



Heterogene photokatalytische Degradation von VOCs an trägerfixiertem Titandioxid

Konstruktion und Design eines
Photoreaktors zur Umluftaufbereitung

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium*

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Andreas Kirsch
geboren am 16.09.1979 in Altdöbern

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand

Tag öffentlichen Verteidigung: 23.07.2008

„Inmitten der Schwierigkeiten liegt die Möglichkeit.“

Albert Einstein

Bibliographische Informationen

Heterogene photokatalytische Degradation von VOCs an trägerfixiertem Titandioxid.

Konstruktion und Design eines Photoreaktors zur Luftaufbereitung

Dissertation

Friedrich Schiller Universität Jena

Chemisch Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am: 6.Juni 2008 von: Andreas Kirsch

geb. am 16.09.1979

in Altdöbern

Diese Arbeit besteht aus:

124 Seiten

17 Tabellen

62 Abbildungen

Ein energie- und platzsparendes Konzept eines Minireaktors zur photokatalytischen Umluftaufbereitung wurde entwickelt und umgesetzt. Als Photokatalysatoren wurden, basierend auf dem SOLECTRO[®]-Verfahren, spezielle Titandioxidschichten entwickelt und für den Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen eingesetzt. Mit Hilfe von UV-A-LEDs wurden spezielle Beleuchtungsarrays für einen Photominireaktor entworfen und konstruiert. Im Rahmen der Arbeiten wurde eine Anlage zum Screening der Abbauraten von ausgewählten VOCs an trägerfixierten Titandioxidphotokatalysatoren erfolgreich konstruiert und angewandt. Unter Verwendung der SOLECTRO[®]-Technologie und dem Einsatz von lichtemittierenden Dioden als Anregungslichtquelle, wurden neue Möglichkeiten für ein Luftaufbereitungssystem geschaffen.

Danksagung

Bei Prof. Dr. Günter Kreisel möchte ich mich für die Betreuung der Doktorarbeit bedanken. Neben seinen zahlreichen Anregungen und Ideen, ohne welche diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden wäre, gab er mir die Gelegenheit, meine eigenen Vorstellungen umzusetzen.

Prof. Dr. Wolfgang Weigand danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Allen Mitarbeitern des ITUC danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Renate Grunert, die mich durch die Anfertigung von Unmengen Elektrolyten unterstützt hat. Denise Reinhardt danke ich für die fachlichen Diskussionen, die kleinen Ablenkungen während der Arbeit und das zahlreiche Korrekturlesen. Ebenfalls gilt mein Dank Wolfgang Fährdrich und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der FSU Jena für die vielen kleinen und großen Arbeiten.

Im Laufe der Arbeiten kam es zur Kooperation mit verschiedenen industriellen und akademischen Partnern. In diesem Zusammenhang möchte ich Dr. Thomas Wolff, von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* für die gute Zusammenarbeit und zahlreichen Anregungen innerhalb der Projektarbeiten danken. Renate Ohser-Wiedemann (TU Freiberg) danke ich für die Messungen an den Titandioxidschichten, Horst Töpfer und Ralf Rothe (*Innotas Produktions GmbH*) danke ich für die Anfertigungen der Steuermodule und der LED-Arrays. Der *Schott JENA^{er} Glas GmbH* danke ich für die Bereitstellung der anorganischen Kleber und der Glasfenster. Der *Techno-Coat Oberflächentechnik GmbH* danke ich für die anfängliche Titanbeschichtung der Katalysatorsubstrate. Der *SSL Maschinenbau GmbH* danke ich für die Anfertigung der Reaktorgehäuse.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Photokatalytische Umluftaufbereitung im Automobil“, in dessen Rahmen viele der beschriebenen Ergebnisse entstanden.

Meiner Familie danke ich für die moralische Unterstützung und dafür, dass Sie mir die Möglichkeit gegeben haben, all das zu erreichen was ich mir vorgenommen habe. Meiner Freundin Constance Ißbrücker danke ich für ihre fortwährende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

<i>Abbildungsverzeichnis</i>	8
<i>Tabellenverzeichnis</i>	11
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	12
1. Einleitung	13
2. Problem und Aufgabenstellung	15
3. Theoretischer Teil	16
3.1 Luftqualität und Luftreinhaltung	16
3.1.1 Flüchtige organische Verbindungen (VOC)	16
3.1.2 Verfahren zur Luftreinigung	17
3.2 Reaktorkonzepte für Luftaufbereitungssysteme	19
3.3 Titandioxid.....	21
3.3.1 Allgemeine Eigenschaften und Verwendung	21
3.3.2 Modifikationen und Darstellung.....	22
3.3.3 Photokatalytische Eigenschaften.....	23
3.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf die Photodegradation	28
3.3.5 Darstellung und Beschichtungsmethoden.....	31
3.4 Beleuchtungsquelle / Leuchtdioden	38
4. Spezieller Teil	40
4.1 Reaktordesign	42
4.1.1 Rohrreaktor	42
4.1.2 Low-Cost-Reaktor	43
4.1.3 Modularer Mikroreaktor	44
4.2 UV-A-Quelle	47
4.3 Photokatalysator	53
4.3.1 Modifikation des Photokatalysators.....	55
4.4 Katalytische Photodegradation von ausgewählten VOCs	68
4.4.1 Versuchsaufbau	68
4.4.2 Allgemeine Versuchsdurchführung	69
4.4.3 Abbauraten von VOCs an SOLECTRO [®] -Titandioxidschichten.....	71
4.4.4 Untersuchung auf Nebenprodukte	75

4.4.6 Direkte Modifizierung der Titandioxidschichten	79
4.4.8 Abbauraten von VOCs an modifizierten SOLECTRO [®] -Titandioxidschichten	84
4.5 Multikomponentenkatalysator	90
4.6 Lebensdauer und Recycling des Photokatalysators	91
4.7 Ökologische Bewertung	93
4.8 Einfluss der LED-Leistung auf die PCO	95
4.9 Bioabbaubarkeit an SOLECTRO [®] -Titandioxid	96
5. Zusammenfassung.....	97
6. Ausblick	100
7. Literatur	101
<i>Anhang A: Experimentelle Vorschriften</i>	<i>106</i>
<i>Anhang B: Bilder, Spektren und Grafiken.....</i>	<i>109</i>
<i>Lebenslauf.....</i>	<i>121</i>
<i>Veröffentlichungen</i>	<i>123</i>
<i>Selbstständigkeitserklärung.....</i>	<i>124</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kristallstrukturen von Anatas(a), Rutil(b) und Brookit (c) ⁴⁴	22
Abbildung 2:	Schematische Darstellung einer Elektronenfalle ⁵⁴	24
Abbildung 3:	Schema des Hauptprozesses bei der Anregung eines Halbleiterpartikels: (a) Elektron-Loch Erzeugung, (b) Elektronen – Loch Rekombination auf der Oberfläche oder im Inneren, (c) Reduktion eines Elektronen- Akzeptors, (d) Oxidation eines Elektronen-Donors ⁴¹	25
Abbildung 4:	Schema zur Photodegradation von Alkanen	27
Abbildung 5:	Schema der Abbaustufen der Photodegradation an TiO ₂	27
Abbildung 6:	Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage ⁷⁸	34
Abbildung 7:	Strom-Spannungskurve einer SOLECTRO [®] -Beschichtung.....	34
Abbildung 8:	Querschnitt-REM-Aufnahme der Titandioxidschicht auf einem Titansubstrat ⁷⁸	37
Abbildung 9:	Schema einer Linear Excimer Lampe des Typs Linex [®] A5-10A24 der Firma Osram ⁷⁸	38
Abbildung 10:	links: Schema einer Diode der Firma Toyoda Gosei des Typs Purple Hi ⁸⁰ rechts Strahlungsspektrum einer LED des Typs L395 der Firma Epitex ⁸¹	39
Abbildung 11:	Schema des Konzeptansatzes für den Photoreaktor	41
Abbildung 12:	Rohrreaktor mit Ti-PVD-beschichtetem Aluminiumstreckgitter und Diodenarray	42
Abbildung 13:	Geklebte Low-Cost-Reaktoren	
	Links: anorganischer Kleber auf Wasserglasbasis	
	Rechts: Polymerkleber.....	44
Abbildung 14:	Explosionszeichnung des Minireaktor	45
Abbildung 15:	Transmissionsspektrum von Borosilikatglas-33 von Schott ⁸³	46
Abbildung 16:	Edelstahl-Minireaktor mit einseitig bestücktem LED-Array	46
Abbildung 17:	UV-A-LED-Array des Typs Epitex UVL395	48
Abbildung 18:	Konstruktionsschema des LED-Array für den Minireaktor und von Innotas Produktions GmbH umgesetztes LED-Array	49
Abbildung 19:	Beispiel für einen Wellenlängen-Shift einer LED durch Temperaturerhöhung ⁸⁵	50
Abbildung 20:	Aufheizkurve des 110er LED-Arrays im kontinuierlichen und im Puls-Paus-Betrieb	50
Abbildung 21:	Hochleistungs-UV-A-LED-Array des Typs NCCU033T-E mit passiver Kühlung	51

Abbildung 22:	Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung	52
Abbildung 23:	Schematische Darstellung der Arbeitspakete zum Photokatalysator.....	54
Abbildung 24:	Aluminiumsubstrat mit Titan PVD-Zwischenbeschichtung und SOLECTRO®-Titandioxidschicht	59
Abbildung 25:	Aufnahmen unvollständiger Titandioxidbeschichtungen von Aluminiumsubstraten	59
Abbildung 26:	Aluminiumsubstrat ohne Titan PVD-Zwischenschicht	60
Abbildung 27:	Links: unterschiedliche Maschengrößen der Aluminiumgitter Rechts: beschichtete und plissierte Aluminiummikromaschen	61
Abbildung 28:	Beschichtungsanlage mit zwei Badeinsätzen; links das 5 L Bad und rechts das 20 L Bad	61
Abbildung 29:	Strom/Spannungskennlinie einer SOLECTRO®-Beschichtung für ein Aluminiumsubstrat	62
Abbildung 30:	Titan bedampftes Aluminiumsubstrat mit Sperrschicht und Titandioxidschicht	63
Abbildung 31:	Röntgendiffraktogramm für ein direkt mit Titandioxid beschichtetes Aluminiumsubstrat	64
Abbildung 32:	REM-Querschnittaufnahme einer einmalig beschichteten Aluminiummasche	65
Abbildung 33:	REM Aufnahme eines Aluminiumstranges mit einmaliger Beschichtung.....	65
Abbildung 34:	REM-Querschnittaufnahme einer dreifach beschichteten Aluminiummasche	65
Abbildung 35:	REM Aufnahme eines Aluminiumstranges mit dreifacher Beschichtung	65
Abbildung 36:	Flussschema des Versuchsaufbaus	68
Abbildung 37:	Arrhenius-Plot für eine Reaktion erster Ordnung.	71
Abbildung 38:	Links: Arrhenius-Plot für eine Reaktion nullter Ordnung Rechts: Arrhenius-Plot für eine Reaktion zweiter Ordnung	72
Abbildung 39:	Abbaukurve für Acetaldehyd an SOLECTRO®-Titandioxid(E01)	72
Abbildung 40:	Abbaukurve für Isopropanol an SOLECTRO®-Titandioxid(E01)	73
Abbildung 41:	Abbaukurve für Isopropanol und Bildung des Zwischenproduktes Aceton ...	73
Abbildung 42:	Abbaukurve für Toluol an SOLECTRO®-Titandioxid(E01)	74
Abbildung 43:	Links: Versuchsaufbau des Durchströmtest am Fraunhofer IBP Rechts: Ein-Lampen-Reaktor der Firma helsa-automotive GmbH & Co KG.	77

Abbildung 44:	Links: Cer-dotiertes Titandioxid auf einem Aluminiumsubstrat Rechts: Gadolinium-dotiertes Titandioxid auf einem Aluminiumsubstrat	80
Abbildung 45:	Hydroxyapatit-Dip-Coat auf einer Titandioxidschicht.....	82
Abbildung 46:	Gold-beschichtete Titandioxidschichten.....	83
Abbildung 47:	Palladium- und Platin-beschichtete Titandioxidschichten	84
Abbildung 48:	Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Hap-Schichten.....	86
Abbildung 49:	Abbaukurve von Toluol an E01/Hap-Schichten.....	86
Abbildung 50:	Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Hap-Schichten.....	87
Abbildung 51:	Abbaukurve für Acetaldehyd an E01/Au-Schichten.....	87
Abbildung 52:	Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Au-Schichten.....	88
Abbildung 53:	Vergleich der Abbaukurve von Toluol an E01- und E01/Pt-Schichten.....	88
Abbildung 54:	Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Pt-Schichten	89
Abbildung 55:	Multikomponentenkatalysator bestehend aus einer Cer-dotierten Titandioxidschicht und einer Titandioxidschicht mit einem Platincoat.....	90
Abbildung 56:	Darstellung der Katalysatoralterung und Regenerierung anhand der Pt/E01-Schichten.....	91
Abbildung 57:	Links: Titan beschichtetes Aluminiumstreckgitter mit hervortretender Sperrschicht	92
	Rechts: Aluminiumstreckgitter ohne Sperrschicht	
Abbildung 58:	Kumulierter Energieaufwand für die Herstellung der Umluftaufbereitungssysteme in MJ pro funktioneller Einheit	93
Abbildung 59:	Gegenüberstellung des kumulierten Energieaufwands für Betrieb des Systems mit Excimer-Lampen und UV-A-Dioden.....	94
Abbildung 60:	Vergleich der Abbaukurven von 2-Propanol an E01-Titandioxidschichten mit unterschiedlichen LED-Arrays	95
Abbildung 61:	Optische Dichte einer Cyanobakterien-Zellkulturlösung während der UV-Bestrahlung einmal mit und einmal ohne Titandioxid. ⁹³	96
Abbildung 62:	Links: Schematische Darstellung der möglichen Differenzierung der Titandioxidschichten	100
	Rechts: 3-Komponentenkatalysator, Pt/TiO ₂ /Hydroxyapatit	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht von nachgewiesenen flüchtigen organischen Verbindungen in der Autoinnenraumluft ⁸	16
Tabelle 2 :	Übersicht über Reaktorkonzepte zur Luftaufbereitung	19
Tabelle 3:	Übersicht der einzelnen Teilschritte und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen-Loch-Paare und daraus entstehenden Folgereaktionen.....	26
Tabelle 4:	Standardelektrolyt E01 für die SOLECTRO [®] -Beschichtung	33
Tabelle 5:	Verwendete UV-A-LEDs	47
Tabelle 6:	Übersicht der verwendeten Substratmaterialien	58
Tabelle 7:	Betriebsparameter der Beschichtungsanlage.....	62
Tabelle 8:	Ermittelte Schichtdicken nach unterschiedlichen Beschichtungszyklen.....	65
Tabelle 9:	Katalysatormenge pro Beschichtungsschritt eines 70x80x0,5 mm großen Aluminiumsubstrates	66
Tabelle 10:	Ermittelte BET-Oberflächen	66
Tabelle 11:	Anatas-Rutil Verhältnis in Abhängigkeit des Substrates.....	67
Tabelle 12:	Zusammensetzung des Testgasgemisches vom Fraunhofer IBP.....	76
Tabelle 13:	Substanzkonzentration vor und nach dem Photoreaktor	77
Tabelle 14:	Filtereffektivität des Vier-Lampensystems in der Emissionskammer	78
Tabelle 15:	Elektrolyteigenschaften von E01 und EP01	81
Tabelle 16:	Palladiumkonzentration der Stammlösung und Restkonzentration in der Lösung nach Belegungen der Titandioxidschichten mit Palladium	84
Tabelle 17:	Abbauraten von Acetaldehyd an Cer-dotierten Titandioxidschichten	85

Abkürzungsverzeichnis

% RH	relative Luftfeuchte
c	Konzentration [mol/L]
d	Durchmesser [m]
e ⁻	Elektron
h	Plancksches Wirkungsquantum [J*s]
h ⁺	„Loch“ des Elektron-Loch-Paares
l	Länge [m]
n	Stoffmenge [mol]
p	Druck [Pa]
R	Universelle Gaskonstante [J/(mol*K)]
r	Radius [m]
r _c	Reaktionsgeschwindigkeit
T	Temperatur [K]
τ	Verweilzeit [s]
V	Volumen [m ³]
Ḃ	Volumenstrom [m ³ /h]
λ	Wellenlänge [nm]
ANOF	Anodische Oxidation unter Funkenentladung
<i>BImSchV</i>	Bundesimmissionsschutzverordnung
DBU	Deutsch Bundesstiftung Umwelt
GC/FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrograf
HVAC	Heating, Ventilation and Air-Conditioning Systems
ICP MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma)
KEA	kumulierter Energieaufwand
LED	Light Emitting Diode
PA	Polyamid
PCO	Photocatalytic Oxidation
PET	Polyethylenterephthalat
ppm	Parts per Million
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOLECTRO [®]	Verfahren zur Beschichtung von Ventilmetalen
TRGS	Technischen Regel für Gefahrstoffe
VOC	Volatile Organic Compound

1. Einleitung

In der heutigen Zeit der Globalisierung und des technischen Fortschrittes sind neben ökonomischen Gesichtspunkten auch zunehmend neue ökologische Problemstellungen gegeben. Durch neue Wirtschaftszentren wie China und Indien, welche schon jetzt spürbare ökonomische Auswirkungen auf die Wirtschaftsmärkte und die vorhandenen Ressourcen haben [1,2], werden in naher Zukunft ökologische Aspekte und Probleme verstärkt werden [3].

Das Thema Luftreinhaltung und Luftaufbereitung hat aufgrund seiner direkten Auswirkung auf das menschliche Wohlbefinden schon immer für großes Interesse gesorgt. So sind zum Beispiel Themen wie Ozonabbau und Sick-Building-Syndrom immer wieder ins Interesse der Öffentlichkeit gerückt [4]. In letzter Zeit hat vor allem die Debatte um den Feinstaub für viele Diskussionen gesorgt [5,6].

Durch globale Klima- und Umweltschutzprobleme nimmt die Schadstoffbelastung auf den einzelnen Menschen stetig zu. Da der Großteil der Zeit in geschlossenen Räumen, wie zum Beispiel Wohn- und Geschäftsräumen, Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen verbracht wird [7], ist eine mögliche Exposition gegenüber Schadstoffen, wie VOCs (Volatile Organic Compounds) besonders signifikant. Diese Schadstoffe, hauptsächlich organische Lösungsmittel und Weichmacher, gelangen vor allem über Ausgasprozesse der verwendeten Einrichtungsmaterialien in die Innenraumluft. In geschlossenen Räumen und unter bestimmten Umweltbedingungen, wie starker Sonneneinstrahlung, kann die Schadstoffbelastung die zulässigen Höchstwerte übersteigen [8]. Besonders bemerkbar macht sich dies in Klimazonen, bei denen solche Bedingungen und die damit einhergehenden, großen Schadstoffbelastungen häufig auftreten. Daher gibt es ein zunehmendes Interesse an Reinigungs- und Aufbereitungssystemen, die die Schadstoffbelastung der Luft aktiv oder passiv senken können. Hauptanwendungsfeld stellen hierbei Verkehrsmittel (Flugzeuge, Schiffe, Autos) dar.

Vor allem Automobilfahrergastzellen sind repräsentativ für geschlossene Innenräume mit hohen VOC-Belastungen. Stand der Technik zur Aufbereitung der Kabinenluft im Automobil sind Partikelfilter- oder Kombi-Filterssysteme, die mit Aktivkohle betrieben werden [9,10]. Diese Systeme sind in der Regel plissierte Strukturen, die über eine Schicht aus einem Partikelfiltermaterial und einer Schicht mit Aktivkohle zur Filtrierung von gasförmigen Stoffen bestehen. Der Partikelfilter ist hierbei Standard in allen

Fahrzeugen. Bei etwa 40% der Fahrzeuge wird ein sogenannter Kombifilter eingesetzt, bei dem eine zusätzliche Aktivkohleschicht enthalten ist. Die Aktivkohle im Filter besitzt die Eigenschaft, Geruchs- und auch Schadstoffe zunächst aufzunehmen und diese dann später in kleineren Konzentrationen wieder abzugeben. Diese kleineren Konzentrationen sind gesundheitlich unbedenklich und liegen im günstigsten Fall unterhalb der Geruchsschwelle. Neben dieser Geruchsglättung haben die Filter als mittlerweile fester Bestandteil einer jeden Lüftungs- oder Klimaanlage eines Kraftfahrzeuges die Funktion, Lüfter und Klimaanlage vor Verschmutzung durch Staub bzw. Partikel zu schützen.

Diese passiven Speichersysteme sind jedoch nicht für alle Schadstoffklassen geeignet. So ist das Aufnahmevermögen der Aktivkohle gegenüber leicht flüchtigen Verbindungen, wie z. B. Acetaldehyd, Formaldehyd und Butan sehr gering [11]. Weiterhin arbeiten solche Systeme nur über einen bestimmten Zeitraum oder nur bis zu einer bestimmten Grenzkonzentration (z.B. bis zur Sättigung des Filters) effektiv, danach gelangen die Schadstoffe ungehindert in die Fahrgastzelle oder werden unter bestimmten Umständen (z.B. erhöhte Umgebungstemperatur) aus dem Speichersystem freigesetzt, wodurch eine erhöhte Schadstoffbelastung resultieren kann. Dadurch ist die Nachfrage an aktiven Luftaufbereitungssystemen gegeben. Die Anforderungen an solche Systeme sind hoch; neben geringen Kosten und einem wartungsarmen Betrieb muss auch eine effiziente und energiesparende Betriebsweise erreicht werden.

Es gibt eine Reihe von alternativen Technologien, die in Ergänzung zum Kabinenluftfilter eingesetzt werden können. So wird beispielsweise mit Hilfe von Ozon versucht, Gerüche aus der Zuluft zu entfernen und eine Verkeimung der Klimaanlage zu verhindern. Diese Technologie ist jedoch sehr umstritten, da bisher nicht sichergestellt werden konnte, dass Teile des erzeugten Ozons nicht in die Fahrzeugkabine gelangen. Eine zweite alternative Technologie ist die photokatalytische Oxidation. Hierzu gibt es bereits Ansätze, die Kabinenluft eines Kraftfahrzeuges mit Hilfe von geeigneten Katalysatoren aufzubereiten. Diese Systeme konnten jedoch bisher keine zufriedenstellende Wirkung oder Marktreife erzielen [12,13].

Im Rahmen der Arbeit soll die mögliche Realisierung eines Systems zur Photodegradation von flüchtigen organischen Verbindungen im ppm-Bereich geprüft und umgesetzt werden. In Zusammenarbeit mit der Firma *helsa-automotive GmbH & Co. KG* und der *Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)* wurde die Entwicklung eines Photokatalysators und eines Prototyp-Systems zur photokatalytischen Degradation von VOCs durchgeführt und bewertet.

2. Problem und Aufgabenstellung

Im Hinblick auf die Komplexität dieses Vorhabens können die Aufgabenstellungen in drei Arbeitspakete unterteilt werden: den Photoreaktor, den Photokatalysator und die Anregungs- bzw. Lichtquelle.

Unter Verwendung der SOLECTRO[®]-Technologie und dem Einsatz von lichtemittierenden Dioden (LEDs) als Lichtquelle, sollen neue Möglichkeiten für ein Luftaufbereitungssystem geschaffen werden. Ziel ist die Konzipierung und Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Reaktors zur Photodegradation von VOCs. Der angestrebte Einsatz im Automobil und die daran gestellten Anforderungen müssen dabei berücksichtigt werden.

Aufgrund seiner guten Eigenschaften (nicht toxisch, lichtbeständig, preiswert, hohe Verfügbarkeit) bietet sich Titandioxid als Photokatalysator für ein Umluftaufbereitungssystem in Innenräumen an. Da für die Applikation in der Gasphase Suspensionssysteme eher hinderlich sind, wird die Fixierung des Titandioxids mittels SOLECTRO[®]-Verfahrens durchgeführt. Hierbei werden verschiedene Substrate auf ihre Eignung als Katalysatorträger getestet und die Anwendung für das Luftaufbereitungssystem geprüft. Das SOLECTRO[®]-Verfahren soll darauf aufbauend auf die Ansprüche der Applikation angepasst und erweitert werden.

Die Verwendung von lichtemittierenden Dioden soll einerseits das Konzept eines kleinen und energiesparenden Photoreaktors unterstützen. Andererseits wird die Eignung der LEDs als Anregungsquelle für Photoreaktionen an Titandioxidschichten geprüft. Im Vordergrund steht die Konstruktion und Ansteuerung eines LED-Arrays, welches in seiner Bau- und Funktionsweise auf den Photoreaktor abgestimmt werden kann.

Der photokatalytische Abbau soll an ausgewählten Modellsubstanzen gezeigt werden. Der Konzentrationsbereich der VOC liegt im ppm-Bereich und wird unter festgelegten Bedingungen (Luftfeuchte, Temperatur) getestet. Eine Charakterisierung und Analyse der Abbauprodukte der Photodegradation schließt sich an.

Die Entwicklungsphase wird von einer ökologischen Bewertung begleitet, um frühzeitig Ansatzpunkte zur Optimierung zu erkennen.

3. Theoretischer Teil

3.1 Luftqualität und Luftreinhalteung

3.1.1 Flüchtige organische Verbindungen (VOC)

Flüchtige organische Verbindungen (VOC bzw. VOCs, volatile organic compound[s]) stellen eine Sammelbezeichnung für kohlenstoffhaltige Substanzen dar, die leicht flüchtig sind bzw. schon bei niedrigen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) einen hohen Dampfdruck aufweisen. Ob ein Stoff als VOC zählt, hängt dabei von der regionalen Richtlinie ab. So sind in Deutschland VOCs nach der 31. BImSchV (Bundesimmissionschutzverordnung) [14] folgendermaßen definiert:

„...eine organische Verbindung, die bei 293,15 K einen Dampfdruck von mindestens 0,01 kPa oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweist.“

Für Europa werden VOCs nach den Richtlinien 2001/81/EG und 2004/42/EG eingeordnet.

Die maximale Konzentration eines Stoffes wird in der Gefahrstoffverordnung über den *maximalen Arbeitsplatzgrenzwert* (AGW) festgehalten. Dieser gibt an, wie hoch die Konzentration einer Substanz in der Luft am Arbeitsplatz sein kann, ohne dass dadurch eine Gesundheitsschädigung zu erwarten ist. Die Grenzwerte der einzelnen VOCs sind in der *Technischen Regel für Gefahrstoffe* (TRGS) festgehalten [15,16].

Beispiele für VOCs die in der Autoinnenraumluft nachgewiesen wurden, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Übersicht von nachgewiesenen flüchtigen organischen Verbindungen in der Autoinnenraumluft⁸

1-Butoxy-2-propanol	3-Methylhexan	Cyclohexan	Iso-Pentan	n-Octan
1-Methyl-2-pyrrolidin	4-Methylheptan	Ethanol	Methylcyclohexan	Propylenglykol
2-Butanon	Acetaldehyd	Ethylacetat	n-Butanol	Toluol
2-Butoxyethanol	Aceton	Formaldehyd	n-Heptan	Trimethylbenzol
2-Propanol	Benzol	Iso-Heptan	n-Hexan	Xylol

3.1.2 Verfahren zur Luftreinigung

Methoden zur Luftreinigung können grob in zwei Kategorien unterteilt werden. Einerseits in Verbrennungsprozesse und andererseits in Prozesse, denen keine primäre Verbrennung zugrundeliegt [17]. In den Verfahren ohne primäre Verbrennung werden die VOCs entweder aus der Abluft gesammelt oder gespeichert und in einem zweiten Schritt entsorgt oder chemisch umgesetzt. Diese Prozesse können über Absorption, Kondensation, Ozonolyse und biologische Filtration geschehen. Bei den Verbrennungsprozessen werden die VOCs in der Gasphase durch thermische oder katalytische Verbrennung zersetzt. Jedes dieser Verfahren hat bestimmte Vor- und Nachteile, so sind z.B. bei erhöhten Temperaturen (>38 °C) die Absorptionsvorgänge an Aktivkohle thermisch eingeschränkt. Weiterhin ist die Entsorgung der Speicher oder Filtersysteme teilweise problematisch. Verbrennungsprozesse sind meist sehr effektiv, benötigen jedoch auch großen Mengen an Brennstoff. Die katalytische Verbrennung arbeitet bei geringen Temperaturen, ist jedoch meist mit zusätzlichen Materialkosten verbunden. Die Photokatalytische Oxidation (Photocatalytic Oxidation, PCO) hat sich als sehr effektive und kosteneffiziente Methode bei der Reinigung von Abluftströmen mit Flussraten bis zu 35000 m³/h und 500 ppm VOC-Beladungen herausgestellt [18].

Die PCO bietet einige Vorteile gegenüber vergleichbaren Technologien:

- Gasphasen-Reaktionen erlauben eine relativ einfache Online-Analytik.
- Die Oxidation der Schadstoffe erfolgt bei Umgebungsbedingungen.
- Der Photoreaktor kann relativ einfach in bestehende Anlagen integriert werden (kaum Druckverlust in der Gasphase).
- Die Diffusion der Edukte und Produkte im Vergleich zur Lösungen wird gefördert.
- Die Anzahl der Photonen, die durch Luft adsorbiert werden, ist vernachlässigbar.
- Quantenausbeute/Quanteneffizienz für die Photodegradation in der Gasphase ist gewöhnlich höher als in wässrigen Lösungen.
- Hydroxylradikal-Scavenger Anzahl ist geringer als in Lösungen (z.B. Cl⁻).

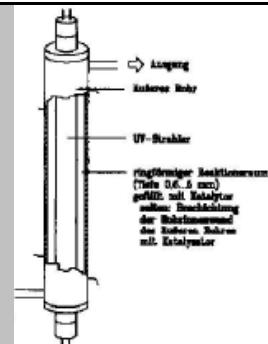
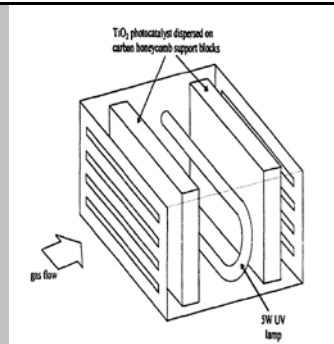
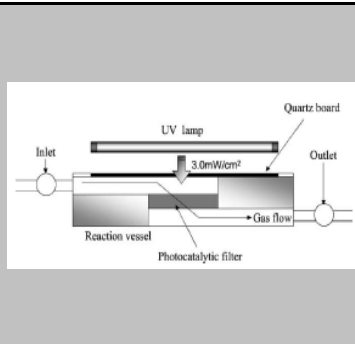

Als Limitationen für die POC im Allgemeinen und in der Gasphase stehen:

- Der unvollständige Abbau von einigen Aromaten,
- die Generierung von stabilen Intermediaten mit einer höheren Schadenswirkung als die Ausgangssubstanz,
- die Deaktivierung durch Nebenprodukte (in wässrigen Systemen werden diese meist durch das Wasser entfernt in Gasphasensystemen neigen die Spezies zur Akkumulation auf der Katalysatoroberfläche),
- Stofftransporteinschränkung bei sehr großen Flussraten.

3.2 Reaktorkonzepte für Luftaufbereitungssysteme

Die Effizienz eines Systems zur Photodegradation im ppm-Bereich hängt neben dem verwendeten Photokatalysator vor allem vom Design des Photoreaktors ab. Die meisten Systeme nutzen fixierte oder immobilisierte Katalysatoren auf Festkörpern. Ausnahmen stellen hierbei Wirbelbettsysteme [19] oder Pulverschichtsysteme [20] dar. Honigwaben-/Monolithreaktoren [21,22,23] und Annular-Plug-Flow Reaktoren [24-30] sind die gebräuchlichsten Varianten für Photoreaktorsysteme. In Tabelle 2 sind einige Konstruktionsschemas der genannten Reaktortypen aufgezeigt.

Tabelle 2: Übersicht über Reaktorkonzepte zur Luftaufbereitung

Pulverschichtsystem /Wirbelbett ²²	Monolith ²³	Annular Plug Flow Reaktoren ³⁰	Mikroreaktor ³¹
			

Generell kann man zusammenfassen, dass Wirbelbett oder auch Pulverschichtsysteme die größten Kontaktflächen von Katalysator zum Medium bieten, aber bei der Lichtausbeute oder Reaktionsführung problematisch sind (Austrag von Katalysator, Druckverlust). Monolith-Reaktoren oder Annular-Plug-Flow Systeme liefern einfache Bauweisen mit hohen Lichtausbeuten, haben jedoch meist geringere Kontaktflächen und damit geringere Umsatzraten. Eine besondere Variante stellen Mikroreaktoren dar. Hierbei ist ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis gegeben, was sich günstig auf die Photoreaktionen auswirkt [31-34]. Nachteilig ist bei diesen Systemen der relativ hohe Druckverlust und damit einhergehend die Limitierung von Flussraten und Durchsätzen.

Im Speziellen sind für den konkreten Fall der Luftaufbereitung im Automobil bisher folgende Konzepte veröffentlicht:

Die Fa. *Valeo* beschreibt ein System, bei dem ein plissiertes Medium von einer röhrenförmigen UV-Lampe angestrahlt wird [12]. Hier steht zwar vom Lampentyp genügend Energie zur Verfügung, eine gleichmäßige Ausleuchtung kann jedoch mit der dargestellten Anordnung nicht erreicht werden. Zudem soll dieses System auch im Zuluftbetrieb einer Klimaanlage eines Kraftfahrzeuges betrieben werden. Praxistests haben gezeigt, dass die Luftgeschwindigkeiten im Zuluftstrom sehr hoch sind, damit ergeben sich sehr kurze Kontaktzeiten am Katalysator, was für einen wirkungsvollen photokatalytischen Abbau von Nachteil ist.

Die Fa. *Toyoda Gosei* hat eine Umluftanlage für ein Automobil beschrieben, in dem der Photokatalysator als Schüttung vorliegt [13]. Dieser besteht aus einer Kombination von photokatalytisch aktivem TiO_2 und einer Aktivkohle. Die Aktivkohle soll hierbei die Schadstoffe binden, und an der TiO_2 -Oberfläche sollen diese dann mit Hilfe von UV-Licht, das von einem Array mit 16 UV-LEDs erzeugt wird, abgebaut werden. Problematisch ist jedoch hierbei, dass die Strahlungsintensität der 16 UV-LEDs zu gering ist, um zufriedenstellende Abbauraten zu erzielen. Zudem erreicht die UV-Strahlung nur die äußere Schicht des Katalysators, da dieser als dichte Schüttung vorliegt.

Neben dem Reaktordesign bzw. der Reaktionsführung der Photoreaktion spielt der Katalysator selbst eine wichtige Rolle. Die Anforderungen an einen idealen Photokatalysator sind:

- chemisch und biologisch inert,
- photokatalytisch stabil,
- unter Sonnenlicht arbeitend,
- einfach herzustellen und zu verwenden,
- billig,
- fähig effiziente, katalytische Reaktionen durchzuführen,
- ohne Risiko für Mensch und Umwelt.

Da Titandioxid diesen Anforderungen gut genügt, wurde es in dieser Arbeit als Photokatalysator zur Mineralisation von VOCs verwendet. Die einzige Ausnahme stellt hierbei die Anregung im Bereich des sichtbaren Lichtes dar. Eine weitere Motivation, Titandioxid als Photokatalysator zu verwenden, lag in der technischen Möglichkeit, mit Hilfe des SOLECTRO[®]-Verfahrens Titandioxidschichten auf bestimmte Trägermaterialien fixieren zu können.

3.3 Titandioxid

3.3.1 Allgemeine Eigenschaften und Verwendung

Das Titan selbst wurde 1791 erstmals von William Gregor als Ilmenit und 4 Jahre später unabhängig davon nochmal von seinem Namensgeber Martin Heinrich Klaproth als Rutil entdeckt. Das erste elementare Titan konnte 1825 von Berzelsius dargestellt werden. Titan ist ein häufig vorkommendes Element in der Natur. Allerdings liegt es nur in gebundener Form als Oxid vor. Besonders verbreitet ist das Titan in eisenhaltigen Erzen wie Ilmenit $[\text{FeTiO}_3]$. Weiterhin kommt es als Titanit (CaTiSiO_5) , als Perowskit (CaTiO_3) und als Titandioxid (TiO_2) vor.

Die technische Gewinnung des Titandioxids geschieht mittels des Sulfat- und Chloridverfahrens [35]. Die weltweite Produktionskapazität liegt hierbei im Megatonnenbereich.

In der heutigen Zeit erfährt das Titandioxid eine Vielzahl von Anwendungen. Ursprünglich wurde es vor allem als Weißpigment, aufgrund seiner außerordentlichen Aufhellungseigenschaften durch den hohen Brechungsindex verwendet. So ist es Bestandteil in Lacken, Anstrichstoffen, Papieren, Keramik, Pulvern und Salben. Weiterhin findet es aufgrund seiner Ungiftigkeit als Lebensmittelzusatzstoff E 171 Verwendung.

Nachdem die Halbleitereigenschaften des Titandioxids erkannt wurden, fand es eine Vielzahl an Anwendungen in der Mikroelektronik, Photovoltaik und in der Halbleitertechnik (z.B. Transistoren und Farbstoffzellen von Grätzel et al) [36].

Einen weiteren Anwendungsaspekt finden fein verteilte Titandioxidpartikel zur Lichtabsorption im UV-Bereich in Schutzcremes und auf funktionellen Kleidungsstücken oder Oberflächen [37].

In den letzten Jahrzehnten sind vor allem die photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids in den Vordergrund getreten. Der Einsatz zur photochemischen Abluft- und Wasserreinigung steht hierbei im Vordergrund. So gibt es in der Literatur eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Darstellung und Immobilisierung von Titandioxidschichten beschäftigen [38,39,40] oder Untersuchungen zum Mechanismus [41] und zur Kinetik der Abbauprozesse organischer Substanzen behandeln [42,43].

3.3.2 Modifikationen und Darstellung

Titandioxid kommt in drei unterschiedlichen Modifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form und wird neben Anatas aufgrund des hohen Brechungsindex von 2,55 und 2,80 als Weißpigment genutzt. Brookit selbst findet kaum Verwendung, da es weder einen hohen Brechungsindex noch nennenswerte photokatalytischen Eigenschaften aufweist.

In ihrer Kristallstruktur unterscheiden sich die drei Modifikationen durch die Art ihrer Kantenverknüpfungen. Anatas, Rutil und Brookit bestehen jeweils aus TiO_6 -Oktaedern, beim Rutil ist jeder Oktaeder mit zwei weiteren verknüpft, beim Anatas sind es vier Verknüpfungen und beim Brookit drei (siehe Abbildung 1).

Brookit und Anatas wandeln sich ab etwa 700 °C monotrop, d.h. irreversibel in Rutil um.

