

Schlussbericht

Thema: Der Einsatz der Titandioxid-Photokatalyse zur Verhinderung von Bio-deteriorationsprozessen an nichtmetallisch-anorganischen Baustoffen

Projektleitung: Prof. Dr. habil. R. Benedix

Zuwendungsempfänger: HTWK Leipzig (FH)
Förderkennzeichen: 170 23 02
Vorhabensbezeichnung: Titandioxid-Photokatalyse
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2002 - 31.03.2004
Verlängerung bis zum 31.05.2004

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Kurzdarstellung des Vorhabens	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen des Vorhabens	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde	4
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
2	Eingehende Darstellung der Ergebnisse und Verwertbarkeit	7
2.1	Erzielte Ergebnisse	7
2.1.1	Baustoffe und TiO ₂	7
2.1.1.1	TiO ₂ -modifizierte Zemente	8
2.1.1.2	Beschichtungen	14
2.1.2	Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen	16
2.1.2.1	Experimentelles und Methodisches	16
2.1.2.1.1	Methodik	16
2.1.2.1.2	Einflussgrößen	20
2.1.2.2	Photokatalytische Aktivität von Titandioxid/P25	23
2.1.2.2.1	In-Masse-Verarbeitung	23
2.1.2.2.2	TiO ₂ /P25-haltige Beschichtungen.	25
2.1.2.3	Photokatalytische Aktivität von sensibilisiertem Titandioxid	28
2.1.2.4	Langzeit-Freilanduntersuchungen	31
2.1.3	Zusammenfassende Bemerkungen	32
2.2	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	33
2.3	Zwischenzeitliche Fortschritte auf dem Vorhabensgebiet	34
2.4	Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse	35
2.5	Zusätzliche Aussagen	36
2.6	Literatur	36

1 Kurzdarstellung des Vorhabens

1.1 Aufgabenstellung

Die mikrobielle Korrosion nichtmetallisch-anorganischer Baustoffe ist lange Zeit im Vergleich zu physikalischen und vor allem chemischen Schädigungsprozessen unterschätzt worden. Ziel des Vorhabens war es, ausgewählte Baustoffe mit photokatalytisch wirksamen Titandioxid (in reiner wie in sensibilisierter Form) zu modifizieren, um Biodeteriorationsprozesse durch Bakterien zu verhindern. Damit würde sich der Einsatz von Bioziden, die zum Schutz gegen eine mikrobielle Besiedlung der Oberflächen angewandt werden und in höheren Konzentrationen zu einer erheblichen Belastung unserer Umwelt führen, erübrigen.

Wissenschaftlich-technisches Ziel des Vorhabens war die Entwicklung photokatalytisch aktiver, bakterienresistenter Baustoffe. Dabei sollten grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich der Wechselwirkung des Titandioxids mit ausgewählten Baustoffen und der Möglichkeiten der Fixierung des Photokatalysators gewonnen werden. Die Fixierung des photokatalytisch wirksamen Übergangsmetalloxids an der Baustoffoberfläche sollte sowohl durch einfachere Prozeduren (Spray-, Dip-Coating- und Sedimentations-Verfahren) als auch durch anorganische und organische Bindemittel erfolgen. Ein Teilziel des Projektes war der Nachweis der Wirksamkeit der TiO_2 -modifizierten Oberflächen gegenüber ausgewählten, auf Baustoffen häufig anzutreffenden Bakterienstämmen.

1.2 Voraussetzungen des Vorhabens

Der Antragsteller befasste sich im Rahmen seiner Forschungstätigkeit und der Drittmittelerwirtschaftung bereits lange vor Projektbeginn mit Problemen der Photokatalyse, und war jahrelang intensiv auf dem Gebiet der Bauchemie tätig. Die Auswahl, Darstellung und Analytik der Baustoffe erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. W.-P. Ettl, Fb Bauwesen der HTWK. Die bakteriologischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. U. Junghannß an der Hochschule Anhalt/Abt. Köthen durchgeführt.

Zu den technischen Voraussetzungen des Forschungsprojektes gehörte die Nutzung der Ausstattung der Labore des Fb IMN und des Baustofflabors des Fb Bauwesen der HTWK Leipzig zur Herstellung der Baustoffproben und zur thermischen Behandlung der TiO_2 -Schichten. Im Rahmen des Projektes wurden für die Durchführung der Bestrahlungsexperimente eine Bestrahlungsapparatur (Quecksilberhochdrucklampe) und zur Konstanthaltung der Umgebungsbedingungen ein Klimaschrank angeschafft. An der Hochschule Anhalt (FH) /FB 7 konnte die gesamte Ausstattung eines mikrobiologischen Labors für die bakteriologischen Untersuchungen genutzt werden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Arbeits- und Zeitplan waren zwei Projektphasen vorgesehen.

Die erste Phase vom September 2002 bis März 2003 umfasste die Fertigung der für das Projekt benötigten Probekörper und erste Beschichtungsversuche mit wässrigen TiO_2 -Suspensionen sowie opti-

mierten Beschichtungssystemen. Die Folgeuntersuchungen sollten Fragen nach der Beibehaltung der Photoaktivität der Pigmente auf dem Baustoff und der Stabilität der Schicht im Hinblick auf eine potentielle Photozerersetzung beantworten. Die ersten bakteriellen Tests waren für diesen Abschnitt geplant. Die Methoden zur Keimrückgewinnung sollten zuerst geprüft und an die gegebenen Bedingungen angepasst werden.

In der zweiten Phase vom April 2003 bis März 2004 waren weitergehende mikrobiologische Untersuchungen vorgesehen. Es sollte außerdem geprüft werden, inwiefern sich verschiedene Umweltbedingungen wie Temperatur und Feuchte auf die Besiedlung und die Möglichkeit der Ausbildung von Biofilmen auf dem mit Titandioxid behandelten Material auswirken. Die mit verschiedenen bakteriellen Kulturen besiedelten Probekörper sollten sowohl mit UV/A-Licht als auch mit diffusem Tageslicht bestrahlt werden. Es war geplant TiO_2 (Anatas) sowohl in unsensibilisierter als auch in sensibilisierter Form einzusetzen. Um genauere Aussagen zur Aktivitätsbeeinflussung und Absterbekinetik treffen zu können, war die Ermittlung von Enzymaktivitäten und eine Untersuchung mittels mikroskopischer Verfahren geplant. Durch die Schwierigkeiten bei der Beschaffung des C-sensibilisierten Titandioxids wurde das Projekt um 2 Monate (bis zum 31.05.2004) kostenneutral verlängert, und die noch ausstehenden Versuche in diesem Zeitraum durchgeführt.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

Bis zum Beginn unseres Projektzeitraumes wurde TiO_2 überwiegend zur Entgiftung schadstoffbelasteter Ab- und Grundwässer angewandt [1-8], erste Ergebnisse (wie auch erste kommerzielle Verwertungen) lagen jedoch auch zur Entgiftung von Luftschadstoffen - vor allem von Innenraumschadstoffen [9] - vor. Bei der Entgiftung von kontaminierten Wässern setzte man zunächst den Photokatalysator dem zu reinigenden Wasser als Pulver zu und bestrahlte mit künstlichen Lichtquellen bzw. nutzte die solare Energie. Obwohl die Reinigung nicht zu stark verunreinigter Wässer mit hohen Ausbeuten erfolgte, ergab sich die Schwierigkeit, die photokatalytisch wirksamen Pigmente nach dem Reinigungsprozess wieder abzutrennen. Damit war zwangsläufig der zweite Weg gegeben: Immobilisierung der photokatalytisch wirksamen Pigmente. Zunächst wurden vor allem Glas, Kunststoffe, später auch Betone als Grundlage für die photokatalytisch aktive Schicht verwendet. Letzteres mit mäßigem Erfolg [10]! Durchgesetzt hat sich ein Dünnschicht-Festbettreaktor, bei dem das kontaminierte Wasser in einem dünnen Film, der ausreichenden Sauerstoffeintrag gewährleisten soll, über eine TiO_2 -beschichtete Platte aus Glas oder Kunststoff geleitet wird. Die katalytisch aktive Platte wird UV-Strahlung ausgesetzt, wobei die umweltrelevanten Verbindungen (halogenierte Kohlenwasserstoffe, Phenole, Pflanzenschutzmittel, Schwefelverbindungen, Farbstoffe, Polymere usw.) mit guten bis sehr guten Abbauraten mineralisiert, d.h. bis zur anorganisch mineralischen Stufe (CO_2 , H_2O /Mineralsäuren), abgebaut werden. Die Laborexperimente zur solarkatalytischen Wasserreinigung sind inzwischen über den Technikumsversuch in industriell nutzbare Pilotanlagen (Almeria/Spanien [11] und Tunesien) über-

führt worden. In der im Rahmen eines EU-Projekts aufgebauten tunesischen Pilotanlage werden beispielsweise Abwässer eines Textilbetriebs gereinigt.

Dass TiO_2 in seiner Anatas-Modifikation auch antibakteriell wirkt, ist seit den Arbeiten von Fujishima und Mitarbeitern [1] ein akzeptiertes Forschungsergebnis und wird in allen Nachfolgearbeiten so zitiert. Diese Aussage gilt vor allem für Untersuchungen in Lösung. Hier wurde in den letzten Jahren die antibakterielle Wirkung von einer Vielzahl von Forschungsgruppen eindeutig bestätigt [12 – 17]. Dabei wurden unterschiedliche Wege verfolgt. Zum Beispiel setzte man die bakterienhaltige Probe einer TiO_2 -Suspension zu oder die Bakterien wurden auf TiO_2 -beschichtete Gläser bzw. Keramiken aufgebracht. Anschließend erfolgte die Bestrahlung mit UV-Licht.

Untersucht wurden diverse Arten von Mikroorganismen, sehr häufig *Escherichia coli* [15, 16, 36, 40-45, 48-50], aber auch andere Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa* [44, 46] *Lactobacillus*-Arten [47], *Micrococcus luteus* [36, 49], *Bacillus subtilis* [49], und *Proteus mirabilis* [44]. Eine Reduktion der Zellzahlen bei Einsatz von Titandioxid und UV-Licht konnte in allen Arbeiten erreicht werden.

Auf Baustoffen wurde Titandioxid selten untersucht. In der Arbeit von Linkous et al. [24] wurde Portland-Zementproben mit dem Photokatalysator suspendiert in einer Dichlorethanlösung von Polymethylmethacrylat oder Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) beschichtet. Gegenüber Algen (*Oedogonium*) führte diese Beschichtung zu einer 66%igen Reduktion des Wachstums, bei Zusatz von Pt oder Ir zum Titandioxid sogar zu einer 87%igen Reduktion. Von Poullos et al. [44] wurde auf beschichtetem Marmor (wässrige Titandioxidsuspension) gegenüber verschiedenen Bakterien- und Schimmelpilzgattungen eine nahezu vollständige Inaktivierung aller untersuchten Mikroorganismen nach etwa 10tägiger Bestrahlung mit UV/A-Licht erreicht.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- Kooperationspartner: Prof. W.-P. Ettl, Fb Bauwesen der HTWK Leipzig

Die Anfertigung der benötigten Probekörper aus den unterschiedlichen Baustoffen, die Untersuchungen wichtiger Baustoffeigenschaften der TiO_2 -modifizierten Betone und Kalke (Druck- und Biegezugfestigkeit, rheologische Eigenschaften, puzzolanische Aktivität von TiO_2 -Pigmenten) erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Ettl. Darüber hinaus fand eine ständige Diskussion der erreichten Ergebnisse statt.

- Kooperationspartner: Prof. Dr. U. Junghannß, Hochschule Anhalt (FH)/ Abt. Köthen,

Es erfolgte enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der bakteriellen Besiedelung der Baustoffe und der Analytik der Absterbeprozesse.

- Prof. H. Kisch, Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

Bereitstellung kleiner Proben von sensibilisiertem Titandioxid, zunächst von mit Pt(IV)-Salzen belegtem TiO_2 (2003). Im Frühjahr dieses Jahres (2004) stellte uns Prof. Kisch eine Probe mit C-dotiertem

TiO₂ zur Verfügung. Dieses preisgünstig darstellbare Produkt wurde in den letzten drei Monaten der Projektlaufzeit auf seine bakterizide Wirkung untersucht. Die N- und C-sensibilisierten TiO₂-Verbindungen werden nach einer von Kisch und Mitarbeiter [28] publizierten Vorschrift inzwischen in unserem Labor synthetisiert. Herr Prof. Kisch hat unsere Untersuchungen zur Wechselwirkung TiO₂-Baustoffe stets mit großer Aufmerksamkeit verfolgt und standen uns jederzeit zur wissenschaftlichen Diskussion zur Verfügung.

- Dr. Hesselbarth, Heidelberger Bauchemie, Marke Deitermann, Datteln
- Dr. D. Hohnert, Heidelberger Bauchemie, Marke Addiment, Leimen

Durch Umstrukturierungsprozesse und Neugründungen ging uns der Kontakt zu Herrn Dr. Hesselbarth, der eine neue Funktion übernahm, zunächst verloren. Nachfolger war die Firma maxit, mit der wir anschließend Kontakt aufnahmen. Da wir im Projektantrag als Kooperationsbeitrag der o.g. Firmen die Bereitstellung organischer Bindemittelsysteme festgelegt hatten (neben dem Know-how auf dem Sektor der bauchemischen Produkte), die Neugründung aber über die von uns benötigten Bindemittelsysteme (vor allem Silane und Silicone) nicht verfügt, ist die gewünschte Kooperation nicht zustande gekommen – sie wäre auch wenig sinnvoll gewesen. Die von uns benötigten Si-organischen Bindemittelsysteme wurden uns großzügigerweise kostenlos von den Firmen Degussa und Wacker zur Verfügung gestellt.

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse und Verwertbarkeit

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Baustoffe und TiO₂

Für die Anwendung von TiO₂ auf Baustoffen ergeben sich zwei generelle Möglichkeiten: Einmischen der photokatalytisch aktiven Pigmente in den Baustoff ("In-Masse-Verarbeitung") oder Beschichten des Baustoffes. Letztere Variante kann mit oder ohne Bindemittel erfolgen. Mit TiO₂-beschichtete Fliesen (Hydrotect[®], Fa. TOTO) sind inzwischen kommerziell erhältlich und kommen sowohl im Innen- als auch im Außenbereich zum Einsatz. Unsere Untersuchungen an zementgebundenen Baustoffen und Kalken waren von Anfang an auf den Einsatz im Außenbereich gerichtet. Obwohl man sich hier auf wesentlich komplexere Wechselbeziehungen und Einflussgrößen einstellen muss, sind diese Anwendungsprofile nicht nur von wissenschaftlichem sondern auch von hohem wirtschaftlichem Interesse.

Die ersten Untersuchungen erstreckten sich auf die Wechselwirkungen zwischen ausgewählten photoaktiven Metalloxiden und klassischen Bindemitteln wie Beton, Zement- und Kalkmörteln sowie Gipsen. Während sich TiO₂ in starken Säuren unter Bildung von Ti(IV)-Salzen löst, ist es gegenüber basischem Milieu, wie es auf einer noch nicht carbonatisierten Beton- oder Mörteloberfläche anzutreffen ist, weitgehend inert.

Ein zentraler Punkt ist die Fixierung des TiO₂. Ein geeignetes Fixierungsverfahren sollte folgenden Anforderungen genügen: Es sollte die Photoaktivität der katalytisch wirksamen Teilchen nicht vermindern, kostengünstig sein und zu keiner Einschränkung der Festigkeits- und Gebrauchseigenschaften des Bauteils führen. Darüber hinaus sollte die Fixierung des Photokatalysators gegenüber mechanischer Beeinflussung beständig sein und die Optik der Baustoffoberfläche nicht beeinträchtigen.

