diese fotokatalytische Selbstreinigung im Freien, wo die natürliche UV(A)-Strahlung der Sonne sogar auf der Nordseite von Gebäuden noch immer wesentlich intensiver ist als entsprechende durch künstliches Licht bewirkte Werte im Inneren der Häuser. So zeigt Bild 6 das Ergebnis eines Aussenbewitterungsversuchs, bei dem ein mit einer fotokatalytisch beschichteten Plane ausgestattetes Zelt (rechts) neben ein baugleiches unbeschichtetes Zelt (links) gestellt und



5 Die fotokatalytisch beschichteten Fliesen dieses Duschraums verschmutzten weniger als normale Fliesen. Auch die im Nachhinein mit Schwamm und Seife gereinigten Flächen konnten auf diese Weise nur unzureichend vom Schmutz befreit werden.



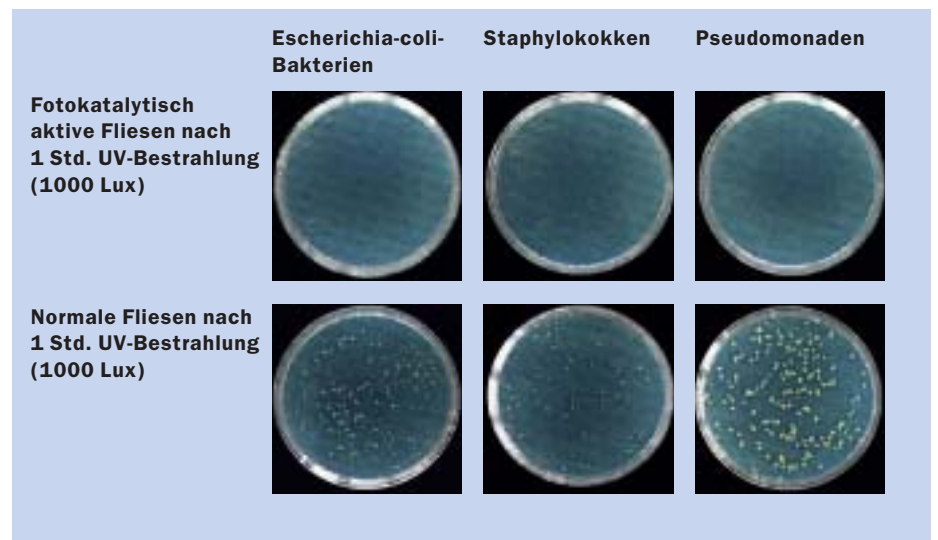
6 Ein mit einer fotokatalytisch beschichteten Plane ausgestattetes Zelt (rechts) ist nach mehreren Monaten Bewitterung weniger schmutzig als ein baugleiches unbeschichtetes Zelt (links).

über mehrere Monate der natürlichen Umweltverschmutzung einer japanischen Kleinstadt ausgesetzt wurde. Der Vergleich der nach einem halben Jahr Aussenbewitterung aufgenommenen Fotos zeigt eindrucksvoll die selbstreinigende Wirkung der Fotokatalyse.

Auch Abbau von Mikroorganismen

Dass nicht nur organische Substanzen, sondern auch biologische Materie fotokatalytisch abgebaut werden kann, zeigen die Ergebnisse der in Bild 7 dargestellten Studie. Während verschiedene Mikroorganismen wie Escherichia-coli-Bakterien, Staphylokokken und Pseudomonaden auf normalen Fliesen auch

nach einstündiger Belichtung mit UV(A)-Licht nicht abgebaut werden (untere Bildreihe), findet man nach dieser Bestrahlungszeit auf den fotokatalytisch beschichteten Fliesen (obere Bildreihe) keine Kolonien dieser Biogifte mehr. Diese Ergebnisse verdeutlichen die biozide Wirkung fotokatalytischer Beschichtungen. Wichtig ist dabei, dass auch der Abbau der Mikroorganismen eine vollständige Verbrennung darstellt, was letztendlich dazu führt, dass alles organische Material zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt und somit eine Wiederverkeimung der Oberflächen verhindert wird.



7 Auch Bakterien werden auf fotokatalytisch beschichteten Fliesen (oben) unter UV(A)-Licht abgebaut, was bei unbeschichteten Fliesen (unten) nicht der Fall ist.