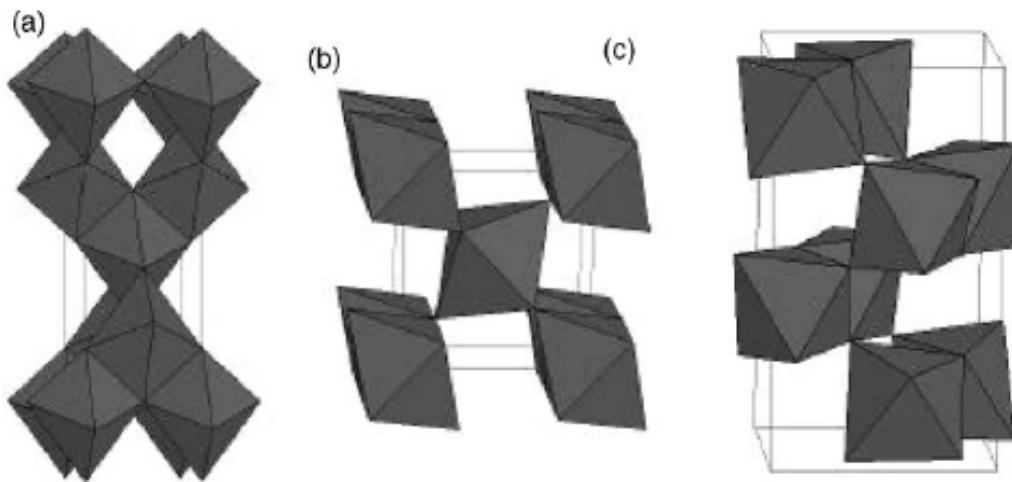


Abbildung 1: Kristallstrukturen von Anatas(a), Rutil(b) und Brookit (c)⁴⁴

3.3.3 Photokatalytische Eigenschaften

Die photokatalytischen Reaktionen, die zum Abbau von organischen Substanzen führen, werden als Photodegradation, Photomineralisation oder Photooxidation bezeichnet. Im Allgemeinen kann man den Ablauf einer vollständigen PCO wie folgt zusammenfassen:



Unter Anwesenheit von halogenhaltigen Verbindungen entstehen bei der vollständigen PCO zusätzlich noch die entsprechenden Mineralsäuren. Die Photodegradation von organischen Substanzen an Titandioxidschichten wurde vielfach untersucht [44]. So gibt es zahlreiche Arbeiten zur Photokatalyse und Photodegradation in Lösung [45,46,47] sowie in der Gasphase [48,49,50]. Während Titandioxid-Photokatalysatoren anfänglich hauptsächlich für die Wasseraufbereitung genutzt wurden, hat sich gezeigt, dass die Anwendung in der Gasphase im Allgemeinen effizienter abläuft.

Die Halbleitereigenschaften des Titandioxids erlauben die Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Es handelt sich dabei aufgrund von Sauerstofffehlstellen um einen n-Halbleiter. Durch die Bestrahlung mit Lichtenergie werden Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben [51]. Die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie muss mindestens der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband entsprechen. Überschüssige Energie nehmen die Elektronen-Loch-Paare als Impuls auf.

Die Bandlücke E_g beträgt je nach Literaturstelle für Anatas 3,2-3,4 eV und bei Rutil ca. 3,05-3,1 eV. Die benötigte Anregungsenergie für Anatas entspricht einem Wellenlängenbereich von ca. 365-390 nm. Beide Kristallstrukturen, Anatas und Rutil, werden als Photokatalysatoren genutzt, wobei Anatas im Allgemeinen eine höhere photokatalytische Aktivität aufweist [52,53].

3.3.3.1 Mechanismus der katalytischen Photomineralisation

Zum Mechanismus der photokatalytischen Degradation an Titandioxid gibt es eine Vielzahl von Studien, jedoch ist der genaue Ablauf und die einzelnen Teilschritte, insbesondere die Generierung und der Reaktionsmechanismus der Hydroxyl- und Sauerstoffradikale noch nicht vollständig aufgeklärt.

Die durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektronen-Loch-Paare im Valenz- bzw. Leitungsband des Titandioxids können auf der Oberfläche und im Titandioxid rekombinieren. Für einen möglichst effektiven Ladungsträgertransfer zu den auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen sollte die Rekombinationsrate von photoangeregten Elektron-Loch-Paaren möglichst niedrig sein. Gitterdefekte (Kristalldefekte, Verunreinigungen oder Dotierungen) erzeugen zusätzliche Niveaus innerhalb der Bandlücke. Diese lokalisierten Energieniveaus (Surface Traps) können ein angeregtes Elektron aus dem Leitungsband aufnehmen und somit als Elektronenfalle dienen (Abb. 2) [54].

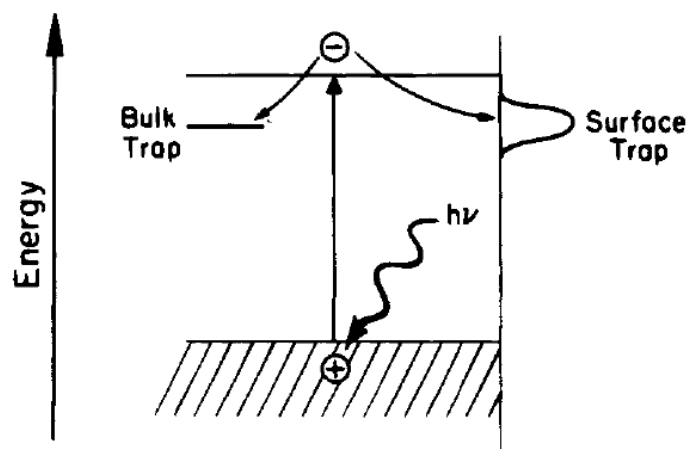


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Elektronenfalle⁵⁴

Ein so gefangenes Elektron rekombiniert um den Faktor 10 langsamer als ein Elektron aus dem Leitungsband. Im TiO_2 werden diese Zustände als Ti^{3+} -Zustände identifiziert, die durch Reduktion von Ti^{4+} entstehen. Auch die Löcher können in zusätzlichen Niveaus stabilisiert werden. Sie sind lokalisierte O^- -Zustände, die durch Reaktion eines O^{2-} mit einem Loch entstehen. Die neuen Niveaus entstehen also durch Gitterfehlstellen und werden nach UV-Bestrahlung zunehmend besetzt.

Neben der Rekombination können die Elektron-Loch-Paare Redoxprozesse mit den auf der Oberfläche adsorbierten Substanzen eingehen. In Abbildung 3 ist der gesamte Prozess graphisch dargestellt.

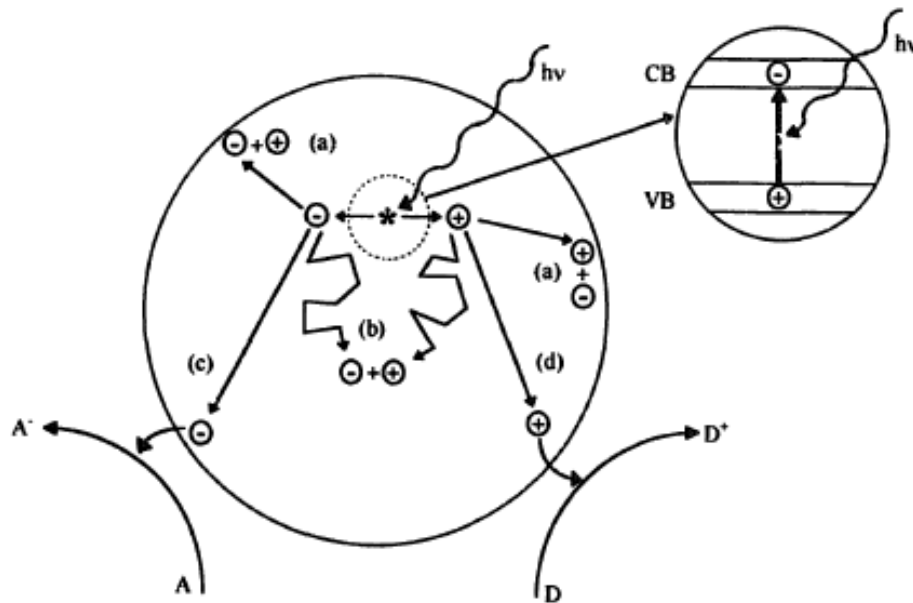


Abbildung 3: Schema des Hauptprozesses bei der Anregung eines Halbleiterpartikels: (a) Elektron-Loch Erzeugung, (b) Elektronen – Loch Rekombination auf der Oberfläche oder im Inneren, (c) Reduktion eines Elektronen- Akzeptors, (d) Oxidation eines Elektronen-Donors⁴¹

Die nach dem interfacialen Ladungstransfer gebildeten Radikale können in mehreren möglichen Schritten weiterreagieren. Sie können mit sich selbst oder mit an der Oberfläche adsorbierten Substanzen chemisch interagieren, oder sie unterliegen einer Rekombination durch eine Elektronen-Transfer-Reaktion. Dies geschieht vor allem dann, wenn die Spezies an der Oberfläche durch Hydrophobie oder Limitation des Stofftransports gefangen ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Diffusion von der Oberfläche und eine anschließende chemische Reaktion in der fluiden Phase.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass ein gleichzeitiger Ablauf der oxidativen und reduktiven Prozesse am Titandioxidpartikel stattfindet, da sonst Ladung aufgebaut werden würde. Die Hydroxylradikale werden an der Oberfläche des Titandioxids durch die Reaktion der Elektronenlöcher des Valenzbandes ($h_{\nu_{VB+}}$) mit gebundenem Oberflächenwasser oder Oberflächen-Titanolgruppen ($>TiOH$) gebildet. Die photogenerierten Elektronen sind stark genug um den an der Oberfläche gebundenen Sauerstoff zu Superoxid zu reduzieren (O_2^-). Dieses ist ein effektives Oxidationsmittel, welches in der Lage ist, sowohl Radikale, Ionen als auch neutrale Spezies anzugreifen.

Eine Übersicht über die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Teilschritte ist in der folgenden Tabelle aufgeschlüsselt.

Tabelle 3: Übersicht der einzelnen Teilschritte und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen-Loch-Paare und daraus entstehenden Folgereaktionen

Prozess		Geschwindigkeitsbereich
Charge-Carrier Bildung	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$	fs
Charge-Carrier Trapping	a.) $h_{\text{VB}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow [>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}]^+$	10 ns
	b.) $e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow [>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}]$	100 ps (Falle)
	c.) $e_{\text{CB}}^- + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	10 ns (Falle)
Oberflächen Ladungstransfer	$e_{\text{CB}}^- + [>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}]^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100 ns
Rekombination	$h_{\text{VB}}^+ + [>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}] \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	10 ns
Interfacialer Ladungstransfer	$[>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}]^+ + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^+$	100 ns
Ladungstransfer	$e_{\text{CB}}^- + \text{Ox} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}^-$	ms

Die Oberflächen-Hydroxylgruppen spielen eine wichtige Rolle bei der Photodegradation, da sie die photogenerateden Elektronen-Löcher einfangen und somit reaktive OH-Radikale entstehen. Weiterhin können die auf der Oberfläche gebundenen Hydroxylgruppen selbst als aktives Zentrum für die Adsorption von VOC dienen [55] oder sie verhindern Elektronen-Trapping durch adsorbierten Sauerstoff an ungesättigten Titankationen, indem sie diese Stellen selbst besetzen. Dadurch wird zum einen die Erzeugung von Sauerstoffradikalen begünstigt, als auch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren unterdrückt.

Die Photooxidation von Alkanen und deren Derivaten wurde von *Teichner et al.* untersucht [56,57]. Es zeigte sich, dass kurzkettige Alkane direkt zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt werden, während langkettigere Alkane (C>2) je nach Art zu Aldehyde oder Ketone abgebaut werden (siehe Abbildung 4) [19].

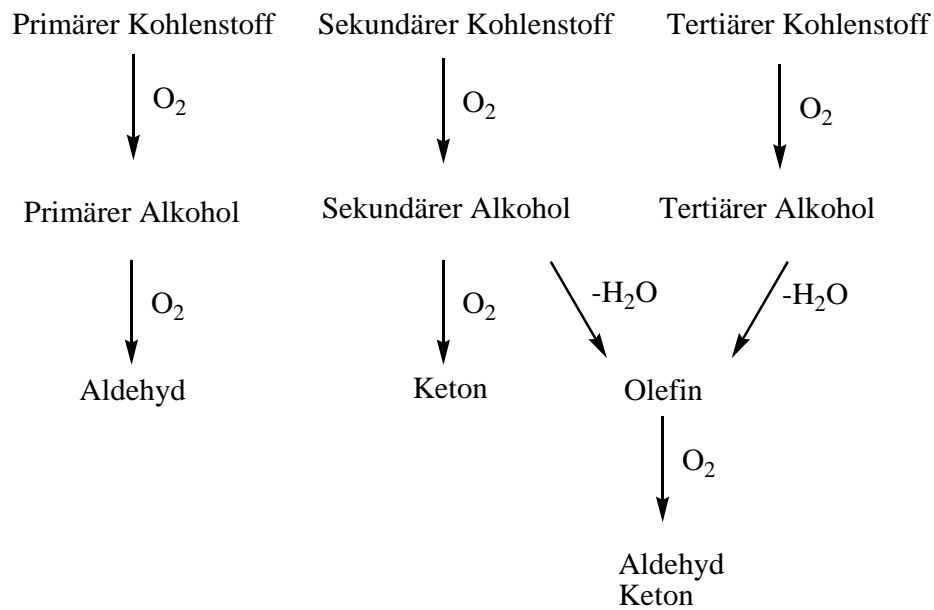


Abbildung 4: Schema zur Photodegradation von Alkanen

In Abbildung 5 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Photodegradation von Aromaten gegeben. Hierbei spielt vor allem molekularer Sauerstoff aus der fluiden Phase eine wichtige Rolle [58].

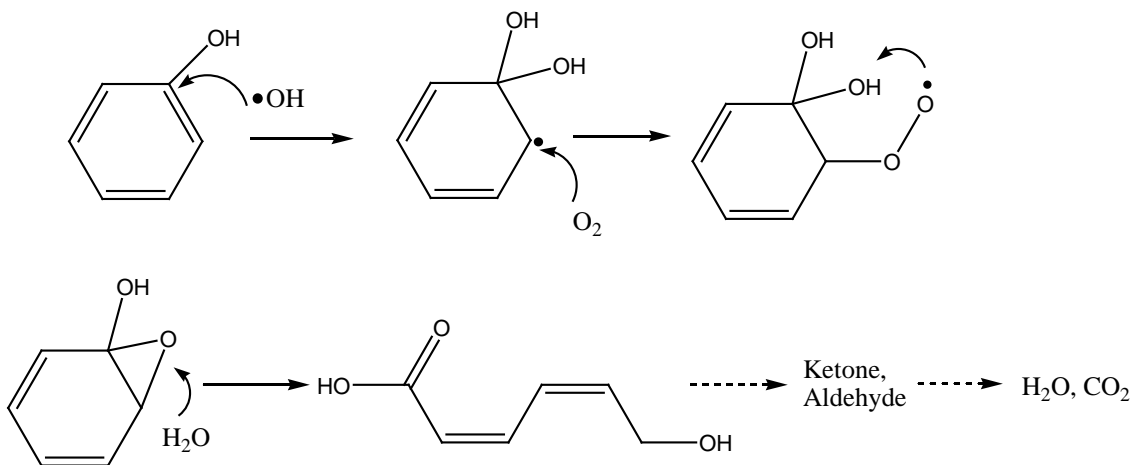


Abbildung 5: Schema der Abbaustufen der Photodegradation an TiO_2

3.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf die Photodegradation

Neben elektronischen Zuständen und chemischen Reaktionswegen haben auch Prozessparameter, wie Temperatur und Luftfeuchte einen Einfluss auf die Photodegradation in der Gasphase. Darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

3.3.4.1 Einfluss der Katalysatormenge

Im Allgemeinen steigt mit zunehmender Katalysatormenge der Photoabbau, da eine größere Reaktionsfläche gegeben ist. Für fixierte Titandioxidsysteme gibt es ein Optimum der Schichtdicke. Während die interfaciale Fläche bei porösen Systemen proportional zur Schichtdicke ist und daher dicke Schichten die PCO begünstigen, werden Transportprozesse der Stoffe und der photogenerierten Elektronen mit steigender Schichtdicke behindert und die Rekombination erhöht und es erfolgt hierbei eine Abnahme der Abbauleistung mit steigender Schichtdicke.

3.3.4.2 Einfluss der Luftfeuchte

Die Effektivität des Photoabbaus in der Gasphase an Titandioxidschichten ist stark durch die relative Luftfeuchte beeinflusst (% RH) [59,60]. Da während der Photokatalyse ein ständiger Verbrauch der Hydroxylradikale stattfindet, ist es notwendig diese zu erneuern, damit die Katalysatoraktivität erhalten bleibt. Hohe Luftfeuchten bzw. ein hoher Wassergehalt in der Gasphase können sich auch negativ auf die Photodegradation auswirken. Neben einer möglichen Konkurrenz um aktive Oberflächenzentren mit den VOCs, kann eine zu hohe Feuchte zur Agglomeration von Titandioxidpartikel führen. Dies ist insbesondere bei Pulverkatalysatoren der Fall.

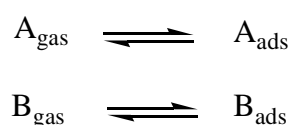
3.3.4.3 Einfluss der Temperatur

Die photokatalytische Oxidation wird von geringen Temperaturänderungen nicht beeinflusst [61]. Die schwache Abhängigkeit der Abbauraten von der Temperatur ist durch den geringen Anteil der thermischen Energie (<5 kJ/mol) im Vergleich zur Aktivierungsenergie des TiO₂ gegeben. Allerdings liegt die Bildungsenergie der Hydroxylradikale in diesem Bereich. Höhere Temperaturen können auch Desorptionsprozesse begünstigen und damit einen positiven Einfluss auf die effektive Oberfläche des Katalysators haben. Bei geringen Temperaturen werden Desorptionsprozesse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Änderungen im Fermi-Niveau von TiO₂-Pulvern aufgrund von Temperaturänderungen sind relativ klein (im Bereich von 21-70 °C ca. 0,04 eV). Eine wichtigere Rolle spielen Agglomerationsprozesse der Katalysatormatrix bei hohen Temperaturen, was mit einer Senkung der Gesamtreaktionsfläche einhergeht. Temperaturveränderungen beeinflussen vor allem die Adsorptions- und Desorptionsprozessen der Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche und greifen damit indirekt in die PCO ein.

3.3.4.4 Konzentration des Schadstoffes

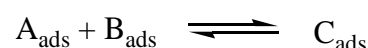
Die meisten Photodegradationen folgen einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, d.h. eine Konzentrationserhöhung unterliegt einem Sättigungsverhalten, wenn alle katalytischen Zentren besetzt sind. Dadurch führt eine weitere Erhöhung der Konzentration über diesen Punkt hinaus zu einer scheinbaren Senkung der Geschwindigkeitskonstanten. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden zunächst beide Edukte A und B aus der Gasphase auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert:

Gleichung I



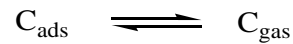
Anschließend reagieren die benachbarten, adsorbierten Edukte auf der Katalysatoroberfläche zum Produkt C:

Gleichung II



Im letzten Schritt desorbiert Produkt C von der Oberfläche:

Gleichung III



Hierbei ist der zweite Schritt, die Reaktion von A mit B, der geschwindigkeitslimitierende Prozess. Damit ist die Bildungsgeschwindigkeit vom Bedeckungsgrad der Moleküle A und B abhängig:

Gleichung IV

$$r_c = \frac{dp_c}{dt} = k * \theta_A * \theta_B = \frac{k * K_A * p_A * K_B * p_B}{(1 + K_A * p_A + K_B * p_B)^2}$$

Zwischenprodukte die beim Abbau erzeugt werden, haben ebenfalls eine Auswirkung auf die Abbaurrate ihrer Ursprungsverbindung. Mit höherer Ausgangskonzentration wird auch die Konzentration der Nebenprodukte größer und damit ergibt sich eine Konkurrenz um die aktiven Plätze. Dies resultiert in einer Senkung der Abbauraten des Ausgangsstoffes.

Konzentrationen im ppm-Bereich von VOCs sind typisch für die meisten chemischen Umsetzungen, der Konzentrationsbereich in Innenräumen liegt jedoch meist im ppb- und sub-ppm-Bereich. Es ist bekannt, dass die Photodegradation bei einer Erhöhung der Konzentrationen auf einige hundert ppm bessere Umsatzraten erzielt [62]. Ob eine Senkung der Photoaktivität durch den Betrieb im ppm- oder ppb-Bereich eintritt, ist noch ungeklärt.

3.3.4.5 Inhibierung des Photokatalysators

Eine Inhibierung des Photokatalysators wird im Allgemeinen durch zwei Prozesse ausgelöst. Zum einen wird durch die Belegung der aktiven Zentren durch schwer flüchtige Verbindungen, die in einem Zersetzungsschritt entstehen können oder sich im System befinden, die Aktivität des Photokatalysators verringert. Eine Blockierung der katalytischen Zentren kann auch durch bestimmte Stoffklassen gegeben sein (aufgrund einer höheren Adsorptionsfähigkeit), so dass weniger Hydroxylradikale gebildet werden, was eine weitere Senkung der Aktivität zur Folge hat.

Zum anderen kann durch den mechanischen Anspruch auf das Katalysatormaterial eine Austragung des Katalysators aus dem Reaktionsraum erfolgen oder eine physikalische Alterung (Oberflächenveränderung) forciert werden.

Eine Regeneration der Aktivität wird hauptsächlich durch eine thermische Behandlung des Katalysators erreicht, wodurch die katalytischen Zentren von adsorbierten Verbindungen befreit werden. Die Grenzen liegen hierbei beim Katalysator selbst. So erlauben bestimmte Katalysatorträgermaterialien nur bestimmte Ausheiztemperaturen, ohne dabei selbst geschädigt zu werden.

3.3.5 Darstellung und Beschichtungsmethoden

Für photokatalytische Applikationen ist die Verwendung von Suspensionen oder von fixierten Photokatalysatoren denkbar. Vorteile von Suspensionssystemen sind vor allem in der großen Kontaktfläche zu finden, jedoch wird hierbei nur eine geringe Eindringtiefe des Lichtes realisiert werden können. Auch die Adsorption des Lichtes durch das Suspensionsmittel muss beachtet werden. Ein anschließender Trenn- oder Aufbereitungsschritt der Suspension ist ebenfalls von Nöten. Bei fixierten Katalysatorsystemen fällt dieser Prozessschritt im Allgemeinen weg, allerdings ist hier die Kontaktfläche Medium/Katalysator meist relativ gering.

Um Titandioxidschichten oder Titandioxidpartikel darzustellen bieten sich eine Reihe von Verfahren an, u. a. sind in der Literatur Sol-Gel, Dip-Coating, PVD/CVD und galvanische Verfahren beschrieben [63]. Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren kurz aufgeführt und erläutert.

Dip-Coating, Spray-Coating oder auch Spin-Coating sind rein physikalische Beschichtungsmethoden. Hierbei wird das Substrat mit einer Suspension getränkt. Die Partikel adsorbieren an der Oberfläche und das Lösungsmittel wird durch eine anschließende Temperierung entfernt [64].

Das Sol-Gel-Verfahren beruht auf demselben Prinzip, nur dass hierbei eine chemische Reaktion, die Gelierung, zur Schichtbildung beiträgt. Als Ausgangsmaterialien werden meist Alkoxide als Precursor verwendet, welche hydrolysiert werden. Die anschließende Kondensation und Temperierung liefert die gewünschten Schichten. Über die Hydrolyseeigenschaften des Sol-Gels wird der Schichtaufbau bestimmt. Weiterhin ist die

Zusammensetzung der Oxidschichten durch die Variation der Sol-Gel-Schichten steuerbar [65,66].

Bei der Physical Vapour Deposition (PVD) wird die Schicht direkt aus der Gasphase auf das Substrat aufgebaut. Gewöhnlich wird dies über thermisches Verdampfen der gewünschten Substanz realisiert [67].

Durch Chemical Vapour Deposition (CVD) wird ein Precursor der gewünschten Schicht in der Gasphase verdampft und geht dann direkt oder über reaktive Zwischenstufen eine chemische Reaktion mit dem Substrat ein, woraufhin es zur Schichtabscheidung kommt [68,69]. Diese Methode liefert sehr konforme Schichten, welche auch auf komplexen dreidimensionalen Strukturen erhalten werden können. Ein Nachteil stellen jedoch die nötigen Ausgangsverbindungen und die eingeschränkten Möglichkeiten zur Herstellung von Multikomponentenschichten aufgrund der unterschiedlichen Parameter für die Precursoren (z.B. Verdampfungstemperatur) dar.

Bei der anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF oder auch Anodic oxidation using spark discharge) werden auf Metallen, die über passive Oxidschichten verfügen, sogenannte Ventilmetalle, keramikartige Konversions- und Depositionsschichten erzeugt. Hierbei bildet das als Anode geschaltete Ventilmetall bei Spannungen von über 100 V einen Metall-Keramik-Verbund. Dieser Prozess durchläuft mehrere Teilschritte: Anfänglich kommt es zur Ausbildung einer Formierschicht. Nach dem Überschreiten einer für das System Metall/Elektrolyt charakteristischen Zündspannung kommt es zur Funkenentladung auf der Metalloberfläche. Dadurch wird diese aufgeschmolzen und es erfolgen gleichzeitig der Einbau von Elektrolytbestandteilen sowie die weitere Ausbildung der Metalloxidschicht. Der Prozess kommt zum Erliegen wenn das Substrat vollständig oxidiert ist oder die erzeugte Oxidschicht eine Sperrwirkung zeigt.

Eine modifizierte Art der ANOF stellt das SOLECTRO[®]-Verfahren dar. Diese Beschichtungstechnologie wurde im Rahmen der Arbeit verwendet und weiterentwickelt, um den technischen Anforderungen gerecht zu werden. Mithilfe dieses Verfahrens ist die reproduzierbare Herstellung von photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten auf Ventilmetallen möglich. Im folgenden Kapitel soll daher näher auf das innerhalb dieser Arbeit genutzte Verfahren eingegangen werden.

3.3.5.1 SOLECTRO[®]-Verfahren

Das am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) entwickelte SOLECTRO[®]-Verfahren ermöglicht die funktionelle Abscheidung von Oxidschichten auf Ventilmaterialien, wie zum Beispiel Titan, Zirkon und Tantal. Hierbei handelt es sich um ein patentiertes Verfahren zur plasmachemischen Beschichtung unter Funkenentladung, welches die Generierung einer geschlossenen und großflächigen, photokatalytisch aktiven Titandioxidschicht realisiert [70,71]. Bei dem Prozess können die Schichtdicke und die Schichtzusammensetzung über die technischen Betriebsparameter und die Elektrolytzusammensetzung variiert werden. Somit können diese Schichten flexibel auf die jeweiligen Systemanforderungen abgestimmt werden [72,73]. Im Gegensatz zu anderen plasmachemischen Methoden werden beim SOLECTRO[®]-Verfahren die erzeugten Oxidschichten nicht aus dem Substratmaterial sondern aus dem Elektrolyten aufgebaut.

Hennig und *Käßbohrer* entwickelten den Elektrolyten für die Herstellung der Titandioxidschichten [74,75]. Dieser enthält neben den Titan-Precursorverbindungen, Salze zur Leitfähigkeitssteuerung und Komplexbildner als Lösungsvermittler. Die Zusammensetzung des verwendeten Standardelektrolyten (Bezeichnung: E01) zur Generierung von TiO₂-Schichten ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Standardelektrolyt E01 für die SOLECTRO[®]-Beschichtung

Elektrolytzusammensetzung	
Verbindung	c [mol/L]
EDTA-Na ₂	0,1
Tetraethylorthotitanat	0,05
Acetylaceton	0,5
Isopropanol	0,65
Ammoniak (als wäss. Lsg.)	0,007
Ammoniumacetat	0,013

Graf konnte später zeigen, dass durch die Zugabe von weiteren Precursorverbindungen die aufgebrauchte Titandioxidschicht in ihrer Zusammensetzung gesteuert werden kann. Damit ist es möglich, dem Elektrolyten definierte Zusätze hinzuzufügen, die dann später in die Schicht eingebaut werden können [76]. Beispielsweise wurde so durch den Zusatz

von Cer- und Gadolinium-Precursoren der Einbau als Co-Oxid in die Titandioxid-schichten erreicht.

Die Beschichtungsanlage des ITUC zum SOLECTRO[®]-Verfahren ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

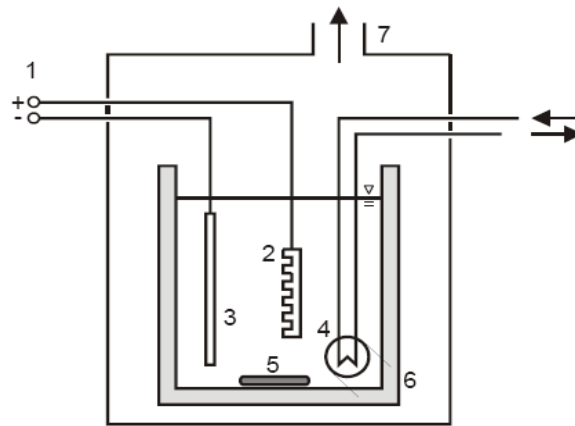
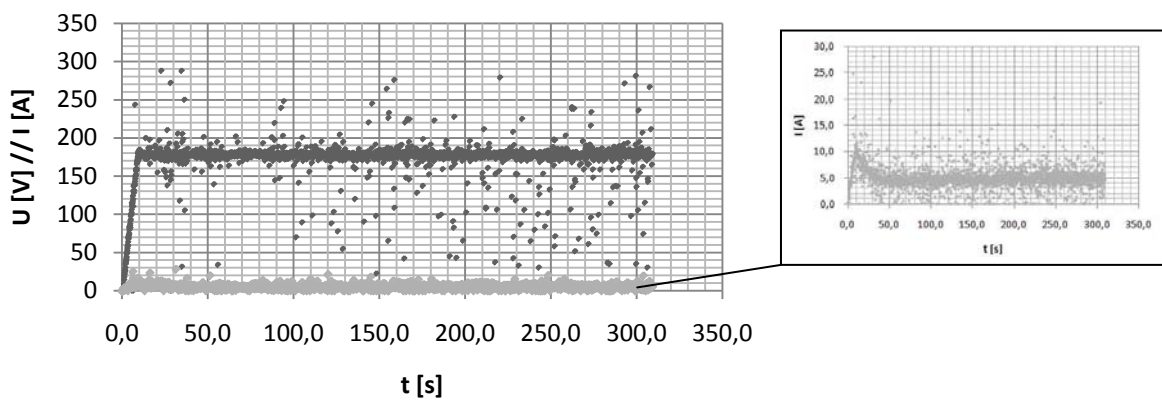


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage⁷⁸

Hierbei wird das Substrat (1) anodisch kontaktiert und in den Elektrolyten getaucht. Ein Edelstahlnetz (3) dient als Kathode. Der Elektrolyt wird während des Beschichtungsprozesses gekühlt (4) und gerührt (5). Das Beschichtungssystem ist von einem Gehäuse (7) umgeben und mit einem Abzug verbunden. Ein typisches Strom-Spannungsdiagramm einer Titandioxidbeschichtung ist in Abbildung 7 dargestellt. Hierbei wurde ein Titanblech bei 180 V über einen Zeitraum von 300 s beschichtet.

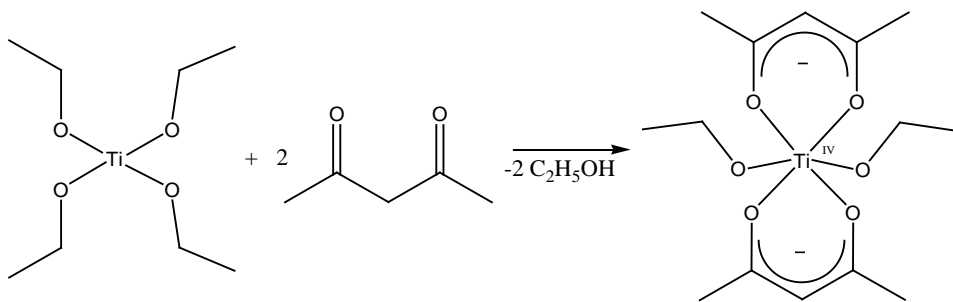


• Beschichtungsspannung ♦ Beschichtungsstromstärke

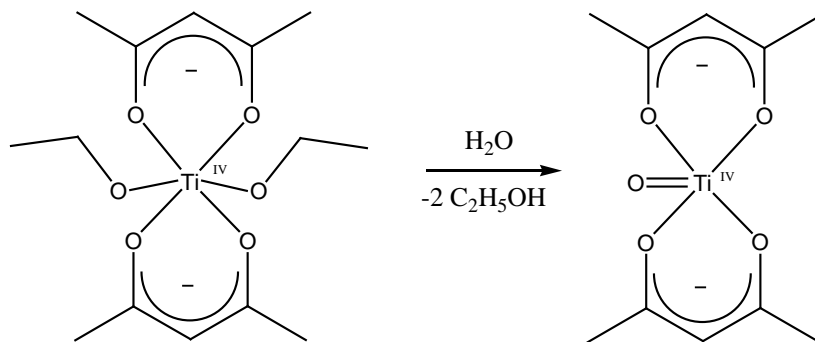
Abbildung 7: Strom-Spannungskurve einer SOLECTRO[®]-Beschichtung

Die einzelnen Prozessschritte, die zur Bildung von Titandioxidschichten auf Titansubstraten aus dem Elektrolyten führen, klärte Meyer auf [77]. Die Entstehung der Titandioxidschichten kann man wie folgt zusammenfassen:

Im Elektrolyten bilden sich nach Gleichung V aus dem zugegebenen Titanprecursor Tetraethylorthotitanat und dem Acetylaceton unter Abspaltung von Ethanol Titan(IV)diethoxybisacetylacetonat. Dieser Komplex stellt nur eine Zwischenstufe dar, da er in wässriger Lösung gleich zum thermodynamisch stabileren Titanylacetylacetonat reagiert (Gleichung VI).



Gleichung V



Gleichung VI

Nach Eintauchen des Substrates in den Elektrolyten und Anlegen der Betriebsspannung erfolgt die eigentliche Beschichtung. Der plasmachemische Beschichtungsprozess selbst kann in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase bildet sich eine Formierschicht auf der Substratoberfläche aus. Diese nichtleitende Oxidschicht ist nur wenige Mikrometer dick und entsteht durch folgende Prozessschritte:

Anode:



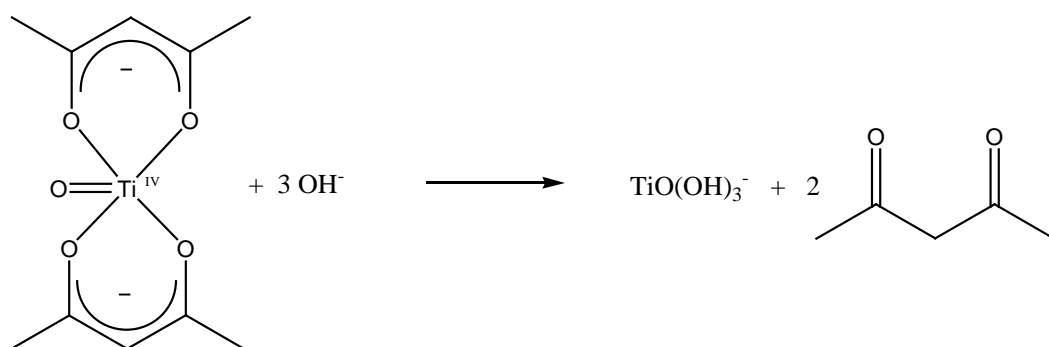
Kathode:



Die zweite Phase wird hauptsächlich durch die Bildung der Titandioxidschicht aus dem Elektrolyten geprägt. Hierbei wird die entstehende Oxidschicht nicht vom Substrat her aufgebaut, sondern durch den Elektrolyten. Aufgrund der chemischen Umgebung sind eine Vielzahl von Transportprozessen und Parallelreaktionen zu erwarten. Im Folgenden ist der von *Meyer* vorgeschlagene Bildungsweg des Titandioxids aufgeführt.

An der Kathode herrscht nach Gleichung IX ein basisches Milieu. Dadurch reagieren die gebildeten Hydroxylgruppen mit Titanylacetylaceton unter Abspaltung von Acetylaceton. Formal lässt sich dies mit Gleichung X beschreiben.

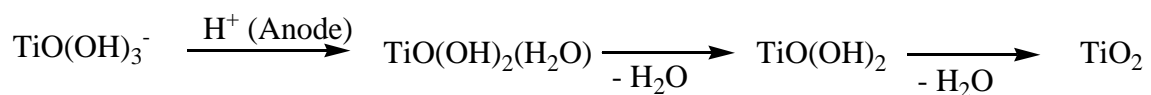
Kathode:



Gleichung X

Je nach pH-Wert liegen verschieden koordinierte Titankomplexe in der wässrigen Lösung vor. Aufgrund ihrer Ladung werden die anionischen Titankomplexe zur Anode transportiert. Während des Transportes ändert sich aufgrund des sich verändernden pH-Wertes die Ligandenkonstellation. An der Anode erfolgt die weitere Schichtbildung. Durch die Reaktion der dort gebildeten Protonen (siehe Gleichung VII) erfolgt eine Säure-Base-Reaktion unter Bildung eines neutralen Zwischenkomplexes. Durch die plasmaartigen Zustände an der Anode wird die Dehydratation und Kondensation des Titanoxides ausgelöst und beschleunigt. Als Kondensationskeim dient hierbei das Titandioxid, welches sich zuvor mit der Formierschicht gebildet hat. In Gleichung XI ist ein möglicher Bildungsweg angegeben.

Anode:



Gleichung XI

Nachdem die erste kristalline Oxidschicht geschlossen ist, aggregiert weiteres Titandioxid auf die bereits bestehenden Titandioxidkristalle. Dies wird solange fortgesetzt, bis das Abbruchkriterium des Beschichtungsprozesses, wie z.B. Beschichtungszeit oder Energieeintrag, erreicht ist. Die so erhaltenen Titandioxidschichten weisen eine korallenartige, poröse Oberflächenstruktur auf, wodurch eine relativ große Oberfläche für die Photokatalyse bereitgestellt werden kann. Abbildung 8 zeigt eine solche Schicht im Querschnitt einer REM-Aufnahme.