Bei den bisher eingesetzten Beschichtungsmethoden (auf Gläsern, Keramiken oder Kunststoffen) wird entweder der suspendierte Photokatalysator durch Aufsprühen oder Sedimentation auf die Werkstoffoberfläche aufgebracht oder er wird in-situ auf der Oberfläche erzeugt (Sol-Gel-Prozess). Im letzteren Fall werden durch kontrollierte Hydrolyse von Titansäureestern in Gemischen, die in der Regel einen geeigneten Titansäureester (auch: Titanalkoxid; z.B.: Tetraisopropyltitanat(IV)), einem Alkohol (z.B. Ethanol, Isopropanol) und Wasser bestehen, Sole erzeugt. Der Zusatz einer Säure (z.B. Salpetersäure) dient der Peptisierung des Sols. Das Trägermaterial wird mit Sol benetzt (z.B. Dip-Coating-Verfahren). Das Lösungsmittel verdampft und auf dem Trägermaterial bildet sich zunächst ein Xerogel aus, das anschließend einer Temperaturbehandlung unterzogen wird. Nach der Verflüchtigung bzw. Zersetzung der organischen Liganden erfolgt zwischen 350...450°C die Anatas-Kristallisation und man erhält einen stabilen Oxidfilm auf der Oberfläche (Gl. 4). Oberhalb von 500°C beginnt die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil.

12878 sollte die Druckfestigkeit eines pigmentierten Mörtels nach 28 Tagen nicht mehr als 10% unter der Druckfestigkeit eines un pigmentierten liegen (unbewehrte Bauteile). Bei Bauteilen mit Bewehrung darf der Druckfestigkeitsverlust 8% nicht überschreiten.

Für die "In-Masse-Untersuchungen" wurden Betonkörper (CEM I 32,5 R) mit unterschiedlichen TiO₂-Gehalten (1 – 10 % bezogen auf den Zementgehalt) verwendet. Als photokatalytisch aktive Substanz verwendeten wir ausschließlich Titandioxid P 25 der Fa. Degussa, Hanau. P 25 besteht zu ca. 70% aus Anatas und zu 30% aus Rutil. Der mittlere Durchmesser der Primärpartikel beträgt 21 nm, die spezifische Oberfläche liegt zwischen 35...65 m²/g. P 25 besitzt eine Rohdichte von 3,8 g/cm³ (20°C).

Eine Karbonatisierung der Zementmörteloberflächen erwies sich für mikrobielle Untersuchungen als unerlässlich, da ansonsten auf der Oberfläche pH-Werte zwischen 10 ... 12 vorliegen, was zu einer starken Beeinträchtigung des bakteriellen Wachstums führen kann.

Druckfestigkeit und die Biegezugfestigkeit. Von zentralem Interesse ist für den Bauingenieur das Verhalten wichtiger mechanischer Kennwerte der TiO₂-modifizierten Betone wie die Druckfestigkeit und die Biegezugfestigkeit nach 28 Tagen (Wasserlagerung entsprechend DIN EN 196, Teil 1).

Da das Titandioxid P 25 äußerst feinkörnig ist, ergibt sich aufgrund der daraus resultierenden hohen spezifischen Oberfläche ein gesteigerter Wasseranspruch, was natürlich die Verarbeitbarkeit des Frischmörtels beeinflusst.

Tabelle 1: Druck- und Biegezugfestigkeiten sowie Ausbreitmaße TiO₂-modifizierter Mörtelprismen

Rezeptur						Ausbreitmaß		Biegezugfestigkeit	Druckfestigkeit
Zement [g]	Sand [g]	Wasser [g]	TiO ₂ - Gehalt [g/%]	zusätzl. Zement- leim- menge [g]	tatsächl. TiO ₂ - Gehalt [%]		nach Zement- leim- zugabe	Mittel- Wert [N/mm ²]	Mittel- Wert [N/mm ²]
450,0	1350,0	225,0	0	0	0	15/15		15,6	34,2
450,0	1350,0	225,0	9,0/2	126,0	1,7	11,5/11,5	15/15	16,3	36,7
450,0	1350,0	225,0	18,0/4	133,5	3,3	10,5/10,5	14,5/14,5	15,3	35,4
450,0	1350,0	225,0	27,0/6	208,0	4,6	10,5/10,5	14,5/14,5	15,2	35,9
450,0	1350,0	225,0	45,0/10	314,5	6,8	9,5/9,5	14,5/14,5	16,4	36,8

Die aus den unterschiedlichen TiO₂-Gehalten resultierende Konsistenzverlagerung des Frischmörtels wurde durch Bestimmung des Ausbreitmaßes mit einem Ausbreittisch (nach *Haegemann*) zunächst ermittelt und danach durch Zugabe von zusätzlichem Zementleim bei den einzelnen Chargen konstant gehalten. Daraus ergibt sich ein korrigierter TiO₂-Gehalt (Tab. 1). Die Titandioxid-Zugaben bewirken

eine höhere Konsistenz der Frischmörtel, was sich in einer Verkleinerung des Ausbreitmaßes äußert. Das Ausbreitmaß wurde durch Zugabe entsprechender Mengen an Zementleim konstant gehalten, wobei eine Normmischung zugrunde gelegt wurde. Eine Erhöhung des TiO_2 -Gehaltes über 10 % (resultierender Gehalt nach Zementleimzugabe 6,8 %) scheint baupraktisch nicht mehr realisierbar. Generell ist festzustellen, dass die Druck- und die Biegezugfestigkeit durch Zugabe von TiO_2 nicht beeinflusst werden (Tab.1, Abb.1), evtl. werden beide Parameter sogar ganz leicht erhöht [19].

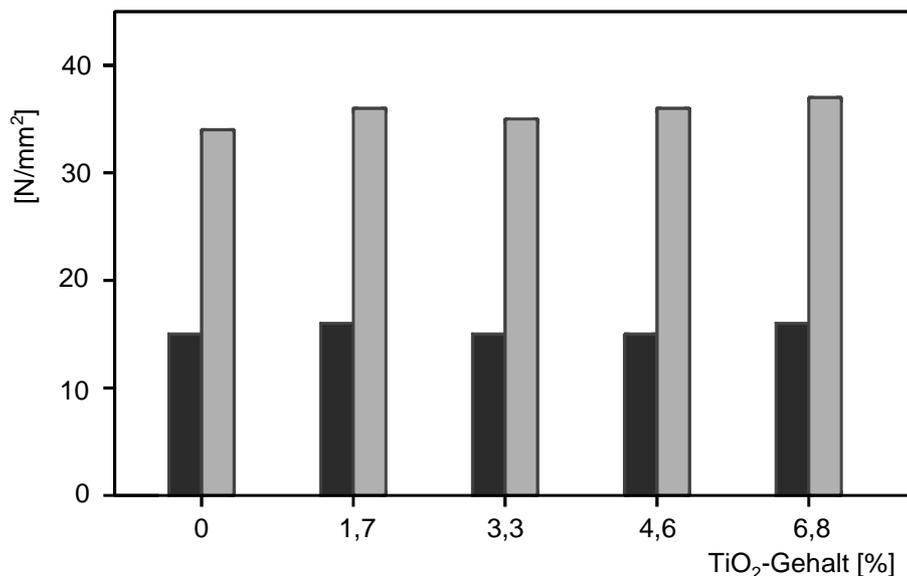


Abbildung 1: Druck- und Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt ausgewählter Mörtelprismen

Puzzolanische Aktivität. Für die geringe Festigkeitserhöhung machen Lackhoff und Mitarbeiter [19] eine puzzolanische Aktivität des TiO_2 verantwortlich. Um diese Aussage zu überprüfen, titrierten wir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von TiO_2 . Dazu wurde eine halbgesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit einer äquimolaren Menge an TiO_2 (in 30 ml destilliertem Wasser) versetzt und pro Tag eine Stunde mit einem Horizontalschüttler homogenisiert. Nach 1, 7 bzw. 28 Tagen wurde der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt mittels Säure-Base-Titration (Titration mit 0,1 M HCl gegen Bromphenolblau) bestimmt. Die gewählte Zugabemenge an TiO_2 und die stöchiometrische $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration wurden so angepasst, dass die infolge der TiO_2 -Zugabemenge auftretende Trübung der Lösung die Erkennung des Indikator-Umschlagpunktes nicht behindert.

Die erhaltenen Resultate (Tab. 2) zeigen auch nach einer Reaktionszeit von 28 Tagen eine nur sehr geringe Abnahme des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes der Proben. Eine geringe puzzolanische Aktivität ist somit zwar analytisch nachweisbar, baupraktisch jedoch ohne Bedeutung. Das wird auch durch Untersuchungen zur Druck- und Biegezugfestigkeit unterstrichen. Es konnte keine signifikante Zunahme dieser beiden Parameter beobachtet werden. Dagegen weist die Blindprobe (Quarzmehl) erwartungsgemäß deutlich verringerte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen auf.

Tabelle 2: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Probe	Reaktionszeit					
	1 Tag		7 Tage		28 Tage	
	Verbrauch 0,1 M HCl	Ca(OH) ₂ [%]	Verbrauch 0,1 M HCl	Ca(OH) ₂ [%]	Verbrauch 0,1 M HCl	Ca(OH) ₂ [%]
1	3,65	-	3,50	-	3,55	-
2	3,65	-	3,60	-	3,45	-
3	3,64	-	3,60	-	3,55	-
Mittelwert	3,65	100	3,57	97,8	3,51	96,1
Blindprobe (Quarzmehl)	3,60	98,6	0,85	23,3	0,75	20,5

Einfluss auf die Hydratation. Ein in der Literatur mitunter kontrovers diskutiertes Problem ist der Einfluss von Übergangsmetallkationen auf den Hydratationsprozess des Zements [20,21]. Während bestimmte Metallkationen den Hydratationsprozess stark verlangsamen (Zn^{2+} , Cu^{2+}) gibt es eine ganze Gruppe von Metallen (Co, Mn, Cr, Mo, V), die den Hydratationsprozess gar nicht beeinflussen oder die die Hydratationsgeschwindigkeit nur in den ersten Tagen verlangsamen. Zur letzteren Gruppe gehört eindeutig Ti^{4+} . Wie wir mittels TGA-Untersuchungen und Titration des freigesetzten $Ca(OH)_2$ zeigen konnten, kommt es nur in den ersten Tagen zu einer reduzierten Freisetzung von $Ca(OH)_2$. Nach 28 Tagen ist das Verhältnis der $Ca(OH)_2$ -Gehalte von TiO_2 -haltiger Zementprobe und Vergleichsprobe ohne TiO_2 gleich eins (Abb. 2).

Das Ti wird in die Zementmatrix eingebaut. Kakali und Mitarbeiter [20] konnten mittels Röntgendiffraktionsuntersuchungen eine Phase $Ca_3Fe_2TiO_8$ identifizieren. Damit steht das TiO_2 für den photokatalytischen Abbau nicht mehr zur Verfügung.

Rheologische Eigenschaften: Fließgrenze und Viskosität. Zur Abschätzung des Einflusses unterschiedlicher TiO_2 -Zusätze auf die Verarbeitbarkeit der zementhaltigen Mörtel und Putze wurden wässrige Suspensionen gleicher Feststoffgehalte mit TiO_2 bzw. Zement (CEM I 32,5 R) mit einem Viskosimeter untersucht. Dabei wurden definierte Volumina der jeweiligen Suspension bei konstanter Temperatur durch Drehung des Probehgefäßes mit unterschiedlichen Drehzahlen 2 Minuten gerührt. Durch einen Drehmomentsensor wird das drehzahlabhängige Widerstandsmoment (Drehmoment) in $N \cdot m$ gemessen und daraus die Fließgrenze und die Viskosität der Suspension berechnet (Abb. 3). Verringern sich die Werte für die Fließgrenze und die Viskosität, so ist das Material leichter verarbeitbar bzw. mischbar. Das rheologische Verhalten wässriger Suspensionen wird damit auf die Mischbarkeit eines Mörtels mit gleichen Zusätzen übertragen.

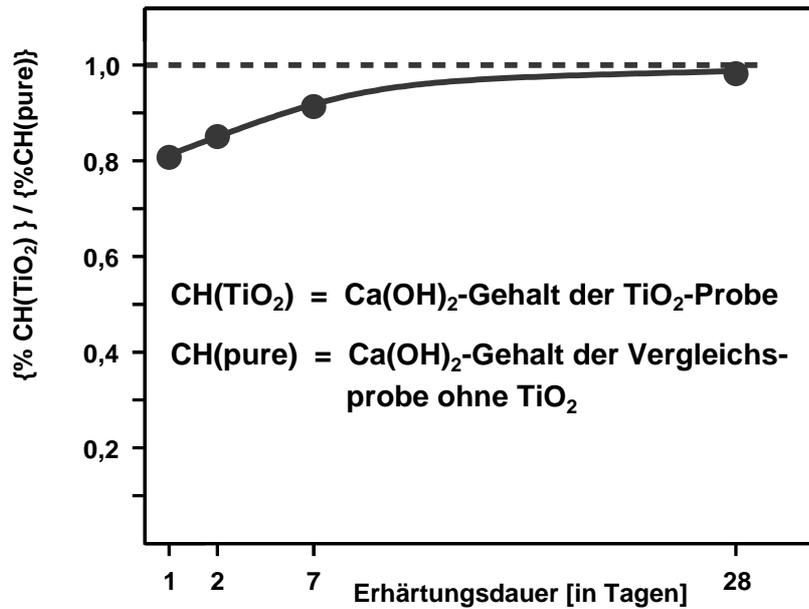


Abbildung 2: Einfluss von TiO₂ auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Zements (6 % TiO₂ bezogen auf den Zementgehalt)

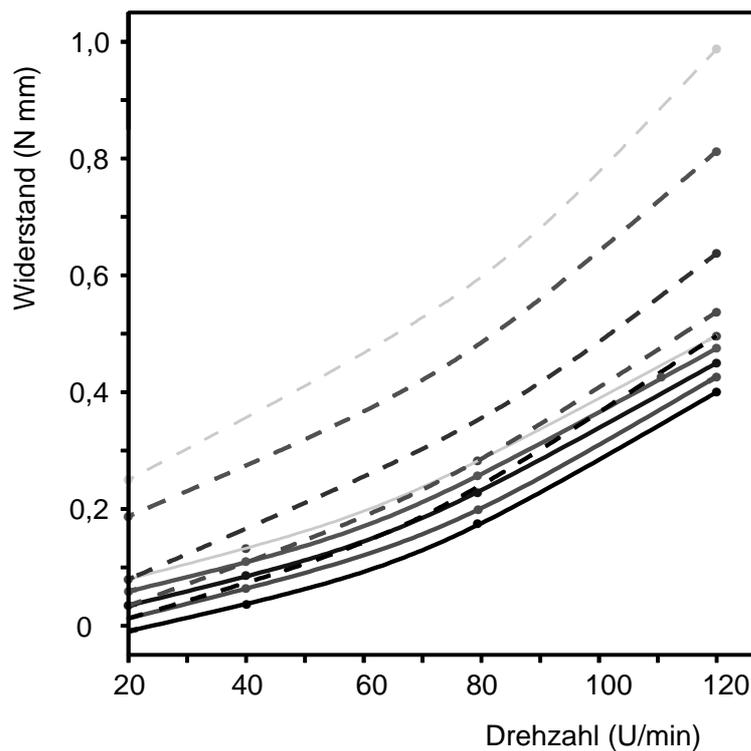


Abbildung 3: Widerstandsmoment in Abhängigkeit von der Drehzahl für Zement/Wasser- bzw. TiO₂/Wasser- Suspensionen (durchgezogen: Zement; gestrichelt: TiO₂; Farbuordnung: schwarz 0 g, rot 7 g, blau 14 g, grün 20 g und ocker 23 g).

Generell bewirken höhere Feststoffgehalte von Suspensionen eine Erhöhung der Fließgrenze. Bei gleichen Feststoffgehalten an TiO₂ bzw. Zement wird in letzterem Fall bei den Suspensionen ein deutlich

erhöhtes Widerstandsmoment gemessen. Mit anderen Worten: Die Fließgrenze steigt bei TiO_2 -haltigen Suspensionen wesentlich stärker an als bei den Zementsuspensionen (Tab. 3).

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei vergleichbaren Versuchsbedingungen die Zugabe von Titandioxid die rheologischen Eigenschaften stärker beeinflusst als Zugabe von Zement.

Tabelle 3: Fließgrenzen und Viskositäten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt entsprechender Zement/ H_2O - und TiO_2 / H_2O -Suspensionen

Zusammensetzung der Suspension (371 ml Wasser)	Fließgrenze g [N mm]	Viskosität h [N mm s]
0 g CEM	-0,092	0,004
7 g CEM	-0,086	0,004
14 g CEM	-0,053	0,004
20 g CEM	-0,058	0,004
23 g CEM	-0,006	0,004
0 g TiO_2	-0,094	0,004
7 g TiO_2	-0,005	0,007
14 g TiO_2	+0,004	0,006
20 g TiO_2	+0,044	0,007
23 g TiO_2	+0,091	0,007

Photokatalytische Aktivität TiO_2 -modifizierter Zemente gegenüber Farbstoffmolekülen

Für erste orientierende Bestrahlungsexperimente benutzten wir Farbstoffe wie Methylblau, Rhodamin B und Kristallviolett als Modellsubstanzen für organische Schadstoffe. Die Abbauezeiten lagen in Abhängigkeit vom Baustoff (Normalbeton, Zementmörtel, Putzmörtel) zwischen 30 und 45 Minuten [22].

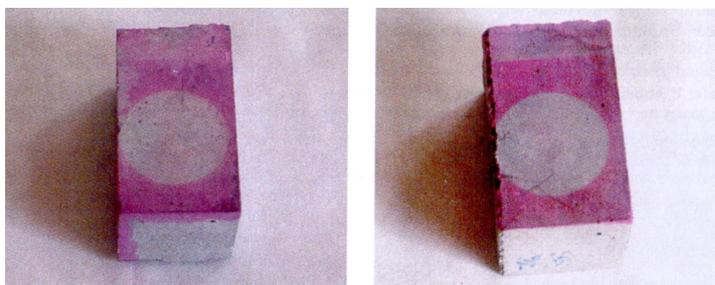


Abbildung 4: Versuchskörper aus Normalbeton (links) und selbstverdichtendem Beton (rechts) mit Rhodamin-B nach der Bestrahlung mit UV-A-Licht
Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität TiO_2 -modifizierter Baustoffe wurde eine Bestrahlungsapparatur mit Quecksilberdampfampe (100 W) und Steilkantenfilter ($\lambda > 320$ nm) verwendet.

Durch das Wegfiltern der energiereichen UV-Strahlung unter 320 nm sollte eine photolytische Zersetzung der Modellsubstanzen durch Bindungsbruch bzw. -dissoziation ausgeschlossen werden. Als Modellsubstanzen für organische Schadstoffe kamen in erster Näherung Farbstoffe wie Methylenblau, Rhodamin B und Kristallviolett zum Einsatz. Die Probekörper wurden vor den Bestrahlungsexperimenten in die 0,1 – 0,01%-gen Farbstofflösungen getaucht und kurz an der Luft getrocknet. Die UV-Bestrahlung erfolgte so lange, bis ein der Strahlung ausgesetzter Ausschnitt der Probe vollständig entfärbt war (Abb. 4). Die photokatalytisch induzierte Redoxzersetzung, die mit einer Ausbleichung der Farbstoffe gekoppelt ist, wurde sowohl optisch als auch spektroskopisch verfolgt. Im letzteren Fall wurde ein Einstrahl-Simultanspektrometer MCS 400 der Fa. Carl-Zeiss-Jena GmbH verwendet. Die Bestimmung der Farbänderungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erfolgte nach einer Normfarbtafel.

2.1.1.2 Beschichtungen

Wie bereits oben beschrieben, ist der Einsatz von wässrigen oder alkoholischen TiO_2 -Suspensionen, die mittels Sprüh- oder Tauchverfahren auf die jeweilige Oberfläche aufgebracht werden, möglich und in der Vergangenheit auch praktiziert worden. Der entscheidende Nachteil ist allerdings die geringe Stabilität der erzeugten TiO_2 -Schichten gegenüber mechanischen Einflüssen. Die Schichten besitzen oft eine sehr geringe Abriebfestigkeit. Als Methode der Wahl bot sich damit die Fixierung der photokatalytisch aktiven TiO_2 -Pigmente durch ein Bindemittel an, wobei sowohl organische als auch anorganische Bindemittel in Betracht gezogen wurden.

Dass kunststoffhaltige Bindemittel von photoaktiven TiO_2 -Pigmenten zersetzt werden ist seit mehr als 50 Jahren bekannt ("Kreiden"). Mit anderen Worten: Das Bindemittel ist das erste "Opfer" des photokatalytischen Zersetzungsprozesses. Bei der industriellen Anwendung von TiO_2 -Pigmenten werden die Pigmente deshalb entweder dotiert (Al^{3+} , Zn^{2+} u.a.) oder oberflächenbehandelt (z.B. mit Al_2O_3 bzw. SiO_2), um die Photoaktivität zu unterdrücken [23]. Erste Versuche an PMMA/ TiO_2 -Beschichtungen, die in der Literatur als algizid beschrieben sind [24], führten aufgrund ihrer schlechten Verarbeitbarkeit und ihrer photochemischen Instabilität zu keinen befriedigenden Resultaten.

Damit bleibt für den Einsatz als Bindemittel die Gruppe der siliziumorganischen Verbindungen. Silicone oder Silane gehören heute im Bautenschutz aufgrund ihrer ausgezeichneten hydrophobierenden Eigenschaften zum Stand der Technik. Auch bei diesen Verbindungen steht natürlich das Problem der Oxidierbarkeit durch den Photokatalysator im Mittelpunkt der Betrachtungen. Heller und Mitarbeiter fanden [25], dass die Oxidierbarkeit von TiO_2 -enthaltenden Siliconsystemen gezielt beeinflusst werden kann, indem man über die konkrete Struktur der Alkyl- bzw. Arylgruppen der Polyorganosiloxane die Anzahl der oxidierbaren C-Atome steuert. Lange Alkylketten mit einer großen Zahl von C-Atomen fallen aufgrund ihrer bevorzugten Oxidationsanfälligkeit weg. Damit kamen fallen aus der großen Gruppe der in der Praxis verwendeten Alkyltrialkoxysilane Vertreter mit Alkylresten größer C_4 (Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl) nicht in Frage.

Das von uns verwendete Organosilan (Fa. Degussa) Propyltrimethoxysilan (PTMO) zeigte erst nach länger andauernder, intensiver UV-Bestrahlung erste Zersetzungserscheinungen. Bei natürlicher Sonneneinstrahlung konnten wir bei entsprechenden PTMO/TiO₂ Beschichtungen auch nach einem Jahr keine Zersetzungserscheinungen feststellen. Dieses Organosilan wurde für die im nachfolgenden beschriebenen bakteriologischen Untersuchungen eingesetzt.

Eine zweite Gruppe bilden die anorganischen Bindemittel. Hier haben wir uns ausschließlich mit Silicatsystemen beschäftigt. Erste Untersuchungen mit reinem Kaliwasserglas/TiO₂ ohne jegliche Füllstoffe und sonstigen Zusätze schlugen weitgehend fehl. Aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit und der ungenügenden Schichteigenschaften (Risse, Ablösungen) wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt, obwohl bei diesen Schichten eine photokatalytische Wirkung nachweisbar ist (Farbstoffausbleichung). Auch der Einsatz von Zweikomponenten-Silicatfarben (Dispersions-Silicatfarben), denen unterschiedliche Anteile an TiO₂ zugesetzt wurden, führte zu keinen befriedigenden Resultaten. Und zwar wiederum sowohl aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit als auch aufgrund der Qualität der Beschichtung. Eines der Hauptprobleme ist der erhöhte Wasseranspruch der TiO₂-Pigmente. Der Entwurf einer in sich konsistenten Farb Rezeptur auf der Basis von P25- bzw. Hombikat100-Pigmenten wäre ein sehr zeitintensiver Prozess und Thema einer Qualifizierungsarbeit bzw. eines Projekts. Nach Kontakt mit der Fa. Sachtleben wurde uns dankenswerterweise eine in sich abgestimmte Farb Rezeptur auf Hombikat 100/P25-Basis zur Verfügung gestellt. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Silicatfarbe (25 ... 30 % Photokatalysator) ist sehr gut handhabbar und liefert strukturelle einwandfreie Beschichtungen hoher Photoaktivität. Letzteres wurde mittels Farbstoffausbleichung überprüft.

Von besonderem Interesse für unsere Arbeiten war der Einsatz von sensibilisiertem Titandioxid. Die Absorptionskante des TiO₂/Anatas bei $\lambda = 388$ nm stellt einen großen Nachteil für praktische Anwendungen dieses Photokatalysators dar, denn nur etwa 3 % des auf die Erde einfallenden Lichts können vom TiO₂ absorbiert werden. 2003 wurde uns vom Kooperationspartner, Herrn Prof. Kisch/Universität Erlangen, eine TiO₂-Probe zur Verfügung gestellt, deren Oberfläche mit Pt(IV)-Salzen belegt war [26-28]. Durch den Einfluss des Pt(IV) verschiebt sich die Absorptionskante über $\lambda = 450$ nm. Bei den ersten orientierenden Versuchen mit dem Pt(IV)-sensibilisierten TiO₂ war uns stets klar, dass der hohe Preis dieses Produkts eine praktische Anwendung ausschließt. Anders verhält es sich bei den N- [29] bzw. C-dotierten [30] TiO₂-Proben, die uns im Frühjahr diesen Jahres (2004) zur Verfügung gestellt wurden. Das C-modifizierte Titandioxid absorbiert Licht bis 725 nm, die Photoreaktivität hinsichtlich des Abbaus ausgewählter Verbindungen (z.B. 4-Chlorphenol oder Azofarbstoffe) erstreckt sich bis etwa 600 nm. Die Abbauxperimente konnten auch im diffusen Tageslicht eines Innenraums durchgeführt werden.

2.1.2 Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen

Ein Teilziel des Projektes war der Nachweis der Wirksamkeit der TiO₂-modifizierten Oberflächen gegenüber ausgewählten, auf Baustoffen häufig anzutreffenden Bakterienstämmen.

2.1.2.1 Experimentelles und Methodisches

2.1.2.1.1 Methodik

Verwendete Mikroorganismen. Als grampositives endosporenbildendes "Vergleichsbakterium" wurde *Bacillus subtilis* eingesetzt. Die Wahl fiel auf diesen Organismus, da die Gattung *Bacillus* ubiquitär vorkommt, und damit sehr gut für Vergleichsuntersuchungen geeignet ist. Die Zellen von *Bacillus subtilis* sind stäbchenförmig, haben eine Länge von ca. 3-4 µm und eine Dicke von 0,7-0,8 µm [39]. Die Endosporen dieses Bakteriums sind gegenüber vielen Umwelteinflüssen sehr unempfindlich. Es ist davon auszugehen, dass die als Verursacher von Bauschäden identifizierten vorwiegend gramnegativen, nicht sporenbildenden, und daher häufig gegenüber Umwelteinflüssen empfindlicheren Organismen, eher abgetötet werden.

Für Screening-Tests eignet sich *Bacillus subtilis* durch seine kurze Generationszeit (Verdopplungszeit) von ca. 30 min wesentlich besser als die langsam wachsenden lithoautotrophen Mikroorganismen (Nitrifikanten, Thiobacillen) mit Generationszeiten von 5 bis 10 Stunden.

Micrococcus luteus wurde als zweite Bakterienart in den Untersuchungen eingesetzt, da es sich als relativ unempfindlich gegenüber der Bestrahlung mit UV/A erwies. Ursache hierfür ist, dass *M. luteus* viele Karotinoide zum Schutz vor UV-Licht besitzt sowie Enzyme zum Entgiften von Radikalen (Katalase, Dismutase, Cytochrom C-Oxidase, Photolyase) [36]. Dieses Bakterium ist ein häufiger Luftkeim, der auf wie auch im Gestein zu finden ist [36, 37]. Es baut frischen Marmor massiv ab [38]. *M. luteus* gehört zu den nichtsporulierenden, grampositiven Bakterien und ist obligat aerob. Es ist ein kugelförmiges Bakterium (Kokken) mit einem Durchmesser von 0,9-1,8 µm, wächst optimal bei einer Temperatur von 28°C und hat eine Generationszeit von 60 min [36].

Als gramnegatives Vergleichsbakterium sollte *Pseudomonas fluorescens* eingesetzt werden. In Vorversuchen stellten wir fest, dass die Bakterien unter den Versuchsbedingungen mit UV/A-Bestrahlung bereits ohne Zugabe von TiO₂ abgetötet wurden. Daher wurde *P. fluorescens* in den Hauptversuchen nicht mehr verwendet.

Untersuchungen mit weiteren baustoffschädigenden Organismen sind nicht sinnvoll, da:

- sich bereits die untersuchten, relativ unempfindlichen Mikroorganismen, als sensibel gegenüber der Bestrahlung mit UV/A erwiesen,
- lithoautotrophe Organismen (wie *Nitrobacter*) sich schwer in Reinkultur anzüchten lassen, und somit die Frage der Reproduzierbarkeit gegeben ist
- bei *Nitrobacter* oder *Thiobacillus* durch die langen Generationszeiten ein direkter Nachweis über das Wachstum wie bei *Bacillus subtilis* nicht möglich gewesen wäre. Ein indirekter Nachweis über Substratverbrauch bzw. Stoffwechselproduktbildung kann durch schnell wachsende „Fremdkeime“ gestört werden. In einem „unsterilen“ System, wie dem vorliegenden, ist die Verwendung schnell wachsender und gut anzüchtbarer Bakterienarten daher günstiger und sinnvoll.

Aufgrund der Übertragbarkeit und der Verifizierung der Ergebnisse wurde auf die Überprüfung künstlich hergestellter Mischkulturen verzichtet. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Beobachtung natürlich entstandener Biofilme gerichtet, da diese den realen Bedingungen, die am Bau vorliegen, am nächsten kommen.

Aufbringen der Mikroorganismen auf die Probekörper und Rückgewinnung.

Orientierend durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass sich die täglich neu hinzukommende Anzahl von Bakterien und Pilzen auf einer Hauswand zwischen 40 und 230 KBE/dm²·24 h bewegt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass nicht alle vorhandenen Mikroorganismen kultiviert werden können. Es ist davon auszugehen, dass nur 1 bis 10% der in der Umwelt vorhandenen Mikroorganismen auf Agarnährmedien wachsen. Damit müssen die oben genannten Zahlen auf etwa 2×10^3 KBE/dm²·24 h geschätzt werden. Diese korrigierten Werte wurden bei unseren Untersuchungen berücksichtigt. Da eine Titandioxidbeschichtung in der Regel auf neu erbauten Gebäuden bzw. Fassaden erfolgt, müssen Mikroorganismen nur im oben genannten Umfang abgetötet bzw. gehemmt werden (und insofern nicht in den Größenordnungen, in denen sie nach jahrelangem Bewuchs an Gebäudeoberflächen auftreten), um eine Reduktion der Biodeterioration zu erreichen.

Die von uns eingesetzten Ausgangskeimzahlen von 10^5 bis 10^6 KBE /Probekörper sind um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer als die der oben genannten Werte, um eine Keimreduktion eindeutig nachweisen und berechnen zu können.

Aufgebracht wurde die Bakteriensuspension in kleinen Tropfen mit der Pipette. Aufgrund der Größe der Probekörper (2 x 3 cm) und ihrer teilweise sehr hydrophoben Oberfläche, erwies sich keine andere als diese oft verwendete Methode als geeignet.