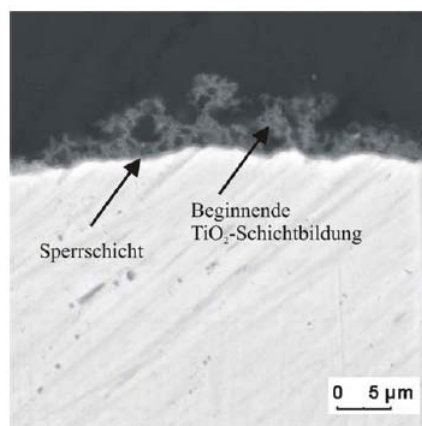


Abbildung 8: Querschnitt-REM-Aufnahme der Titandioxidschicht auf einem Titansubstrat⁷⁸

3.4 Beleuchtungsquelle / Leuchtdioden

Als Lichtquelle für Photoreaktionen im UV-A Bereich kommen mehrere Lampentypen in Frage. Neben klassischen Gasentladungslampen wie Xenonbogenlampen und Mitteldruck-Quecksilberstrahler sind Excimersysteme und Schwarzlichtlampen im Einsatz. In letzter Zeit ist die Verwendung von lichtemittierenden Dioden (LEDs) im UV-A-Bereich immer mehr in das Interesse der Forschung gerückt.

Da das zu entwickelnde Aufbereitungssystem später in Innenräumen, wie Fahrgastzellen genutzt werden soll, sind eine platz- und energiesparende Bauweise sowie eine ozonfreie Betriebsart notwendig. Weiterhin ist aufgrund der eingeschränkten Strom- und Spannungsversorgung im Automobil die Verwendung von Xenonbogenlampen und Quecksilberstrahlern nicht gegeben, da sowohl Energieverbrauch als auch Mimik (Filter, Linsen und Kühlsystem) die vorgegeben Dimensionen überschreiten. Als mögliche Optionen für das angestrebte System kamen daher nur spezielle Excimerlampen und LEDs in Frage.

Excimerlampen haben einen hohen Wirkungsgrad und benötigen keine Aufheizphase. Die Intensität kann stufenlos eingestellt werden und sie können sogar gepulst betrieben werden. Die Geometrie der Excimerlampen kann bedingt angepasst werden, so sind Platten oder Röhrenform möglich. Die Wellenlänge mit der größten Intensität hängt von der Gasfüllung ab (z.B. 351 nm für XeF*-Excimere). Das Spektrum einer Excimerlampe ist beispielhaft in Anhang B1 wiedergegeben. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau [78].

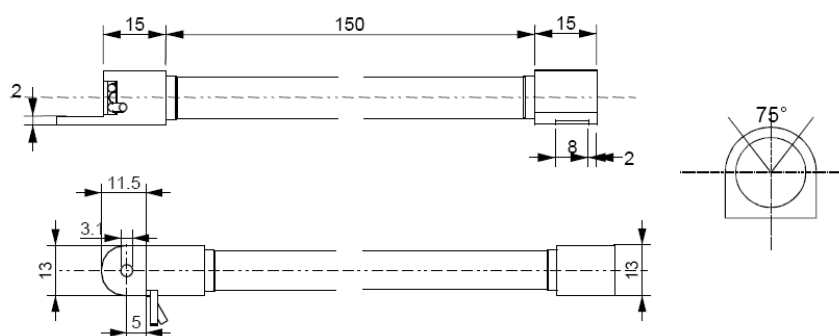


Abbildung 9: Schema einer Linear Excimer Lampe des Typs Linex[®] A5-10A24 der Firma Osram⁷⁸

Nachteilig ist, dass Excimerlampen bei gleicher Lampenleistung zwei bis viermal teurer sind als vergleichbare Quecksilber-Lampen.

Die Verwendung von LEDs oder LED-Arrays in der Chemie ist bisher noch nicht weit verbreitet. Dies hat neben dem fachübergreifenden Aspekt vor allem auch technologische Ursachen. So wurden kurzwellige Leuchtdioden, im blauen bis UV-A-Spektrum, erst seit etwa 1995 kommerziell durch die Firma *Nichia* erhältlich. Eine Entwicklung zu leistungsfähigen und preislich attraktiven Systemen ist erst in den letzten Jahren gegeben [79]. Heutzutage sind von mehreren Herstellern verschiedene Modelle bis in der Bereich von 350 nm erhältlich.

Die Lichtemission einer LED beruht auf der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren (Excitonen) im Übergangsgebiet eines in Durchlassrichtung gepolten pn-Übergangs (Halbleiter). Die Größe der Bandlücke dieses Halbleiters bestimmt die Wellenlänge. Blaues Licht wird z.B. durch Galliumnitrid-Halbleitermaterialien erzeugt. Dadurch bieten LEDs aufgrund ihrer Funktionsweise ein enges Strahlungsspektrum (vgl. Abbildung 10) [80,81] welches auf den jeweiligen Photokatalysator angepasst werden kann. LEDs bieten eine sofortige Lichtemission in ihrem Wellenlängenbereich. Klassische Lampensysteme benötigen hingegen meist eine Aufheizphase. Einen weiteren Vorteil bietet die Kombinationsmöglichkeit der LEDs, d.h. sie können in Form von Arrays angeordnet werden. Somit kann die Bestrahlungsleistung durch die Anzahl der eingeschalteten LEDs reguliert oder durch einen Puls-Pause Betrieb erhöht werden. Der Platzbedarf einer LED beträgt ca. $0,4 \text{ cm}^3$ und ist damit allen anderen Lampensystemen überlegen. Zudem kann die Geometrie der Arrays relativ frei variiert werden, was größere Freiheiten bei der Photoreaktorgestaltung ermöglicht.

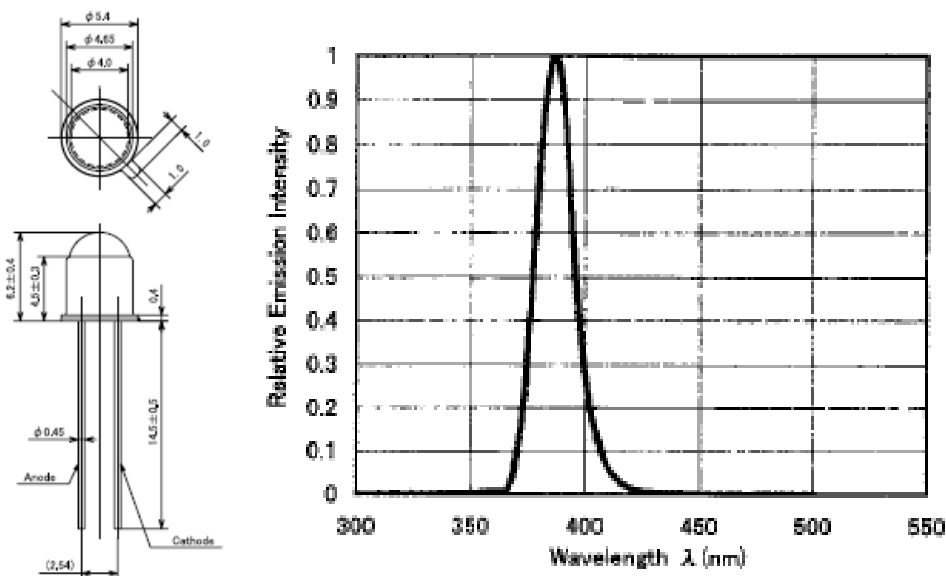


Abbildung 10: Links: Schema einer Diode der Firma Toyoda Gosei des Typs Purple Hi⁸⁰
Rechts: Strahlungsspektrum einer LED des Typs L395 der Firma Epitex⁸¹

4. Spezieller Teil

Die Arbeit wurde im Rahmen des DBU Projektes: *Photokatalytische Umluftaufbereitung im Automobil* (Aktenzeichen: 22695-31) durchgeführt [82]. In Kooperation mit *helsa-automotive GmbH & Co. KG* sollte ein aktives Umluftaufbereitungssystem zum photokatalytischen Abbau von VOCs in Automobilinnenräumen konzipiert werden.

Die Schwerpunkte dieser Arbeit lagen dabei auf der Herstellung und Modifizierung des Photokatalysators basierend auf der SOLECTRO[®]-Technologie. Des Weiteren spielte die Konstruktion eines Photoreaktors für geringe Durchsätze (Minireaktor) sowie die Verwendung und Eignungsprüfung von lichtemittierenden Dioden als UV-A-Quelle eine wichtige Rolle.

Die *helsa-automotive GmbH & Co. KG* übernahm die Herstellung und das Testen der Prototypen für den Einsatz im Automobil unter Verwendung von Excimerlampen und unter den vorgegebenen Volumenströmen. Weiterhin wurden von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* auf Basis der vorhandenen Filtersysteme Katalysatortests und Vergleiche durchgeführt.

Der geplante Einsatz im Automobil erfordert einige Randbedingungen, die bei der Entwicklung des Systems beachtet und eingehalten werden müssen. Aufgrund der Platzbegrenzung im Automobil ist ein maximales Reaktorvolumen von 2 L vorgegeben. Der Einsatz der Anlage findet unter Umgebungsbedingungen (relative Luftfeuchte im Bereich von 40-60 % und Temperaturbereich 20-30 °C) statt. Das Fahrgastzellenvolumen wurde auf 1 m³ festgelegt. Die Volumenströme während des Betriebes lagen im Bereich von 5 L/min bis 50 L/min. Die Leistungsaufnahme der UV-A-Quelle bzw. des gesamten Systems darf im Fahrbetrieb 100 W nicht überschreiten und bei Fahrzeugstillstand nur 20-35 W betragen. Die Schadstoffbelastung durch VOCs wurde auf einen Konzentrationsbereich von 10-1000 ppm festgelegt. Als Vertreter für die auftretenden VOC in Fahrgastzellen wurden nach der Studie von *Global2000* [8]: Acetaldehyd, 2-Propanol und Toluol ausgewählt.

Die Entwicklung und Konstruktion des photokatalytischen Aufbereitungssystems kann man grob in drei Arbeitspakete gliedern (Abbildung 11). Das Reaktordesign, den Photokatalysator und die UV-A Quelle.

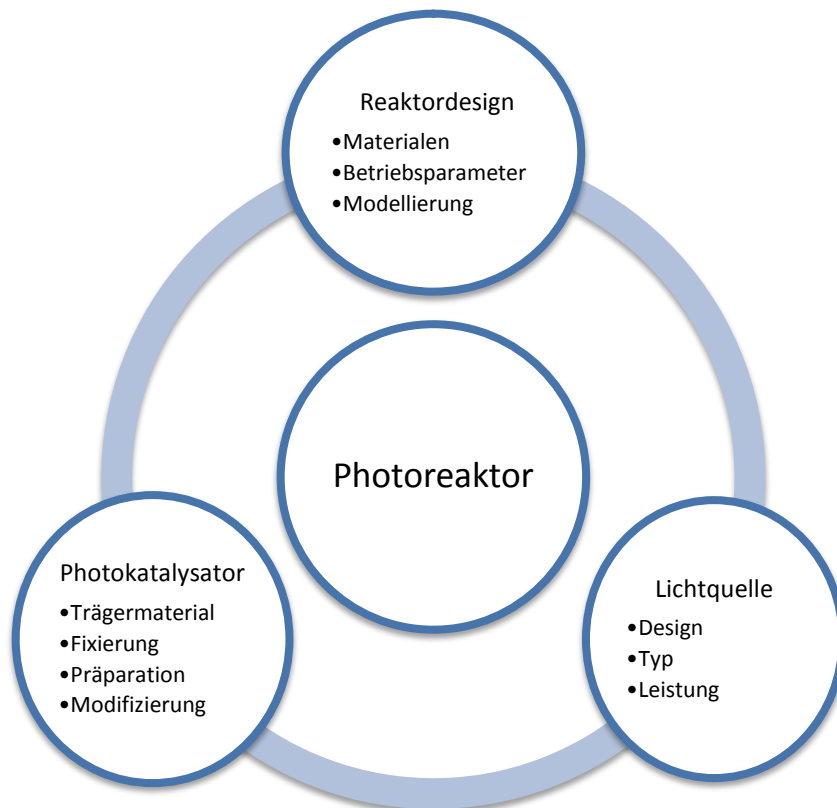


Abbildung 11: Schema des Konzeptansatzes für den Photoreaktor

Das Reaktordesign beinhaltet neben der Auslegung und Modellierung entsprechend der vorgegebenen Betriebsparameter, die Abstimmung auf den Photokatalysator, die Lichtquelle und die Integration in einen Testaufbau. Ähnlich wie beim Reaktor muss die Lichtquelle an die Rahmenbedingungen (Leistungsaufnahme, Baugröße) angepasst werden. Weitere Entwicklungsschritte stellen die Umsetzung einer geeigneten Ansteuerung und die Wahl der Betriebsweise der Dioden dar. Die Entwicklung des Photoreaktors reicht von der Herstellung, der Präparation und der Fixierung der Titandioxidschichten über das Testen verschiedener Substratmaterialien bis hin zur Schichtmodifizierung, um eine Steigerung der Effektivität zu erreichen. In den folgenden Kapiteln werden die Arbeiten und Ergebnisse zu den einzelnen Schwerpunkten vorgestellt.

4.1 Reaktordesign

Im Laufe der Arbeiten wurden mehrere Design-Konzepte für den Photoreaktor entwickelt. Hierbei standen für die Studien vor allem die quantitative und analytische Untersuchung der Abbauraten der Modellgase im Vordergrund. Im Speziellen wurden somit bestimmte Bedingungen an den Reaktor gestellt, wie zum Beispiel die Dichtheit des Reaktors über die Analysezeit und der Ausschluss von stofflichen Wechselwirkungen der Reaktorteile und Materialien mit den zu untersuchenden Substanzen. Das System sollte relativ einfach konzipiert werden, damit es möglichst modular in bereits bestehende *Heating, Ventilation und Air Conditioning Systems* (HVAC) integriert werden kann.

4.1.1 Rohrreaktor

Die ersten Vorversuche wurden an einem bereits vorhandenen Edelstahlrohrreaktor durchgeführt. Ursprünglich wurde das Reaktorgehäuse einer UV-A-Lampe des Typs *Blacklight Blue TL-D 18W/08* der Fa. *Phillips* ausgerüstet. Um die Lampe herum können in beliebiger Stückzahl die mit Titandioxid beschichteten Streckmetalle angeordnet werden. Sie werden durch Abstandshalter in der gewünschten Position befestigt. Da der Energieverbrauch der Lampe die angegebenen Grenzwerte überschritt, wurde der Aufbau so modifiziert, dass anstelle der Leuchtstoffröhre zwei LED-Arrays eingesetzt werden konnten (Abbildung 12).

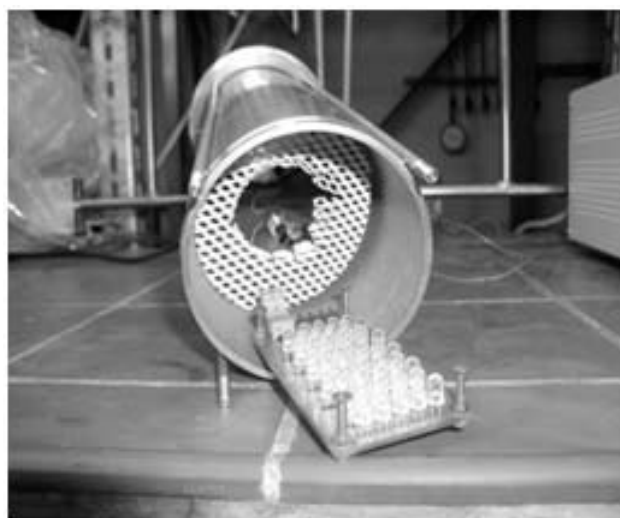


Abbildung 12: Rohrreaktor mit Ti-PVD-beschichtetem Aluminiumstreckgitter und Diodenarray

Das Reaktorvolumen betrug 2 L und konnte mit Volumenströmen von max. 2 L/min im Durchflussbetrieb betrieben werden. Als Modellverbindung wurde Toluol verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass die so aufgebaute Apparatur noch zahlreiche Schwachstellen aufwies. Einerseits war die bestrahlte Katalysatorfläche durch den schlechten Einfallswinkel der UV-A Quelle sehr gering. Damit verbunden zeigten sich nur niedrige Abbauraten. Andererseits lieferte der Aufbau nur einen geringen Spielraum für Variationen der Katalysatorträger (Geometrie, Material). Außerdem bereitete der Temperaturanstieg im Reaktor Probleme. Durch die Positionierung der UV-A Quelle im Reaktionsraum heizte sich der Innenraum bis zu 60°C auf. Dies hätte später technische Probleme bei der Umsetzung des Umluftsystems gegeben, da ein Kühlelement für den Luftstrom zusätzliche Kapazitäten einnimmt und Kosten verursacht. Ein anderes Problem ergab sich aus dem direkten Kontakt der UV-A-Quelle zu der Reaktormimik (Sensoren, Kunststoffleitungen der LED-Arrays). Dadurch wurde die Gleichgewichtseinstellung (Adsorption/Desorption der VOCs) und damit die Reproduzierbarkeit der Messungen erschwert.

4.1.2 Low-Cost-Reaktor

Neben der Konzeption des modularen Photoreaktors wurden verschiedene Low-Cost-Ansätze entworfen und getestet, die für einen späteren mobilen oder einmaligen Einsatz in Frage kommen. Die Systeme waren vor allem für schnelle Katalysatortests im stationären Betrieb gedacht. Die Konstruktion sollte möglichst schnell realisierbar sein und einen einfachen Aufbau aufweisen. Dazu wurde das Titandioxid auf ein Titanblech oder ein Ti-PVD-beschichtetes Aluminiumstreckgitter aufgebracht und zwischen zwei Borosilikatglas-33-Scheiben der Größe 100x100x1 mm arretiert. Hierbei wurden mehrere Bauweisen verwendet. Die Grundidee war eine schnelle Konstruktion des Reaktors durch Verkleben der einzelnen Komponenten. Es kam ein lösemittelfreier, UV-stabiler Polymerkleber (*Weicon Flex 310 M*) zur Anwendung (Abbildung 13 rechts). Hierbei dient das Substratmaterial sowohl als Abstandshalter als auch als Trägermaterial für den Katalysator. Bei einer weiteren Studie wurde ein anorganischer Kleber auf Wasserglasbasis (*Promat[®]-Kleber K84*) verwendet. Als Abstandshalter wurde ein Edelstahlrahmen (100x100x10 mm) verklebt.

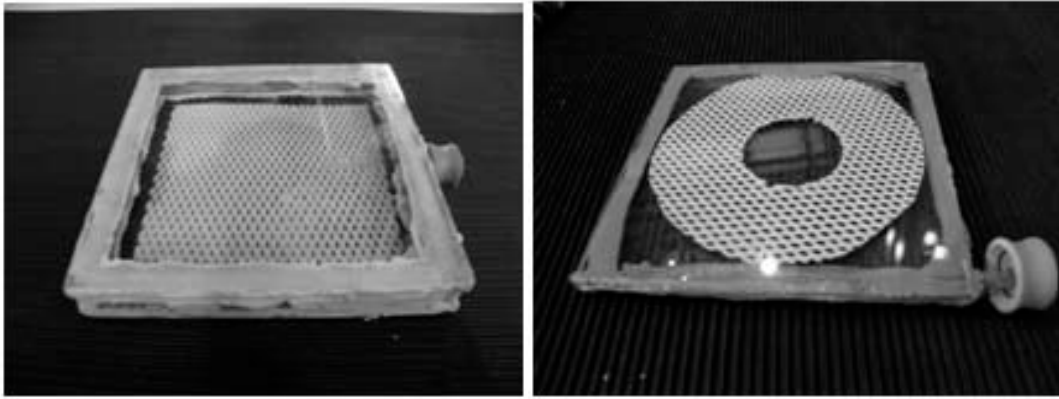


Abbildung 13: Geklebte Low-Cost-Reaktoren
 Links: anorganischer Kleber auf Wasserglasbasis
 Rechts: Polymerkleber

Beide Varianten können im stationären Betrieb verwendet werden. Es zeigte sich, dass der anorganische Kleber die geringsten Wechselwirkungen mit den VOCs hat. Beim Polymerkleber traten durch die Einwirkung der VOCs mit der Zeit eine Verfärbung und ein teilweiser Abbau des Klebers auf. Anfänglich waren die Systeme für ein schnelles Screening der Titandioxidkatalysatoren mit den Modellverbindungen geeignet. Durch den Einsatz des modularen Minireaktors wurde jedoch auf eine weitere Verwendung verzichtet, da eine Umrüstung auf neue Trägersubstrate und ein kontinuierlicher Betrieb nicht möglich oder insgesamt zeitaufwendiger waren. Trotzdem kann sich für spätere Anwendungen die Klebetechnik mit dem anorganischen Kleber als attraktive Low-Cost-Variante darstellen.

4.1.3 Modularer Mikroreaktor

Um die oben erwähnten Probleme zu lösen wurde ein neues Reaktorkonzept entwickelt. Dieses sollte einerseits die Trennung von Lampen und Reaktionsraum ermöglichen sowie sicherstellen, dass die verwendeten Materialien chemisch inert gegenüber den Modellgasen sind. Andererseits sollte durch die spezielle Auslegung des Reaktors eine einfache und leicht adaptierbare Variante gewählt werden. Eine erste Umsetzung erfolgte mit dem *Minireaktor* bestehend aus mehreren Teilsegmenten. Der einfache modulare Aufbau, in Abbildung 14 schematisch dargestellt, erlaubte eine schnelle Adaption auf veränderte Betriebsparameter.

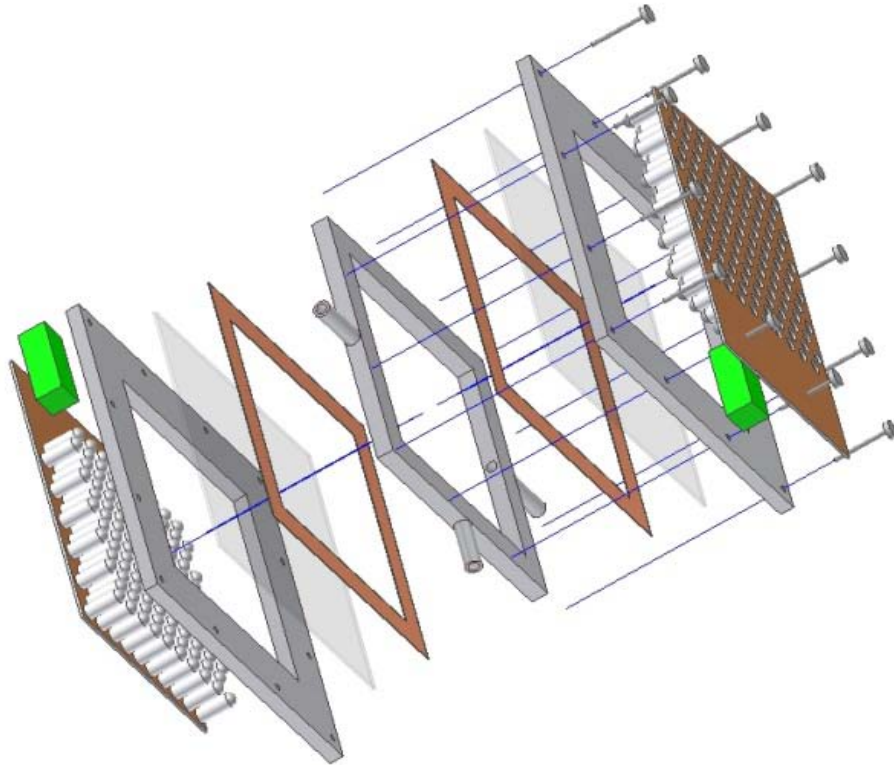


Abbildung 14: Explosionszeichnung des Minireaktor

Der Reaktor selbst ist aus Edelstahl gefertigt, um stoffliche Wechselwirkungen mit den Testgasen zu unterbinden. Der Reaktor setzt sich aus zwei Arretierungskomponenten (dem Rahmen), einem variablen Abstandshalter (Zwischenstück), zwei Glasscheiben und dem LED-Arraysystem zusammen. Die Abmessungen des Reaktorgehäuses betragen 120x120 mm (BxT). Die Höhe ist durch den Einsatz mehrerer Zwischenstücke variierbar (3 mm, 10 mm und 20 mm). Die Fenster für die Beleuchtung mit den LED-Arrays sind mit 80x80 mm ausgelegt. Als Bestrahlungsfenster wurden 100x100x1(3) mm Borosilikatglas-33-Scheiben der Firma Schott verwendet [83]. Hierbei lag die Transmission für den verwendeten UV-A-Bereich bei 90 % (Abb. 15). Das Reaktorleervolumen beträgt, abhängig vom gewählten Abstandshalter 19 cm³, 64 cm³ oder 128 cm³.

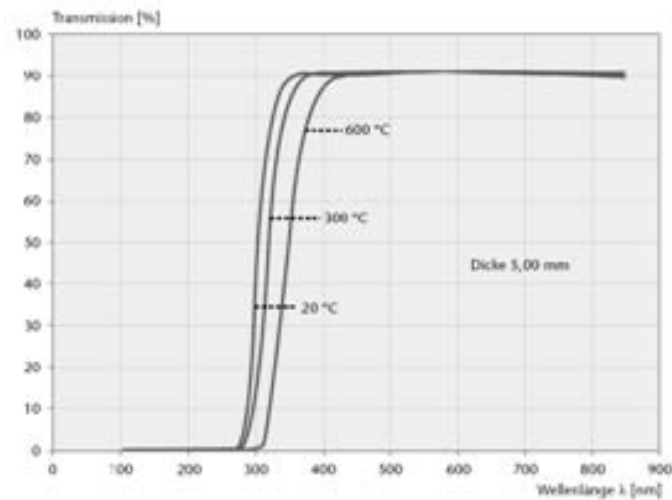


Abbildung 15: Transmissionsspektrum von Borosilikatglas-33 von Schott⁸³

Das Edelstahlgehäuse wird über mehrere Schrauben zusammengefügt und dadurch gasdicht abgeschlossen. Der Reaktor ist sowohl stationär als auch kontinuierlich zu betreiben. Durch den modularen Aufbau und der Verwendung von auswechselbaren Abstandshaltern sind verschiedene Reaktorvolumen realisierbar und damit einhergehend verschiedene Katalysatorträgerdimensionen möglich. Die beidseitige Anordnung von zwei LED-Arrays erlaubt eine flächendeckende Bestrahlung des Photokatalysators. In Abbildung 16 ist der weiter modifizierte Minireaktor in seiner aktuellen Auslegung dargestellt. Im Anhang B2 und B3 sind die einzelnen Bauteile noch einmal ausführlich dargestellt.

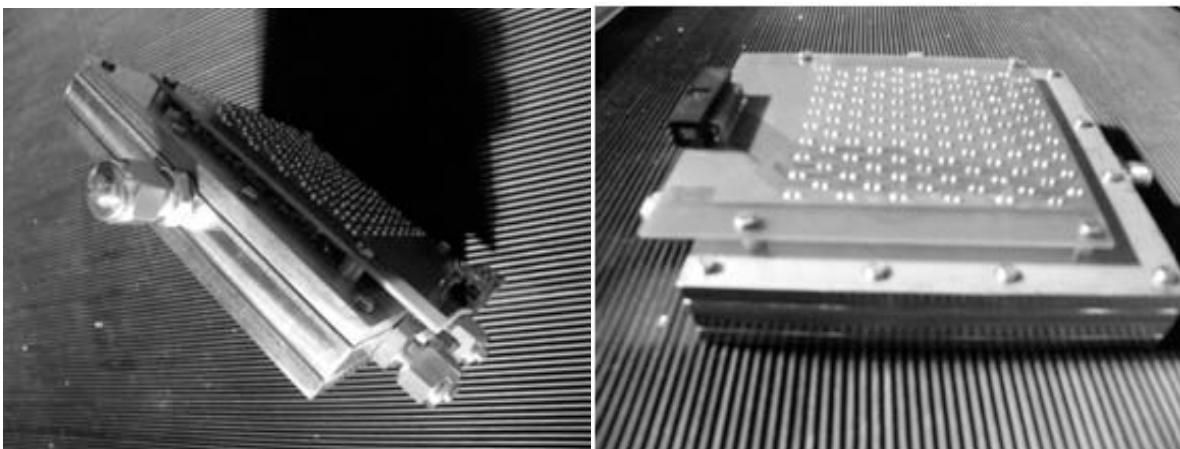


Abbildung 16: Edelstahl-Minireaktor mit einseitig bestücktem LED-Array

4.2 UV-A-Quelle

Gorges hatte gezeigt, dass der Einsatz von LEDs als Lichtquelle für Photodegradationen an Titandioxidschichten in der Flüssigphase technisch möglich ist [84]. Durch die schon eingangs erwähnten inhärenten Vorteile wie geringe Baugröße und geringer Energiebedarf, bieten LED spezifische Vorteile gegenüber Lampensystemen. So ermöglicht zum einen der geringe Raumbedarf (Faktor 1:100) einen direkten Kontakt zum Beleuchtungsort. Bei Lampensystemen ist meist eine Optik (Glasfaseroptik, Spiegelsystem) und ein Filtersystem nötig, um die Strahlung im gewünschten Wellenlängenbereich und an den gewünschten Ort zu bringen. Zum anderen ist durch das monochromatische Strahlungsspektrum und den geringen Energieverbrauch der LED eine effizientere Betriebsweise zu realisieren. Die Wärmeabstrahlung durch die LEDs ist im Vergleich zu anderen UV-A-Quellen sehr gering. Damit eignen sich LEDs hervorragend zur Integration in Systeme die bestimmten Platzansprüchen oder Energiebeschränkungen genügen müssen und insbesondere für mobile Applikationen.

Die Anwendung von LEDs für die Photodegradation an Titandioxidschichten erfordert Anregungswellenlängen kleiner oder gleich 390 nm. Daher wurden in dieser Arbeit UV-A-LEDs als Lichtquelle genutzt. Die Wellenlängenbreite der LED liegt im Allgemeinen bei 10-20 nm. Im Laufe der Arbeiten wurden aufgrund der technischen Weiterentwicklung der UV-A LED immer wieder neue leistungsfähigere Arrays konzipiert. Die verwendeten LED-Typen und ihre jeweiligen Spezifikationen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Verwendete UV-A-LEDs

UV-Dioden					
Typenbezeichnung	Epitex L395	Toyoda Gosei E1L5M	Nichia NSHU550A	Nichia NCCU033T-E	Nichia NCCU033AT
Max. Spannung	3,5 V	3,7 V	5 V	4,2 V	4 V
Max. Stromstärke	30 mA	20 mA	20 mA	500 mA	500 mA
Max. Lichtstärke	3,1 mW	2 mW	2,8 mW	125 mW	300 mW
Peak-Wellenlänge	395 nm	385 nm	375 nm	365 nm	365 nm

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, sind vor allem die neuen Generationen der UV-A-LED in Bezug auf ihre Leuchtstärke bzw. Lichtintensität konkurrenzfähig zu herkömmlichen Lampensystemen. Je nach Bauweise kann der Abstrahlwinkel der LED von 15-120° variiert werden. Eine hohe Lebensdauer von bis zu 10000 h liefert lange

Standzeiten und der Betrieb mit Kleinschutzspannungen ($<42\text{ V}$) ermöglicht die Verwendung im Automobil und bietet als Option die Verwendung von Solarzellen als Stromquelle.

Titandioxid adsorbiert im Bereich von 360-410 nm, je nachdem in welchem Phasenverhältnis und in welchem Kristallisationsgrad Anatas/Rutil vorliegen. Für die SOLECTRO[®]-Schichten wurde von Meyer durch Reflexionsmessungen das Adsorptionsmaximum der Mischphase zu 360 nm bestimmt [74]. Die Bande ist jedoch relativ breit und bei 390 nm beträgt die Adsorption der SOLECTRO[®]-Schichten noch ca. 30 %.

Da die Leistung einer einzelnen Diode anfänglich im Bereich von 2000–3000 μW lag und die ausgeleuchtete Fläche einer einzelnen Diode zu klein war, um damit ein photokatalytisches System zu Luftaufbereitung unter den gegebenen Betriebsparametern zu konzipieren, wurden LED-Arrays entworfen, die durch die Zusammenschaltung von mehreren LEDs auf die gewünschte Lichtstärke und Beleuchtungsfläche angepasst werden konnten.

Die ersten für das Umluftsystem verwendeten LED-Arrays wurden unter Verwendung von Leuchtdioden der Firma Epitex hergestellt. Hierbei wurde über eine angeschlossene Spannungsquelle (40 V; 0,15 A) die Leistung reguliert. Das UV-Dioden-Array bestand aus 50 LEDs des Typs HUVL395 (vgl. Abbildung 17). Die gesamte Lichtstärke betrug maximal 150 mW auf einer Fläche von 28 cm², bei einer Peakwellenlänge von 395 nm. Anwendung fand das Array im Rohrreaktor und bei den Low-Cost-Reaktoren.

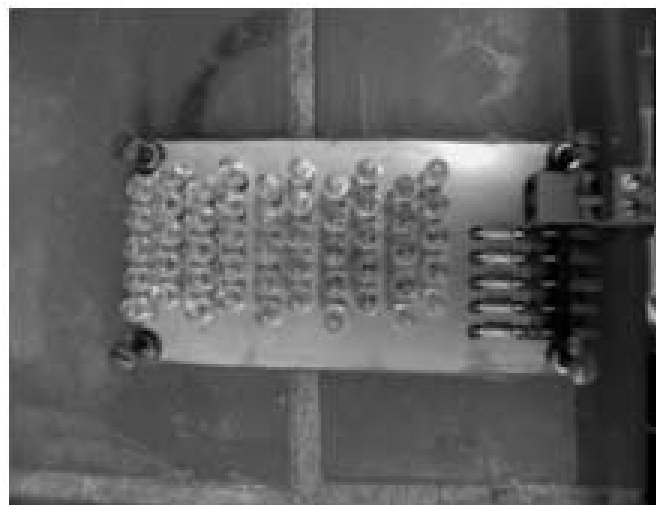


Abbildung 17: UV-A-LED-Array des Typs Epitex UVL395

Nachteile dieser Arrays waren neben fehlender Ansteuerung vor allem die geringe Lichtleistung und die kleine Beleuchtungsfläche.

Im Zuge des Designs des modularen Minireaktors wurde ein neues LED-Array konzipiert, welches auf den Minireaktor zugeschnitten wurde. In Zusammenarbeit mit der Firma *Innotas Produktions GmbH* wurde das in Abbildung 18 dargestellte Multi-LED-System umgesetzt. Die Ansteuerung des Arrays wird über ein Steuermodul und eine PC-Software realisiert. Das Array verwendet 110 LEDs des Typs *E1L5M* der Firma *Toyoda Gosei*. Es erreicht eine maximale Lichtleistung von 220 mW auf einer Fläche von 64 cm² bei einer Betriebsspannung von 12 V und 600 mA. Durch die Weiterentwicklung der LED-Technologie wurden in der nächsten Generation dieses LED-Array-Typs die *Nichia NSHU550A* LEDs verwendet. Anhang B4 zeigt den schematischen Aufbau des Steuermoduls und der Arrays.



Abbildung 18: Konstruktionsschema des LED-Array für den Minireaktor und von *Innotas Produktions GmbH* umgesetztes LED-Array

Während des Betriebs der Arrays erwärmt sich der Diodenkörper bei längerer Betriebszeit je nach Typ auf bis zu 70°C. Diese Erwärmung macht sich im Gegensatz zu klassischen Lampensystemen nicht so stark in einer Erhöhung der Umgebungstemperatur bemerkbar, da keine direkte IR-Strahlung ausgesendet wird, sondern nur eine Wärmekonvektion vom Diodenkörper auf das umliegende System (Luft) vorliegt. Allerdings kann die erhöhte Temperatur der LED-Körper Auswirkungen auf ihre Betriebsweise haben. So ist eine Verschiebung der Wellenlänge zu höheren Wellenlängen in Abhängigkeit der Temperatur dokumentiert (Abbildung 19) [85].

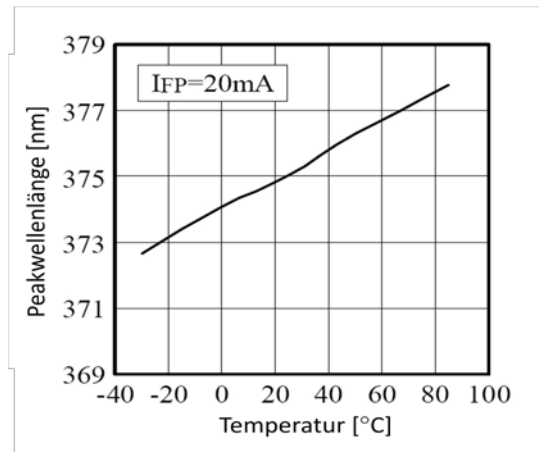


Abbildung 19: Beispiel für einen Wellenlängen-Shift einer LED durch Temperaturerhöhung⁸⁵

Die Ansteuerung der LEDs ermöglicht jedoch eine trägheitslose Schaltung (keine Aufheizphase), die über die entwickelte Steuersoftware in einem Puls-Pause-Betrieb realisiert wurde. Wie in Abbildung 20 zu sehen, erreicht die Temperatur der Dioden auf dem Array bei Dauerbetrieb über eine halbe Stunde ca. 70 °C (Messpunkt: Außenmantel einer LED des Typs *E1L5M*). Im Puls-Pause-Modus wird bei gleicher Betriebszeit nur ein Temperaturanstieg von 5 K verzeichnet. Somit kann durch eine geeignete Ansteuerung die Wellenlängenverschiebung verhindert werden. Dies war vor allem für die ersten LED-Generationen ein wichtiger Schrittschritt, da mit Wellenlängen im Bereich von 380-395 nm in die Flanke des Adsorptionsmaximums der SOLECTRO[®]-Schichten eingestrahlt wurde und eine weitere Erhöhung der Wellenlänge durch das Temperaturprofil mit einer Senkung der Photoeffektivität einhergeht.

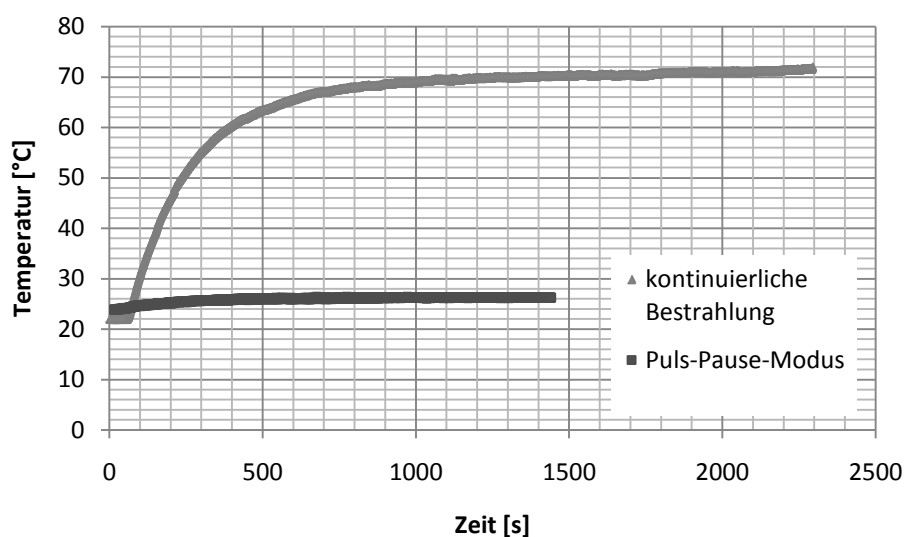


Abbildung 20: Aufheizkurve des 110er LED-Arrays im kontinuierlichen und im Puls-Paus-Betrieb

Um die Leistungsabgabe einer LED zu steigern, ist es möglich, diese gezielt zu übersteuern. Dies kann sowohl im Dauerbetrieb als auch im Puls-Pause-Betrieb realisiert werden. Über die dafür eigens von *Innotas Produktions GmbH* konzipierte Steuersoftware (Anhang B5) kann man gezielt einzelne Betriebsspannungen und Stromstärken auswählen. Puls-Pause-Zeiten können im Bereich von 100 msec gewählt werden.

Im Verlauf der Arbeiten wurde das Array für den modularen Reaktor auf eine neue Generation der LED *NSHU550A* der Firma *Nichia* umgerüstet. Dieses hatte im Vergleich zu den vorher verwendeten Dioden eine Peakwellenlänge von 375 nm und eine 70% höhere Lichtleistung (Vergleich siehe Tabelle 4).

Durch die kürzliche Entwicklung von Hochleistungs-UV-LED der Firma *Nichia* ist der Zugang zu sehr effektiven UV-A-Dioden im Bereich von 365 nm gegeben. Die Leistungsabgabe einer Diode beträgt dabei bis zu 300 mW. Das ist um den Faktor 100 höher, als die bis dahin verwendeten LED leisten konnten. In einer Vorstudie (Abb. 21) wurde ein Array konzipiert, um die Effektivität dieser Dioden zu testen. Es bestand aus neun Dioden des Typs *NCCU033T-E* der Fa. *Nichia*. Die maximale Lichtleistung betrug 1 W auf einer bestrahlten Fläche von 16 cm². Es hat sich jedoch sehr schnell gezeigt, dass ohne eine intelligente Ansteuerung und eine daran gekoppelte Kühlung die Hochleistungs-UV-A-Dioden über einen längeren Zeitraum nicht betrieben werden können. Grund hierfür ist die starke Wärmeentwicklung der Diodenkörper, welcher durch einen Puls-Pause-Modus nur bedingt gelöst werden kann.

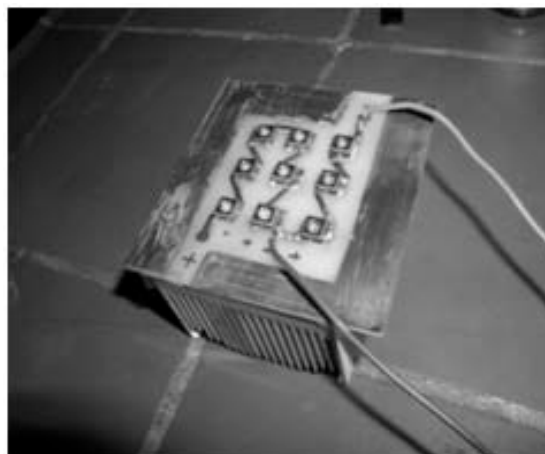


Abbildung 21: Hochleistungs-UV-A-LED-Array des Typs NCCU033T-E mit passiver Kühlung

Es wurden daher ein neues Array und Steuergerät konzipiert, welche mit einem Temperaturfühler ausgerüstet waren. Der Sensor ist im Array untergebracht und

verhindert ein Überhitzen des Array durch Abschalten bei einer eingestellten Grenztemperatur (in diesem Fall 70°C). Eine Darstellung des Array und der Steuereinheit ist dem Anhang B6 zu entnehmen. An diesem Aufbau wurden noch weitere Modifikationen vorgenommen, so dass die aktuelle Version über eine Steuerung der Stromstärke zur Leistungsregulierung der UV-A-Dioden, sowie über eine an den Temperatursensor gekoppelte, geregelte aktive Kühlung verfügt. Je nach Temperatur auf der Leiterplatte werden zwei PC-Lüfter, die auf einer Metalllamelle sitzen, reguliert. Zur besseren Wärmeleitung wurde eine Metallschiene in die Leiterplatte integriert. In Abbildung 22 ist ein solches Hochleistungs-UV-A-Array mit Steuermodul dargestellt.

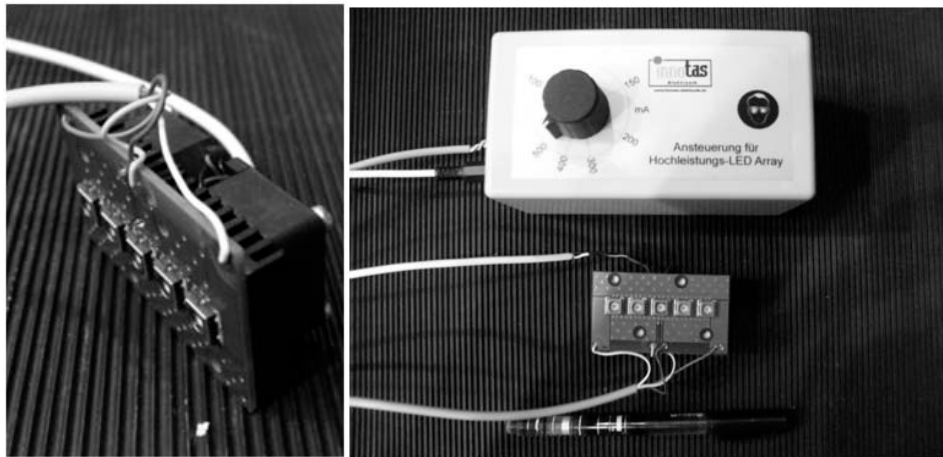


Abbildung 22: Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung

4.3 Photokatalysator

Neben einem effizienten Abbau der Schadstoffe bzw. VOCs muss der Katalysator für den späteren Einsatz im Automobilbereich auch ökonomische Aspekte wie gute Verfügbarkeit und geringe Kosten erfüllen. Aufgrund seiner möglichen Exposition gegenüber Menschen darf er außerdem keine toxischen Merkmale aufweisen. Diese Kriterien erfüllt Titandioxid. In Kombination mit dem SOLECTRO[®]-Verfahren lassen sich photokatalytisch aktive Titandioxidschichten auf Ventilmetalle fixieren und sind somit leicht zugänglich für eine Vielzahl an Applikationen. Ziel ist es, mittels der trägerfixierten Titandioxidschichten ein breites Spektrum an Schadstoffen photokatalytisch abzubauen, da die auftretenden VOCs in Innenräumen ebenfalls eine Vielzahl an Stoffklassen beinhalten (siehe Tabelle 1). Durch das breite Spektrum an potenziellen Schadstoffen eignet sich Titandioxid ausgezeichnet als Katalysator, da er durch die eingangs beschriebene Funktionsweise in der Lage ist eine Vielzahl von Verbindungen zu photomineralisieren. Auf der anderen Seite muss man allerdings bedenken, dass sich diese unselektive Arbeitsweise auch ungünstig beim Abbau von Stoffgemischen oder Nebenprodukten auswirken kann. So können zum Beispiel weniger gefährliche Stoffe bevorzugt durch den Photokatalysator abgebaut werden und somit die katalytischen Zentren für potenziell gefährliche Stoffe besetzen. Weiterhin ist zu prüfen, ob und vor allem welche Nebenprodukte bei der Photomineralisation entstehen. Viele Anwendungen zeigen zwar Abbauraten der VOCs, gehen aber nicht auf eventuelle Nebenprodukte ein. Dies ist für den angestrebten Einsatz im Automobil ein wichtiger Punkt. Im ungünstigsten Fall könnte der Photokatalysator durch den Abbau der VOCs toxisch bedenklichere Substanzen produzieren.

Die Arbeiten, die zur Herstellung und Fixierung der Titandioxidschichten sowie deren Modifikation unternommen wurden, lassen sich wie in Abbildung 23 dargestellt gliedern.

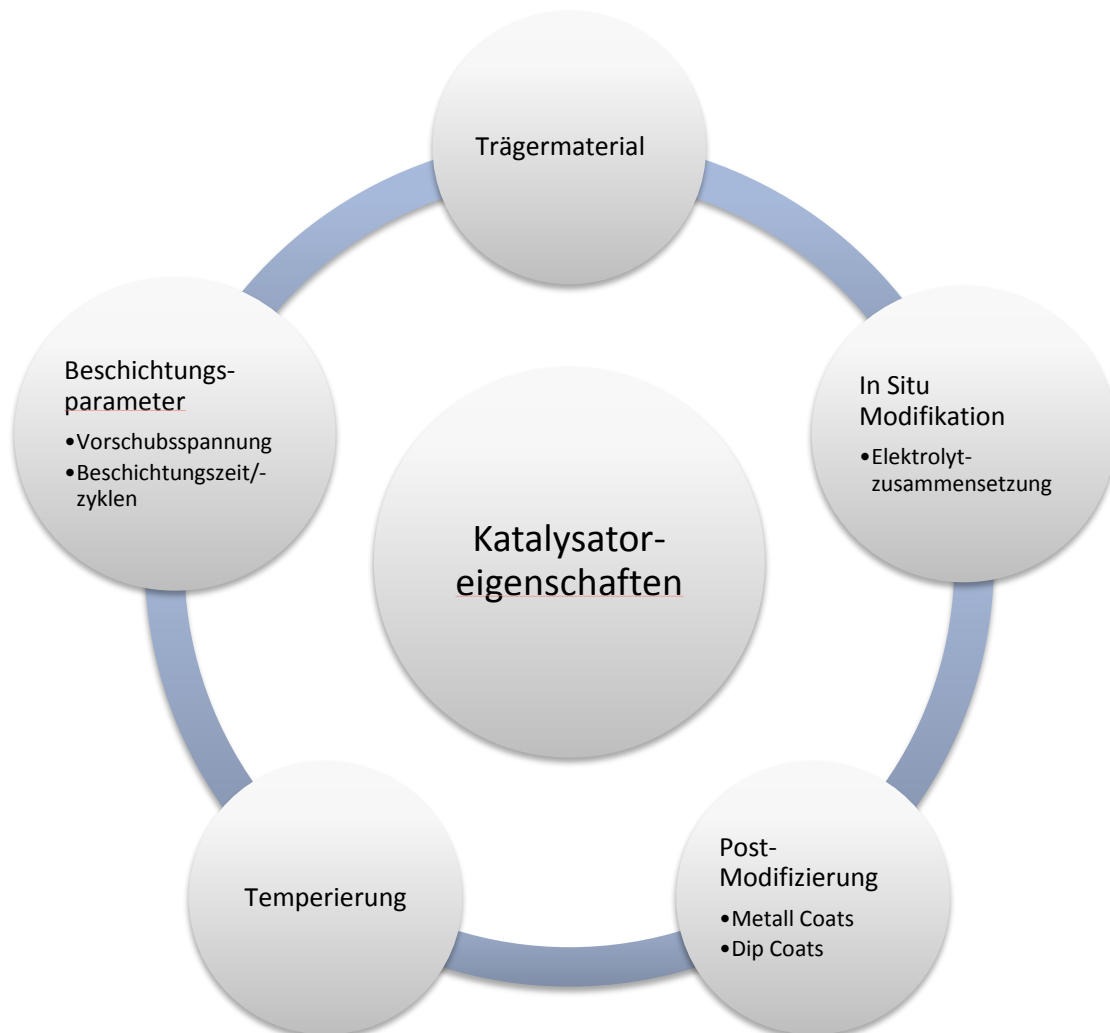


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Arbeitspakete zum Photokatalysator

Eine Modifizierung der Beschichtungsparameter erlaubt die Anpassung an das Substratmaterial und knüpft damit an das Reaktordesign an. Weiterhin kann man über die Variation der Parameter Spannung, Beschichtungszeit und Badtemperatur, die Schichtzusammensetzung und damit deren photokatalytische Eigenschaften steuern.

Die photokatalytischen Eigenschaften lassen sich ebenfalls über die Zusammensetzung des Elektrolyten steuern. So können z.B. durch entsprechende Precursor-Verbindungen Co-Oxide in die Titandioxidschichten eingebaut werden.

Die Wahl der Temperbedingungen der hergestellten Titandioxidschichten wirkt sich auf das Phasenverhältnis von Rutil/Anatas aus.

Mögliche Nachbehandlungen oder Postmodifizierungen der Titandioxidschichten mit Metall-Coats oder Dip-Coats erlauben eine weitere Anpassung an die Betriebsparameter oder ermöglichen einen selektiveren bzw. effektiveren Abbau bestimmter Stoffklassen.

Im Folgenden werden die angesprochenen Punkte näher behandelt.

4.3.1 Modifikation des Photokatalysators

4.3.1.1 Substratmodifizierung unter Verwendung des SOLECTRO[®]-Verfahrens

Die generellen Anforderungen, die an das Katalysatorträgermaterial gestellt werden, sind zum einen die Bereitstellung einer möglichst großen Oberfläche, zum anderen soll ein kostengünstiges und leicht zu verarbeitendes Material zur Anwendung kommen. Im Rahmen der Arbeit wurden daher mehrere Materialien auf ihre Eignung geprüft. Ausgehend von den Arbeiten von Meyer [77], Gorges [84] und Graf [76] wurden Titansubstrate in Form von Titanblechen, Titanfolien und Ti-PVD-beschichtete Streckgitter aus Aluminium verwendet. Weiterhin wurden der Einsatz von Cellulosefaser- und Kunststoffsubstraten getestet.

Die SOLECTRO[®]-Beschichtung der Trägermaterialien geschah unter Verwendung des Standardelektrolyten E01. Die Herstellung des E01-Elektrolyten erfolgte in zwei Teilschritten. Zuerst wurde eine wässrige Lösung bereitgestellt, dazu wurden 37,2 g EDTA-Na₂ in 500 ml destilliertem Wasser vorgelegt und anschließend 10 ml 25%iges NH₄OH und 1 g Ammoniumacetat zugegeben. Dann wurde gerührt bis eine klare Lösung entstand. In einer zweiten Lösung wurden 50 ml 2-Propanol mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat vorgelegt und 50 ml Acetylaceton zugegeben. Anschließend wurde die wässrige Lösung langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 gegeben und weitergerührt bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hatte. Danach wurde mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Zur Beschichtung von Volltitansubstraten wurden Titanbleche der Maße 10x40x2 mm zurechtgeschnitten und anschließend mit Aceton entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Die Bleche wurden anodisch kontaktiert und in 5 L des Standardelektrolyten E01 getaucht. Über einen Zeitraum von 200 s bei 180 V, 10 A und einer Vorschubspannung von 20 V/s wurde die Beschichtung durchgeführt. Nach Abschluss der Beschichtung wurden die Bleche mit destilliertem Wasser gewaschen und im Muffelofen bei 400 °C für

2 h getempert. Die Verwendung von Titanblechen und Folien lieferte photokatalytisch aktive Titandioxidschichten, die jedoch durch ihre geschlossene Gesamtfläche und ihre Geometrie ungünstige Eigenschaften in Bezug auf die angestrebte Stoffstromführung und den Einbau in den Photoreaktor lieferten. Darüber hinaus sind reine Titansubstrate für den späteren Einsatz aus Kostensicht eher unattraktiv.

Da Aluminium als Substrat bisher keine dichten und haftfesten Schichten lieferte, musste eine Vorbehandlung des Substrates durch eine PVD-Beschichtung mit Titan erfolgen. Dazu wurden Aluminiumgitter der Maße 80x80x1 mm zurechtgeschnitten und von der Fa. *Techno-Coat Oberflächentechnik GmbH* mit einer PVD-Titanschicht überzogen. Anschließend wurden die Gitter mit Aceton entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Für die Beschichtung mit Titandioxid wurden diese Gitter anodisch kontaktiert und in 20 L des Standardelektrolyten E01 getaucht. Über einen Zeitraum von 400 s bei 190 V, 15 A und einer Vorschubspannung von 15 V/s wurde die Beschichtung durchgeführt. Nach Abschluss der Beschichtung wurden die Gitter mit destilliertem Wasser gewaschen und im Muffelofen bei 400 °C für 2 h getempert. Die maschenartige Geometrie der Streckgitter ermöglicht eine Vergrößerung der Kontaktfläche und bessere Strömungsbedingungen für fluide Medien.

Organische Substrate und Kunststoffe zeichnen sich durch ihr geringes Gewicht und ihre gute Formbarkeit aus und eignen sich daher gut als Substratmaterial. Als Vertreter für organische Substrate wurden Cellulosefasern getestet. Diese mussten ebenfalls mit einer Ti-PVD-Schicht belegt werden, um eine Beschichtung mit Titandioxid durch das SOLECTRO[®]-Verfahren zu ermöglichen. Hierbei zeigten sich jedoch technische Probleme. So quillt das organische Substrat im Elektrolytbad auf, was zum Aufreißen der Titanschicht führt und daraus folgend keine elektrische Leitfähigkeit auf der Substratoberfläche gegeben ist. Durch die Verwendung von heißgepresster Cellulose konnte man das Quellproblem umgehen, aber aufgrund der örtlichen hohen Temperaturspitzen am Substrat während der Beschichtung wurde die Matrix weitgehend zerstört. Die Cellulosesubstrate wurden über 100 s bei 160 V, 5 A und einer Vorschubspannung von 5 V/s beschichtet.

Im Bereich der Kunststoffsubstrate wurden Kunststoffvliese bestehend aus Biko-Fasern (Bikomponenten-Fasern) mit PA-Kern und PET-Hülle der Firma *helsa-automotive GmbH & Co. KG* verwendet. Der Vorteil dieser Filter liegt in der Möglichkeit, dass der Stoffstrom, im Gegensatz zu den Metallsubstraten durch die Filter geführt werden kann, wodurch weitere Freiheiten im Reaktordesign eröffnet werden. Die Bedampfung mit Titan

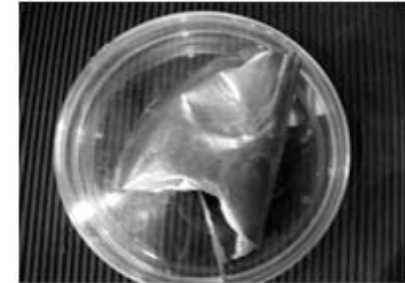
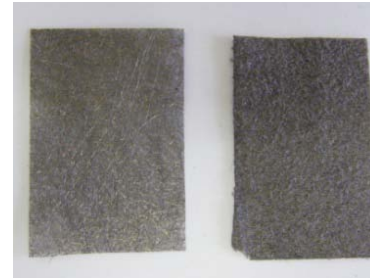
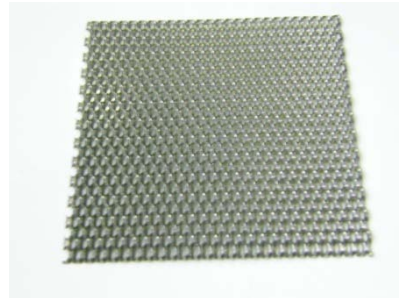
wurde erfolgreich durchgeführt. Ähnlich wie bei dem Cellulose-Substrat, konnte eine Beschichtung mit Titandioxid über das SOLECTRO[®]-Verfahren nicht erreicht werden, da die hohen Temperaturspitzen die Matrix zerstörten. Die gewählten Beschichtungsparameter entsprachen denen der Cellulosesubstrate. Um die Eignung der Kunststofffilter dennoch zu testen, wurde mittels Dip-Coating mit *TKC304* der Firma *Tayca* eine Titandioxidschicht aufgetragen. Die so erhaltenen Katalysatorschichten wurden im Zuge der Abbaumessungen der VOCs mit UV-A bestrahlt. Hierbei zeigte sich, dass durch die UV-A-Strahlung nicht nur die VOCs aus der Gasphase abgebaut wurden, sondern es auch zu Zersetzungsprozessen der Katalysatormatrix kam. So wurden bei *helsa-automotive GmbH & Co. KG* mittels GC-MS-Messungen Bruchstücke von Polyamid und Polyester gefunden.

In Tabelle 6 ist eine Übersicht über die beschichteten Substratmaterialien gegeben. Die Versuche haben gezeigt, dass titanbeschichtete Aluminiumstreckgitter die meisten Vorteile vereinen. So konnten erfolgreich geschlossene Titandioxidschichten aufgebracht werden und aufgrund der guten Verfügbarkeit und der Verarbeitungsmöglichkeiten (Formgebung) eignen sie sich ebenfalls für die späteren Applikationen im Photoreaktor. Die Aluminiummaschen bieten durch ihre Geometrie eine große Substratoberfläche und weisen zudem gute Eigenschaften in Bezug auf ihre Strömungsführung auf. Die Resistenz gegenüber UV-A-Strahlung und der weiteren Photodegradation ermöglicht eine lange Lebensdauer der Systeme.

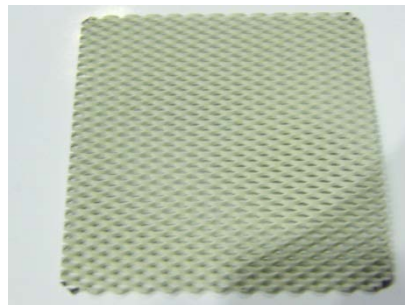
Tabelle 6: Übersicht der verwendeten Substratmaterialien

Substratmaterial

Titan	Titan-PVD bedampftes Aluminium	Kunststoffvliese (mit Titan bedampft)	Cellulose
-------	--------------------------------	--	-----------



Mit Titandioxidbeschichtung



Der bisherige Stand erlaubte nur die Beschichtung von Aluminiumsubstraten mit Titandioxid, die einem vorherigen Prozessschritt mit einer dünnen Titanschicht belegt wurden. Die Titanschicht wurde mittels PVD-Verfahren von der Fa. *Techno-Coat Oberflächentechnik GmbH* aufgebracht und weist Schichtdicken von 1-5 μm auf. Auf die so vorbehandelten Schichten konnte das SOLECTRO[®]-Verfahren angewendet werden. Es bildet sich im Verlauf der Beschichtung die typische Konversionsschicht auf dem Titan aus und im Folgeschritt wächst das Titandioxid aus dem Elektrolyten auf. In Abbildung 24 ist eine REM-Aufnahme als Querschnitt einer Titandioxidschicht auf einem Aluminiumgitter mit Ti-PVD-Bedampfung dargestellt.

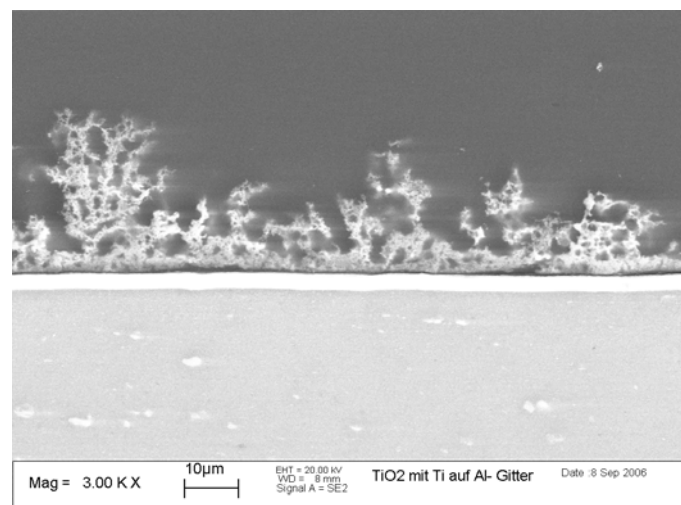


Abbildung 24: Aluminiumsubstrat mit Titan PVD-Zwischenbeschichtung und SOLECTRO[®]-Titandioxidschicht

Ohne die Titanzwischenbeschichtung bilden sich keine geschlossenen Oxidschichten aus, sondern nur Agglomerate auf der Substratoberfläche, welche eine sehr schwache Haftung besaßen und leicht abplatzen (Abbildung 25).

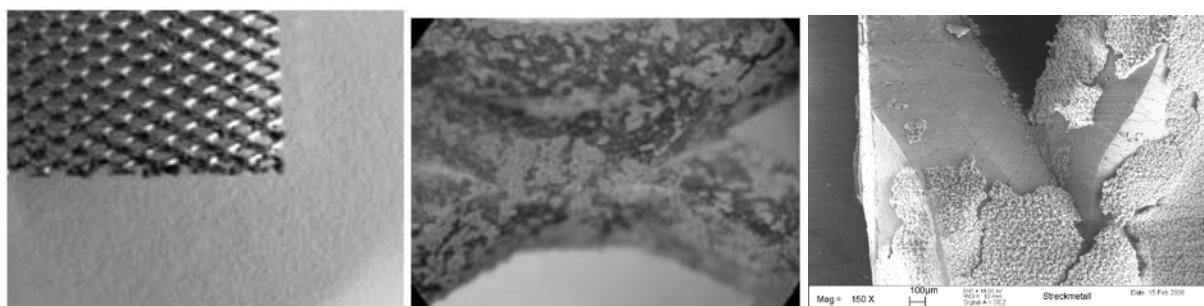


Abbildung 25: Aufnahmen unvollständiger Titandioxidbeschichtungen von Aluminiumsubstraten

Die PVD-Beschichtung des Aluminiumsubstrates erforderte jedoch einen relativ großen Zeit- und Arbeitsaufwand. Im Rahmen der Arbeiten konnte durch die Anpassung und Optimierung der vorhandenen Beschichtungstechnologie dieser Arbeitsschritt umgangen werden. Hierbei wurden die Beschichtungsparameter so angepasst, dass es nun möglich ist, die SOLECTRO[®]-Titandioxidschicht direkt auf das Aluminium-Substrat aufzubringen, ohne dafür extra eine PVD-Titanzwischen-schicht aufzudampfen (Abbildung 26). Dies wurde in einer Patentschrift festgehalten [86].

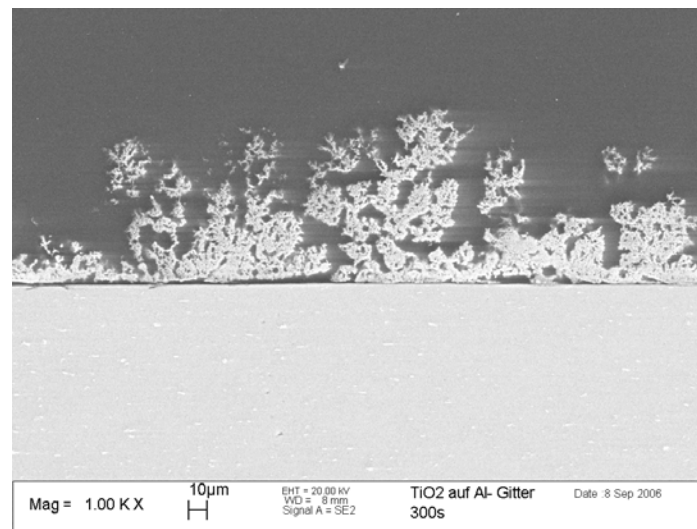


Abbildung 26: Aluminiumsubstrat ohne Titan PVD-Zwischenschicht

Für die Prototypen der Firma *helsa-automotive GmbH & Co. KG* sind so genannte Aluminiummikromaschen der Firma *Rau Streckgitter* zur Anwendung gekommen. Die verwendeten Maschengrößen reichen von 3x2x0,5x0,3 mm über 6x3x1,5x0,5 mm (Anhang B7). Durch die engen Maschen wird eine weitere Vergrößerung der Substratoberfläche und damit einhergehend der Katalysatoroberfläche erreicht. Die Mikromaschen sind zudem sehr leicht und lassen sich durch ihre geringe Dicke ausgezeichnet formen. Für die Anwendung bei *helsa-automotive GmbH & Co. KG* wurden die Maschen nach der Beschichtung auf eine Faltenhöhe von 5 mm plissiert (Abbildung 27).

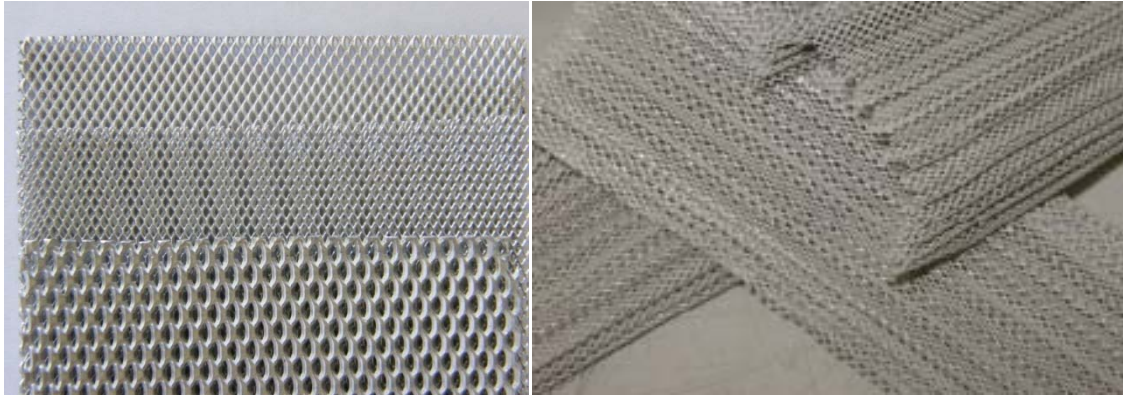


Abbildung 27: Links: unterschiedliche Maschengrößen der Aluminiumgitter
Rechts: beschichtete und plissierte Aluminiummikromaschen

Um die direkte Aluminiumbeschichtung durchzuführen, mussten die technischen Parameter der bestehenden Anlage optimiert oder verändert werden.

4.3.2.1 Modifizierung des SOLECTRO[®]-Verfahrens und der Beschichtungsanlage

Um eine möglichst dichte und vollständige Bedeckung der Aluminiummaschen mit Titandioxid zu erreichen, wurde die Beschichtungsanlage in ihrer Leistungsfähigkeit verbessert. Dazu wurde das vorhandene System ausgebaut, indem das Badvolumen von fünf Liter auf zwanzig Liter erhöht wurde. Die Kühlleistung wurde durch die Verwendung eines leistungsfähigeren Kryostaten (Haake K50) an die Baddimension angepasst, um damit die Beschichtung von größeren Oberflächen zu ermöglichen und gleichzeitig eine längere Beschichtungsdauer zu erzielen. Die elektrische Stromdichte auf das Substrat wurde erhöht, indem einerseits die Betriebsparameter variiert wurden und andererseits der Elektrodentyp von einer Ringelektrode auf eine Buchelektrode umgerüstet wurde.



Abbildung 28: Beschichtungsanlage mit zwei Badeinsätzen; links das 5 L Bad und rechts das 20 L Bad

Des Weiteren wurde der Bereich der verwendeten technischen Betriebsparameter optimiert. So wurde die angelegte Beschichtungsspannung von 160-190 V auf 230-260 V erhöht. Auf die jeweiligen Substratdimensionen und Materialien werden die Parameter im Einzelnen angepasst (Tabelle 7). Über die Beschichtungsdauer bzw. den Energieeintrag kann die Schichtdicke der Titandioxidschichten variiert werden.

Tabelle 7: Betriebsparameter der Beschichtungsanlage

Parameter	Bereich	Toleranz	verwendete Einstellungen
Spannung	0-400 V	± 5 V	230-260 V
Stromstärke	0-25 A	$\pm 0,25$ A	10-20 A
Frequenz	250-5000 Hz	± 50 Hz	1500 Hz
Temperatur	-10 – 30°C	± 1 °C	0-20°C
Beschichtungszeit	0-1000 s	± 1 s	100-600 s

In Abbildung 29 ist ein typisches Diagramm einer Strom/Spannungskennlinie für eine direkte Beschichtung eines Aluminiumsubstrates mit Titandioxid gezeigt. Hierbei wurde eine 80x80x0,5 mm große Aluminiummasche des Typs (3x2x0,5x0,5) für 300 s bei 230 V beschichtet.

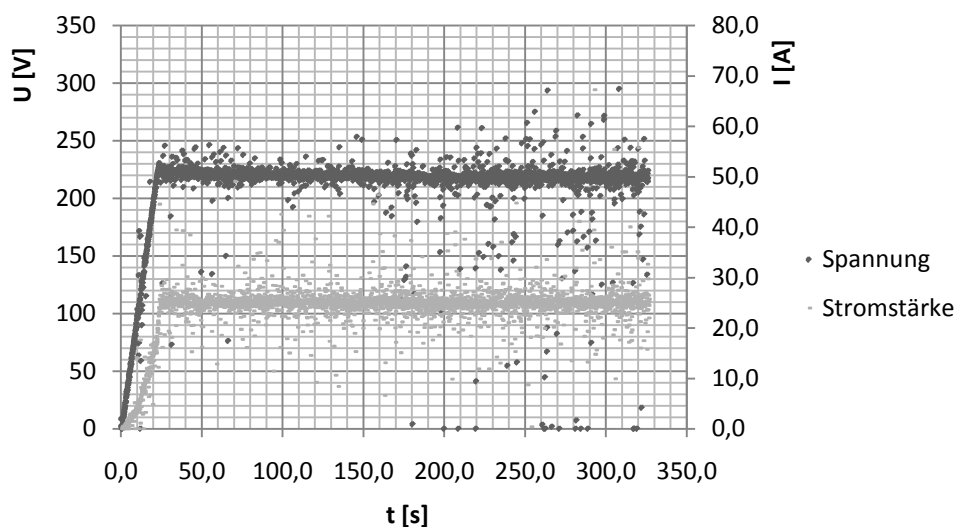


Abbildung 29: Strom/Spannungskennlinie einer SOLECTRO®-Beschichtung für ein Aluminiumsubstrat

Wie schon erläutert wurde, bildet sich bei einer Beschichtung eines Titansubstrates oder eines Substrates mit einer Titan-PVD-Zwischenschicht im Laufe des plasmachemischen Prozesses eine Sperrschicht (Abbildung 30) aus. Diese verhindert eine erneute Behandlung des Probenkörpers mit dem SOLECTRO[®]-Verfahren, da sie selbst nichtleitend ist. So kann es bei Titansubstraten und titanbeschichteten Substraten dazu kommen, dass das Substratmaterial, welches der Beschichtung unterliegt, durch einen frühzeitigen Abbruch oder ein fehlerhaftes Starten der Anlage (loser Kontakt der Anode, falsche Parametereingabe) zwar mit der Sperrschicht belegt wird, aber keine oder nur eine unzureichend dichte Titandioxidschicht ausbildet. Das Substrat ist somit für weitere Beschichtungsvorgänge unbrauchbar.

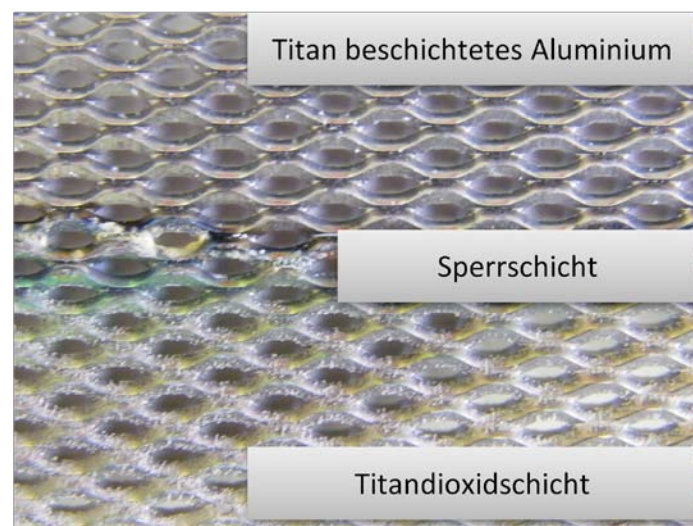


Abbildung 30: Titan-bedampftes Aluminiumsubstrat mit Sperrschicht und Titandioxidschicht

Reine Aluminiumsubstrate ohne Titanzwischen-schicht können jedoch erneuten Beschichtungsvorgängen unterzogen werden. Untersuchungen der beschichteten Aluminiumproben mittels Röntgenreflektionsmessungen und REM (*Bergakademie Freiberg*) haben keine geschlossene Oxidschicht des Aluminiums nachweisen können [87]. In Abbildung 31 ist das Röntgendiffraktogramm für ein Aluminiumgitter, (Beschichtungsparameter: 300 s bei 230 V und 15 A) dargestellt. Weitere röntgenografische Phasenanalysen und die verwendeten Messbedingungen sind in Anhang A1 und B8 gegeben.

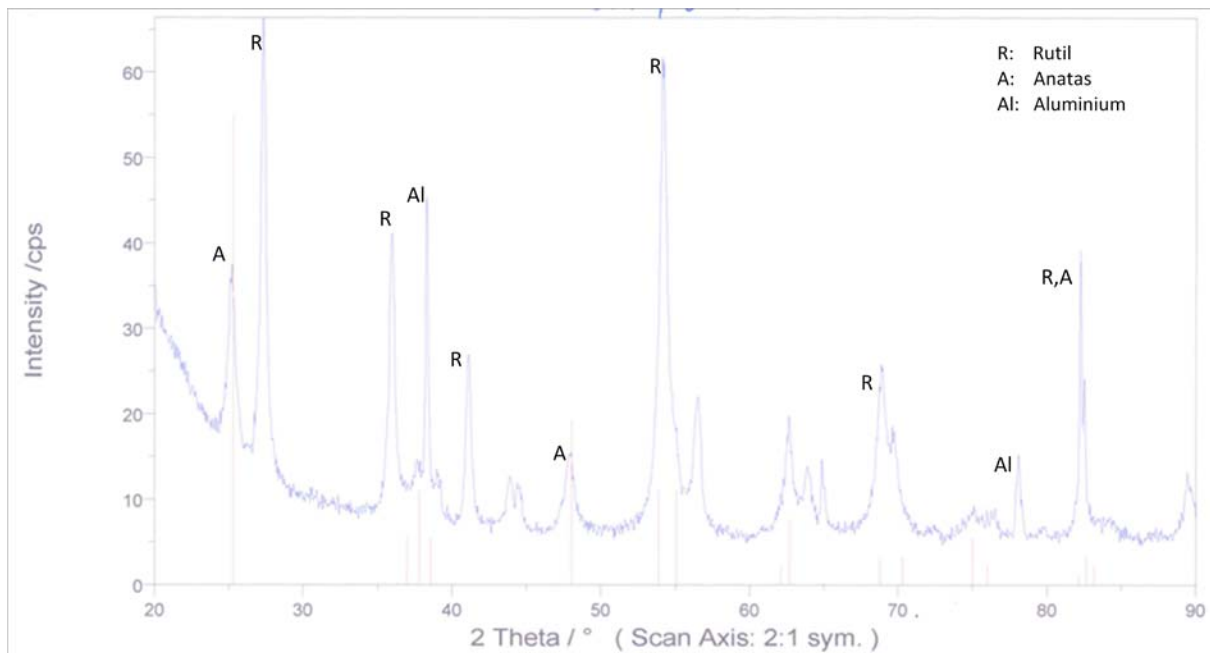


Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm für ein direkt mit Titandioxid beschichtetes Aluminiumsubstrat

Es hat sich gezeigt, dass es bei der Beschichtung der Aluminiumsubstrate, im Gegensatz zum Titansubstrat, nicht zur Ausbildung einer geschlossenen nichtleitenden Konversionsschicht in den ersten Sekunden des Beschichtungsprozesses kommt. Damit sind weitere nachfolgende Beschichtungen der Substratkörper möglich, da der Stromfluss nicht behindert wird. Durch die direkte Beschichtung des Aluminiumsubstrates ist es somit möglich, den Prozess der Beschichtung abzuändern. Für die technische Anwendung bieten sich dadurch gleich mehrere Vorteile.