Das Ausschütteln der Probekörper in Schottflaschen mit 5 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) auf einem Horizontalschüttler bei 150 U/min stellte sich als die beste Rückgewinnungsmethode heraus. Anstelle der anfänglich eingesetzten physiologischen Kochsalzlösung wurden die Probekörper in den Hauptversuchen in 50 ml „Stripping Fluid“ (9,46 g Na₂HPO₄, 4,54 g KH₂PO₄, 10 ml 10%ige Tween 80-Lösung, ad 1000 ml Aqua dest., pH 7) ausgeschüttelt, da sich diese Lösung als effektiver bei der Rückgewinnung erwies. Es wurden jedoch kleinere Unterschiede zwischen den einzelnen Organismen und den verschiedenen Probekörpern ermittelt.

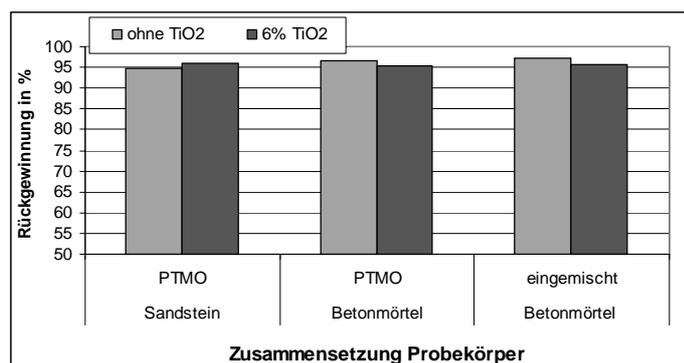


Abbildung 5: Vergleich der Rückgewinnung von *Micrococcus luteus* von verschiedenen Probekörpern

Wie in den Abbildungen 5 und 6 zu sehen ist, lagen die Rückgewinnungsraten zwischen 88% und 98%. Die Wiedergewinnung von *Bacillus subtilis*-Sporen von Sandsteinprobekörpern, die mit PTMO und TiO₂ beschichtet waren, fiel am niedrigsten aus.

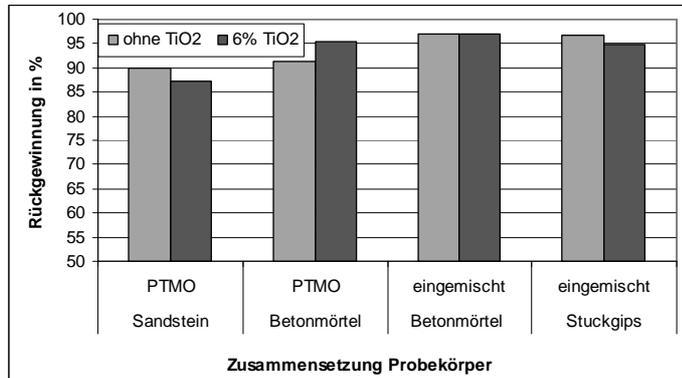


Abbildung 6: Vergleich der Rückgewinnung von *Bacillus subtilis* von verschiedenen Probekörpern

Da die Unterschiede hinsichtlich der Rückgewinnung zwischen den Probekörpern mit und ohne Titan-dioxid nur gering waren, sind die erzielten Wiedergewinnungsraten für die nachfolgenden Bestrahlungsversuche ausreichend.

Nach der Rückgewinnung wurden die Bakteriensuspensionen auf CASO-Agar (Sojapepton-Caseinpepton-Agar nach EP von Sifin) ausgespatelt und nach einer Bebrütung bei 36°C nach 24 h ausgezählt.

Zur UV-Bestrahlung. In diesem Versuchskomplex wollten wir den realen Bedingungen bei der Bestrahlung mit UV/A nahe kommen. Wir verwendeten Bestrahlungsintensitäten von 0,1 bis 10 mW/cm² (also 1 bis 100 W/m²). In unseren Breiten können an einem sonnigen Tag im Wellenlängenbereich 300-400 nm Maximalwerte von 20 bis 30 W/m² erreicht werden, unter bewölktem Himmel nur etwa 1 W/m². In Innenräumen ist die gemessene UV/A-Strahlung mit 0,1 bis 1 mW/m² wesentlich niedriger. Es wurden zwei verschiedene Typen von UV/A-Lampen eingesetzt. Im Klimaschrank befindet sich eine Ultra-VitaLux-Lampe (Fa. Osram), die das in den Abb. 7 und 8 gezeigte Emissionsspektrum aufweist.

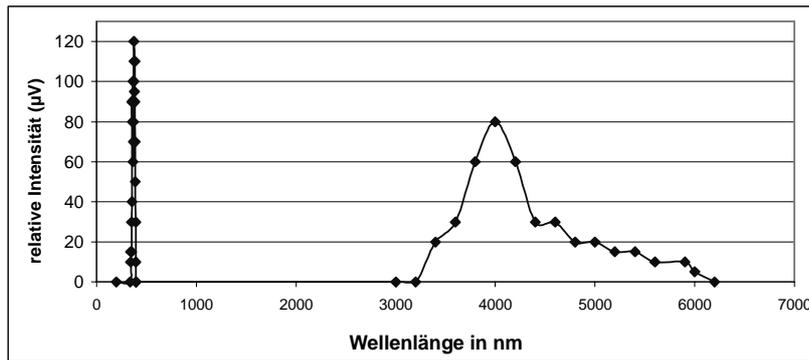


Abbildung 7: Spektrum Floodlight-Lampe

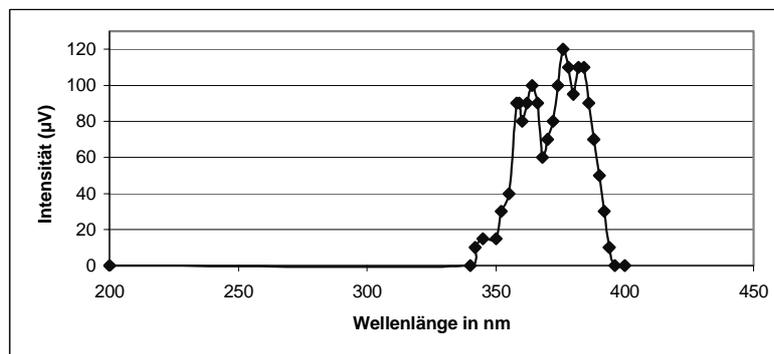


Abbildung 8: Spektrum Floodlight-Lampe im UV-Bereich

Die Probekörper befanden sich in einer „Feuchten Kammer“ (Duroplan[®]-Petrischalen mit 40 g Quarzsand, 12 ml dest. Wasser und Filterpapier). Das verwendete Glas dieser Kammer bestand aus Borosilikatglas, das von 310 bis 2200 nm eine vernachlässigbar geringe Absorption aufweist (Angaben: Fa. Schott). Unter unseren Versuchsbedingungen konnte im UV/B-Bereich keine Strahlungsintensität mehr nachgewiesen werden. Die Anteile, die an UV/B noch vorhanden waren, wurden durch das Glas herausgefiltert.

Die zweite verwendete UV-Leuchte emittierte ausschließlich Licht einer Wellenlänge von 365 nm (± 2 nm). Für die Untersuchungen bei dieser Wellenlänge wurden 2 verschiedene Lampentypen verwendet (Hochintensitäts UV-Lampe B 100 AP mit Flächenleuchte 45°, und Labino-Floodlight H 135), da für ersteren Lampentyp die Flächenleuchte inzwischen nicht mehr produziert wird. Bei der biologischen Wirkung konnten bei gleicher Strahlungsintensität keine Unterschiede zwischen beiden Lampen festgestellt werden.

2.1.2.1.2 Einflussgrößen

Eine Reihe von zusätzlichen Faktoren, die neben der photokatalytischen Aktivität des Titandioxids einen Einfluss auf die Absterberate haben, wurde in unsere Untersuchungen einbezogen.

Wärme und Feuchtigkeit. Bei begleitenden Kontrollmessungen konnten neben und auf der „Feuchten Kammer“ keine Temperaturen über 30°C ermittelt werden. Ein möglicher Einfluss höherer Temperaturen in der Kammer bzw. eine Kombination aus Trockenheit und Wärme auf das Überleben der Mikroorganismen, wurden unter Einsatz einer Rotlichtlampe untersucht. Wie Abb. 9 zeigt, war dieser Einfluss nur sehr gering und ist daher zu vernachlässigen.

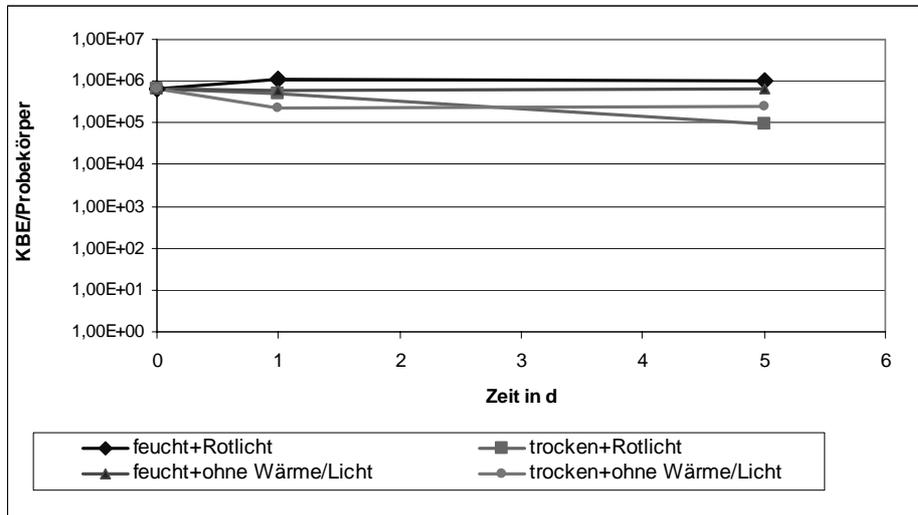


Abbildung 9: *Micrococcus luteus* auf Betonmörtel bestrahlt mit einer Rotlichtlampe

Oberflächeneigenschaften. Bekanntermaßen weisen mit PTMO behandelte Betone eine hydrophobe Oberfläche auf. Durch die Zugabe von Titandioxid zu PTMO wird dieser Effekt noch verstärkt. Eine Bestrahlung von TiO₂/PTMO verändert die Oberflächeneigenschaften in Richtung Hydrophilie. Daher untersuchten wir den Einfluss dieser Eigenschaft auf die Abbaubarkeit von Farbstoffen sowie auf die Effizienz der Abtötung von *Bacillus subtilis*-Sporen.

Als hydrophile Vergleichsproben wurden mit UV/B kurzzeitig bestrahlte Probekörper verwendet.

Die Ergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt.

Bei der Sporensuspension konnten nur sehr geringe Unterschiede in der Abtötungsrate zwischen der hydrophoben und der hydrophilen Oberfläche festgestellt werden. Dagegen hatte die Lösung, in der die Sporen aufgebracht wurden, einen Einfluss. In wässriger Lösung konnte eine vollständige Abtötung innerhalb von 5 Tagen erzielt werden. Wurden die Sporen in Ethanol auf die Probekörper aufgebracht, konnte nur noch eine Reduktion um etwa eine log-Stufe erreicht werden. Vermutlich ist nach der Verdunstung des Ethanols die Oberfläche des Baustoffes so trocken, dass die photokatalytische Reaktion der Löcher im Valenzband (h^+_{VB}), durch die Wasser zum Hydroxylradikal $\bullet OH$ oxidiert wird, nicht mehr stattfinden kann. Der Einfluss der Sauerstoffradikale für eine Abtötung der Sporen reicht nicht aus (s. auch [36]). Eine weitere Erklärung wäre die durch das reine Ethanol hervorgerufene „Konservierung“ der Sporen, bzw. die völlige Trockenheit auf der Baustoffoberfläche, die das Auskeimen verhindert. In der wässrigen Lösung könnte es unter Umständen zur Sporenkeimung kommen, was eine höhere Empfindlichkeit gegenüber UV-Licht und Radikalen zur Folge hätte.

Bei den Farbstoffen (Abb. 10 [a] und [c]) konnte eine starke Abhängigkeit der Zersetzung von den Eigenschaften der Baustoffoberfläche festgestellt werden. Eine wässrige Farbstofflösung (Phenolrot) wurde auf einer hydrophoben Oberfläche nicht entfärbt. Dagegen konnte eine vollständige Entfärbung auf hydrophiler Baustoffoberfläche beobachtet werden. Im Vergleich dazu konnten nur sehr geringe Unterschiede zwischen der hydrophoben und der hydrophilen Oberfläche bei der Entfärbung einer ethanolischen Farbstofflösung (Rhodamin B) ermittelt werden (Abb. 10[c]).

Die Ergebnisse zur Entfärbung der Farbstoffe wurden visuell bestimmt, wobei „0“ keiner Entfärbung und „4“ einer völligen Entfärbung entspricht.

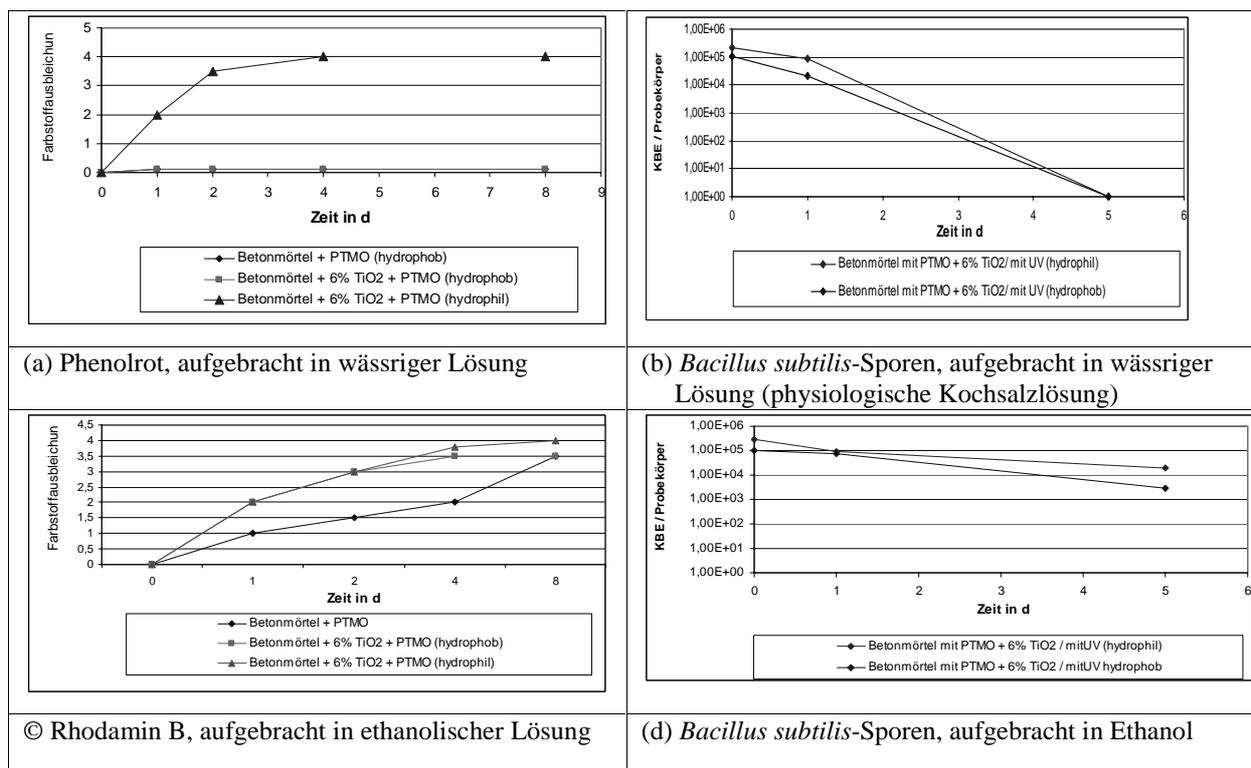


Abbildung 10: Vergleich der Reaktion von Farbstoffen bzw. von *Bacillus subtilis*-Sporen in wässriger und ethanolischer Lösung auf hydrophoben und hydrophilen PTMO-beschichteten Betonmörtel-Probekörpern bei Bestrahlung mit UV/A

Aus diesen Ergebnissen wird nochmals deutlich, dass eine direkte Übertragung der Bedingungen, die zu einer erfolgreichen Zersetzung chemischer Stoffe durch photokatalytische Prozesse geführt haben, nicht in jedem Fall auf die Abtötung von Mikroorganismen übertragen werden können – und umgekehrt.

Teilweise konnten wir ähnliche Effekte bei Mikroorganismen und Farbstoffen beobachten. Aus Abb. 10 [c] geht hervor, dass auch bei den Farbstoffen ein alleiniger Einfluss der UV/A-Bestrahlung auf die Ausbleichung gegeben ist. Dieser Effekt wird durch die photokatalytische Aktivität des Titandioxids verstärkt.

UV-Strahler. Die verschiedenen von uns verwendeten UV-Lampen hatten, obwohl die auf die Probekörper einwirkende Strahlungsintensität laut Messung gleich war, einen Einfluss auf die Absterberate (Abb. 11).

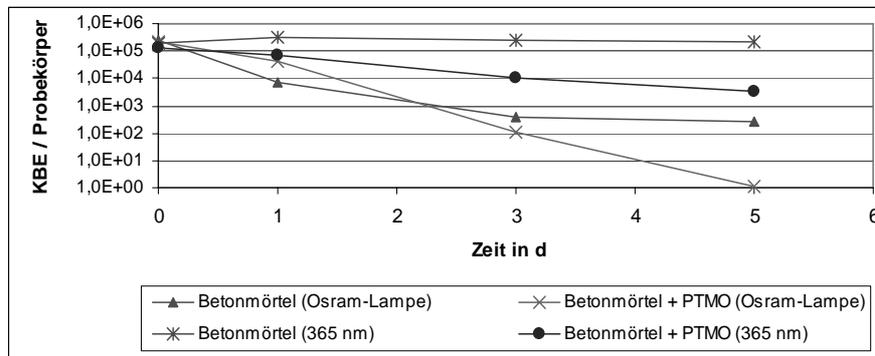


Abbildung 11: Vergleich der Reaktion von *Bacillus subtilis*-Sporen auf die Bestrahlung mit verschiedenen UV/A-Lampen (Osram bzw. mit 365 nm)

Wie bereits oben angesprochen kann davon ausgegangen werden, dass UV/B- und UV/C-Strahlung die Probekörper nicht in der erforderlichen Intensität erreichte, weshalb nach den Ursachen innerhalb des UV/A-Bereiches zu suchen ist. Allgemein gilt: je kürzer die Wellenlänge, umso schädiger wirkt das Licht auf Organismen. Da im Falle der UltraVitalux-Lampe auch Licht mit kürzerer Wellenlänge als 365 nm auf die Mikroorganismen einwirken konnte (laut unserer Messungen ab 330 nm), wäre hier eine Ursache für die Unterschiede zu suchen. Kritisch zu würdigen ist auch bezüglich der stärkeren Keimreduktion das verwendete UV/A-Messgerät (Hönle UV-Meter). Es misst über den gesamten UV/A-Bereich (330 – 400 nm), jedoch mit einer maximalen Empfindlichkeit bei 360 nm. Wenn die Lampen unterschiedliche Emissionsspektren aufweisen, ist daher die Intensität der Strahlung trotz gleicher Anzeige real nicht gleich.

Art des Materials der Probekörper Wie in Abb. 12 dargestellt, hatte die Art der Baustoffoberfläche einen Einfluss auf die Reduktion der Mikroorganismen durch die UV/A-Bestrahlung.

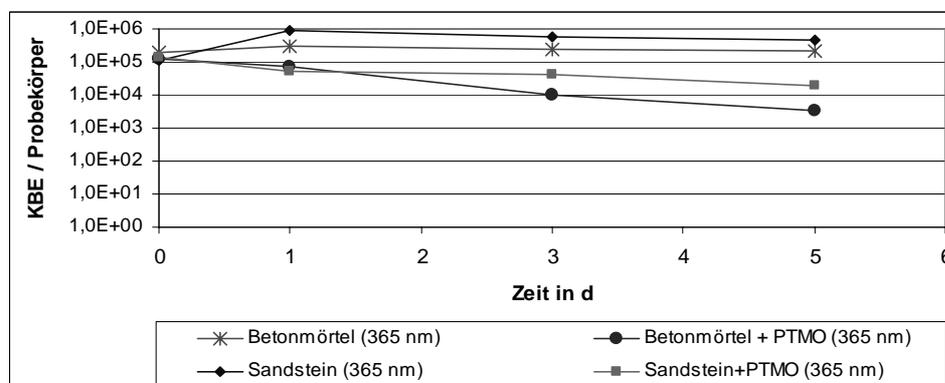


Abbildung 12: Vergleich der Reaktion *Bacillus subtilis*-Sporen auf unterschiedlichen Probekörpern bei Bestrahlung mit UV/A

Tendenziell ist der Einfluss der UV/A-Strahlung auf unbeschichtete Probekörper geringer als auf beschichtete. Darüber hinaus ist der Einfluss umso geringer, je größer die Probekörperoberfläche ist. Die in den Versuchen verwendeten Bakterien sind ca. 1 bis 4 μm groß, und können demzufolge bis in die tieferen Poren vordringen. Dort sind sie teilweise vor der UV-Strahlung geschützt.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass der von uns verwendete Sandstein große Poren aufwies, die Betonmörteloberfläche dagegen weniger porös war (Abb. 13).

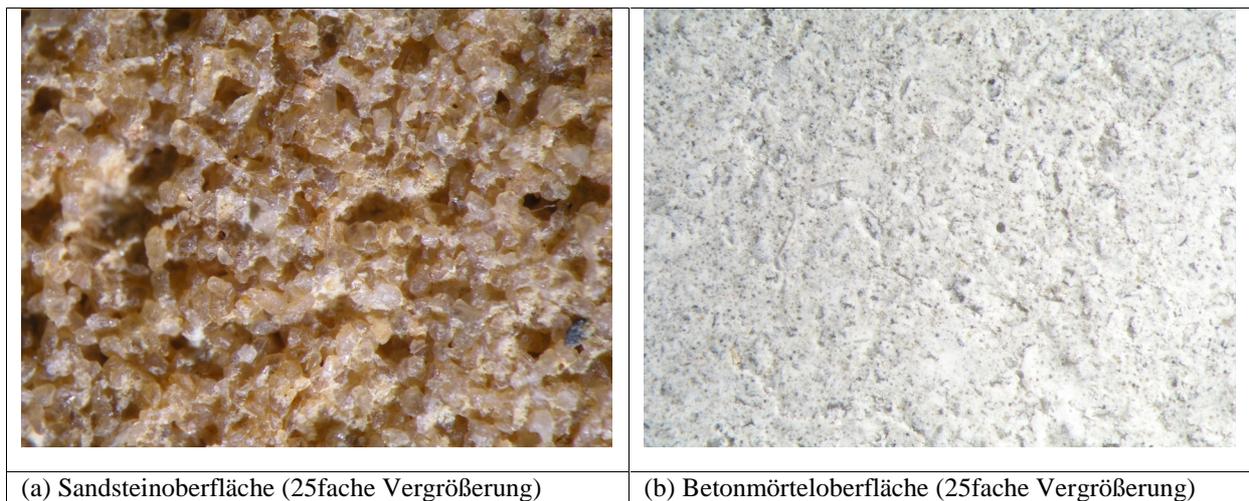


Abbildung 13: Vergleich der Oberflächen von Sandstein und Betonmörtel

2.1.2.2 Photokatalytische Aktivität von Titandioxid/P25

2.1.2.2.1 In-Masse-Verarbeitung

Im Folgenden wird die photokatalytische Aktivität TiO_2 -modifizierter Baustoffe ("In-Masse-Verarbeitung" verglichen. Durch in die Betonmörtelprobekörper eingemischtes $\text{TiO}_2/\text{P25}$ konnte bei einer Intensität von $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und bei Einsatz einer Strahlenquelle, die ausschließlich bei $\lambda=365 \text{ nm}$ emittiert, keine Reduktion der Sporen von *Bacillus subtilis* erreicht werden (Abb. 14).

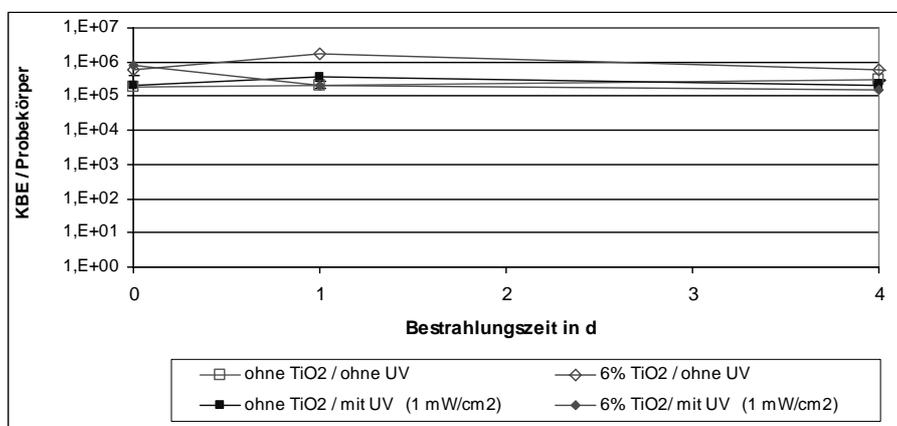


Abbildung 14: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Betonmörtel (TiO_2 „In-Masse“), bestrahlt mit 365 nm

Eine starke Reduktion der keimungs- und teilungsfähigen Bakterien auf diesen Probekörpern lässt sich dagegen bei Einsatz der UltraVitaLux-Lampe (Osram) erzielen (Abb. 15). Im Gegensatz zu der ausschließlich auf das UV-Licht zurückzuführenden Reduktion um 3 log-Stufen, kann durch die zusätzliche Aktivität des P25 eine vollständige Abtötung erreicht werden.

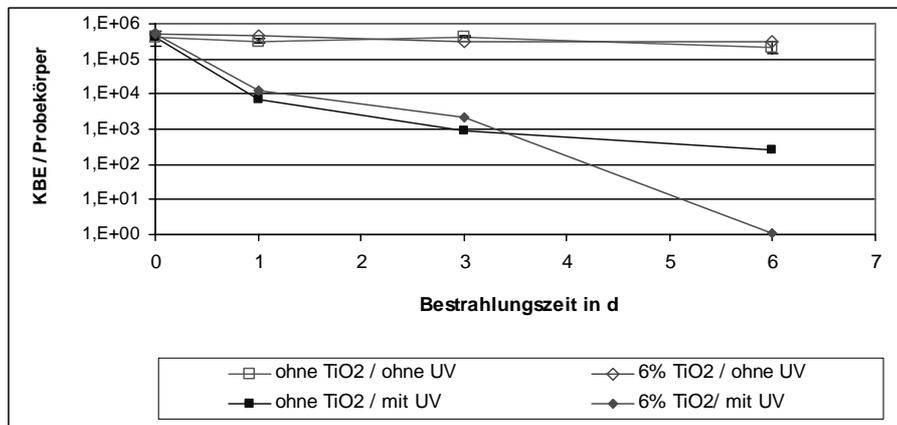


Abbildung 15: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Betonmörtel (TiO₂ „In-Masse“), bestrahlt mit Osram-Lampe (1 mW/cm²)

Ein weiterer Einfluss des Materials auf die Photoaktivität wird bei Verwendung von Gips deutlich. Durch in Stuckgips eingemischtes Titandioxid konnte nur eine minimale Reduktion der *Bacillus subtilis*-Sporen erreicht werden (Abb. 16). Ursache hierfür ist die hygroskopische Wirkung des Gipses. Das wässrige Medium, in dem die Bakteriensporen aufgebracht werden, wird in die Poren gesaugt und die Sporen sind dadurch vor dem UV-Licht weitestgehend geschützt. Deutlich wurde das in einem Test, bei dem Farbstoff auf die Gipsoberfläche (mit 6% TiO₂) aufgebracht wurde. An der Oberfläche konnte der Farbstoff durch UV/A-Bestrahlung entfärbt werden. Wurde der Probekörper an dieser Stelle aufgeschnitten, war zu sehen, dass der eingedrungene Farbstoff ganz knapp unter der Oberfläche bereits nicht mehr entfärbt werden konnte.

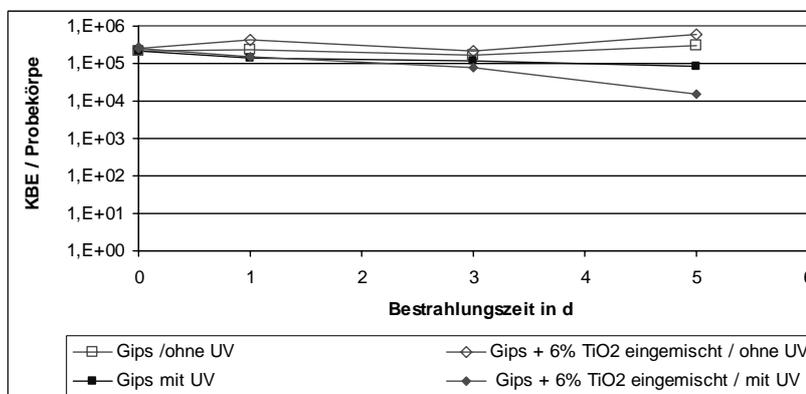


Abbildung 16: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Stuckgips

Im Gegensatz zu den *Bacillus subtilis*-Sporen waren die vegetativen Zellen von *Micrococcus luteus* empfindlicher. Hier führte bereits eine Bestrahlung mit einer Intensität, die unterhalb des mit dem Hönle UV-Meter messbaren Bereichs lag ($>0,1 \text{ W/cm}^2$), zu einer Reduktion um 6 log-Stufen.

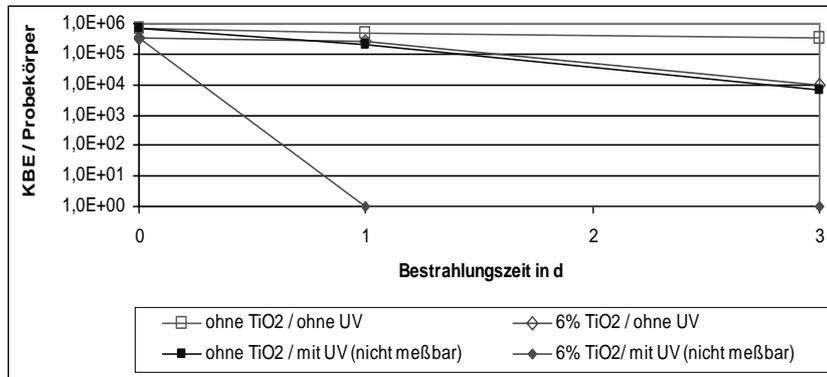


Abbildung 17: *Micrococcus luteus* auf Betonmörtel (TiO₂ „In-Masse“)

2.1.2.2.2 TiO₂/P25-haltige Beschichtungen.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Probekörpern erzielt, bei denen das Titandioxid in PTMO (Propyltriethoxysilan; Dynasilan® PTMO, Degussa AG) eingemischt auf die Baustoffoberfläche aufgebracht worden war. Da vegetative Zellen naturgemäß gegenüber Umwelteinflüssen empfindlicher als Endosporen sind, konnte allein durch die UV/A-Bestrahlung von 1 mW/cm^2 bei 365 nm auf mit PTMO beschichteten Sandstein eine starke Reduktion der teilungsfähigen Zellen erreicht werden (Abb. 18). Durch die photokatalytische Aktivität des Titandioxids wird dieser Prozess beschleunigt. Es konnten bereits nach 24 Stunden keine koloniebildenden Einheiten von *Micrococcus luteus* mehr nachgewiesen werden.