Zum einen kann so eine bessere Temperaturregelung des Elektrolytbades vorgenommen werden. Bisher war es aufgrund der Konversionsschicht nötig, dass man das komplette Substrat in einem Durchgang beschichtet. Dies ergab vor allem bei großen Substratdimensionen Komplikationen bei der Temperaturregulierung des Elektrolytbades. Diese steigt während der Beschichtung stetig an und ab ca. 30 °C wird die Beschichtung negativ beeinflusst. Bei den Aluminiumsubstraten ist eine einfache Beschichtung von größeren Dimensionen möglich, indem kürzere, aber dafür mehrere Beschichtungsschritte vorgenommen werden und somit immer in einem optimalen Temperaturbereich gearbeitet werden kann.

Zum anderen ist es durch die mehrfache Beschichtung möglich, die aufgetragene Schichtdicke und die Katalysatormenge über die Beschichtungszyklen zu steuern. Die ermittelten Schichtdicken und ein optischer Vergleich bei unterschiedlichen

Beschichtungsschritten zeigen Tabelle 8 und die nachfolgenden REM-Aufnahmen (Abbildung 32-35). Dargestellt sind hierbei Querschnitte durch die Aluminiummasche und eine Vergrößerung eines einzelnen Aluminiumstranges. Die verwendete Messmethode ist in Anhang A2 wiedergegeben.

Tabelle 8: Ermittelte Schichtdicken nach unterschiedlichen Beschichtungszyklen

Anzahl der Beschichtungen	Schichtdicken [μm]			
	Min	Max	Mittel	Standardabweichung
1	20,17	89,87	51,18	20,28
2	32,64	119,69	70,59	23,14
3	44,02	224,88	114,04	46,17

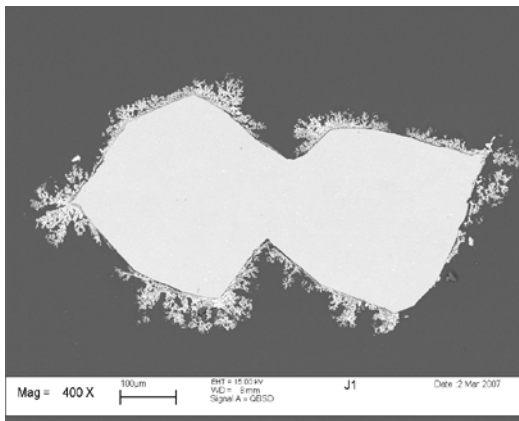


Abbildung 32: REM-Querschnittsaufnahme einer einmalig beschichteten Aluminiummasche

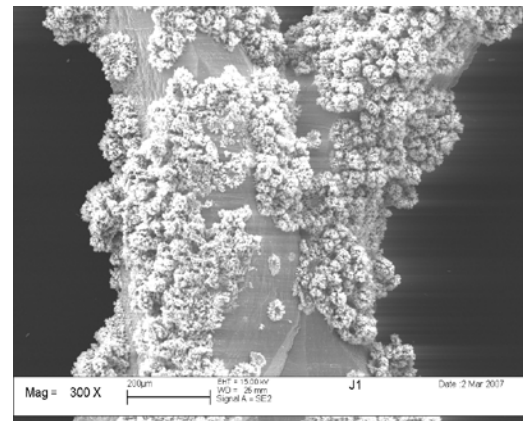


Abbildung 33: REM-Aufnahme eines Aluminiumstranges mit einmaliger Beschichtung

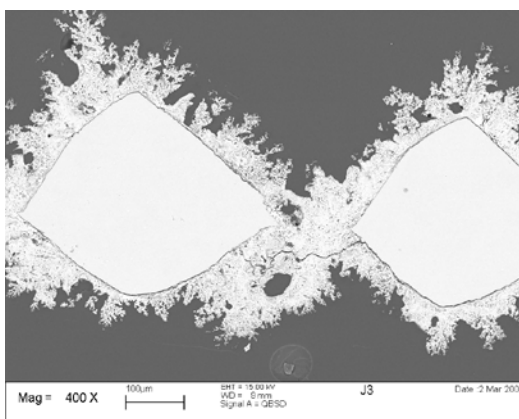


Abbildung 34: REM-Querschnittsaufnahme einer dreifach beschichteten Aluminiummasche

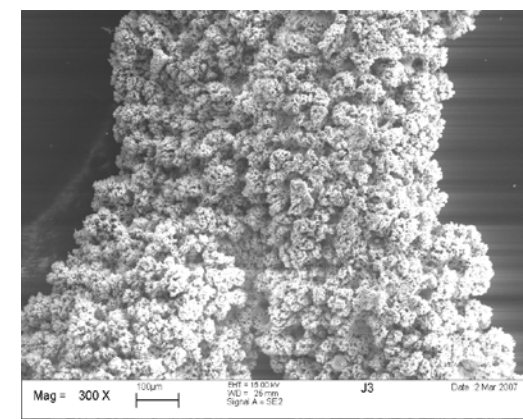


Abbildung 35: REM-Aufnahme eines Aluminiumstranges mit dreifacher Beschichtung

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, bleibt auch durch wiederholtes Beschichten der gleichen Probe die poröse, korallenartige Oberflächenstruktur der SOLECTRO®-Titandioxidschicht erhalten.

Die Masse an Katalysatormenge, die pro Fläche und pro Beschichtungsschritt auf das Substrat aufgetragen werden kann, hängt von vielen Faktoren ab, so zum Beispiel von den Substratdimensionen, der Badtemperatur und dem Elektrolytalter. In mehreren Folgeversuchen konnte jedoch gezeigt werden, dass unter gleichen Bedingungen eine reproduzierbare Beladung gegeben ist (Tabelle 9). Es wurden dazu 70x80x0,5 mm große Aluminiummikromaschen mit einer Maschengröße von 3x2x0,5x0,5 mm bei 230 V, 15 A, 10 V/s für jeweils 200 s beschichtet.

Tabelle 9: Katalysatormenge pro Beschichtungsschritt eines 70x80x0,5 mm großen Aluminiumsubstrates

Beschichtung		Mittelwert der aufgetragenen Katalysatormasse pro Probe	Katalysatormasse pro Fläche	Fehler
1fach	8	0,1074 g	0,0072 [g/cm ²]	±0,0005 g
3fach	8	0,3235 g	0,0216 [g/cm ²]	±0,0005 g

Die Bestimmung der Titandioxidoberfläche erfolgte mittels BET-Messung. Diese ergab für das Aluminiumsubstrat einen Bereich von 40-50 m²/g, in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern und der Anzahl der Beschichtungszyklen (Tabelle 10). Durch die Mehrfachbeschichtung konnte, neben der gezielten Einstellung der Schichtdicke, eine geringe Erhöhung der BET-Oberfläche erzielt werden.

Tabelle 10: Ermittelte BET-Oberflächen

Beschichtung	Substratmaße	Ermittelte BET-Oberfläche	Fehler
1fach	100x100 mm	39,91 m ² /g	±0,2 m ² /g
1fach	80x70 mm	48,98 m ² /g	±0,2 m ² /g
3fach	80x70 mm	51,87 m ² /g	±0,2 m ² /g

Die durch den Beschichtungsprozess erhaltenen Titandioxidschichten werden anschließend im Muffelofen getempert. Hierbei haben Untersuchungen gezeigt, dass das Anatas/Rutil Verhältnis stark von den gewählten Bedingungen abhängt [76,77]. Eine Dauer der Temperierung von ein bis zwei Stunden sowie ein Temperaturbereich von 400-450 °C haben sich für die SOLECTRO[®]-Schichten als optimal herausgestellt.

Da nach Literaturangaben neben der Oberflächenbeschaffenheit (Fehlstellen, Kristallisationsgrad) das Anatas-Rutil-Verhältnis eine große Rolle für die photokatalytischen Eigenschaften spielt, wurden röntgenografische Phasenanalysen der so erhaltenen Titandioxidschichten durchgeführt [87]. Hierbei konnte keine wesentliche Veränderung des Phasenverhältnisses zu der herkömmlichen SOLECTRO[®]-Beschichtung für Titansubstrate festgestellt werden (Tabelle 11). Es zeigte sich lediglich eine leichte Erhöhung des Anatas-Anteils bei höheren Beschichtungsspannungen.

Tabelle 11: Anatas-Rutil Verhältnis in Abhängigkeit des Substrates

Substrat- material	Beschichtungs- spannung [V]	Volumenanteil [%]		Teilchengröße [nm]	
		Anatas	Rutil	Anatas	Rutil
Titan	180	25	75	15	16
Titan	260	30	70	15	19
Aluminium	180	20	80	23	26
Aluminium	230	30	70	12	19
Aluminium	260	29	71	16	24

Je nach Wahl der Parameter wurden Phasenverhältnisse im Bereich von 30 % Anatas und 70 % Rutil gefunden.

4.4 Katalytische Photodegradation von ausgewählten VOCs

4.4.1 Versuchsaufbau

Um die jeweiligen Eigenschaften der einzelnen Komponenten: Reaktor, Photokatalysator und Lichtquelle zu ermitteln, wurde ein Versuchstand konzipiert. Dieser erlaubt die Arbeitsweise des Photoreaktors sowohl im Umluftbetrieb als auch im Durchflussbetrieb. Ein Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 36 dargestellt.

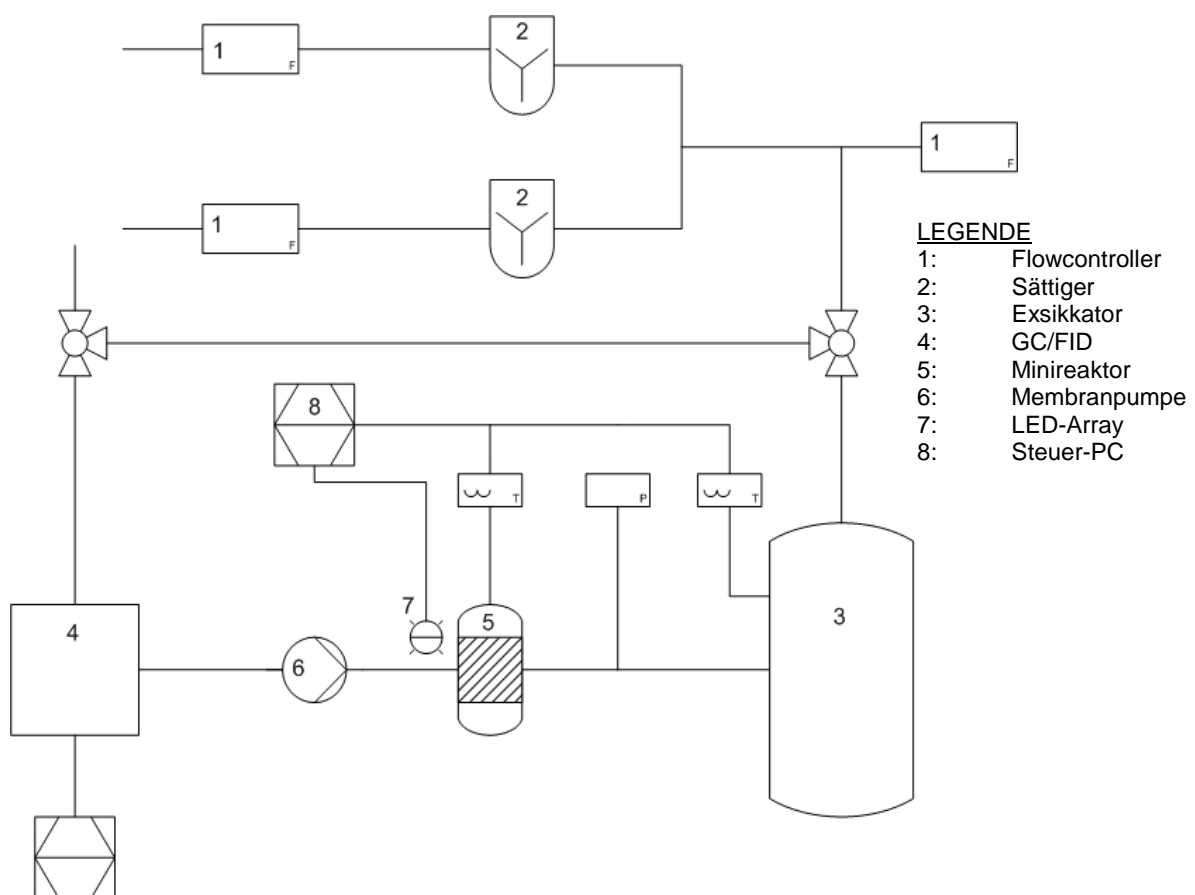


Abbildung 36: Flussschema des Versuchsaufbaus

Hierbei wird Druckluft über zwei Flowmeter (*Brooks Instrument B. V.*, 0 - 2 l/min, 0 - 50 ml/min) in die dazugehörigen Sättiger geleitet, wo die Zusammensetzung (Luftfeuchte, Konzentration des VOCs) eingestellt werden kann. Wahlweise ist es auch möglich, über eine Druckgasflasche direkt das zu untersuchende Testgas zuzuführen (Eingang 3). Die Steuerung der Flowmeter erfolgt über einen Flowcontroller der Firma *WMR*. Als Vorratsbehälter dient ein Exsikkator mit einem Volumen von 15 L, welcher mit einem PT-100 Temperatursensor, einem PC-Lüfter (12,5 V), einem Luftfeuchtemessgerät (*RS-1365*) und einem CO₂-Sensor (*Testo 400*) ausgestattet ist. Die Förderung durch den Photoreaktor erfolgt über eine gasdichte Membranpumpe des Typs N87 TTE der Firma *KNF*. Zur Online-Analytik ist ein GC/FID (CP-3800) mit Probenschleife der Firma *Varian* in den Aufbau integriert. Zur Druckkontrolle ist ein Druckmesser des Typs Keller *Manno 2000* installiert. Dem Photoreaktor selbst kann ein interner und externer PT-100 Temperatursensor zugeschaltet werden. Die Aufzeichnung der Temperatursensoren erfolgt über eine HP VEE-Steuersoftware auf einem externen PC. Dieser beherbergt auch die Softwaresteuerung für die LED-Arrays.

4.4.2 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Konzentrationseinstellung der Luftfeuchte erfolgte über einen Sättiger. Dieser wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und bei einer definierten Flussrate mit Druckluft beschickt, bis die gewünschte Luftfeuchte (40-50 % RH) im Versuchsstand erreicht wurde.

Die Zugabe der VOCs wurde durch Zugabe eines definierten Volumens des VOCs in den Exsikkator durchgeführt. Das maximale Mischungsverhältnis M_V im Versuchsaufbau ergibt sich nach:

Gleichung XII

$$M_V[\text{ppm}] = \left(\frac{V_{\text{VOC}} \times \rho_{\text{VOC}}}{M_{\text{VOC}}} \right) / \left(\frac{V_{\text{Ges}}}{V_M} \right) * 10^{-6}$$

V_{VOC}	Volumen des VOC
ρ_{VOC}	Dichte des VOC
M_{VOC}	Molare Masse des VOC
V_{Ges}	Gesamtvolumen des Gasraumes im Versuchsstand (16,35 L)
V_M	Molares Gasvolumen unter Normbedingungen (22,4 L/mol)

Nach der Zugabe der VOCs kommt es bedingt durch die Adsorptionsvorgänge an den Oberflächen des Versuchsstandes und des Photokatalysators zur Einstellung eines

Adsorption/Desorption-Gleichgewichtes. Um die Gleichgewichtskonzentration bzw. die eigentliche Startkonzentration zu ermitteln, wurde für die verwendeten VOCs jeweils eine Drei-Punkt-Kalibration der Messmethode am GC durchgeführt (Anhang B9). Die verwendeten GC-Parameter für die Kalibration lauten:

Trärgas:	H ₂
Säule:	Poraplot Q (25 m)
Fluss:	10 ml/min
Ofentemp:	160 °C
Injektor:	Splitless
Messzeit:	5-15 min
Retentionszeiten:	Acetaldehyd 0,9 min
	Isopropanol 1,66 min
	Aceton 1,52 min
	Toluol 9,3 min

Nach Zugabe der VOCs in den Versuchsaufbau wurde das Gasgemisch solange umgewälzt, bis das System eine Gleichgewichtseinstellung erreicht hatte. Anschließend wurde über einen definierten Zeitraum die UV-A-Bestrahlung mittels der LED-Arrays durchgeführt. Über die angeschlossene Probenschleife des Gaschromatogrammes wurden alle 5 bis 15 min jeweils 200 µL des Gases entnommen und analysiert. Anhand der erhaltenen Gaschromatogramme erfolgte die Ermittlung der Abbauraten. Für jede Versuchsreihe wurden drei mit Titandioxid beschichtete 80x80x0,3 mm Aluminiumgitter plissiert und im Minireaktor platziert. Die Gitter wurden mit den im Anhang A3 wiedergegebenen Parametern mittels SOLECTRO[®]-Verfahren unter Verwendung des E01-Elektrolyten hergestellt.

4.4.3 Abbauraten von VOCs an SOLECTRO®-Titandioxidschichten

Als Modellgase für die VOCs wurden im Rahmen der Arbeiten vor allem Acetaldehyd, Toluol, und 2-Propanol verwendet. Die Konzentration wurde hierbei im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm variiert. Die katalytische Photodegradation der VOCs an den Titandioxidschichten folgt dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Die Abbaukinetik des jeweiligen VOC konnte einer ersten bzw. pseudo ersten Ordnung zugeordnet werden. Die Ermittlung der Kinetik erfolgte durch die Darstellung der Konzentration gegenüber der Zeit für die entsprechenden Geschwindigkeitsgesetze der nullten, ersten und zweiten Ordnung.

Gleichung XIII 0. Ordnung: $c_0 - c = k * t$

Gleichung XIV 1. Ordnung: $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k * t$

Gleichung XV 2. Ordnung: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k * t$

Die Abbildungen 37 und 38 zeigen die Ermittlung der Reaktionsordnung am Beispiel für 2-Propanol an den Standard-E01-Schichten.

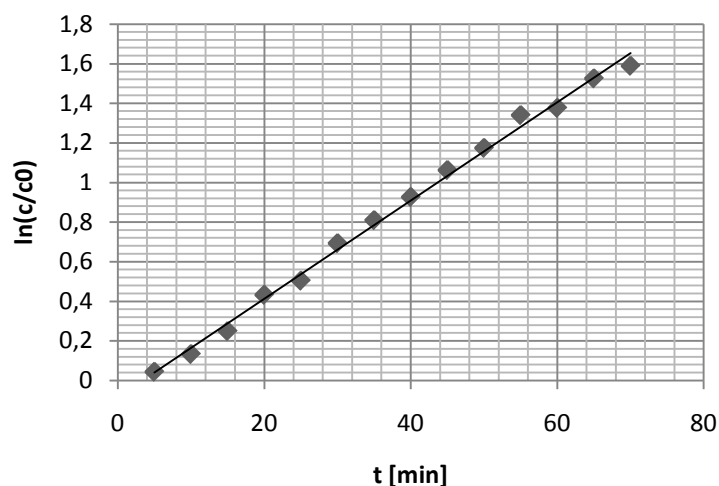


Abbildung 37: Plot für eine Reaktion erster Ordnung.

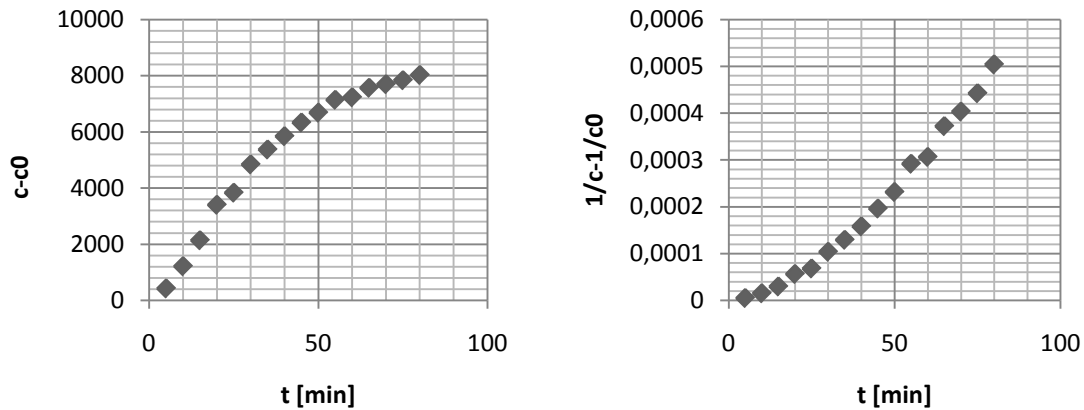


Abbildung 38: Links: Plot für eine Reaktion nullter Ordnung
Rechts: Plot für eine Reaktion zweiter Ordnung

4.4.3.1 Acetaldehyd

Acetaldehyd wurde als Vertreter für die Stoffklasse der Aldehyde verwendet. Dazu wurden 7 μl Acetaldehyd vorgelegt und das System im Umluftbetrieb gefahren. Ca. 50 min nach Zugabe des VOC stellte sich das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht ein. Zum Zeitpunkt $t = 180$ min wurde mit der UV-A-Bestrahlung begonnen. In den entsprechenden Gaschromatogrammen zeigte sich eine Abnahme der Acetaldehydkonzentration. Es wurde über einen Zeitraum von ca. 60 min bestrahlt und ein Abbau von 20 % erreicht. Zum Zeitpunkt $t = 240$ min wurde die Bestrahlung gestoppt (Abbildung 39).

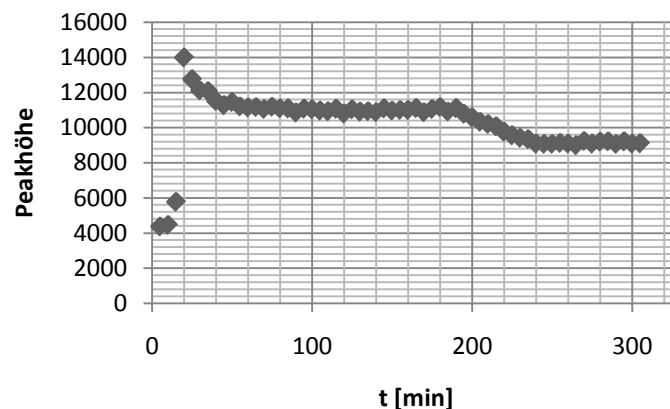


Abbildung 39: Abbaukurve für Acetaldehyd an SOLECTRO[®]-Titandioxid(E01)

4.4.3.2 Isopropanol

Als Repräsentant für Alkohole wurde 2-Propanol verwendet. Dazu wurden 100 ppm Isopropanol in den Versuchstand eingespeist und das System im Umluftbetrieb gefahren. Die erhaltene Abbaukurve ist in Abb. 40 dargestellt.

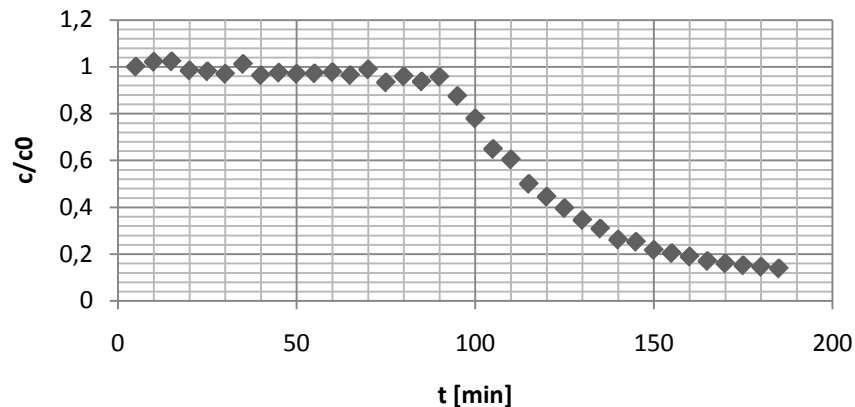


Abbildung 40: Abbaukurve für Isopropanol an SOLECTRO®-Titandioxid(E01)

Nach dem Einschalten der UV-Arrays wurde eine Absenkung der VOC-Konzentration um ca. 85 % innerhalb von 100 min erreicht. Gleichzeitig konnte die Entstehung eines oxidativen Nebenproduktes bzw. einer oxidativen Zwischenstufe beobachtet werden (Abbildung 41).

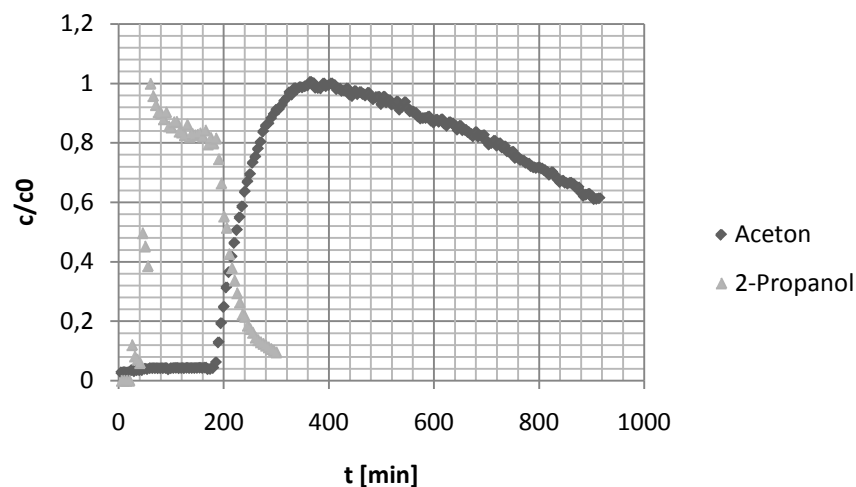


Abbildung 41: Abbaukurve für Isopropanol und Bildung des Zwischenproduktes Aceton

Die Zwischenstufe wurde durch eine weitere Bestrahlung des Photokatalysators ebenfalls abgebaut. Allerdings ist die Umsatzrate der Zwischenverbindung mit ca. 10% über 60 min im Vergleich zum 2-Propanol geringer.

Zur Bestimmung des Zwischen- bzw. Nebenproduktes wurde dem Versuchsaufbau stichprobenartig während und nach der Bestrahlung jeweils eine 500 µl Gasprobe entnommen und nach folgender Methode im GC-MS analysiert.

Trägergas: He
Säule: HP-5
Fluss: 1 ml/min
Ofentemp: 80 °C
Injektor: Splitless
Messzeit: 5 min
Bereich m/z: 40-200

Die Identifizierung der Substanz mittels GC-MS ergab, dass es sich bei der entstehenden Substanz um Aceton, des zur erwartenden Oxidationsproduktes von Isopropanol, handelt ($M(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$, $M-15(\text{CH}_3\text{CO})$). Das zugehörige MS ist in Anhang B10 aufgeführt.

4.4.3.3 Toluol

Für Toluol wurden nur geringe Abbauraten im Bereich von 10-15 % über einen Zeitraum von 60 min erreicht. Die Startkonzentration lag bei 120 ppm Toluol (Abbildung 42).

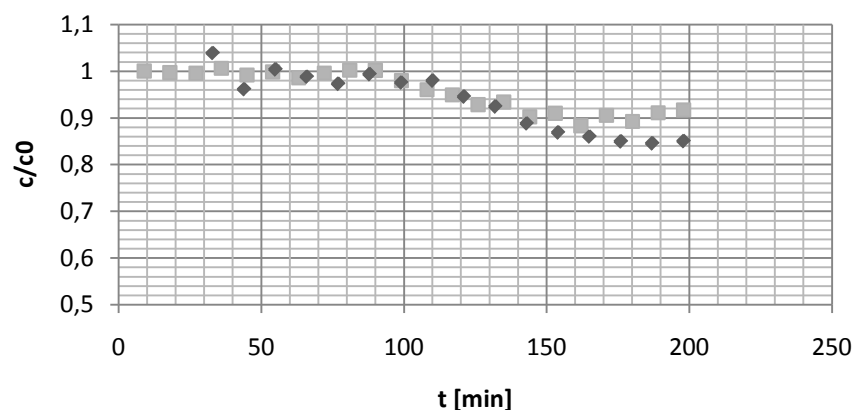


Abbildung 42: Abbaukurve für Toluol an SOLECTRO®-Titandioxid(E01)

4.4.4 Untersuchung auf Nebenprodukte

Bei den Untersuchungen der Abbauprodukte der VOCs wurde nach dem Bestrahlungsvorgang zwar ein veränderter Geruch des Gasgemisches wahrgenommen, die Analyse mittels GC/FID zeigte jedoch keine weiteren Abbauprodukte in der Gasphase. Eine Ausnahme stellt hier die Oxidation von Isopropanol zu Aceton dar. Kleine Moleküle, wie z.B. Acetaldehyd, werden unter UV-A-Bestrahlung direkt, ohne Bildung von Zwischenprodukten, zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt [88]. Für strukturell größere Verbindungen wie Toluol wurde allerdings eine oxidative Zwischenstufe (beispielsweise Benzaldehyd) erwartet. Der fehlende Nachweis über das GC/FID kann zwei Ursachen haben: Entweder liegt die Konzentration der Zwischenprodukte unter der Detektionsgrenze der verwendeten Analytik für diese Stoffe oder die bei dem photokatalytischen Abbau erzeugten Substanzen bleiben auf der Titandioxidoberfläche adsorbiert und unterliegen dort weiteren Oxidationsprozessen. Die bei den Untersuchungen ermittelte CO₂-Konzentration unterstützt die letztere Annahme. Am Beispiel von Toluol wird dies im Folgenden verdeutlicht:

Während der in Abbildung 42 angegebenen Abbaucharakteristika wurden ca. 28 ppm CO₂ gebildet (ermittelt über den CO₂-Sensor). Dies entspricht einer Konzentration von 0,055 g/m³. Ausgehend von einer vollständigen Umsetzung des Toluols zu Kohlendioxid ist ein Stoffmengenverhältnis von 1:7 gegeben. Damit wurden effektiv nur 4 ppm Toluol in CO₂ umgewandelt. Da die Toluol-Konzentration im Laufe der Bestrahlung von 120 ppm auf 102 ppm (bei einer Abbaurate von 15 %) gesunken ist, befindet sich die Differenz von 14 ppm noch auf der Schicht, entweder als oxidierte Zwischenverbindung oder als adsorbiertes Toluol. Um dies zu bestätigen, wurden die Schichten selbst auf Nebenprodukte der photokatalytischen Konversion untersucht, indem die Katalysatorschichten nach der Bestrahlung jeweils mit Aceton eluiert wurden. Anschließend wurden die so erhaltenen Lösungen mittels GC/MS nach folgender Methode analysiert:

Trägergas:	He
Säule:	HP-5 (30 m)
Fluss:	1 ml/min
Ofentemp:	80 °C
Injektor:	Splitless
Messzeit:	15 min

Im Falle des Toluols zeigte sich ein breites Spektrum an Verbindungen (Anhang B11). Vor allem niedermolekulare Bruchstücke des Aromaten, Benzol, Benzaldehyd und Benzylalkohol wurden als Nebenprodukt gefunden. Bei den verwendeten VOC-Konzentrationen (im Bereich von 100 ppm) verbleibt der Großteil der Zwischenprodukte auf den Titandioxidschichten und unterliegt dort offenbar weiteren Zersetzungsprozessen. Um solche Abbaureaktionen genauer zu charakterisieren, sind weiterführende Untersuchungen nötig. Eine Bestätigung der ermittelten Ergebnisse wurde durch einen Effizienz- und Abbautest des Prototyp-Umluftaufbereitungssystems am Fraunhofer Institute für Bauphysik (IBP) erhalten.

4.4.5 Effizienz- und Abbautest des Prototypreaktors

Um unter realen Bedingungen das photokatalytische System zu verifizieren, wurden am Fraunhofer IBP im Auftrag von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* in einer Emissionskammer mehrere Testreihen durchgeführt. Hierbei kamen die von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* entwickelten Prototyp-Reaktoren zum Einsatz. Als Photokatalysatoren wurden die E01-SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten auf den Aluminiummikromaschen verwendet [89].

Zum Testen der Abbaueigenschaften kam ein spezielles Gasgemisch zum Einsatz. Tabelle 12 gibt dessen genaue Zusammensetzung wieder.

Tabelle 12: Zusammensetzung des Testgasgemisches vom Fraunhofer IBP

Substanz	Einwaage [mg]	Massenanteil [% Gesamtmasse]
Styrol	600,9	20,1
m-Xylol	605,8	20,2
Octan	298,5	10,0
Butylacetat	153,4	5,1
1,3-Dimethylcyclohexan	150,3	5,0
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	148,9	5,0
2-Methylhexan	369,7	12,3
2-Butanon	145,0	4,8
Ethanol	150,8	5,0
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	373,6	12,5

Mit diesem Gasgemisch wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Hierbei wurde zum einem der Ein-Lampen-Prototyp von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* verwendet,

um in einem Durchströmtest die Abbauraten der VOCs zu ermitteln. Der entsprechende Aufbau der Versuchsanordnung und der Prototyp sind in Abbildung 43 wiedergegeben. Der Ein-Lampen-Prototyp ist ähnlich aufgebaut wie der eingangs vorgestellte Rohrreaktor. Es handelt sich dabei um eine Röhre aus Aluminium, in deren Mitte eine LINEX-Lampe (8 W, $4,5 \text{ mW/cm}^2$) angeordnet ist. Zwischen Lampe und Innenfläche der Röhre wurde die plissierte Katalysatorstruktur über die gesamte Rohrlänge zylinderförmig angeordnet. Das Gas wurde an den Stirnseiten der Röhre zu- bzw. abgeführt.

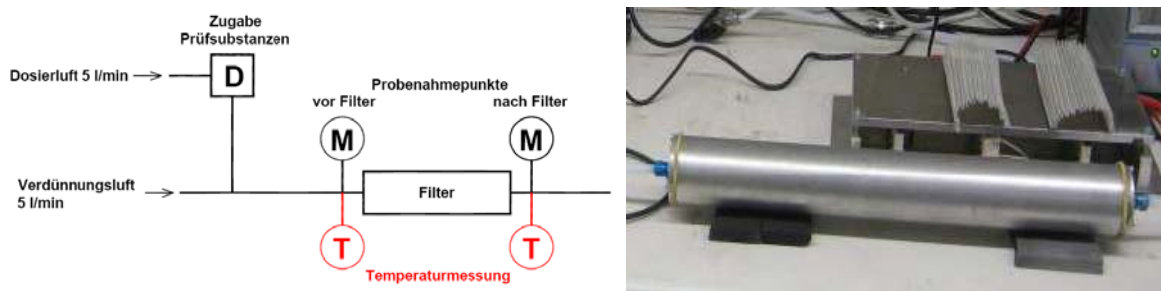


Abbildung 43: Links: Versuchsaufbau des Durchströmtests am Fraunhofer IBP
Rechts: Ein-Lampen-Reaktor der Firma *helsa-automotive GmbH & Co. KG*

Nach einmaligem Durchströmen des Photoreaktors wurde vor und nach dem Filtersystem die Zusammensetzung der einzelnen Gaskomponenten ermittelt. In Tabelle 13 sind die erhaltenen Messergebnisse dargestellt.

Tabelle 13: Substanzkonzentration vor und nach dem Photoreaktor

Substanz	c (vor dem Filter) [$\mu\text{g/m}^3$]	c (nach dem Filter) [$\mu\text{g/m}^3$]
Styrol	4532	1868
m-Xylol	4537	3437
Octan	2422	2151
Butylacetat	1171	489
1,3-Dimethylcyclohexan	931	855
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	1159	669
2-Methylhexan	2875	2151
2-Butanon	1072	892
Ethanol	1052	0
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2062	1633
Formaldehyd		175
Acetaldehyd		374
Aceton		95
Propanal		29
Butanal		59
Benzaldehyd		194

Es zeigte sich, dass über den Verlauf des Versuches eine Reduktion des Gesamtkohlenwasserstoffanteils um 20 % erreicht werden konnte. Als Nebenprodukte wurden vor allem Aldehyde und Ketone identifiziert. Hierbei stellte sich heraus, dass insbesondere Acetaldehyd im Verlauf der PCO entsteht. Von den Prüfsubstanzen konnte Ethanol vollständig abgebaut werden. Ein deutlicher Abbau wurde für 2,5-Dimethyl-1,5-Hexadien (42 %), Butylacetat (58 %), und Styrol (59 %) beobachtet. Für Butanon (17 %), m-Xylol (24,2 %) und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan (20,8 %) konnten geringe Abbauraten erreicht werden. Octan, 2-Methylhexan und 1,3-Dimethylcyclohexan unterlagen bei diesem Test keiner signifikanten Konversion (<10 %).

Des Weiteren wurde ein Vier-Lampensystem von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* in einer 1 m³ Emissionskammer getestet. Dies geschah zum einen bei einer Luftwechselrate von 3,3 h⁻¹, zum anderen bei einer Luftwechselrate von 0,5 h⁻¹ - einem gut belüfteten bzw. geschlossenen parkenden Fahrzeug entsprechend. Der Aufbau der Versuchsanordnung und des Filtersystems sind im Anhang B12 wiedergegeben. Vor und nach dem Filtersystem wurden Messungen des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes durchgeführt, um die Effizienz zu bestimmen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Filtereffektivität des Vier-Lampensystems in der Emissionskammer

Luftwechselrate [h ⁻¹]	Beladung vor dem Filter [ppm Gesamtkohlenwasserstoff]	Beladung nach dem Filter [ppm Gesamtkohlenwasserstoff]	Effektivität [%]
3,3	8,17	7,40	9,5
0,5	11,75	6,70	43

Die Zusammensetzung des Substanzgemisches am Eingang der Prüfkammer entsprach dem Gasgemisch, welches beim Ein-Lampen-Reaktor verwendet wurde. Die nach dem Umluftsystem erhaltene Konzentrationsverteilung der einzelnen Prüfgase war ähnlich der des vorangegangenen Durchströmversuches (siehe Anhang B13).