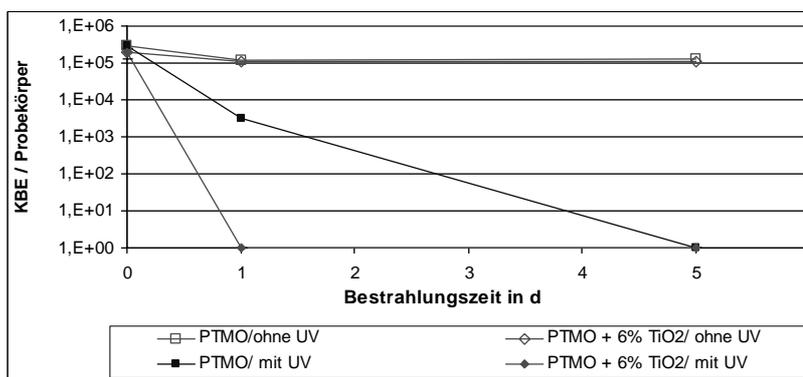


Abbildung 18: *Micrococcus luteus* auf Sandstein

Ähnliche Ergebnisse wurden mit den PTMO-beschichteten Betonmörtelprobekörpern erzielt (Abb. 19). Hier fiel allerdings der Einfluss der UV-Bestrahlung geringer aus als auf Sandstein. Dieser Effekt

wurde nur bei *Micrococcus luteus* gefunden und lässt sich erst nach einer von uns geplanten weitergehenden Untersuchung der Beschichtung klären.

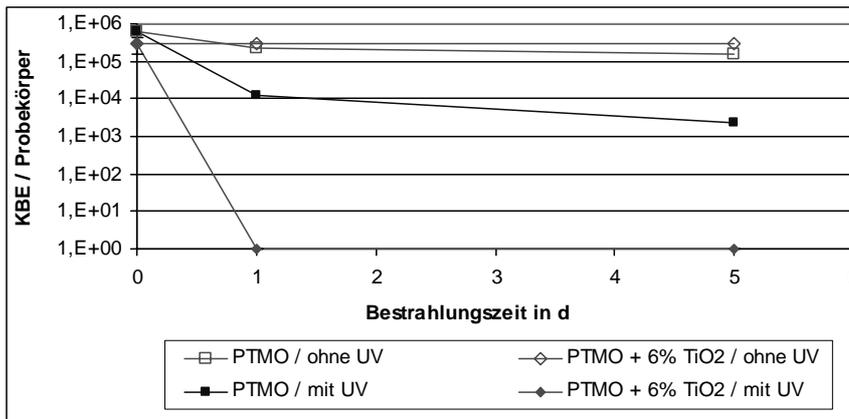


Abbildung 19: *Micrococcus luteus* auf Betonmörtel

Eine deutliche Reduktion der Sporen durch die photokatalytische Aktivität des P25 wurde sowohl auf beschichtetem Sandstein wie auch auf beschichtetem Betonmörtel erreicht (Abb. 20 und Abb. 21).

Da bei diesen Versuchen Strahlungsquellen mit einer Emission bei 365 nm eingesetzt wurden, fiel der Einfluss der UV-Bestrahlung kleiner aus.

Nach spätestens 5 Tagen konnte eine vollständige Abtötung der Sporen durch die Kombination UV/A-Bestrahlung (1 mW/cm^2) und Titandioxid erreicht werden.

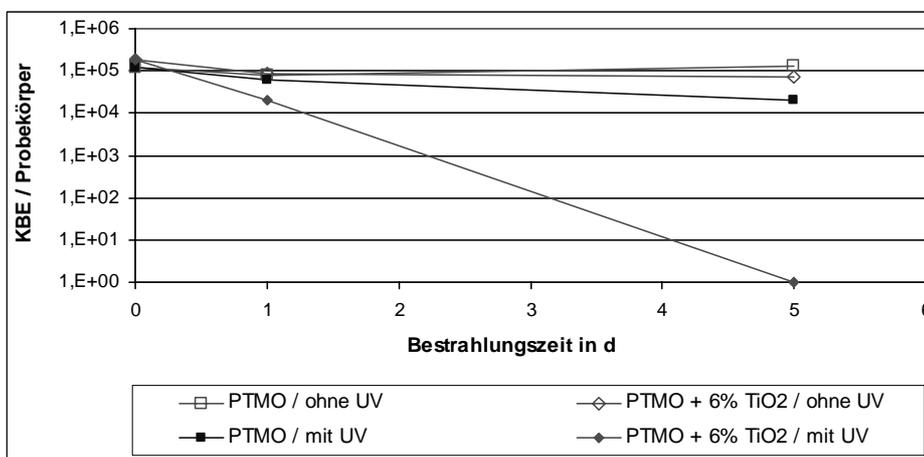


Abbildung 20: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Sandstein

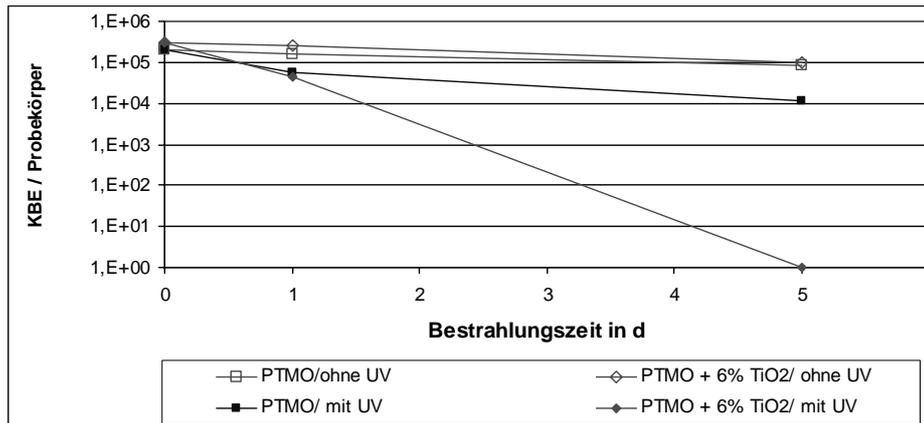


Abbildung 21: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Betonmörtel

Ein Effekt, der sowohl von uns als auch von Krautwig [36] und anderen beobachtet werden konnte, ist die Möglichkeit der Regeneration der Zellen nach Bestrahlung durch vorhandene Reparaturmechanismen. Nach einer UV-Bestrahlung ist eine stärkere Regeneration möglich als nach einer Behandlung mit UV/A und Titandioxid.

Silicatfarben. Obwohl Silicat-/TiO₂(P25)-Systeme bei UV-Bestrahlung Farbstoffe photokatalytisch zersetzen, konnte im Resultat erster orientierender Untersuchungen keine durchweg positiv zu bewertende bakterizide Wirkung erhalten werden. Die starke Sporenreduktion (*Bacillus subtilis*-Sporen auf P25/Silicatfarbe/Sandstein), die bei Einsatz der Sonnensimulationslampe mit einer UV/A-Intensität von 10 mW/cm² erreicht wurde ist zumindest zum Teil auf die abtötende Wirkung der UV/A-Bestrahlung zurückzuführen. Eine Bestrahlung mit 365 nm und 1 mW/cm² erwies sich als nicht erfolgreich. In einem nächsten Schritt müssten andere Untergründe für die Farbe getestet werden, da diese, wie oben erläutert, einen wesentlichen Einfluss auf die photokatalytische Wirkung gegenüber Bakterien haben können.

Zusammenfassend soll noch einmal auf die Bedeutung eingegangen werden, den die UV/A-Bestrahlung für die Reduzierung der Zellzahlen hat.

Bei *Micrococcus luteus* lag die Differenz ziemlich konstant bei ca. 40%, unabhängig vom Probekörpermaterial. Das lässt die Interpretation zu, dass bei einer 100%igen Reduktion (bzw. Abtötung) 40% durch das UV/A-Licht und 60% durch die photokatalytische Aktivität des Titandioxids hervorgerufen wurden. Für Sandstein mit PTMO-TiO₂-Beschichtung galt das nach einem Tag Bestrahlung.

Bei den Endosporen von *Bacillus subtilis* gab es größere Unterschiede, wie aus Abb. 22 hervorgeht. Insgesamt war der Anteil des UV-Lichtes an der Reduktion der keimungs- und teilungsfähigen Bakterienzellen hier kleiner als bei *Micrococcus luteus*. Bei Betonmörtel und Gips lag die Gesamtreaktion zwar bei 15% bzw. 20%, der Anteil des UV-Lichtes war in diesen Fällen relativ gering (0,2% bzw. 7%).

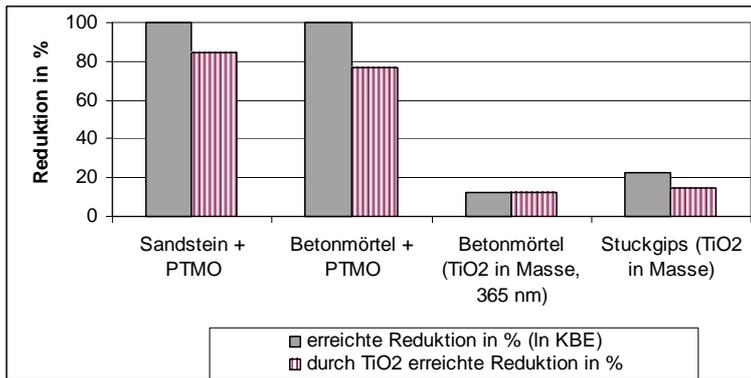


Abbildung 22: Reduktion von *Bacillus subtilis*-Sporen in Abhängigkeit der UV/A-Bestrahlung

Die Werte schwanken naturgemäß innerhalb der Versuchsreihen teilweise recht stark, was auf die Standardisierbarkeit der Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Durch den Einsatz realer Baustoffe als Probekörper spielen Faktoren wie geringe Größenunterschiede der Probekörper, Inhomogenitäten und unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit durch die Herstellungsweise eine Rolle.

Da die Probekörper möglichst nicht autoklaviert werden sollten, wurde geprüft, inwieweit ein „unsteriles“ Arbeiten möglich ist. Die Sandsteinprismen waren anfangs stark mit Fremdkeimen belastet, und wurden daher autoklaviert. Bei den anderen Probekörpern war das nur sehr selten der Fall, weshalb auf eine entsprechende Behandlung verzichtet wurde.

2.1.2.3 Photokatalytische Aktivität von sensibilisiertem Titandioxid

Das mit Kohlenstoff sensibilisierte Titandioxid entsprach nicht den Erwartungen. Untersuchungen mit der Sonnensimulationslampe ergaben eine nur geringe Reduktion der *Bacillus subtilis*-Sporen als durch das zum Vergleich eingesetzte P 25 von Degussa (Abb. 23).

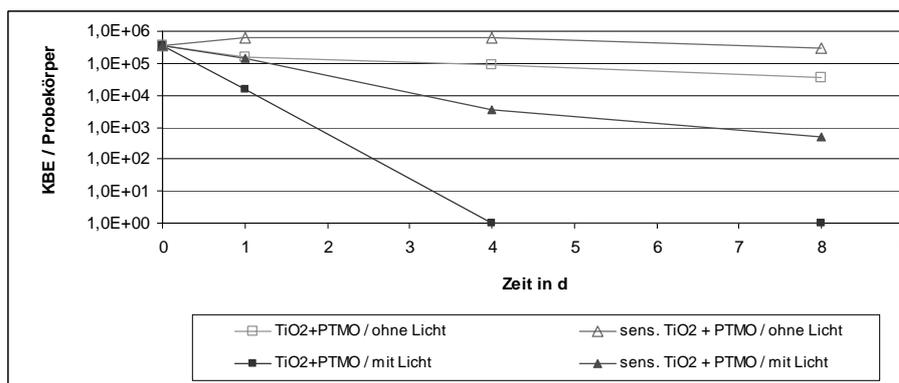


Abbildung 23: *Bacillus subtilis*-Sporen auf Betonmörtel, bestrahlt mit einer Sonnensimulationslampe (Intensität im UV/A-Bereich 10 mW/cm^2)

Bei der Bestrahlung mit natürlichem Tageslicht unter Verwendung von *Micrococcus luteus* und *Bacillus subtilis*-Sporen gab es große Schwankungen der ermittelten Werte (KBE), die auf die Witterungsbedingungen zurückgeführt werden müssen. Da diese Versuche erst kurz vor Ende des Projektes

durchgeführt werden konnten, war es in der Kürze der Zeit nicht mehr möglich, diese Ergebnisse durch eine größere Anzahl an Wiederholungen zu verifizieren. Tendenziell war ein ähnliches Resultat für das sensibilisierte TiO₂ (C) erkennbar wie bei der Bestrahlung mit der Sonnensimulationslampe, d.h. eine wesentlich geringere Reduktion als beim Einsatz von P25.

Bei der Herstellung von Beschichtungen auf der Grundlage dieser sensibilisierten TiO₂-Verbindungen beeinflussen die wesentlich größeren Pigmentpartikel (die nach der Calcinierung im Laborversuch anfallen) die Schichteigenschaften negativ. Das führte dazu, dass keine feste Bindung an die Probeoberfläche durch das PTMO erfolgte. Unter dem Mikroskop können die Unterschiede beider Beschichtungen bereits bei einer 100fachen Vergrößerung sichtbar gemacht werden (Abb. 24 und 25). In die entstandenen Hohlräume könnten die Mikroorganismen gelangt sein, und wären durch die Beschattung der UV-Bestrahlung nicht ausgesetzt. Für uns ist momentan die Beschattung die wahrscheinlichste Erklärung für die nicht nachweisbare Wirksamkeit des sensibilisierten Titandioxids im Vergleich zu der des P25-Titandioxids. Für eine genaue Klärung des Sachverhalts sind noch weitergehende Untersuchungen nötig.

Von Krautwig [36] wurde Platin (IV)-modifiziertes Titanhydrat untersucht. Hier wurde ebenfalls eine geringere Inaktivierungseffektivität gegenüber *Micrococcus luteus* bei UV-Bestrahlung im Vergleich zu P25 ermittelt, und bei *Escherichia coli* und der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* keine Inaktivierung bei sichtbarem Licht (alle Versuche in wässrigen Medien). Auch stickstoffdotiertes Titandioxid hatte keine inaktivierende Wirkung auf *S. cerevisiae*. Es wurde vermutet, dass die Ursache hierfür eine ungenügende Bildung von OH-Radikalen sein kann, und dass die oxidativen Reaktionen an Photokatalysatoren aus TiO₂ möglicherweise über photogenerierte Löcher und nicht über die OH-Radikale verlaufen[36]. Damit erklärt Krautwig [36] den Unterschied zwischen der geringen bakteriziden Wirkung und dem unter den gleichen Bedingungen stattfindenden intensiven Abbau von 4-Chlorphenol. Letzteren begründet er mit einer direkten Oxidation durch angeregte Chloratome.

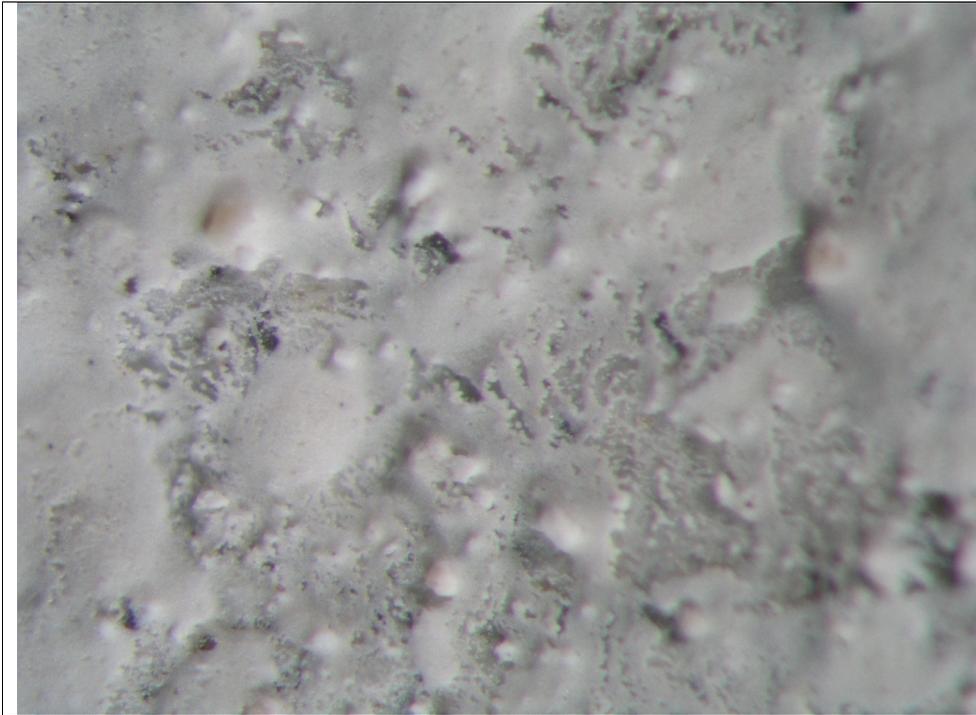


Abbildung 24: Betonmörtel mit PTMO und sensibilisiertem TiO₂ beschichtet
(100fache Vergrößerung)

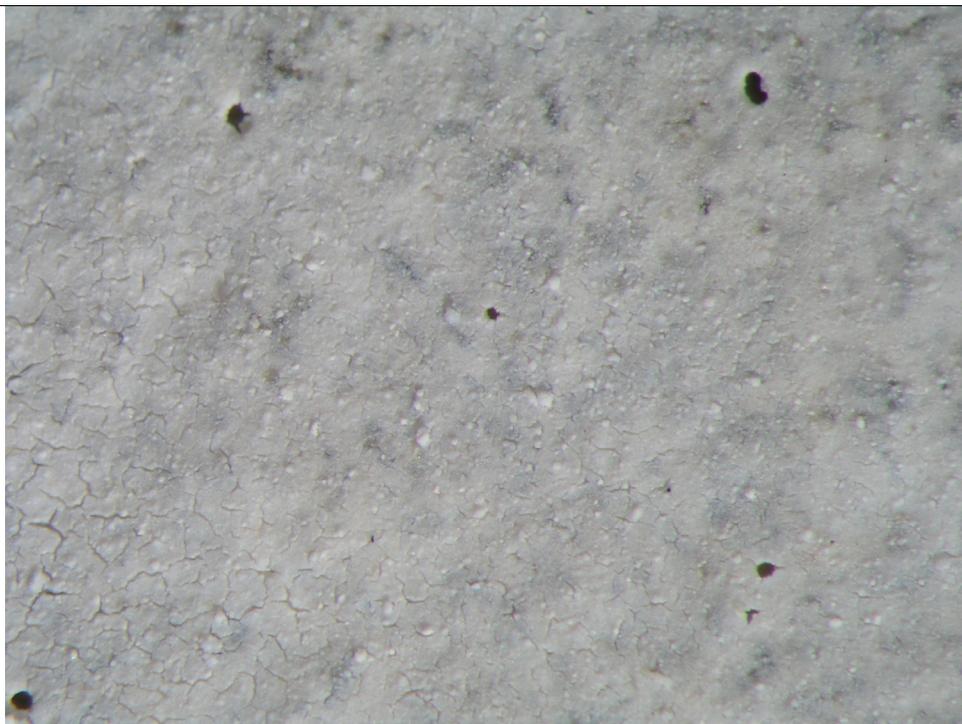


Abbildung 25: Betonmörtel mit PTMO und P25-TiO₂ beschichtet
(100fache Vergrößerung)

2.1.2.4 Langzeit-Freilanduntersuchungen

In den Freilanduntersuchungen wurden verschiedene Sandstein- und Betonmörtelproben auf Freiflächen an der HTWK in Leipzig (Campus Karl-Liebknecht-Straße, verkehrsreiche Gegend) und auf einem Flachdach einer ländlichen Region (Klötze, Sachsen-Anhalt) ausgebracht. Es sollte überprüft werden, ob auch innerhalb längerer Zeiträume die mit Titandioxid/PTMO beschichteten Proben einem Bewuchs durch Mikroorganismen widerstehen.

Bei einer Überprüfung nach 14 Monaten fanden wir einen Unterschied zwischen beiden Standorten. Die Probekörper in Leipzig waren alle nicht bewachsen, d.h. sowohl die Kontrollen als auch die mit Titandioxid beaufschlagten Baustoffproben. Im Gegensatz dazu konnte bei den auf dem Flachdach in der Altmark gelagerten Betonmörtelproben bereits makroskopisch ein Bewuchs mit Algen festgestellt werden. Eine Ursache hierfür könnte die unterschiedlich lange Sonneneinstrahlung an den beiden Standorten bzw. Unterschiede in der Feuchte durch verschiedene Witterungsverhältnisse sein. Es ist auch möglich, dass in Leipzig eine „algenärmere“ Umgebung durch die größere Umweltverschmutzung (Abgasbelastung) vorliegt.

Der Algenbewuchs war auf die mit PTMO behandelten Betonmörtelprismen beschränkt. Die Probekörper, die mit PTMO und Titandioxid (P 25) beschichtet worden waren, zeigten makroskopisch keine Veränderungen (Abb. 26).

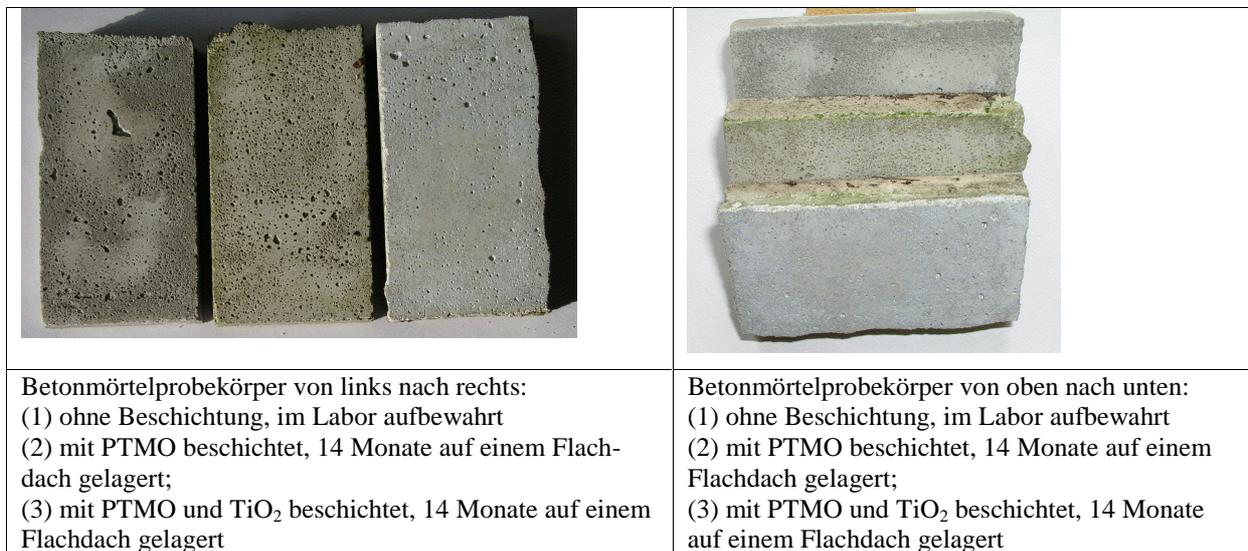


Abbildung 26: Vergleich unterschiedlich beschichteter Betonmörtelprobekörper nach Freilanduntersuchung

Auch mikroskopisch waren kaum Verschmutzungen zu sehen. Der nur mit PTMO beschichtete Probekörper wies dagegen deutlichen Bewuchs auf (Vergrünung; Abb. 27).

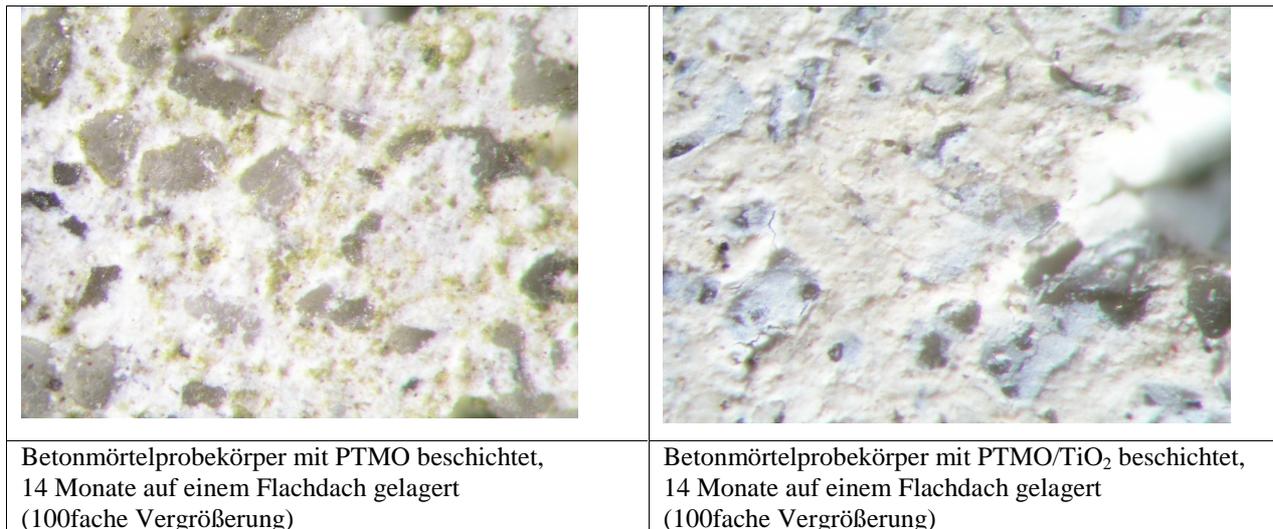


Abbildung 27: Vergleich unterschiedlich beschichteter Betonmörtelprobekörper nach Freilanduntersuchung

Es konnten keine Risse oder Abplatzungen der Schicht (mit TiO₂) beobachtet werden, die über das hinausgingen, was auf im Dunkeln gelagerten Probekörper beobachtet werden konnte.

Die Beschichtung erwies sich für über ein Jahr trotz ihrer Photoaktivität als stabil.

2.1.3 Zusammenfassende Bemerkungen

Setzt man die photokatalytisch aktiven Pigmente statt in suspendierter Form in immobilisierter Form ein, so kommt es generell zu einer Verringerung der Photoaktivität. Der Hauptgrund ist die drastische Verringerung der photokatalytisch aktiven Oberfläche. Zum Beispiel reduziert sich die photokatalytische Aktivität von TiO₂-Pigmenten hinsichtlich Atrazinabbau bei Einbettung in die Zementmatrix auf Werte zwischen 3...8% (in Abhängigkeit vom eingesetzten TiO₂-Produkt [19]). Vergleicht man nun wiederum die beiden Varianten: Einmischen des Photokatalysators in den Zement bzw. Einbringen der Pigmente in ein Bindemittel (Beschichten), so ist klar, dass eine "In-Masse-Verarbeitung" von Farbpigmenten immer gegenüber der Anwendung von TiO₂-haltigen Beschichtungen einige grundsätzliche Nachteile besitzt. Zum einen ist ein Großteil der Pigmente (im Inneren des Baustoffs!) nicht wirksam. Zum anderen kommt es durch Folgeeffekte an der Baustoffoberfläche zu einer Verminderung der Photoaktivität: Die TiO₂-Pigmente werden – wie bereits oben beschrieben – im Verlauf des Hydratationsprozesses in die Zementsteinmatrix eingebaut und gehen so als photokatalytisch aktive Teilchen verloren. Darüber hinaus wird durch die ständig voranschreitende Carbonatisierung der Baustoffoberfläche (Bildung von Calcitkristallen) die spezifische Oberfläche verringert. Diese Verringerung der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche führt zu einer kleineren Anzahl photokatalytisch aktiver Zentren und damit zu einem verringerten Schadstoffabbau.

Damit bleibt der Einsatz von Beschichtungen. Wie bereits oben beschrieben, sind aus der Gruppe der organischen Bindemittel vor allem Silane mit kurzkettingen Alkylresten mit Erfolg einsetzbar. Allerdings ist festzustellen, dass sich diese klassischen Bautenschutzmittel ohnehin bereits durch eine gewisse bakterizide Wirkung auszeichnen. Allein durch die relativ hohen Randwinkel ergeben sich für

den Verbleib der Bakterien auf der Oberfläche veränderte Bedingungen. Die Wasser abstoßende Wirkung der sich auf der Baustoffoberfläche ausbildenden Silicon-Netzwerke entzieht den Mikroorganismen mit dem Wasser die Lebensgrundlage. Es konnte der eindeutige Nachweis erbracht werden, dass sich die antibakterielle Wirkung durch das Einbringen von TiO_2 -Pigmenten in das Silan erhöht.

Damit wurden die wissenschaftlichen Arbeitsziele des Projekts erreicht:

- a) Es gelang der Nachweis, dass die photokatalytisch aktiven Pigmente sowohl bei Wechselwirkung mit dem Baustoff ("In-Masse-Verarbeitung") oder in einer entsprechenden TiO_2 -Beschichtung auf den Baustoff aufgebracht, ihre Photoaktivität beibehalten.
- b) Es gelang der eindeutige Nachweis der bakteriziden Wirksamkeit TiO_2 -modifizierter Baustoffoberflächen gegenüber typischen, auf Baustoffoberflächen häufig anzutreffenden Bakterienstämmen.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die von uns durchgeführten baustoffchemischen Untersuchungen zur Druck- und Biegezugfestigkeit [22, 32], zum Hydratationsverhalten TiO_2 -modifizierter Zemente, zu den rheologischen Eigenschaften sowie zur puzzolanischen Aktivität von TiO_2 -Pigmenten [32] sind nach unserem Erkenntnisstand die ersten Arbeiten, in denen wichtige Baustoffeigenschaften in detaillierter Weise untersucht wurden. Diese grundlegenden Aussagen sind für einen kommerziellen Einsatz von größter Bedeutung, wenngleich die Patentanmeldung für TiO_2 -modifizierte Zemente durch die Fa. Italcementi (s. Punkt 3) und nicht durch uns erfolgte. Mit anderen Worten, zum Zeitpunkt der Vorarbeiten und der Projekteinreichung bewegten wir uns – was die Problematik: TiO_2 -zementgebundene Baustoffe betraf - so ziemlich in der ersten Reihe der internationalen Forschungsaktivitäten. Wenn dann allerdings ein Jahr bis zum Projektbeginn vergeht, kann es dazu kommen, dass die Konkurrenz schneller ist. An einer Fachhochschule gibt es keine wissenschaftlichen Mitarbeiter, die eine solche Problematik neben anderen Dienstobliegenheiten bearbeiten können.

Sowohl TiO_2 -modifizierte Zemente als auch TiO_2 -haltige Beschichtungen zeigen eine antibakterielle Wirksamkeit. Im Falle der von uns umfassend untersuchten TiO_2 /Siliconbeschichtungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass eine gewisse bakterizide Wirkung, die die auf der Baustoffoberfläche gebildeten Silicon-Netzwerke ohnehin aufweisen, durch TiO_2 -Zusatz erhöht wird. Wenn man die Zielstellung: Entwicklung "bakterienfreier Oberflächen" in Richtung "Oberflächen mit reduziertem Bakterienbewuchs" korrigiert, kann man durch photokatalytisch wirksame Oberflächen beeindruckende Resultate erzielen.