Um die Luftqualität zu beurteilen wurde ebenfalls eine human-olfaktorische Bewertung durchgeführt, hierbei wurde die Geruchsintensität vor und nach der Emissionskammer geprüft. Es zeigte sich, dass sich der Geruchseindruck im Verlauf des Versuches von lösemittelartig (bedingt durch Styrol und Butylacetat) zu fettig-frisch (verursacht durch die Aldehyde) veränderte.

Die am Fraunhofer IBP durchgeführten Messungen machten deutlich, dass das System gute Umsatzraten erreichen kann, jedoch die bei der PCO entstehenden Aldehyde noch

nicht schnell genug wieder abgebaut werden, um eine deutliche Verbesserung der Luftqualität zu erreichen.

Zur Lösung dieser Problematik wurden zwei Ansatzpunkte verfolgt. Einerseits wurde durch die Kombination mit einem Zusatzadsorber eine vorzeitige Glättung der Schadstoffkonzentration erreicht, welche dann wieder dem Photoreaktor zugeführt werden kann [82]. Andererseits sollte der Photoreaktor dahingehend modifiziert werden, dass er für die gebildeten Aldehyde eine höhere Effizienz aufweist. Im Folgenden werden die dazu durchgeführten Experimente und Untersuchungen vorgestellt.

4.4.6 Direkte Modifizierung der Titandioxidschichten

Neben der Modifizierung der Beschichtungsparameter wie Zeit, Spannung, Temperierung und der Wahl des Trägermaterials ist es möglich, die photokatalytischen Eigenschaften der Titandioxidschichten über eine Modifikation mit anderen Substanzen oder Co-Katalysatoren zu steuern [90,91]. Im Falle der verwendeten SOLECTRO[®]-Schichten kann dies entweder durch den Einbau von anionischen oder kationischen Spezies in die Titandioxidschicht während des Beschichtungsprozesses geschehen oder indem man eine anschließende Nachbehandlung mit Metall-Coats oder Dip-Coats durchführt, die die Titandioxidschicht weiter funktionalisieren. Ziel war es, die Katalysatorselektivität auf bestimmte VOCs, insbesondere auf Acetaldehyd, abzustimmen und die Abbauraten zu verbessern.

4.4.6.1 In-situ-Modifizierung der Titandioxidschichten mit kationischen Zusätzen

Bei der In-situ-Modifizierung werden dem Elektrolyten bestimmte Precursorverbindungen von Metallen hinzugefügt, die beim plasmachemischen Prozess, ähnlich wie das Titan aus der Lösung, in die Schicht eingebaut werden. Eine Aktivitätssteigerung der photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten kann durch eine Dotierung mit Seltenen Erden erreicht werden [92]. Untersuchungen von *Graf* haben gezeigt, dass vor allem Gadolinium und Cer als Dopanden positive Effekte beim Abbau von Chlorphenol in flüssigen Systemen beisteuern [93]. Daher wurden als kationische Spezies Cer- und Gadolinium-Verbindungen für die Photodegradation von ausgewählten VOCs getestet. Der Dopand wird dem Elektrolyten zugesetzt. Dessen Anteil in der Schicht kann über die

Konzentration im Elektrolytbad und die verwendete Spannung gesteuert werden. Graf zeigte, dass der Dopand nach dem Beschichtungsprozess als Co-Oxid oder Mischoxid neben dem Titandioxid vorliegt. Der Anteil an in die Titandioxidschicht eingebrachtem Co-Oxid wirkt sich auf das ausgebildete Anatas-Rutil-Verhältnis aus. Somit ist es möglich, über den Anteil an eingebrachten Dopanden das Verhältnis Anatas/Rutil zu steuern. Ein Masseanteil von 4 % des Dopanden ergab einen Phasenanteil von 40 % bis 50 % für Anatas. Die charakteristische Oberflächenstruktur der SOLECTRO[®]-Titandioxid-Schichten wird durch die Dotierung nicht zerstört.

Für die Dotierung mit Cer wurde als Precursor Ceracetylacetonathydrat verwendet. Für die mit Gadolinium dotierten Schichten kam Gadoliniumacetylacetonathydrat zum Einsatz. Die genauen Präparationsvorschriften für den Cer- und Gadoliniumelektrolyten sind im Anhang A4 und A5 gegeben. Hierbei erfolgte die Zubereitung analog der des Standardelektrolyten E01 in zwei Schritten. Einerseits die Herstellung der wässrigen Phase mit den Leitionen und andererseits die Bereitstellung der organischen Phase mit den jeweiligen Titan- und Dopand-Precursoren. Diese relativ zeitaufwendige Herstellung konnte durch das nachträgliche Hinzufügen des Precursors zum reinen Standardelektrolyten E01 umgangen werden, so dass aktuell nur der Standardelektrolyt bereitgestellt werden muss und die gewünschten Precursoren nachträglich hinzugegeben werden können. In Abbildung 44 sind mit Cer (E01/Ce) und Gadolinium (E01/Gd) dotierte Titandioxidschichten dargestellt. Im Gegensatz zu den reinen Titandioxidschichten sind die Cer-Schichten leicht gelblich und die Gadolinium-Schichten grau verfärbt. Mittels BET wurde die spezifische Oberfläche der Cer-dotierten Titandioxidschichten zu 42 m²/g, und für die Gadoliniumdotierung zu 34 m²/g bestimmt.

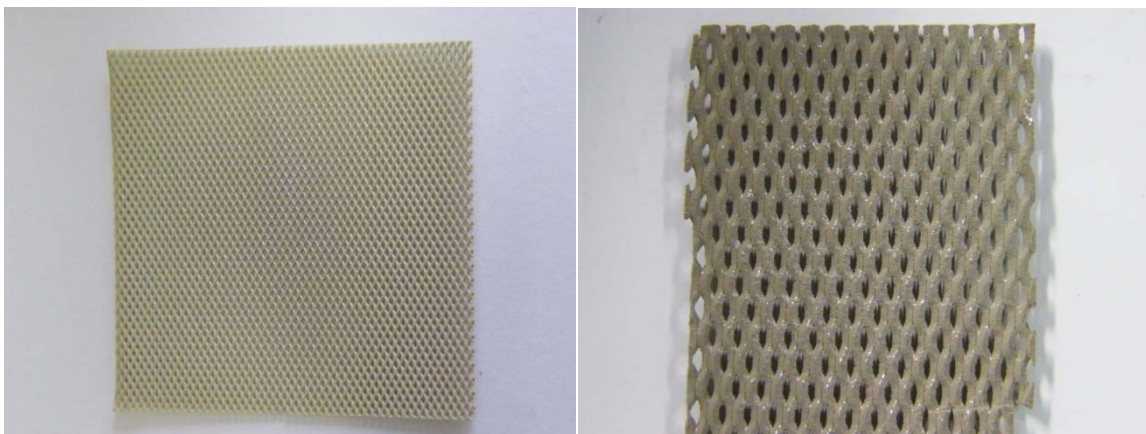


Abbildung 44: Links: Cer-dotiertes Titandioxid auf einem Aluminiumsubstrat
Rechts: Gadolinium-dotiertes Titandioxid auf einem Aluminiumsubstrat

4.4.6.2 In Situ Modifizierung der Titandioxidschichten mit kationischen Zusätzen

In der Literatur ist bekannt, dass in Kombination von Titandioxid mit Hydroxyapatit eine Verbesserung des Aldehydabbaus erreicht werden kann [30]. Daher wurde versucht, den Elektrolyten so abzuändern, dass der Einbau von Phosphationen während der Generierung der Titandioxidschichten stattfindet, ähnlich wie es beim Cer und beim Gadolinium erreicht wurde. Dazu wurden 0,57 g Di-Kaliumhydrogenphosphat-3-hydrat der Fa. *Merck* zu 5 L E01-Elektrolyt hinzugegeben und die Beschichtung der Aluminiummaschen durchgeführt. Die Beschichtungsversuche verliefen sowohl für die reinen Titan- als auch für die Aluminiumsubstrate negativ. Es konnte hierbei keine geschlossene Titandioxidschicht hergestellt werden. Durch die Zugabe des Di-Kaliumhydrogenphosphat-3-hydrates wurden die Elektrolyteigenschaften verändert (Tabelle 15).

Tabelle 15: Elektrolyteigenschaften von E01 und EP01

Elektrolyt	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]
E01	7,04	12,09
EP01	7,4	13,79

Da die Funktionsweise des SOLECTRO[®]-Verfahrens stark von den Elektrolyteigenschaften und den Transportprozessen im Elektrolyten abhängt, ist anzunehmen, dass durch die Zugabe des Di-Kaliumhydrogenphosphats diese in Bezug auf den Schichtbildungsprozess negativ beeinflusst wurden. Um den Sachverhalt genauer aufzuklären, bedarf es weitergehender Untersuchungen. Um dennoch eine Funktionalisierung mit einer Phosphatkomponente zu erhalten, wurde ein Dip-Coating der Titandioxidschichten durchgeführt. Dazu wurde eine Hydroxyapatit-Suspension hergestellt, indem 3 g Hydroxyapatit (CAS: 12167-74-7) der Fa. *Sigma-Aldrich* in 40 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt wurden. Die mit Titandioxid beschichteten Aluminiumgitter wurden mehrmals mit der Suspension getränkt und anschließend bei 120°C für 2 h getempert. In Abbildung 45 ist eine so erhaltene E01/Hap-Schicht dargestellt. Wie man gut erkennen kann, ist die Benetzung der Gitter mit der Hydroxyapatit-Suspension sehr unregelmäßig. Dies ist begründet in der Art der Dip-Coat-Beschichtungsprozedur und der Beschaffenheit des Substratmaterials.

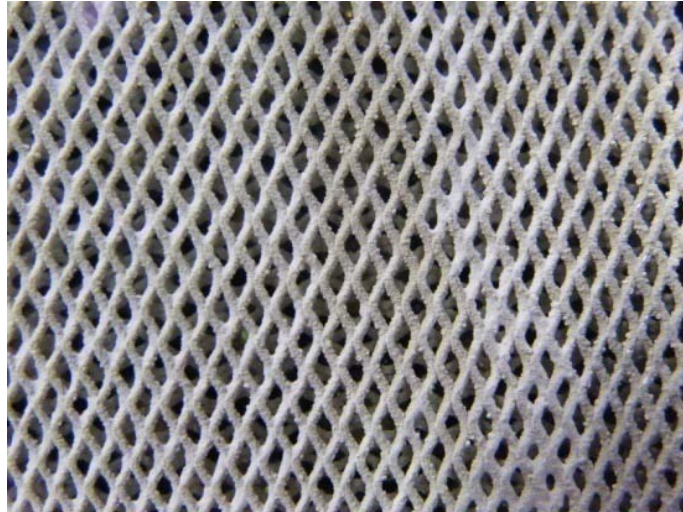


Abbildung 45: Hydroxyapatit-Dip-Coat auf einer Titandioxidschicht

4.4.7 Postmodifizierung der Titandioxidschichten

Neben der Möglichkeit, die Titandioxidschichten mit klassischen Dip-Coats nachträglich zu modifizieren, ist es möglich Edelmetalle wie Palladium, Platin und Gold darauf abzuscheiden. Ziel ist, neben der Bereitstellung weiterer aktiver Katalysezentren, die Erhöhung der Katalysatorlebensdauer, indem Verkokungsprodukte an den Edelmetallzentren abgebaut werden.

4.4.7.1 Elektrochemische Beschichtung mit Edelmetallen

Das Abscheiden von Edelmetallen auf Titandioxid setzt ein leitendes Substratmaterial voraus. Die Abscheidung erfolgte hierbei über zwei Prozessschritte. Im ersten Schritt wurde das Titandioxid reduziert. Dazu wird das mit Titandioxid beschichtete Substrat als Kathode verwendet. Als Anode diente eine Platinelektrode. Als Leitelektrolyt wurde 2 N Phosphorsäure verwendet. Nach Anlegen einer Spannung von 3 V für 5 min verfärbten sich die Titandioxidschichten im Zuge der Reduktion ins Bläuliche. Anschließend wurden die Schichten mit destilliertem Wasser gespült und in 40 ml einer Lösung mit den Edelmetallionen gegeben. Durch eine Redoxreaktion erfolgt die Abscheidung des Edelmetalls aus der Lösung auf das Titandioxid. Die Gleichungen XVI-XVIII zeigen die Redoxreaktion am Beispiel von Gold.



Als Goldprecursor wurde eine 0,03 M Tetrachlorogoldsäurelösung verwendet. Während der Redoxreaktion verfärbten sich die Schichten durch die Abscheidung des elementaren Golds zunehmend violett. In Abbildung 46 ist eine so erhaltene, mit Gold belegte Titandioxidschicht (E01/Au) dargestellt. Der Goldgehalt liegt je nach Reduktionsdauer bei 1-7 %. Weitergehende Untersuchungen zu den Goldschichten wurden von *Schlott* durchgeführt [94].



Abbildung 46: Gold-beschichtete Titandioxidschichten

Eine Beschichtung mit Palladium oder Platin stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Titandioxidschichten nachträglich zu modifizieren. Hierbei wurden die Titandioxidschichten für 5 min kathodisch reduziert und anschließend für 2 min in eine Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Lösung getaucht. Dabei wurde im Falle des Palladiums eine 0,06 molare Di-Kaliumpalladiumtetrachlorid-Lösung verwendet, die mit 10 ml Salpetersäure angesäuert wurde. Das Di-Kaliumplatintetrachlorid wurde als Platin-Precursor eingesetzt. Während der Redoxreaktion verfärbte sich die Titandioxidschicht zunehmend dunkel. Über ICP-MS Messungen wurde nachgewiesen, dass sich das Edelmetall aus der Lösung auf der Schicht niederschlägt. In Tabelle 16 sind dazu exemplarisch die Werte für zwei Beschichtungsdurchgänge mit Palladium angegeben.

Tabelle 16: Palladiumkonzentration der Stammlösung und Restkonzentration in der Lösung nach Belegungen der Titandioxidschichten mit Palladium

	c_{Pd} ($\mu\text{g/l}$)	Fehler ($\mu\text{g/l}$)
Stammlösung	73300	200
Probe 1	138	2
Probe 2	485	2

Abbildung 47 zeigt links eine E01-Titandioxidschicht, welche mit Palladium beschichtet wurde (E01/Pd). Die rechte Schicht wurde mit Platin belegt (E01/Pt).

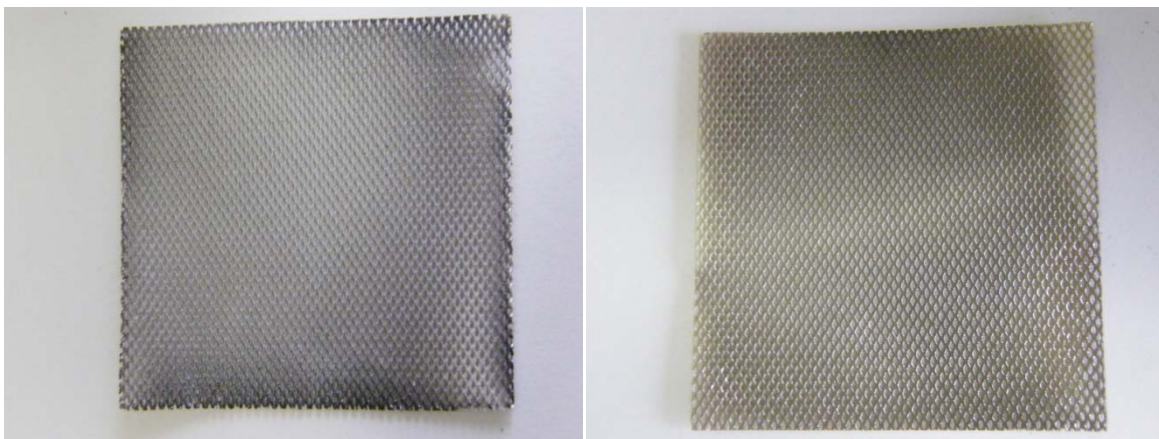


Abbildung 47: Palladium- und Platin-beschichtete Titandioxidschichten

4.4.8 Abbauraten von VOCs an modifizierten SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

4.4.8.1 Palladium- und Gadolinium-beschichtete SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

Für die mit Palladium beschichteten Systeme sowie für die mit Gadolinium dotierten Schichten konnte, anhand der untersuchten VOCs und unter den verwendeten Versuchsparametern, keine Verbesserung des Abbaus im Vergleich zu den Standard-SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten ermittelt werden (Anhang B14).

4.4.8.2 Cer-dotierte SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

Im Falle der dotierten Titandioxidschichten konnte von *Graf* anhand des Abbaus von 4-Chlorphenol in der Flüssigphase gezeigt werden, dass der Einbau von Cer oder Gadolinium positive Auswirkungen auf die photokatalytischen Eigenschaften hat. Der positive Effekt für den photokatalytischen Abbau konnte für Cer auch in der Gasphase nachgewiesen werden. In Tabelle 17 sind die Abbauraten für eine mit 4 Masse-% dotierte Cer/Titandioxidschicht und für eine undotierte Titandioxidschicht dargestellt. Als Substratmaterial kam hierbei ein Aluminiumstreckgitter mit Titanzwichenschicht zum Einsatz.

Tabelle 17: Abbauraten von Acetaldehyd an Cer-dotierten Titandioxidschichten

Abbau [%]	Bestrahlungsdauer t [min]	
	undotiertes TiO ₂	Mit Cer dotiertes TiO ₂
Blindlauf		
100%	100%	100%
95%	63%	30%

Direkt beschichtete Aluminiumsubstrate, welche einer anschließenden Cer-Dotierung unterzogen wurden, zeigten die verbesserten Abbaueigenschaften jedoch nicht (vgl. Anhang B15).

4.4.8.3 Hydroxyapatit-beschichtete SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

Das als Dip-Coat aufgetragene Hydroxyapatit zeigte, in Verbindung mit den Standard-E01-Titandioxid-Solectrogitter, die besten Abbauraten für Acetaldehyd. Hierbei wurden Umsätze von ca. 30 % über einen Bestrahlungszeitraum von 60 min erreicht (Abbildung 48). Die Startkonzentration lag jeweils bei 150 ppm Acetaldehyd. Die relative Luftfeuchte betrug 40 %.

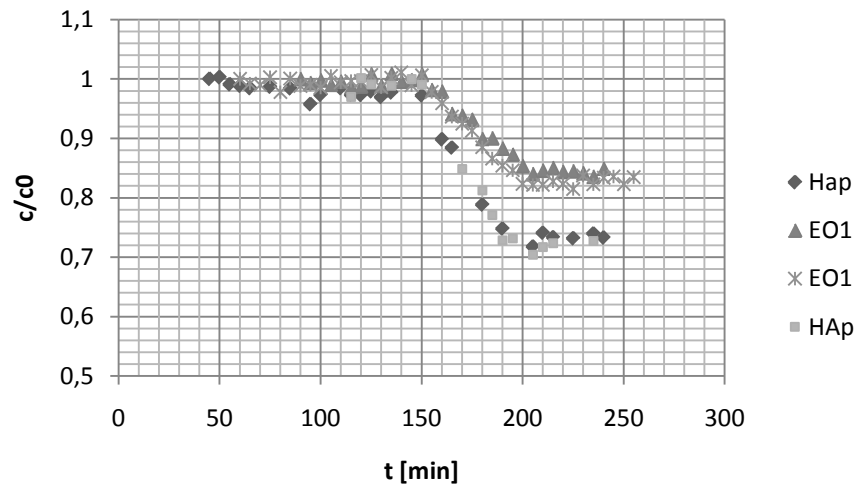


Abbildung 48: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Hap-Schichten

Bei einer relativen Luftfeuchte von 42 % und über einen Bestrahlungszeitraum von einer Stunde konnte für Toluol eine Reduktion um ca. 30 ppm erreicht werden. Damit wurden ähnliche Abbauraten (15 %) wie für die reinen Titandioxidschichten (10 %) erreicht (Abbildung 49). Die Startkonzentration lag bei 140 ppm Toluol.

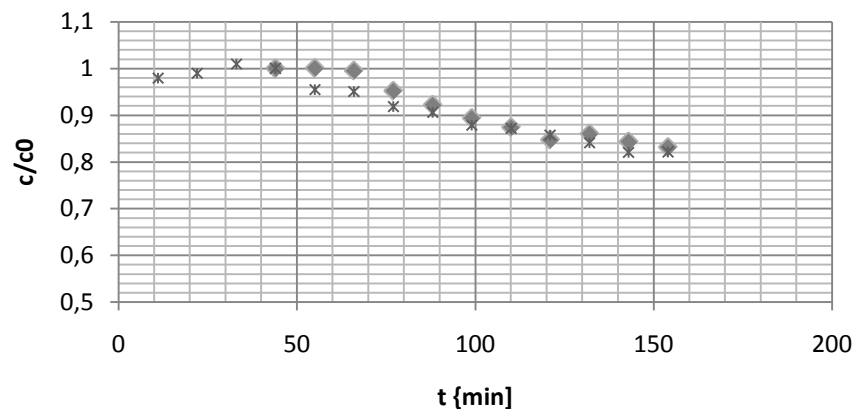


Abbildung 49: Abbaukurve von Toluol an E01/Hap-Schichten

In einem Langzeitversuch wurde über 14 h bestrahlt und dabei eine Senkung auf ca. 40% der Ausgangskonzentration erreicht (Anhang B16).

2-Propanol wird wie bei den Standardschichten in relativ kurzer Zeit vollständig abgebaut. Abbildung 50 zeigt den Konzentrationsverlauf eines Gemisches von 110 ppm 2-Propanol und 100 ppm Acetaldehyd. Auch hier ist die Entstehung von Aceton als oxidative Zwischenstufe und deren nachfolgender Abbau zu sehen.

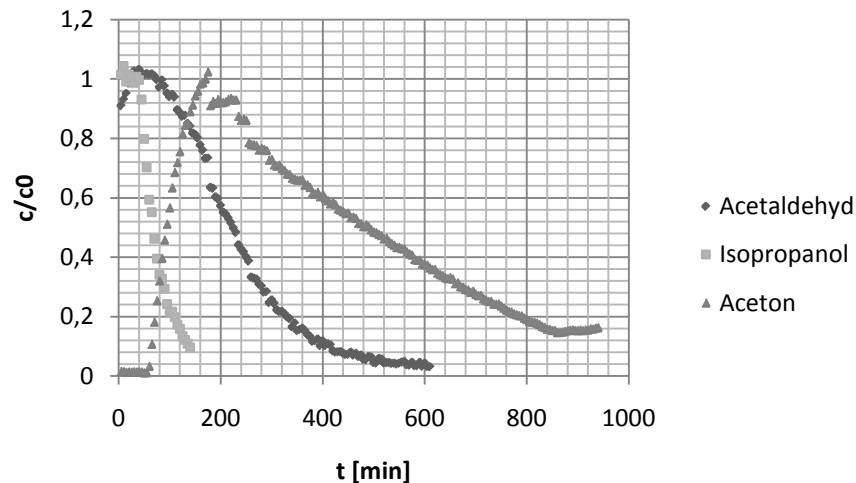


Abbildung 50: Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Hap-Schichten

4.4.8.4 Gold-beschichtete SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

Die mit Gold belegten Titandioxidschichten wurden ebenfalls einer 60 minütigen Bestrahlung unterzogen. Hierbei zeigte sich im Falle des Acetaldehyds eine geringe Reduktion um ca. 5-10 % (Abbildung 51).

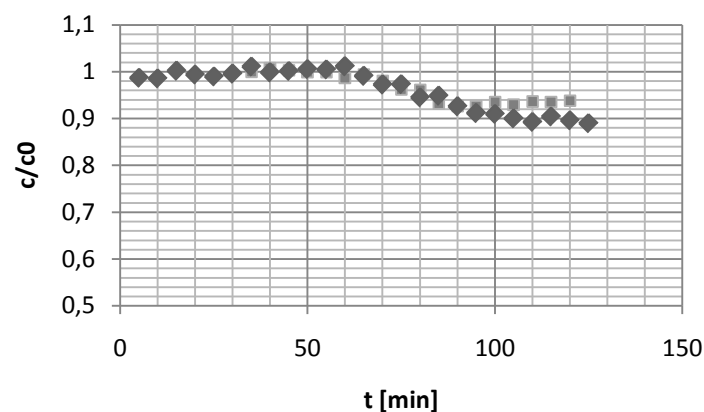


Abbildung 51: Abbaukurve für Acetaldehyd an E01/Au-Schichten

Für 2-Propanol zeigten die Gold/Titandioxidsysteme eine sehr hohe Affinität. Es wurden 130 ppm 2-Propanol und 120 ppm Acetaldehyd dem System vorgelegt. Im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung (unbestrahlter Zustand) wurde in der Gasphase eine wesentlich geringere Konzentration an 2-Propanol nachgewiesen (ca. 30 ppm). Mit

beginnender Bestrahlung stieg dessen Konzentration in der Gasphase schwach an, und im Verlauf der 60-minütigen Bestrahlungszeit wurde, wie erwartet, Aceton als Zwischenstufe gefunden (vgl. Abbildung 52). Die Vermutung liegt nahe, dass die Goldschichten eine hohe Adsorptionsfähigkeit für 2-Propanol aufweisen.

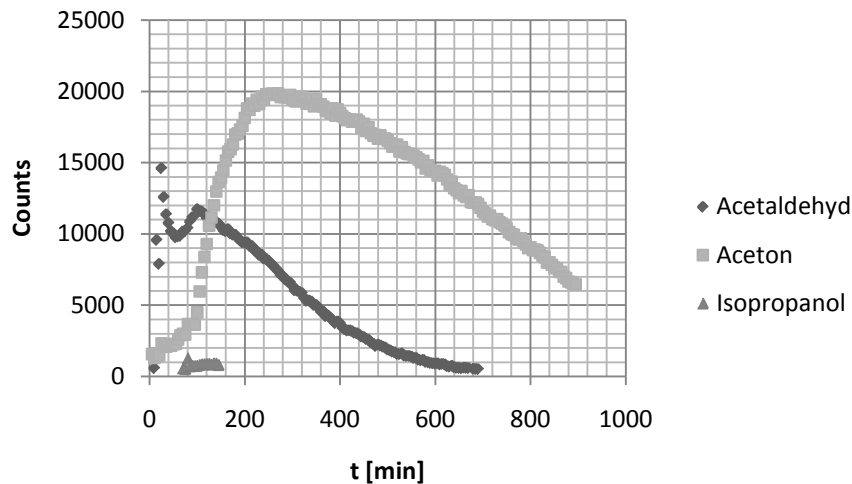


Abbildung 52: Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Au-Schichten

4.4.8.5 Platin beschichtete SOLECTRO®-Titandioxidschichten

Die mit Platin belegten Gitter wurden mit Acetaldehyd und Toluol auf ihre Abbaueigenschaften getestet. Für Toluol zeigte sich im Vergleich zu den Standard-E01-Titandioxidschichten eine höhere Katalysatoreffektivität (vgl. Abbildung 53). Innerhalb einer Stunde wurde durch UV-A-Bestrahlung eine Absenkung der Startkonzentration um ca. 25 % erreicht.

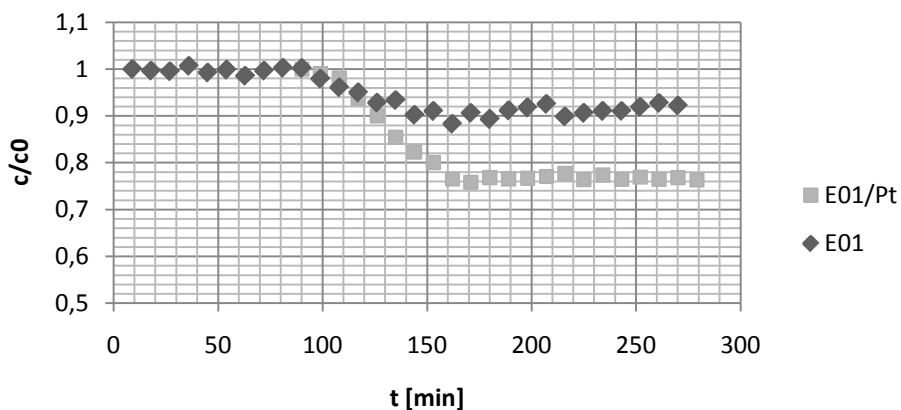


Abbildung 53: Vergleich der Abbaukurve von Toluol an E01- und E01/Pt-Schichten

Für Acetaldehyd wurde ein besserer Abbau als an den Standard-E01-Gittern festgestellt. Mit einer Reduktion um ca. 20 %, über einen Bestrahlungszeitraum von 60 min, liegt dieser jedoch unter den Abbauraten der E01/Hap Systeme (Abbildung 54).

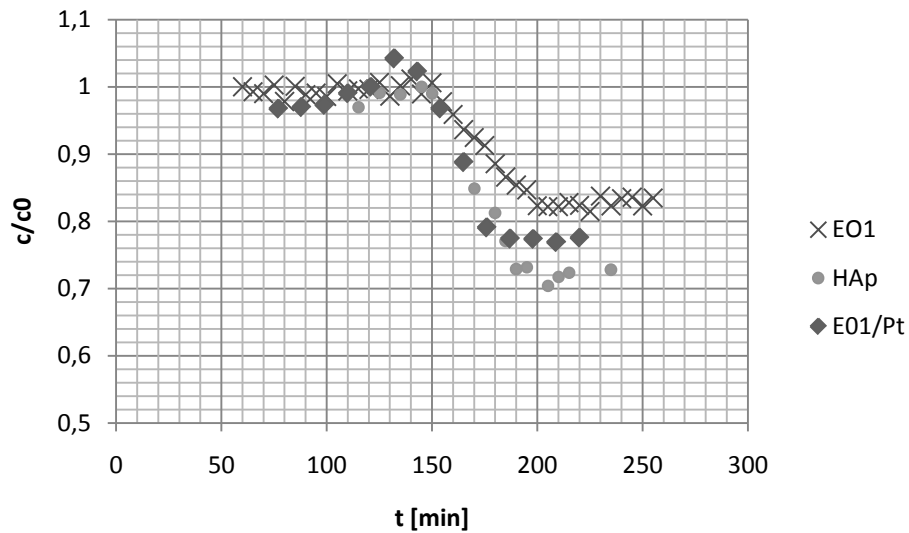


Abbildung 54: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Pt-Schichten

4.5 Multikomponentenkatalysator

Indem man die verschiedenen Modifikationen und Prozessschritte miteinander kombiniert, ist es möglich, eine Vielzahl an Modifizierungen am Photokatalysator vorzunehmen. Durch die Möglichkeit der Mehrfachbeschichtung ergibt sich die Option, Multikomponentenkatalysatoren herzustellen. Dies geschieht, indem man das Substrat im ersten Schritt mit einer Titandioxidschicht (mit oder ohne einen Zusatz) beschichtet. Anschließend kann man einen Teil des Substrates in einem Folgeschritt mit einem oder mehreren Coatings belegen. Je nach Substratdimension kann man dies beliebig oft wiederholen. Als Beispiel ist in Abbildung 55 ein Drei-Komponenten-Katalysator gegeben (Ce/Au/TiO₂). Dieser wurde mit einer Titandioxidschicht mit Cer-Dotierung komplett beschichtet und halbseitig einer elektrochemischen Nachbehandlung mit Gold unterzogen.

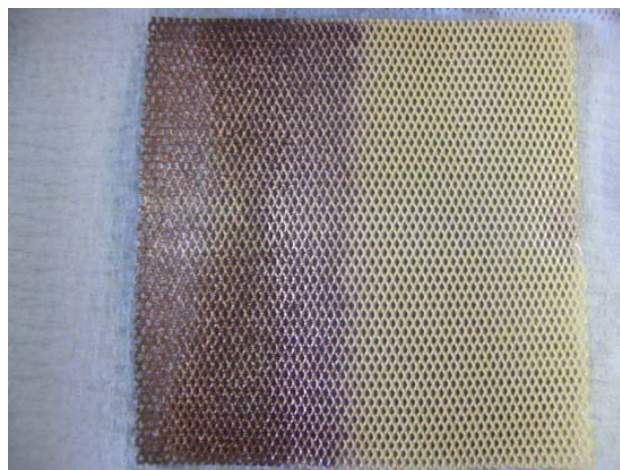


Abbildung 55: Multikomponentenkatalysator bestehend aus einer Cer-dotierten Titandioxidschicht und einer Titandioxidschichte mit einem Platincoat

Da Titandioxid katalytisch relativ unselektiv ist, bietet sich mit der Herstellung von Multikomponentenkatalysatoren, die Möglichkeit den Photokatalysator auf das jeweilige Edukt (VOC) maßzuschneidern.

4.6 Lebensdauer und Recycling des Photokatalysators

Bisher durchgeführte Langzeittests zur Lebensdauer des Katalysators lagen im Bereich von 4-7 Tagen. Für geringe Schadstoffkonzentrationen (<100 ppm) zeigte sich in diesem Zeitraum keine signifikante Abnahme der Katalysatoraktivität. Bei höheren Konzentrationen (>2000 ppm) wurde eine Abnahme der Katalysatoraktivität von ca. 5-10 % beobachtet. Durch Ausheizen des Photokatalysators unter geeigneten Bedingungen ($T=300\text{ °C}$, $t=2\text{ h}$) konnte eine Regenerierung der Matrix erzielt werden. Mit steigender Zahl der Ausheizschritte kommt es jedoch durch auftretende Sintereffekte zu einer zunehmenden Deaktivierung des Photokatalysators. Abbildung 56 zeigt dies am Beispiel von Toluol. Hierbei wurden Pt/E01-Schichten über einen Zeitraum von sieben Tagen jeweils bei einer Startkonzentration von ca. 1000 ppm Toluol bestrahlt. Danach wurden die Schichten ausgeheizt und einem erneuten Versuchslauf unterzogen.

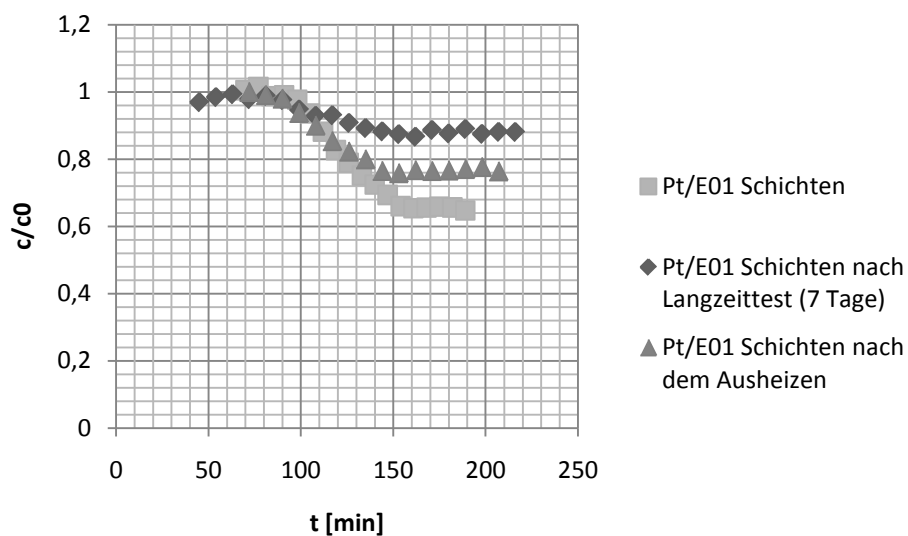


Abbildung 56: Darstellung der Katalysatoralterung und Regenerierung anhand der Pt/E01-Schichten.

Eine Modifizierung mit Edelmetallen wie Platin kann die Lebensdauer zusätzlich steigern, da Verkokungsrückstände auf der Oberfläche leichter oxidiert werden können [95]. Ist der Photokatalysator durch eine Temperierung nicht mehr zu reaktivieren, kann man im Gegensatz zu Speicherfiltern, welche einer vollständigen Entsorgung unterliegen, das Substratmaterial zurückgewinnen und erneut beschichten. Hierbei sind die Aluminiumsubstrate besonders für ein Recycling geeignet, da im Unterschied zu den

Volltitan- und titanbeschichteten Systemen keine Sperrschicht gebildet wurde und somit nach Erhalt des Substratgrundkörpers eine sofortige Neubeschichtung möglich ist. Um dies zu veranschaulichen, wurde ein zuvor mit Titan bedampftes Aluminiumstreckgitter beschichtet und danach im Ultraschallbad von der Titanschicht befreit. Der gleichen Prozedur wurde ein nach dem abgeänderten Verfahren direkt beschichtetes Aluminiumsubstrat unterzogen. Abbildung 57 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

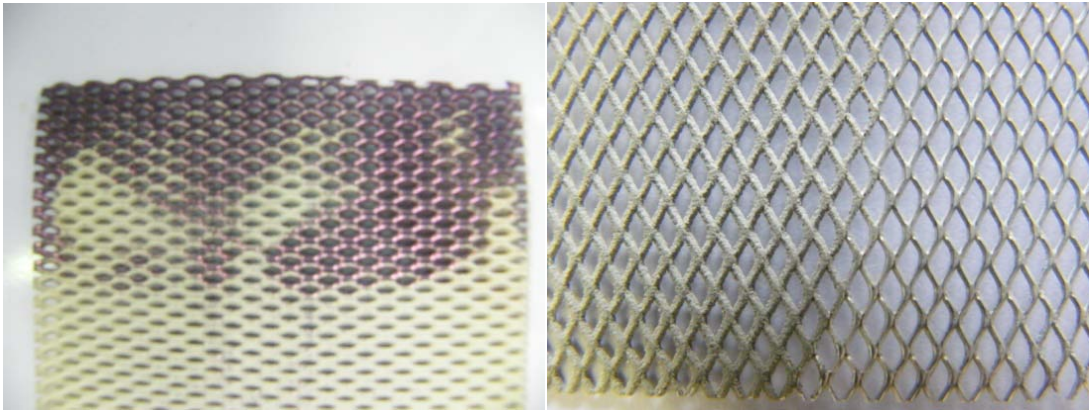


Abbildung 57: Links: Titan-beschichtetes Aluminiumstreckgitter mit hervortretender Sperrschicht
Rechts: Aluminiumstreckgitter ohne Sperrschicht

4.7 Ökologische Bewertung

Zur ökologischen Bewertung wurden zwei Systeme zur Umluftaufbereitung im Automobil hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt, während ihrer Produktlebenszyklen, einander gegenübergestellt. Hierbei wurde einerseits ein seriell hergestellter Kombinationsfilter der Firma *helsa-automotive GmbH & Co. KG* bilanziert, andererseits das neu entwickelte Umluftaufbereitungssystem (Vier-Lampen-System), anhand seines derzeitigen Entwicklungsstandes bewertet. Als Bewertungskriterien wurden der kumulierte Energieaufwand (KEA) und die Ökobilanz-Wirkkategorien nach CML (Centroom for Milieuwetenschappen Leiden) [96] der einzelnen Prozessschritte auf Grundlage der Sachbilanzen verglichen. Der KEA beinhaltet nach *VDI Richtlinie 4600* den summierten Energieaufwand entlang der gesamten Prozesskette.