Das längerfristige Ziel der Entwicklung eines marktfähigen Produkts, das für Anwender am Standort Deutschland von Interesse sein sollte, konnte noch nicht erreicht werden. Obwohl die bakterizide Wirkung von Silan/ TiO_2 -Beschichtungen nachgewiesen werden konnte, entsprechen sowohl Verarbeitbarkeit als auch Qualität der Schichten noch nicht hundertprozentig unseren Vorstellungen. Zur Optimierung des Beschichtungssystems ist eine weiterführende Qualifizierungsmaßnahme geplant (Diplomarbeit). Sie soll in enger Abstimmung mit Herrn Dr. Vormberg (Degussa) durchgeführt werden. Die Fa.

Degussa stellt uns sowohl die photoaktiven Pigmente (bereits als Suspension) als auch die speziellen kurzkettigen Alkylalkoxysilane zur Verfügung.

2.3 Zwischenzeitliche Fortschritte auf dem Vorhabensgebiet

Im August 2002, mitten in den Vorbereitungsarbeiten zu diesem Projekt (Beginn 1.10.2002) erreichte uns die Information, dass der italienische Baustoffkonzern Italcementi im Juni 2002 ein US-Patent unter dem Thema "Hydraulic binder and cement compositions containing photocatalyst particles" [33] zur Anmeldung gebracht hatte. Auch wir standen gemeinsam mit Kollegen der Universität Leipzig (Prof. König, Dr. Dehn) mitten in den Vorbereitungsarbeiten für eine solche Patentanmeldung.

Als Nachweis für die Photoempfindlichkeit von Oberflächen der patentierten TiO₂-modifizierten Zemente (0,1 ... 10% TiO₂ bezogen auf die Zementmasse) wurden von den Projekteinreichern die photolytische Zersetzung alkoholischer Lösungen polycyclischer aromatischer Verbindungen, von Rußen sowie der Abbau von Stickoxiden angeführt. Ein Hinweis auf bakterielle Untersuchungen existierte nicht, insofern war die Aufgabenstellung für unser Projekt nicht in Frage gestellt.

Die von der Fa. Italcementi patentierten TiO₂-modifizierten Zemente wurde in zwei Pilotprojekten (Kirche "Dives in Misericordia, Rom; Weißzement/TiO₂ sowie ein Kulturzentrum in Chambéry / Frankreich; Grauzement/TiO₂) eingesetzt.

Die Fa. maxit brachte im Frühjahr dieses Jahres einen auf Gipsbasis hergestellten mineralischen Edelputz zur Gestaltung von Innenflächen im Alt- und Neubau auf den Markt. Anspruch: Reduzierung von Gerüchen und Luftschadstoffen in Innenräumen durch Photokatalyse.

Auf dem Gebiet der nicht zementgebundenen Baustoffe sind - neben den photokatalytisch aktiven Fliesen, die seit Ende der 90er Jahre auf dem europäischen Markt vertrieben werden (Hydrotect[®], Fa. TOTO) – die mit einer photokatalytisch aktiven Schicht belegten Gläser zu nennen (Fa. Pilkington: Markteinführung 2002 und Fa. Saint Gobain).

Am 1.1.2002 lief ein Programm zur Untersuchung innovativer Baustoffe (**PICADA** Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assesment) an. Beteiligt sind ein europäisches Konsortium aus Privatunternehmen, Forschungseinrichtungen und die Gemeinsame Forschungsstelle (GFS) der Europäischen Kommission [34]. Das Finanzvolumen beträgt 3,4 Mio. Euro. Mit Hilfe der neu entwickelten Baustoffe sollen die vor allem auf den zunehmenden Kfz-Verkehr zurückzuführenden hohen Konzentrationen an Stickoxiden sowie an leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) reduziert werden. Ein erstes Produkt, das diesen Forschungsaktivitäten entspringt, ist die maßgeblich von Millennium Chemicals entwickelte Farbe Ecopaint[®]. Sie soll in diesem Jahr auf dem europäischen Markt eingeführt werden. Herzstück des Wandanstrichs, der ohne zusätzliche Pigmente farblos ist, sind ca. 30 Nanometer große TiO₂-Partikel. Sie sollen bei solarer UV-Einstrahlung vor allem Stickoxide abbauen. Schließlich wurde auf der Branchenmesse "Dach und Wand" im Mai dieses Jahres in München der selbstreinigende Dachziegel ERLUS-LOTUS[®] vorgestellt [35]. Der zunächst als Lotus-Produkt entwickelte Dachziegel brachte im Praxiseinsatz nicht die gewünschten Resultate.

Jetzt wurde auf dem Tonziegel eine photokatalytisch aktive Oberflächenschicht eingebrannt. Damit bleibt das Tondach "viele Jahre sauber – frei von Fettablagerungen, Ruß, Moos und Algen (Fa. ERLUS)". Der bereits auf den Markt eingeführte Name ERLUS-LOTUS wurde beibehalten.

Bisher liegen trotz der erfolgten Markteinführungen nur wenige wissenschaftliche Arbeiten zur antimikrobiellen Wirksamkeit dieser Oberflächen unter realen Bedingungen an Baustoffen vor.

Zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid durch Zugabe verschiedener Metalle bzw. Metalloxide existieren diverse neuere Arbeiten (51-56). Zheng et al. [54] stellten fest, dass die Dotierung einer Titandioxidschicht mit Zinn(II)-Ionen zu einer 12% höheren Abbaurate von Rhodamin B führte. Iwasaki et al. [55] verwendeten erfolgreich Co^{2+} -Ionen, Zheng et al. [56] dagegen fanden bei Verwendung von Eisen(III)-Ionen eine geringere photokatalytische Aktivität vor. Erfolgreich wurde Platin von Hufschmidt et al. [51] eingesetzt. Auch die zwischen den einzelnen Titandioxidprodukten und diversen sensibilisierten Titandioxiden auftretenden Unterschiede in der Inhibitionseffektivität konnten bisher nicht hinreichend erklärt werden.

Der Mechanismus der Wirksamkeit der photokatalytischen Aktivität des Titandioxids gegenüber Mikroorganismen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Insbesondere die Identität der hauptsächlich wirksamen Photooxidantien und ihre Rolle bei der Abtötung der Mikroorganismen wird gegenwärtig verstärkt untersucht. Inzwischen wird von vielen Autoren angenommen, dass die OH-Radikale die Hauptrolle im photokatalytischen Desinfektionsprozess spielen [36, 57].

Von Cho et al. [57] wurde eine lineare Korrelation zwischen $[\cdot\text{OH}]_{\text{SS}}$ und der Rate der Inaktivierung von *Escherichia coli* gefunden.

2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

U. M. Borutzky, U. Junghannß, W.-P. Ettl, R. Benedix

Anwendung der TiO_2 -Photokatalyse zur Verhinderung der mikrobiellen Besiedlung nichtmetallisch-anorganischer Baustoffe

5. Tagung Bauchemie der GDCh, München 2003

R. Benedix

Anwendung der Titandioxid-Photokatalyse auf Baustoffe

Bauhaus-Universität Weimar, 21.01.2004

R. Benedix

TiO_2 -Photokatalyse und Baustoffe

6. Tagung Bauchemie der GDCh, Erlangen 2004, Plenarvortrag.

Geplant:

R. Benedix, W.-P. Ettl, U. M. Borutzky, U. Junghannß

TiO₂-Photokatalyse und Baustoffe: Baustoffeigenschaften TiO₂-modifizierter Betone
Bauzeitung, in Vorb.

U. M. Borutzky, U. Junghannß, W.-P. Ettl, R. Benedix

TiO₂-Photokatalyse und Baustoffe: Bakterizide Wirkung TiO₂-modifizierter Betone
Bauzeitung, in Vorb.

2.5 Zusätzliche Aussagen

2.5.1. Stattgefundene Kooperation und räumliche Entfernung

Die stattgefundene Kooperation vereinte Forschungsaktivitäten aus Sachsen (HTWK Leipzig, Universität Leipzig), aus Sachsen-Anhalt (Hochschule Anhalt (FH) in Köthen), aus Bayern (Universität Erlangen-Nürnberg) sowie die Firmen Degussa und Wacker.

2.5.2 Drittmittel

Es sind keine Drittmittel in das Projekt eingeflossen, die über die Bereitstellung des Titandioxids (P25, Degussa) und andere Probemengen an Chemikalien und Baumaterialien von verschiedenen Firmen hinausgingen.

2.5.3 Beitrag des Projektes zur Drittmittelfähigkeit

Durch das Interesse der Fa. Degussa an einer weiteren Zusammenarbeit bezüglich der Silan/P25-Kombination könnte es zukünftig zu einer weiterreichenden finanziellen Unterstützung kommen. Bezüglich der von uns dann eingesetzten Silane existieren unserem Wissen nach noch keine Patente.

2.6 Literatur

- [1] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Bkc. Inc., Tokyo/Japan (1999).
- [2] Kamat, P.V.: Chem. Rev. **93** (1993) 267.
- [3] D. F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.): Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier, Amsterdam 1993
- [4] Bahnemann, D.W.: Nachr. Chem. Tech. Lab. **42** (1994) S. 378-388.
- [5] Lindner, M.; Bahnemann, D.; Hirte, B.; Griebler, W.D.: Luft und Boden (1994) S. 38-44.
- [6] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W. Bahnemann, D.W.: Chem. Rev. **95** (1995) 69
- [7] Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.: Chem. Rev. **95** (1995) 735.
- [8] Bahnemann, D.W. in Environmental Photochemistry; Boule, P. (Ed.), Springer: Berlin, New York, 1999.

- [9] Jacoby, W.A.; Blake, D.M.; Fennel, J.A.; Boulter, J.E.; Vargo, L.M.; George, M.C.; Dolberg, S.K.: *Journal of the Air and Waste Management Association* **46** (1996) 891.
- [10] Anke, H.: Diplomarbeit FH Höxter, 2000.
- [11] www.psa.es/webeng/index.html
- [12] Chang Wei, Wen-Yuan Lin, Zulkarnain Zainal, Nathan E. Williams, Kai Zhu, Andrew P. Krucic, Russell L. Smith, and Krishnan Rajeshwar, *Environ. Sci. Technol.* **28**(1994) 934-938
- [13] Belháčova, L., Krysa, J., Geryk, J., and Jirkovsky, J. ; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74** (1999) 149-154
- [14] Linkous, C. A., Carter, G. J., Locuson, D. B., Ouellette, A. J., Slattery, D. K., and Smitha, L.A., *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 4754-4758
- [15] Min Cho, Hyenmi Chung, Wonyong Choi, Jeyong Yoon, **38** (2004) 1069-1077
- [16] Han Tao, Wanzhi Wei, Shufen Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **161** (2004) 193-199
- [17] Ibáñez, J., Litter, M. I., Pizarro, R. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157** (2003) 81-85
- [18] Bockelmann, D.: *Solare Reinigung verschmutzter Wässer mittels Photokatalyse*, Cuvillier Verlag Göttingen 1994.
- [19] Lackhoff, M.; Prieto, X.; Nestle, N.; Dehn, F.; Niessner, R.; *Appl. Catal. B: Environmental* **43** (2003) 205.
- [20] Kakali, G., Tsivilis, S., Tsialtas, A.: *Cem. Concr. Res.* **28** (1998) 335.
- [21] Cyr, M., Carles-Gibergues, A., Tagnit-Hamou, A.: *Cem. Cocr. Res.* **30** (2000) 1097.
- [22] Benedix, R., Dehn, F.: *beton* **53** (2003), 184
- [23] Winkler, J.: *Titandioxid*, Vincentz Network, Hannover 2003.
- [24] Linkous, C.A., Carter, G.A., Locuson, D.B., Ouellette, A.J., Slattery, D.K., Smitha, L.A.: *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 4758
- [25] Heller, A.: *Acc. Chem. Res.*: **28** (1995) 503; US-Patent 6,093,676 vom 25.7.2000. [26]
Zang, L., Lange, C., Maier, W.F., Abraham, I., Storeck, S., Kisch, H.: *J. Phys. Chem.* **B52** (1998) 10765.
- [27] Kisch, H., Zang, L., Lange, C., Maier, W.F., Antonius, C, Meissner, D.: *Angew. Chem.* **110** (1998) 3201.
- [28] Macyk, W., Kisch, H.: *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 1862.
- [29] Sakthivel, S., Kisch, H.: *CHEMPHYSICHEM* **4** (2003) 487
- [30] Sakthivel, S., Kisch, H.: *Angew. Chem.* **115** (2003) 5057.
- [31] Krautwig, D.: *Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg*, 2002.
- [32] Benedix, R., Ettl, W.-P., Borutzky, U., Junghannss, U.: *Bauzeitung*, in Vorb.
- [33] Cassar, L., Pepe, C.: US-Patent 6,409,821 vom 25.6.2002
- [34] <http://picada-project.com>

- [35] <http://www.erlus.com>
- [36] Krautwig, D., Schutz von Baudenkmalern vor biogener Verwitterung, Diss., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2003
- [37] Heyrman, J., Mergaert, J., Denys, R., Swings, J., FEMS Microbiology Letters, **181** (1999)55
- [38] Urzi, C., Lisi, S., Criseo, G., Pernice, A., Geomicrobiol. J., 81-90, 1991
- [39] F. Burkhardt: Mikrobiologische Diagnostik, Thieme-Verlag, 1992
- [40] Maness, P.-C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., and Jacoby, W.A., Appl. Environ. Microbiology **65** (1999) 4094
- [41] Horie, Y., Taya, M., and Tone, S., Journal of Chemical Engineering of Japan **31** (1998) 922
- [42] Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Environmental Science & Technology **32** (1998) 726
- [43] Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A., Manga, N., Eggins, B. R., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **148** (2002) 355
- [44] Poullos, I; Spathis, P.; Grigoriadou, A.; Delidou, K.; Tsoumparis, P.; J. Environ. Sci. Health, A37 (7), 1455 - 1471, 1999
- [45] Sunada, K., Watanabe, T., and Hashimoto, K., Environmental Science & Technology **37** (2003) 4785
- [46] Amézaga-Madrid, P., Nevárez-Moorillón, G. V., Orrantia-Borunda, E., Miki-Yoshida, M., FEMS Microbiology Letters **211** (2002) 183
- [47] Kashige, N., Kakita, Y., Nakashima, Y., Miake, F., Watanabe, K., Current Microbiology **42** (2001) 184
- [48] Huang, Z., Maness, P.-C., Blake, Wolfrum, E. J., D.M., Smolinski, S. L., and Jacoby, W.A., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **130** (2000) 163
- [49] Wolfrum, E. J., Huang, J., Blake, Maness, P.-C, Huang, Z., and Fiest, J., Environmental Science & Technology **36** (2002) 3412
- [50] Bekbölet, M., and Araz, C. V., Chemosphere **32** (1996) 959
- [51] Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J.J., Emilio, C.A., Litter, M.I. (2002); J. Photochem. Photobiol. A **148**, 223-231, 2002
- [52] Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E., Ikeda, S., Marci, G., Ohtani, B., Palmisano, L.; Catal. Today **75**, 87-93, 2002
- [53] Hirai, T., Suzuki, K. & Komasaawa, I.; J. Colloid Interface Sci., Vol. 244, No. 2, 262-265, 2001
- [54] Zheng, S.K.; Wang, T.M.; Hao, W.C.; Shen, R.; Vacuum **65**, 155 - 159, 2002
- [55] Iwasaki, M., Hara, M.; Kawada, H.; Tada, H.; Ito, S.; J. Colloid Interface Sci., **224**, (2000) 202
- [56] Zheng, S.K.; Wang, T.M.; Xiang, G.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **187**, 479 - 484, 2002
- [57] Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J., Water Research **38** (2004) 1069