Bei der Gegenüberstellung zeigte sich, dass das photokatalytische Umluftreinigungssystem derzeit noch ökologisch ungünstiger ist als eine vergleichbare Anzahl an Kombinationsfiltern (Abbildung 58). Die Umweltbelastung resultiert hauptsächlich aus dem hohen Energiebedarf der UV-A-Lampen während der Gebrauchsphase. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, dass die benötigte Energie über das Bordnetz und somit über den Kraftstoffverbrauch bereitgestellt wird [97].

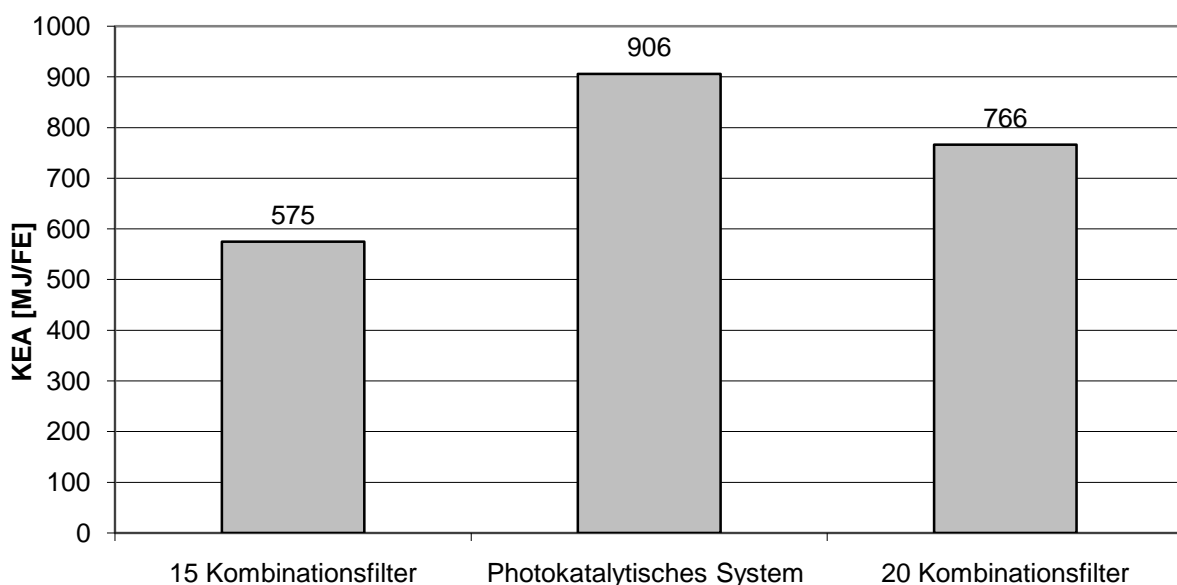


Abbildung 58: Kumulierter Energieaufwand für die Herstellung der Umluftaufbereitungssysteme in MJ pro funktioneller Einheit

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung des Energiebedarfs besteht in der Verwendung von Hochleistungs-UV-A-Dioden als Ersatz für die Excimer-Lampen. Die heutzutage erhältlichen Dioden reichen in ihrer Leistungsfähigkeit an die herkömmlichen Lampensysteme heran und können diese in einigen Fällen sogar übertreffen, außerdem sind die LED-Systeme in ihrem Energieverbrauch um den Faktor 10 sparsamer. Dadurch ergibt sich die Option, den kumulierten Energieaufwand des aktiven Umluftsystems weiter zu senken (Abbildung 59).

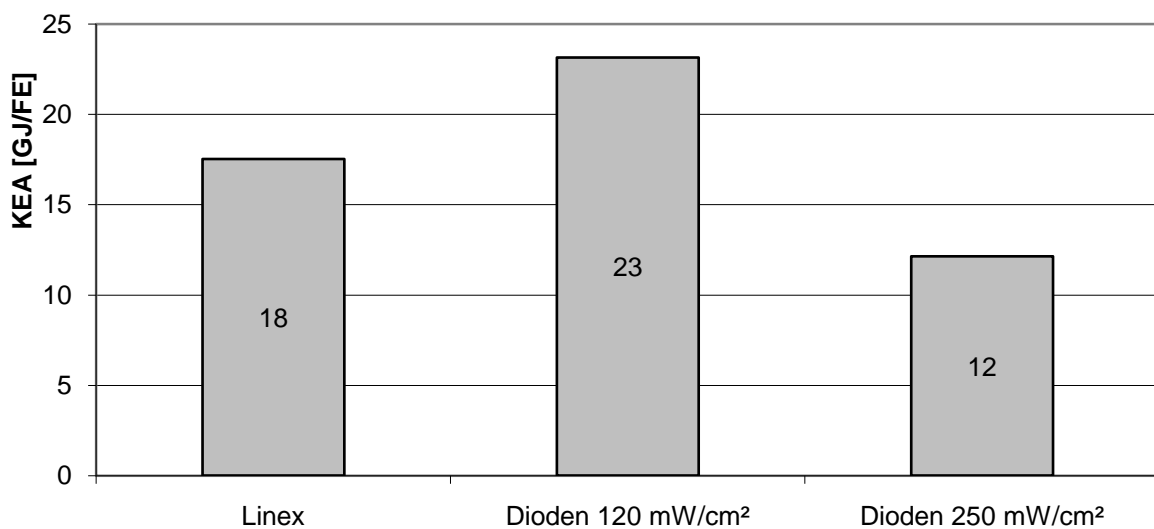


Abbildung 59: Gegenüberstellung des kumulierten Energieaufwands für Betrieb des Systems mit Excimer-Lampen und UV-A-Dioden

Die Gesamtkosten für beide Umluftreinigungssysteme sind in etwa gleich hoch, so dass das neue System vom derzeitigen Standpunkt aus als marktfähig eingestuft werden kann.

4.8 Einfluss der LED-Leistung auf die PCO

Im Laufe der Arbeiten ist die Leistungsfähigkeit der LEDs durch die voranschreitende technische Entwicklung stark angestiegen (vgl. Tabelle 5). Da der Umsatz bzw. der Abbau der Schadstoffe direkt von der eingestrahlten Lichtleistung abhängt, wurden am Beispiel von 2-Propanol zwei LED-Arraytypen verglichen. Dazu wurden jeweils zwei 110er-UV-Diodenarrays und zwei 5er Hochleistungs-UV-Diodenarrays verwendet. In Abbildung 60 ist der Abbau für 350 ppm 2-Propanol an einer E01-Titandioxidschicht dargestellt. Der Energieverbrauch lag bei beiden Array-Typen bei ca. 0,08 kW/h. Mit der neuen Array-Generation konnte damit bei gleichem Energieverbrauch eine Abbausteigerung um ca. 25 % erreicht werden.

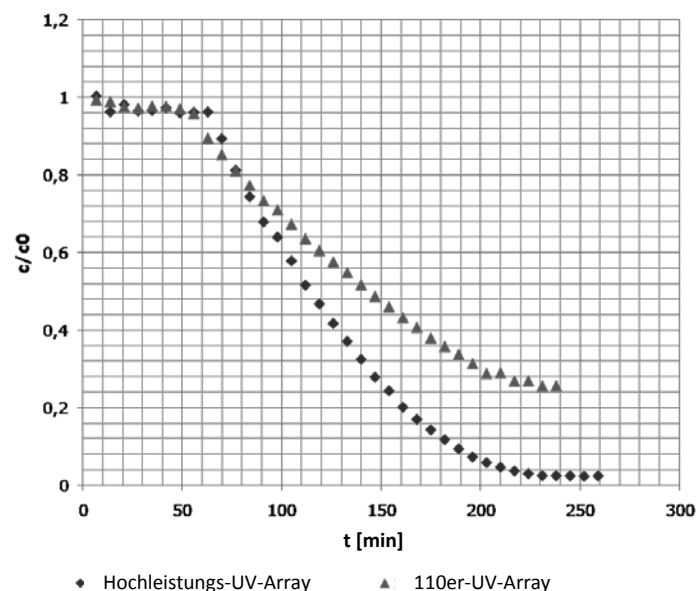


Abbildung 60: Vergleich der Abbaukurven von 2-Propanol an E01-Titandioxidschichten mit unterschiedlichen LED-Arrays

4.9 Bioabbaubarkeit an SOLECTRO®-Titandioxid

Da durch die Verwendung des Umluftsystems im Fahrzeugraum auch Biomasse in Kontakt mit dem Katalysatorsystem kommen kann, wurden im Rahmen des Projektes *TREKAT* am *Internationalen Hochschulinstitut Zittau* einige Vorversuche zum Abbau von Biomasse vorgenommen. Hierbei wurden Schimmelpilze und Bakterienkulturen in den Minireaktor eingetragen und die Lebenszellzahl mit und ohne Bestrahlung ermittelt. Im Anhang B17 ist der Versuchsaufbau für die Versuchsreihe dargestellt. Als Photokatalysator kamen die Standard-E01-Schichten zur Verwendung. Die Kulturen wurden dabei in einer wässrigen Lösung durch den Minireaktor gefördert. Als typische Repräsentanten für Bakterienkulturen wurden Cyanobakterien und *Escherichia-coli*-Zellen verwendet. Bei allen Versuchen zeigte sich eine Abnahme der Lebenszellzahl im Vergleich zu den unbestrahlten Proben. Über einen Zeitraum von 24 h konnte der *Escherichia-coli*-Stamm nahezu vollständig abgetötet werden. Hierbei war die eingetragene UV-Strahlung vor allem für das Sterben der Zellkulturen verantwortlich. Dass das aktive Katalysatorsystem auf die Bakterienkulturen auch einen Einfluss auf die Lebenszellzahl hat, veranschaulicht Abbildung 61. Bei der Bestrahlung der Cyanobakterien zeigte sich ein Unterschied in der optischen Dichte der Zellkulturen. Das System mit dem Titandioxid-Katalysator verringerte die Cyanobakterien um ca. 70 % während das System, welches nur mit UV-Strahlung betrieben wurde, eine Verringerung der Bakterien um ca. 30 % erzielte [98].

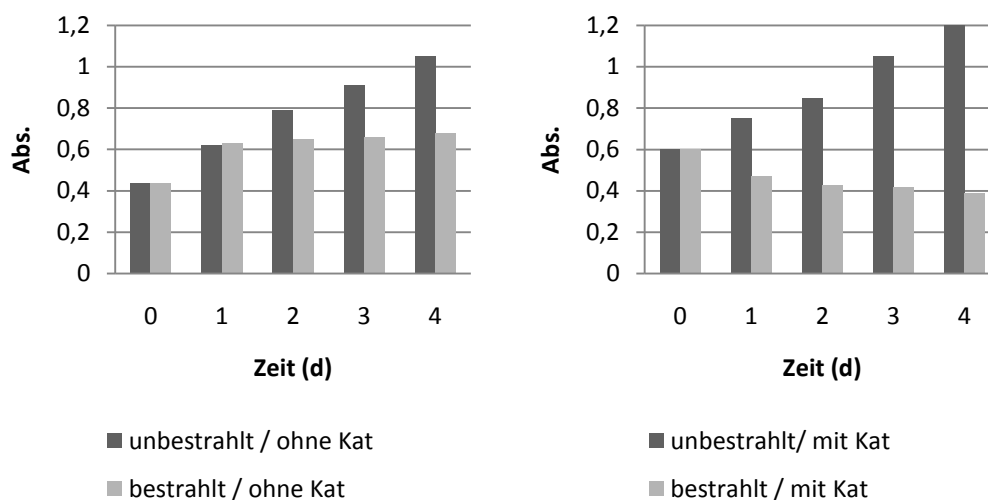


Abbildung 61: Optische Dichte einer Cyanobakterien-Zellkulturlösung während der UV-Bestrahlung einmal mit und einmal ohne Titandioxid.⁹³

5. Zusammenfassung

Durch die Anpassung und Erweiterung des bestehenden SOLECTRO[®]-Verfahrens auf Aluminium als Trägermaterial konnte ein direkter Zugang zu Titandioxid-beschichteten Aluminiumsubstraten geschaffen werden. Dabei konnten die charakteristischen Merkmale der SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten, wie z.B. die korallenartige, poröse Oberfläche, erhalten werden. Gleichzeitig ermöglicht das neue Verfahren, durch eine veränderte Prozessführung, eine Mehrfachbeschichtung der Aluminiumsubstrate. Dies wiederum konnte gezielt genutzt werden, um eine bessere Belegung der Trägermaterialien mit Titandioxid zu erreichen. Besonders bemerkbar macht sich das vor allem bei größeren Substratdimensionen. Hier ist durch die Wahl der Beschichtungszyklen eine indirekte Temperaturkontrolle des Elektrolytbades möglich.

Durch den Wegfall der vorher nötigen Titan-PVD-Beschichtung der Aluminiumsubstrate konnte ein Zeit- und Kostenschritt im Herstellungsprozess der trägerfixierten Titandioxidschichten eingespart werden.

Gleichzeitig wird durch die direkte Beschichtung der Aluminiumgitter im Vergleich zu Volltitan- und titanbedampften Substraten eine mögliche Rückgewinnung der Matrix bzw. das Recycling des Photokatalysators vereinfacht.

Durch die hervorragenden Verarbeitungseigenschaften und der möglichen Stoffstromführung stellte sich die Verwendung von Aluminiummikromaschen als Substratmaterial für den Photokatalysator als besonders günstig für das verwendete Umluftsystem heraus.

Im Rahmen der Arbeiten wurde eine Anlage zum Screening der Abbauraten von VOC an trägerfixierten Titandioxidphotokatalysatoren erfolgreich konstruiert und angewandt. Hierbei wurden VOC-Konzentrationen im ppm-Bereich untersucht.

Neben der in-situ-Dotierung unter Bildung von Co-Oxiden wie Gadolinium- und Ceroxid, durch welche das Anatas/Rutil Verhältnis der Titandioxidschichten regulierbar ist, kann man durch eine gezielte Nachbehandlung der SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten eine Aktivitätssteigerung für bestimmte VOCs erreichen. So zeigte ein Dip-Coating mit Hydroxyapatit unter den verwendeten Bedingungen verbesserte Abbauraten für Acetaldehyd (30 %). Metall-Coatings mit Edelmetallen, wie Gold, Platin und Palladium wurden erfolgreich mit der SOLECTRO[®]-Technologie kombiniert. Im Speziellen konnten

hierbei für Platin-Coats verbesserte Abbaueigenschaften (25 %) im Fall des Toluols gefunden werden.

Durch die Kombination der neuen SOLECTRO[®]-Beschichtung von Aluminiumsubstraten ergeben sich neue Möglichkeiten in der Prozessführung. So kann man den Photokatalysator auf die jeweiligen Anforderungen strukturieren und damit gezielt Multikomponentenkatalysatoren herstellen. Dadurch ist ein großer Spielraum in Bezug auf das Design von Titandioxidphotokatalysatoren gegeben. Für den konkreten Anwendungsfall zeigen sich Kombinationen von Dip-Coats mit Hydroxyapatit, Standard-SOLECTRO[®]-Titandioxid und Platin-Coats als vielversprechende Multikomponentensysteme.

Die Nutzung von UV-A-Leuchtdioden als Bestrahlungsquelle hat sehr gute Ansatzpunkte geliefert. Es wurden erfolgreich UV-A-LED-Arrays konzipiert und für die photokatalytische Oxidation angewendet. Das Potenzial solcher Systeme konnte anhand der Photokatalyse an Titandioxidschichten gezeigt werden. Die Excimer-Lampen, die von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* verwendet wurden, erzielten aufgrund ihrer höheren Leistung bessere Umsatzraten, jedoch sind unter Beachtung der möglichen Leistungssteigerung von zukünftigen UV-Leuchtdioden noch starke Verbesserungen zu erwarten. Zudem konnte gezeigt werden, dass die LEDs Vorteile in Bezug auf ihren Platzanspruch, die Temperaturregulierung und ihren Energiebedarf im Gegensatz zu herkömmlichen Lampensystemen bieten. Über eine geeignete Auslegung und Konstruktion der LED-Arrays konnten Temperaturprobleme behoben und die Leistung und Lebensdauer verbessert werden.

Mit Hilfe der begleitenden ökologischen Bilanzierung konnten Schwachstellen innerhalb der Prozesskette identifiziert und Optimierungsmöglichkeiten für die weitere Entwicklung vorgeschlagen werden. Zwar wurde eine stärkere Umweltbelastung für das aktive System festgestellt, welche vor allem dem erhöhten Energieverbrauch durch die Bestrahlungseinheit geschuldet ist. Jedoch konnte gezeigt werden, dass vorrangig eine weitere Verbesserung der Diodentechnologie hier Lösungsansätze birgt. Vielversprechend sind hierbei sogenannte Dye-Systeme. Diese Systeme sind eine Weiterentwicklung der LED-Arrays, wobei hier die Diodenkörper bzw. die Gehäuse der einzelnen Dioden entfernt wurden und nur die Diode an sich, das Dye, im Verbund mit weiteren Dioden geschaltet wird [99]. Dadurch ergeben sich weitere Platzvorteile, eine verbesserte Wärmeabführung sowie eine höhere Lichtleistung bei geringerem Energieverbrauch.

Im Rahmen des DBU-Projektes „Photokatalytische Umluftaufbereitung im Automobil“ konnte in Zusammenarbeit mit *helsa-automotive GmbH & Co. KG* die Entwicklung eines Systems zur Umluftaufbereitung erfolgreich umgesetzt werden. Im Gegensatz zu bisherigen passiven Speicher- und Geruchsglättungssystemen ist dieses aktive System in der Lage, flüchtige organische Verbindungen photokatalytisch abzubauen. Das Prototypsystem von *helsa-automotive GmbH & Co. KG* in Kombination mit den E01-SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten als Photokatalysator und Aluminium als Katalysatorträger erreichte eine effektive Reduzierung des Gesamtkohlenwasserstoff-Gehaltes um 43 %.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass als Zwischen- und Nebenprodukte vor allem kurzkettige Aldehyde und Ketone (Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton) entstehen. Es stellte sich heraus, dass bei Konzentrationen um 100 ppm ein Großteil der Zwischenprodukte auf den Titandioxidschichten verbleibt und dort weiteren Zersetzungsprozessen unterliegt. Durch die Modifikation der Katalysatorschichten ist ein Zugang zur weiteren Aktivitätssteigerung gegenüber den Nebenprodukten gegeben.

Durch die sehr guten Abbaueigenschaften der SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten in Bezug auf Alkohole bieten sich Verwendungsmöglichkeiten als Aufbereitungssysteme für Reinstraumanlagen, im Speziellen der Isopropanol-Entfernung. Weiterhin ist eine Anwendung des Umluftsystems als Zusatzmodul in Klimaanlage denkbar.

6. Ausblick

Der nächste Schritt des Katalysatordesigns ist eine weitere Strukturierung und Anpassung der Titandioxidschichten auf das abzubauenende VOC bzw. VOC-Gemisch. Wie bereits gezeigt wurde, ist es möglich, durch eine Nachbehandlung der Titandioxidschichten eine Abbausteigerung für bestimmte Substanzen zu erzielen. Unter Anwendung des erweiterten SOLECTRO[®]-Verfahrens können unterschiedliche Modifikationen der Titandioxidschichten auf einem Katalysatorträger kombiniert werden. Ziel ist es, dem VOC-Gemisch oder dem einzelnen VOC in seinem Abbauprozess gezielt die jeweilige aktive Katalysatormodifikation bereitzustellen. Somit kann die Effektivität gegenüber Nebenprodukten bei der Photodegradation noch weiter gesteigert werden. Ein denkbare Szenario wäre z.B. der Abbau von Aromaten oder verzweigten Alkanen, die als Nebenprodukte hauptsächlich Alkohole, Aldehyde und Ketone liefern. Da die Alkohole im Allgemeinen eine höhere Selektivität für die SOLECTRO[®]-Titandioxid aufweisen, reichern sich die Aldehyde in der Gasphase an. Dies kann umgangen werden, indem man den Photokatalysator gezielt strukturiert. Abbildung 62 zeigt zum einem schematisch das Prinzip eines solchen Katalysators und zum anderem eine erste mögliche Umsetzung. Der dargestellte Drei-Komponentenkatalysator besteht hierbei zu je einem Drittel aus einer Pt/E01-, einer reinen TiO₂-Schicht und einem Hydroxyapatit-Dipcoat. Das mit Platin modifizierte Titandioxid dient zum Abbau der aromatischen Verbindungen. Die reine TiO₂-Schicht forciert den Abbau der Alkohole, während das mit Hydroxyapatit modifizierte Titandioxid die dabei entstehenden Aldehyde entfernt. Durch eine höhere Strukturierung bzw. weitere Aufteilung der einzelnen Katalysatorzonen ist eine bessere Anpassung auf etwaige Nebenprodukte möglich. Derartige Untersuchungen sind zurzeit in Arbeit.

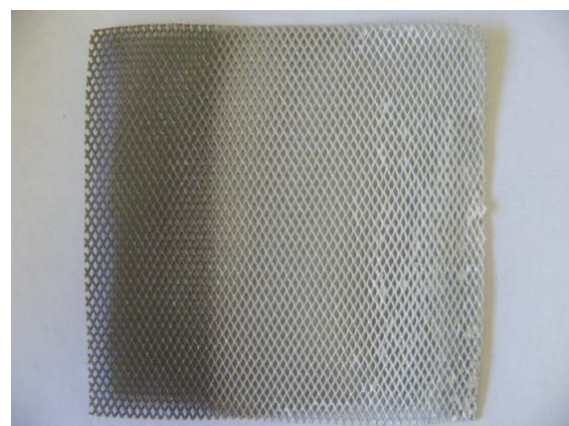
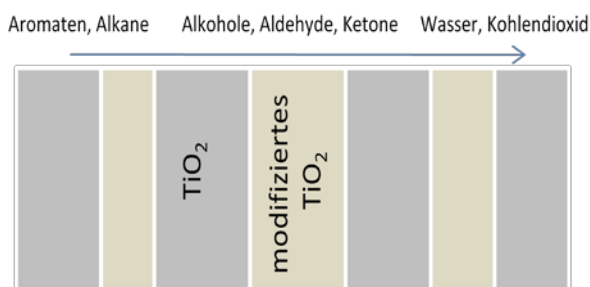


Abbildung 62: Links: Schematische Darstellung der möglichen Differenzierung der Titandioxidschichten
Rechts: 3-Komponentenkatalysator, Pt/TiO₂/Hydroxyapatit

7. Literatur

- [1] P. Gerling; DGMK Tagungsbericht, **2005**.
- [2] Allianz Dresdner Economic Research; Wirtschaftsreport, **2007**.
- [3] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderung; Sondergutachten, **2003**.
- [4] B. Heinzow; *FLUGS*, **2003**.
- [5] U. Koller, H. E. Wichmann; *FLUGS*, **2005**.
- [6] U. Koller, J. Heinrich, H. Fromme; *FLUGS*, **2007**.
- [7] J. Roberts, W. C. Nelson; National Human activity, Pattern Survey Data Base, USEPA, Research triangle Park, **1995**.
- [8] Global 2000; Testbericht, **2005**.
- [9] Mann+Hummel; Produktkatalog, **2005**.
- [10] helsa-automotive GmbH & Co. KG; Produktkatalog, **2005**.
- [11] <http://www.schadstoffanalytik.com/daten/aktivkohle.htm>, **2007**.
- [12] Fa. Valeo Climatisation; *Patent US 6468491*, **2000**.
- [13] Fa. Toyoda Gosei Co. Ltd.; *SAE-paper*, **2002**.
- [14] http://bundesrecht.juris.de/bimschv_31/index.html, **2006**.
- [15] Technische Regel für Gefahrstoffe 905, (TRGS 905), BArdBl., **2005**.
- [16] Technische Regel für Gefahrstoffe 900, Arbeitsplatzgrenzwerte, (TRGS 900) **2007**.
- [17] K.T. Liu; *Ind. Pollut. Prev.*, **1993**, 48, 15.
- [18] <http://www.nrel.gov/>, **2007**.
- [19] J. Peral, D.F. Ollis; *J. Catal.*, **1992**, 136, 554.
- [20] L.A. Dibble, G. B. Raupp; *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 321.
- [21] M.L. Sauer, D.F. Ollis; *J. Catal.*, **1994**; 149, 81.
- [22] D. Linke; Diplomarbeit Köln/LEV, **1996**.
- [23] K. Suzuki, D. Ollis, H. El-Akabi; *Elsevier*, **1993**, 421.

- [24] M.C. Canela, R.M. Alberci, C.R. Sofia, M.N. Eberlin, W.F. Jardim; *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 2788.
- [25] Y. Cho, W. Choi; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **2002**; 148, 129.
- [26] W. Wang, L.W. Chiang, Y. Ku; *J. Hazard Mater*, **2003**, 101, 133.
- [27] M. Lewandowski, D.F. Ollis; *Molecular and Supramolecular Photochemistry (Semiconductor Photochemistry and Photophysics)*, **2003**, 10, 249.
- [28] W.A. Jacoby, D. M. Blake, J.A. Fennell, J.E. Boulter, L.M. Vargo, M.C. George, S.K. Dolberg; *Air & Waste Manage. Assoc.*, **1996**, 46, 891.
- [29] K.I. Suzuki; *Trace Met. Environ.*, **1993**, 3.
- [30] H. Nishikawa, S. Kato, T. Ando, *J. Molecular Catalysis*, **2005**, 236, 145.
- [31] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *J. Photochem. Photobio., A* **2004**, 167, 95.
- [32] N. Kitamura, K. Yamada, K. Ueno, S. Iwata; *J. Photochem. Photobio., A* **2006**, 184, 170.
- [33] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura; *Chem. Lett.*, **2006**, 35 (4), 410.
- [34] S. Teekateerawej, J. Nishino, Y. Nosaka; *J. Photochem. Photobio., A* **2006**, 179, 263.
- [35] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg; de Gruyter, 102 Auflage, **2007**.
- [36] M. Grätzel; *Progress in Photovoltaic, Research and Applications*, **2000**, 8, 171.
- [37] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikiuni, E.Kojima, A. Kitamura, M. Shoimohigoshi, T. Watanabe; *Advance Materials*, **1998**, 10, 135.
- [38] H. Zang, A. Reller; *J. Mater Chem.*, **2001**, 11, 2537.
- [39] C. Wang, Q. Li, R. Wang; *J. Mater Chem.*, **2004**, 39, 1899.
- [40] A.C. Jones, P.R. Chalker, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, 36.
- [41] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
- [42] T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2344.
- [43] U. Stafford, U.A. Gray, P. V. Kamat, *J. Catal.*, **1997**, 167, 25.
- [44] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, **2004**, 32, 33.
- [45] G.P. Fatou, S. Vermury, S.E. Pratsinis; *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49, 4939.

- [46] J. Arana, J.L.M. Nieto, J.A.H. Melian, J.M.D. Rodriguez, O.G. Diaz, J.P. Pena; *Chemosphere*, **2004**, *55*, 893.
- [47] J. Arana, E.T. Rendon, J.A.H. Melian, J.M.D. Rodriguez, O.G. Diaz, J.P. Pena; *J. Appl. Catal Environ*, **2001**, *30*, 1.
- [48] S.B. Kim, H.T. Hwang, S.C. Hong; *Chemosphere*, **2002**, *48*, 437.
- [49] E. Piera, J. A. Ayllon, X. Domenech, J. Peral; *J. Catal. Today*, **2002**, *76*, 259.
- [50] T. Tanaka, K. Tekamura, T. Yamamoto, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Funabiki; *J. Photochem Photobio. A: Chem*, **2002**, *148*, 277.
- [51] A. Mills. S. Le Hunte; *J. Photochem. Photobio.*, **1997**, *108*, 1.
- [52] Linsbigher, Lu, Yates; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 735.
- [53] Tanaka, Capule, Hisanaga; *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *3*, 1141.
- [54] www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/heinze/katja/seminar/photoaktivierung_von_tio2.pdf, **2007**
- [55] A. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Yan, P.L. Yue, C.K. Chan; *J. Catal*, **2000**, *92*, 185.
- [56] S.J. Teichner, N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1974**, *58*, 185.
- [57] S.J. Teichner, M. Formenti; *Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors*, **1985**, 457.
- [58] Y. Wang, C.S. Hong; *Water Res.*, **2000**, *34*, 2791.
- [59] S.B. Kim, S.C. Hong; *Appl. Catal. B: Environ*, **2002**, *35*, 305.
- [60] L.X. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J. Freihault; *J. Catal.*, **2000**, *196*, 253.
- [61] M.A. Fox, M.T. Dulay; *Chem. Rev.*, **1993**, *95*, 54.
- [62] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone; *Environ. Sci. Tech.*, **1991**, *25*, 1522.
- [63] A. Mills, S. Le Hunte; *J. Photochem. Photobio.*, **1997**, *108*, 2002.
- [64] J.A. Bryne, B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B. McKinney, M. Rouse; *Appl. Catal. B: Environ*, **1998**, *17*, 25.
- [65] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.P. Moster, F. Weissortel, J. Salbeck; *Nature*, **1998**, *395*, 583.
- [66] S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, R. Amal; *Chem. Eng. J.*, **2003**, *95*, 213.
- [67] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman; *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1723.

- [68] C.F. Powell; J.H. Oxley, J.M. Blocher, *J. Vapor Deposition*, **1966**.
- [69] K.L. Choy; *Progress in Materials Science*, **2003**, 48, 2, 57.
- [70] G. Kreisel, I. Hennig, Weinzierl, Bayer, J. Käßbohrer; *Patent DE 198 41 650.4*, **1998**.
- [71] G.Kreisel, I. Hennig, Käßbohrer, Maenz, Hollstein; *Patent DE 101 18 763.7*, **2001**.
- [72] G. Kreisel, C. Graf, S. Meyer; *Patent DE 10 2005 043 865.2*, **2005**.
- [73] G. Kreisel, C. Graf, Wurth; *Patent DE 10 2005 050 075.7*, **2005**.
- [74] I. Hennig; Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2001**.
- [75] J. Käßbohrer; Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena **2003**.
- [76] C. Graf; Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2007**.
- [77] S. Meyer, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2004**.
- [78] Datenblatt Linex A5-10A24; Fa. Osram, **2004**.
- [79] G. Kreisel, T. Fidler, S. Meyer, A. Kirsch, R. Gorges, S. Rau, B. Schäfer, D. Tietze; *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, 79.
- [80] Datenblatt PURPLE Hi Serie, Fa. Toyoda Gosei, **2004**.
- [81] Datenblatt L395 LED; Fa. Epitex, **2005**.
- [82] T. Wolff, A. Kirsch; Abschlussbericht DBU Projekt: AZ 22695, **2007**.
- [83] Datenblatt Borofloat-Glass-33; Schott, **2004**.
- [84] R. Gorges; Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2005**.
- [85] Datenblatt NSHU550A, Fa. Nichia, **2007**.
- [86] G. Kreisel, A. Kirsch; *Patent DE 10 2007 046 775.5*, **2007**.
- [87] Ohser-Wiedemann; Messbericht, Bergakademie Freiberg, **2007**.
- [88] R.M. Alberici, W.F. Jardim; *Appl. Catal. B: Environ.*, **1997**, 14, 5548
- [89] Fraunhofer IBP; Ergebnisbericht, **2007**.
- [90] P. Monneyron, M.H. Manero, J.N. Fussard, F.B. Marquie, M.F. Maurette; *Cehm. Eng. Sci.*, **2003**, 58 971.
- [91] A. Sirikus, G.C. Hill, M.A. Anderson; *Catal. Today*, **1999**, 54, 159.

- [92] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu; *J. Catal.*, **2002**, 207, 151.
- [93] C. Graf, R.O. Wiedemann, G. Kreisel; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, 188, 226.
- [94] F. Schlott; Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena, **2007**.
- [95] K. Nakano, E. Obuchi, M. Nanri; *Chem. Eng. Res. Design*, **2004**, 28, 297
- [96] Life cycle assessment - an operational guideline to the ISO standards - part 2a, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science, **2001**.
- [97] S. Hübschmann; Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena, **2007**.
- [98] M. Hofrichter; Bericht: Vorversuche zum Bioabbau, IHIZ, **2007**.
- [99] Datenblatt LZ4-00UA10; LEDEngin. Inc., **2008**.

Anhang A: Experimentelle Vorschriften

A1: Röntgenografische Phasenanalyse

Messbedingungen:

Gerät URD 6, Firma Seifert FPM, mit Strahlengang nach Bragg-Brentano

Strahlung: Cu-K α

Winkelbereich: 20 – 90°2 θ

Schrittweite: 0,05°2 θ

Messzeit pro Punkt: 20s

Auswertung: mit APX-Programm der Firma Seifert (Phasenidentifizierung)
quantitative Analyse mit Rietveld-Methode

Fehler bei der Kristallitgrößenbestimmung:

Rutil: \pm 1 bis 2 nm

Anatas: \pm bis 5 nm

A2: REM-Aufnahmen

Für die Schichtdickenmessung wurden Querschliffe angefertigt. Dafür wurden die Netze geteilt und die Stücke so in Epoxidharz eingebettet, dass die Schnittkante präpariert werden konnte. Nach metallografischer Präparation (Schleifen mit SiC-Papier, Polieren mit Diamantpaste) wurde die Schichtdicke am Lichtmikroskop ausgemessen. Auf Grund der stark schwankenden Dicken wurden pro Probe 20 Messstellen berücksichtigt.

Die Proben wurden zunächst am Lichtmikroskop (Stereo) bei ca. 10facher Vergrößerung bewertet. Anschließend erfolgte eine Abbildung im REM. Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit herzustellen, wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft.

Für die Abbildung der Oberfläche wurde der Sekundärelektronenkontrast genutzt.

Die Abbildung der Querschliffe erfolgte mit Ordnungszahlkontrast (BSE-Kontrast). Die Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl betrug bei beiden Abbildungsarten 20 kV.

A3: Beschichtungsparameter der Aluminiummikromaschen für die Abbauersuche

Spannung: 230 V
Stromstärke: 15 A
Frequenz: 1,5 kHz
Tastverhältnis: 1,7
Beschichtungszeit: 200 s
Zahl der Beschichtungszyklen: 2

A4: Vorschrift zur Herstellung von 1 L Elektrolyt mit Gd-Zusatz

EGd03 (enthält 0,05 mol Ti und 0,0025 mol Gd)

Lösung 1

Es werden 37,2 g EDTA-Na₂ in 500 ml destilliertem Wasser vorgelegt und anschließend 10 ml 25%iges NH₄OH und 1 g Ammoniumacetat zugegeben. Dann wird gerührt bis klare eine Lösung entsteht.

Lösung 2

50 ml 2-Propanol mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat werden vorgelegt und 50 ml Acetylaceton in denen zuvor 1,1365 g Gadoliniumacetylacetonathydrat gelöst wurden dazugegeben.

Lösung 1 wird langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 gegeben und weitergerührt bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat. Anschließend wird mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

A5: Vorschrift zur Herstellung von 1 L Elektrolyt mit Ce-Zusatz

ECe01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,0025 mol Ce)

Lösung 1

Es werden 37,2 g EDTA-Na₂ in 500 ml destilliertem Wasser vorgelegt und anschließend 10 ml 25%iges NH₄OH und 1 g Ammoniumacetat zugegeben. Dann wird gerührt bis klare eine Lösung entsteht.

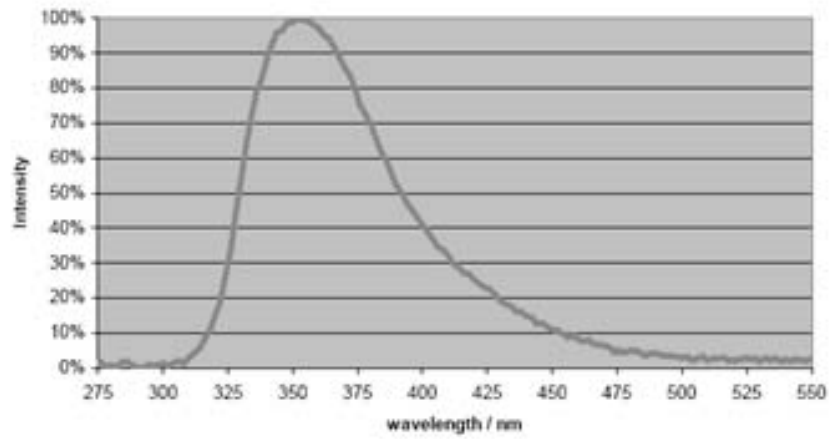
Lösung 2

50 ml 2-Propanol mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat werden vorgelegt und 50 ml Acetylaceton in denen zuvor 1,0936 g Ceracetylacetonathydrat gelöst wurden dazugegeben.

Lösung 1 wird langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 gegeben und weitergerührt bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat. Anschließend wird mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Anhang B: Bilder, Spektren und Grafiken

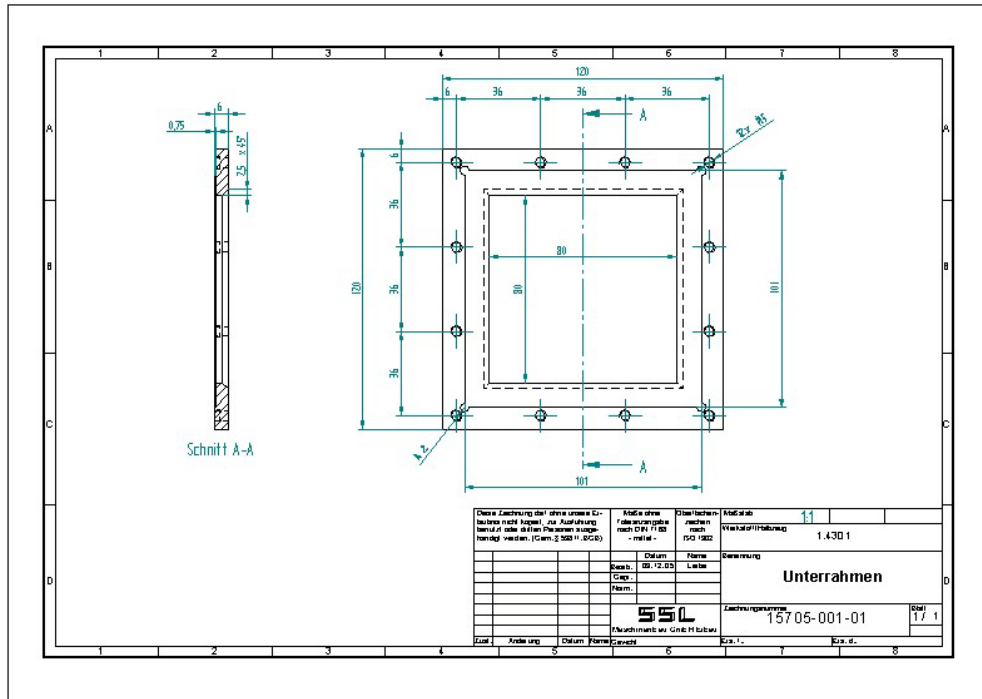
B1: Spektrum einer Excimerlampe des Typs LINEX A5-10A24 der Fa. Osram



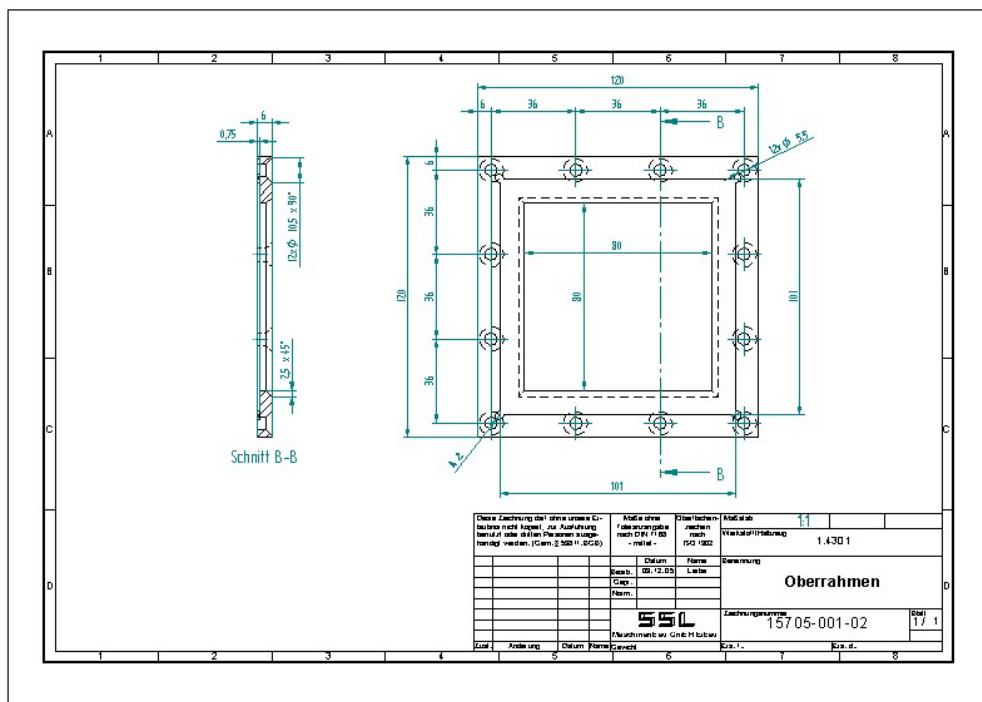
B2: verschiedene Abstandshalter des modularen Minireaktors



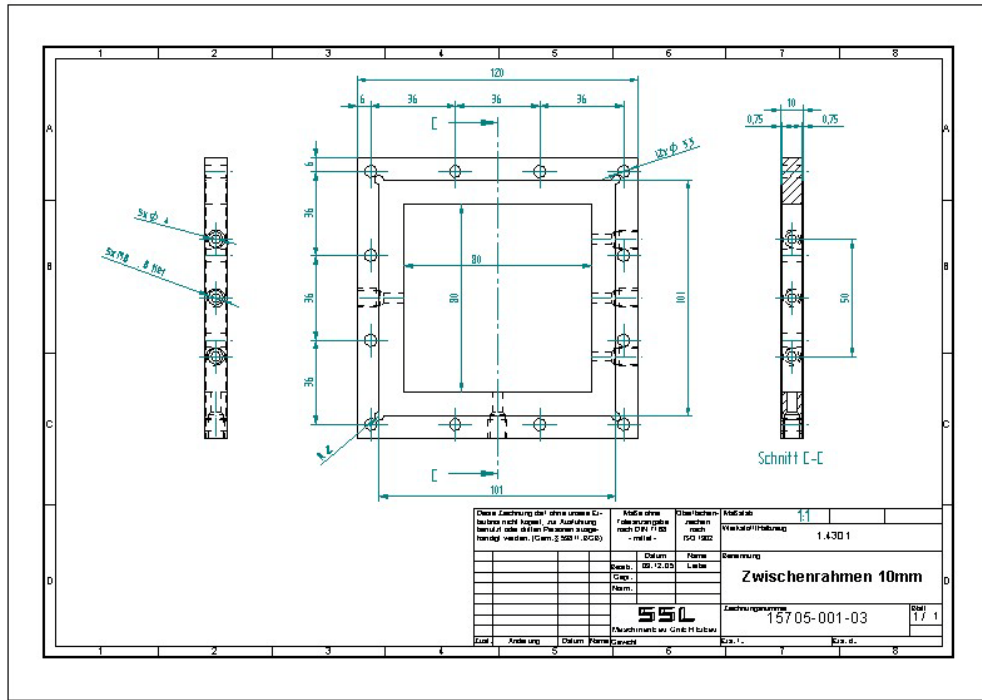
B3: CAD-Zeichnungen der Rahmenteile des Minireaktors



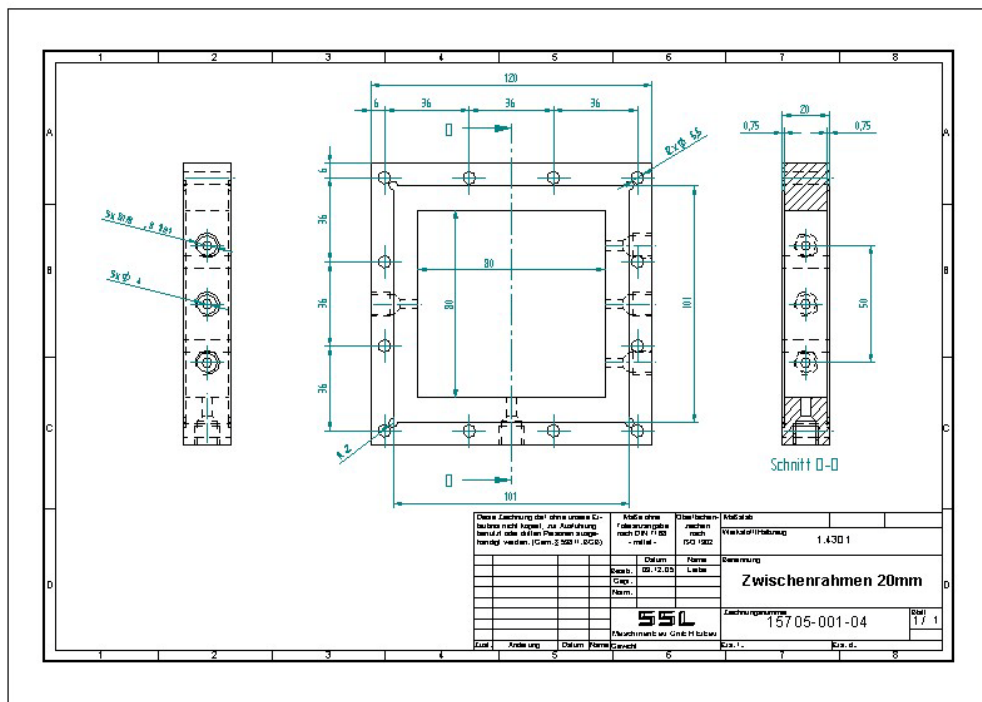
Oberer Rahmen



Unterer Rahmen

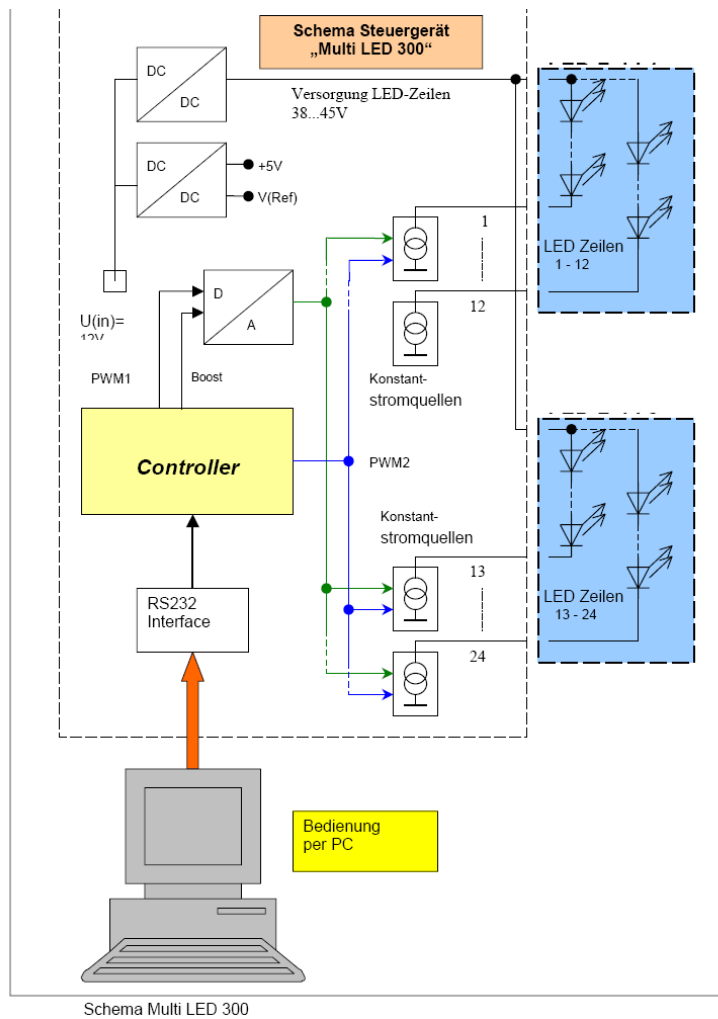


Abstandshalter 10 mm

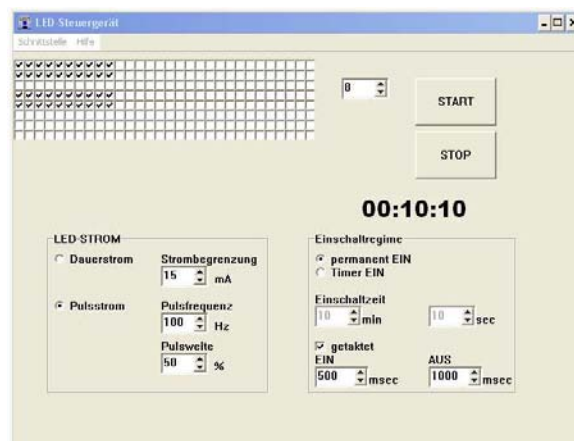


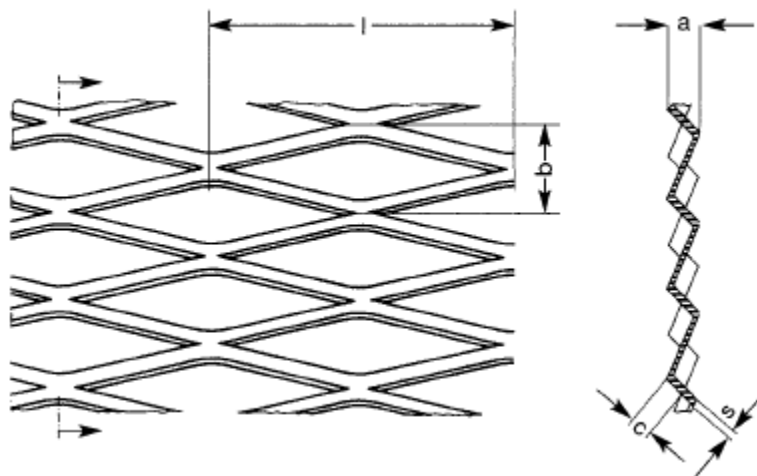
Abstandshalter 20 mm

B4: Schematische Übersicht des Aufbaus der Multi LED-Arrays



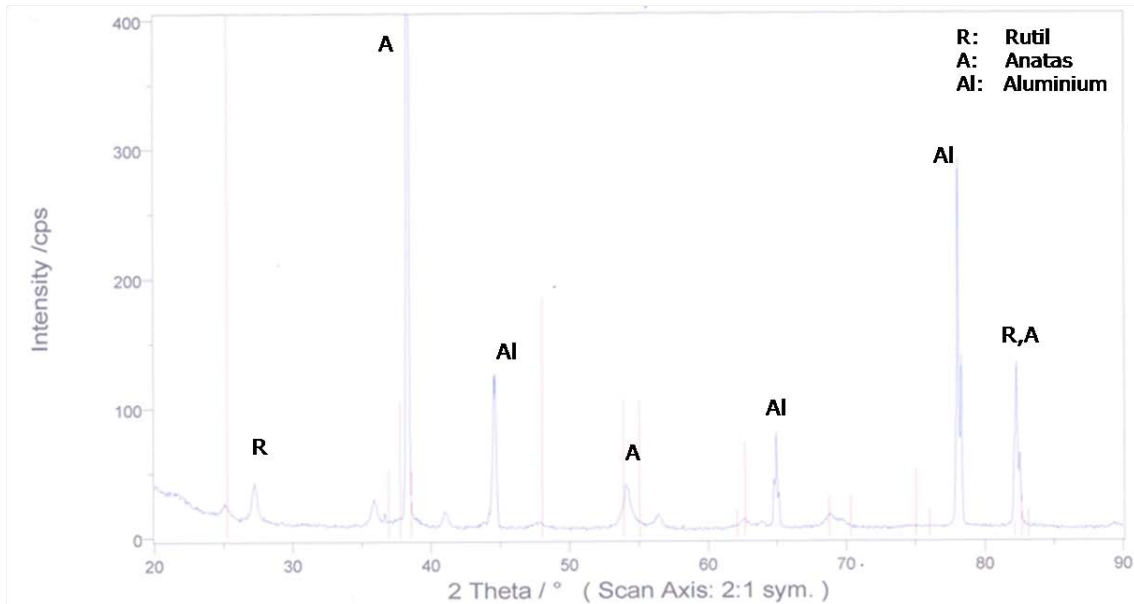
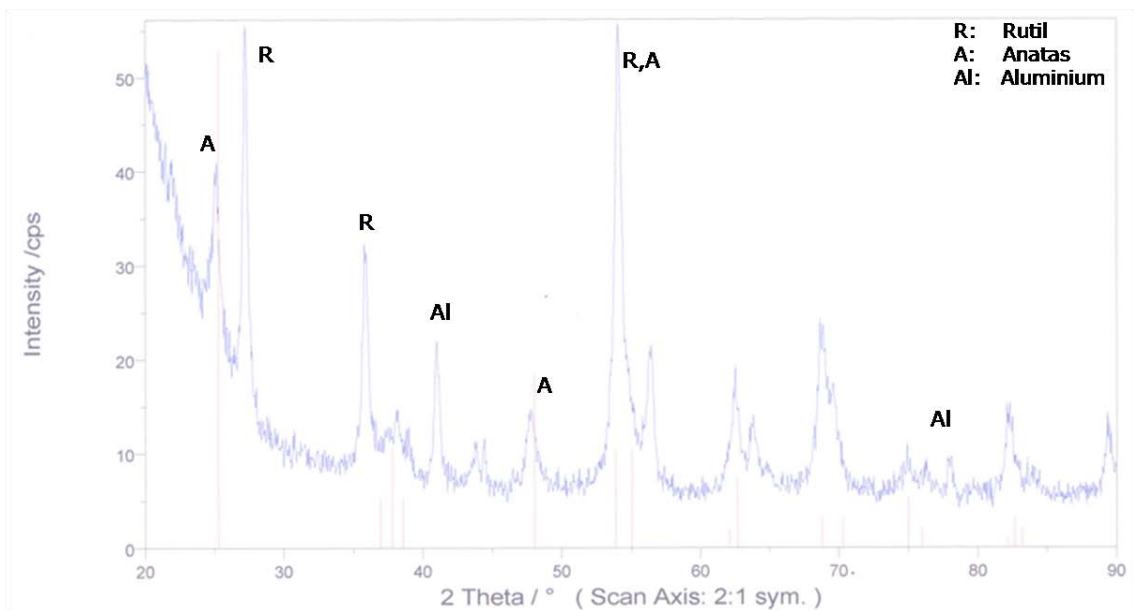
B5: Steuersoftware der LED-Arrays der Fa. *Innotas Produktions GmbH*



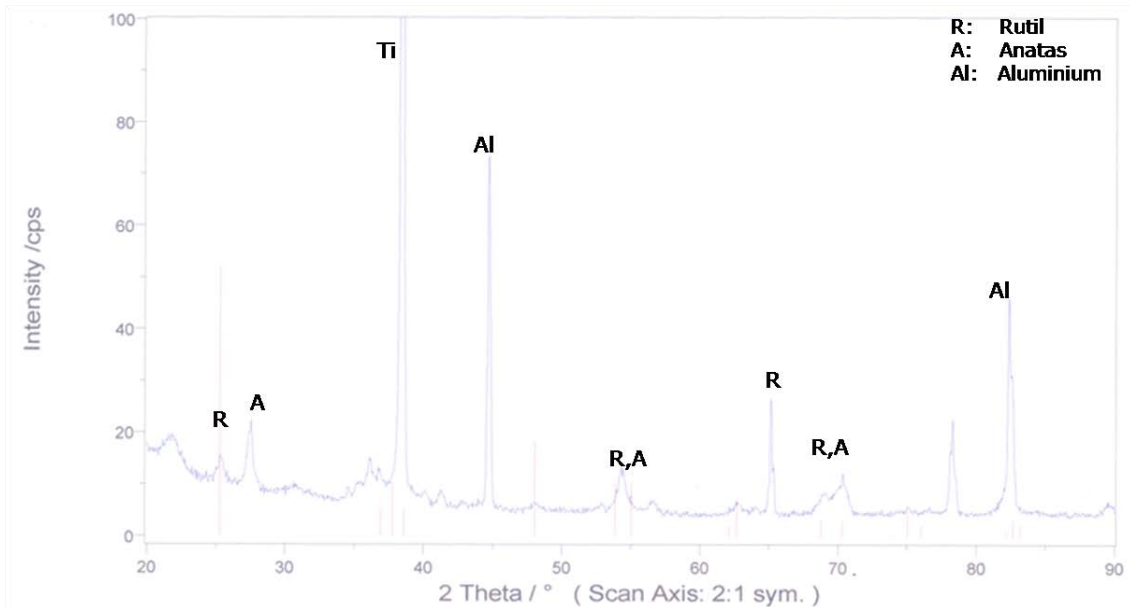
B6: LED-Array und Steuerteil ohne Temperaturkontrolle**B7:** Klassifizierung der Maschen (Quelle: *Rau Streckgitter GmbH* Produktkatalog)

Die Bezeichnung wird nach LxBxCxS angegeben.

- L: Maschenlänge
- B: Maschenbreite
- C: Stegbreite
- S: Stegdicke

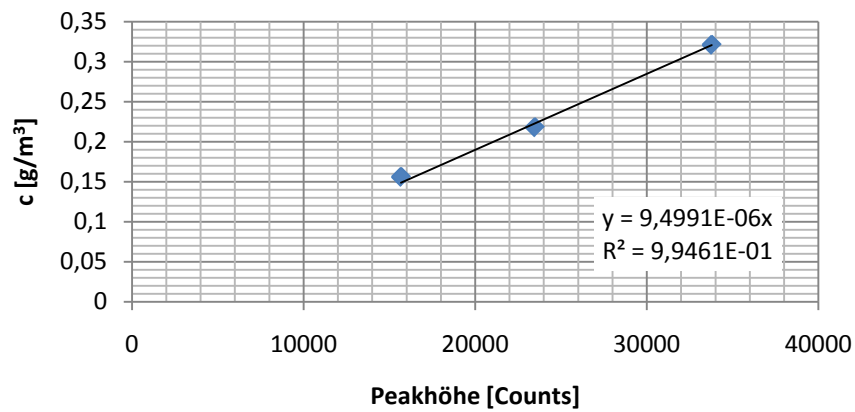
B8: Röntgendiffraktogramme der SOLECTRO[®]--TitandioxidschichtenTiO₂-beschichtetes Alu-Streckgitter(U=230 V, t=100 s)TiO₂-beschichtetes Alu-Streckgitter(U=230 V, t=200 s)

TiO₂-beschichtetes Alu-Streckgitter mit Titan-PVD-Schicht (U=180 V, t=100 s)

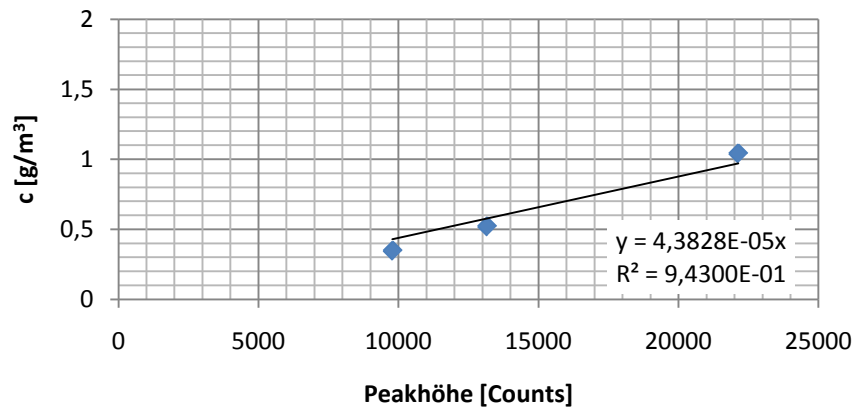


B9: 3-Punkt-Kalibration der VOCs für das GC-FID

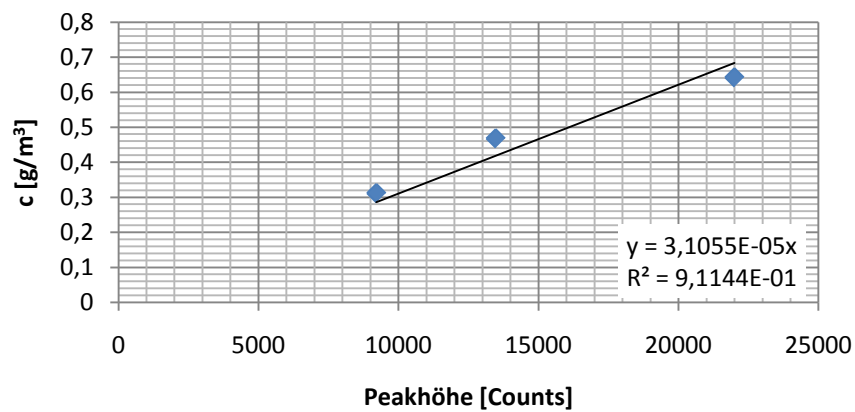
Korrelation: Peakhöhe zu Konzentration für Acetaldehyd



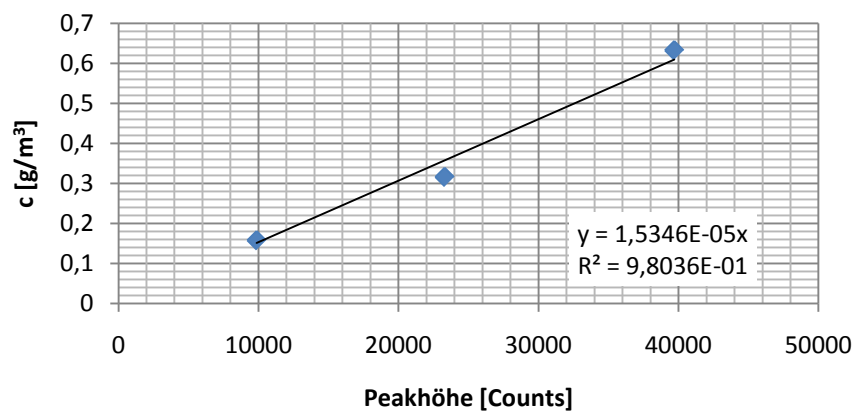
Korrelation: Peakhöhe zu Konzentration für Toluol



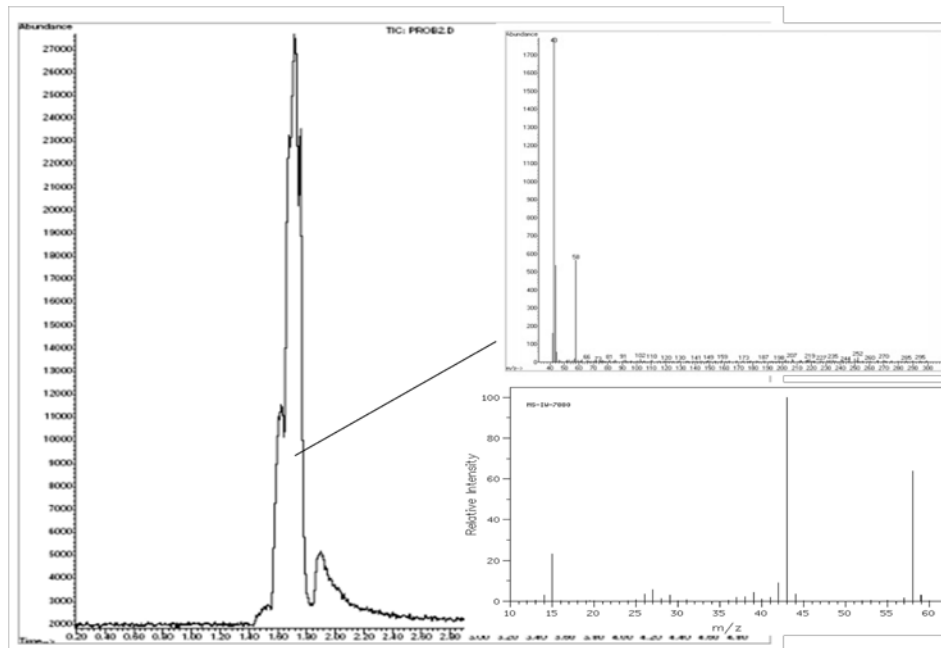
Korrelation: Peakhöhe zu Konzentration für Isopropanol



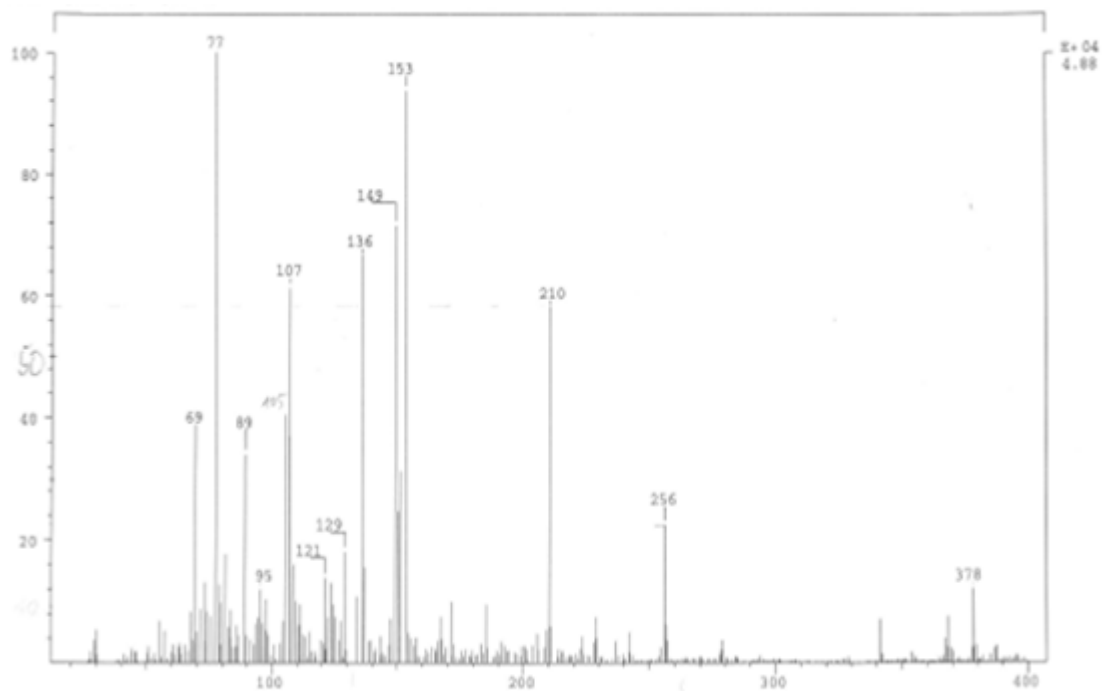
Korrelation: Peakhöhe zu Konzentration für Aceton



B10: GC/MS Identifizierung des Acetons als oxidatives Nebenprodukt beim Abbau von Isopropanol

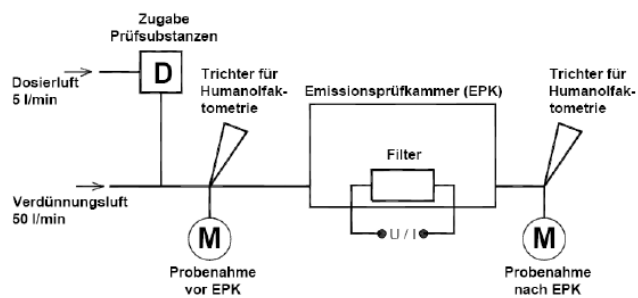


B11: GC/MS Auswertung der Lösungsversuche der Titandioxidschichten



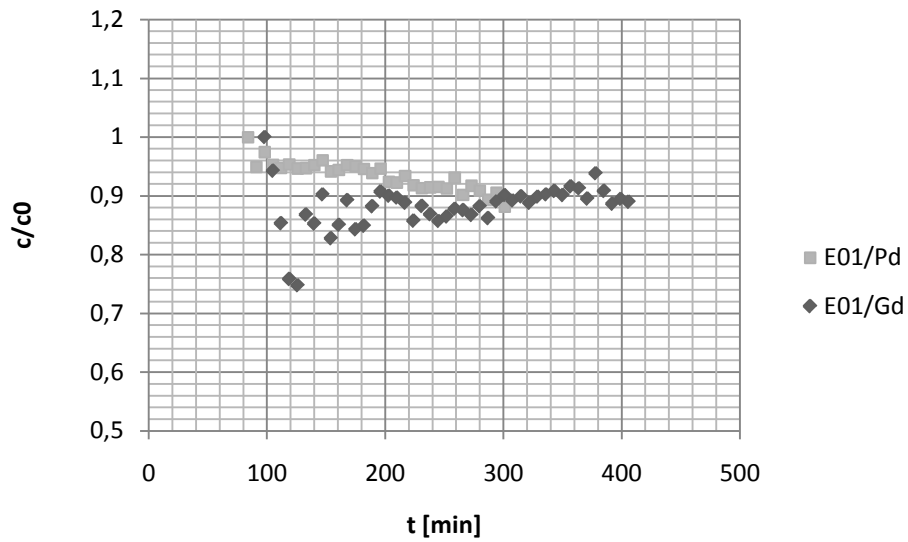
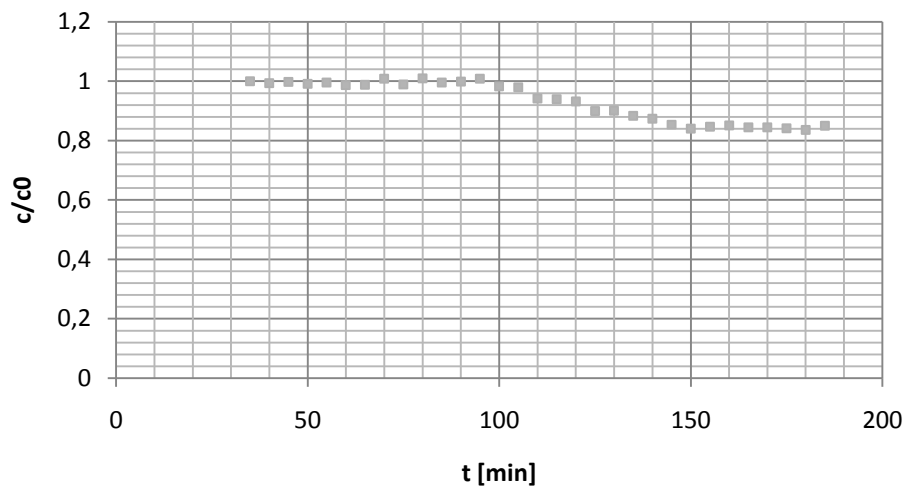
M(106)(C₇H₇O): M-1(C₇H₆O), M-29(C₆H₅)
 M(122)(C₇H₆O₂): M-17(C₇H₅O), M-45(C₆H₅)
 M(154)(C₁₂H₁₀): M-1(C₁₂H₉)

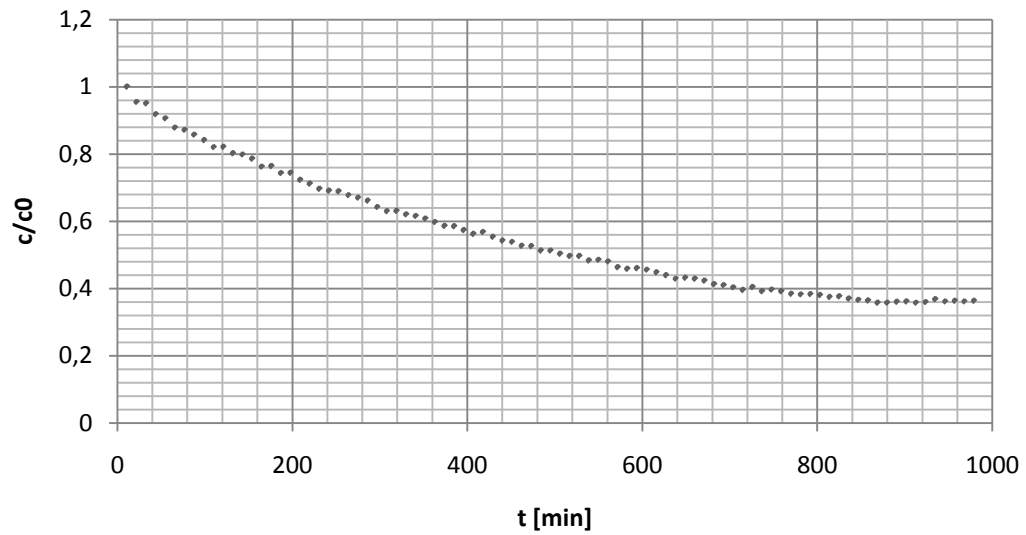
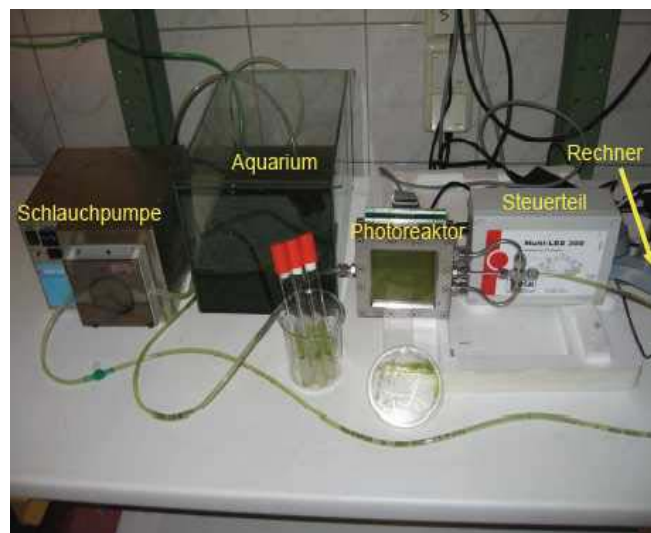
B12: Prüfstand des Fraunhofer IBP und 4-Lampen Prototyp der Fa. *helsa-automotive GmbH & Co. KG*



B13: Abbauergebnisse Fraunhofer IPB für den 4 Lampen-Prototyp

Substanz	c (vor dem Filter) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	c (nach dem Filter) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Styrol	4147	2549
m-Xylol	4142	3819
Octan	2422	2151
Butylacetat	1105	702
1,3-Dimethylcyclohexan	870	881
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	1107	910
2-Methylhexan	2746	2724
2-Butanon	1184	1114
Ethanol	964	0
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2185	2138
Formaldehyd		145
Acetaldehyd		170
Aceton		13
Propanal		13
Butanal		28
Benzaldehyd		227

B14: Abbaurrate für Acetaldehyd an Palladium/E01 und Gadolinium/ E01-Schichten**B15:** Abbaurrate für Acetaldehyd an Cer/E01-Schichten

B16: Langzeitversuch für Toluol unter UV-Bestrahlung an E01/Hap-Schichten**B17:** Versuchsaufbau zu den Bakterienversuchen.

Lebenslauf

Name: Andreas Kirsch
Geburtsdatum: 16.09.1979
Geburtsort: Altdöbern
Familienstand: ledig

Schulbildung

1986 - 1992 11. Grundschule Cottbus
1992 - 1999 Max-Steenbeck-Gymnasium Cottbus
Abitur

Wehrdienst

07/1999 – 04/2000 Bundeswehr in Frankenberg

Berufliche Tätigkeit vor dem Studium

05/2000 – 07/2000 Arbeit auf der Expo 2000 in Hannover
08/2000 – 09/2000 Berufsfindungsphase

Hochschulausbildung

10/2000 - 05/2005 Diplomstudiengang Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2004 – 05/2005 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Diplomchemiker
Seit 05/2005 Promotion am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tätigkeiten während des Studiums

05/2002 - 08/2002

und

06/2003 – 08/2003 Hilfwissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Physikalische Chemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

11/2002 - 12/2002

und

06/2003 – 08/2003 Tutortätigkeit am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-
Schiller-Universität Jena

06/2004 – 08/2004 Hilfwissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Technische Chemie
und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Qualifikationen

Weiterbildung: Pulverbeschichtung am Institut für
Oberflächentechnik Zittau/Görlitz

Workshop: Patente und Rechtsschutz
Zertifikat

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit an der Friedrich-Schiller Universität Jena:

Patent

- A. Kirsch, G. Kreisel; Verfahren zur Generierung von nanokristallinen oder nanokristallinhaltigen Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen, *Patent DE 10 2007 046 775.5*, **2007**.

Artikel

- G. Kreisel, T. Fidler, S. Meyer, A. Kirsch, R. Gorges, S. Rau, B. Schäfer, D. Tietze; Leuchtdioden in der Chemie - eine Hochzeit verschiedener Technologien; *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, 79.
- R. Gorges, A. Kirsch, *Handbook of Micro Process Engineering Volume A*, Kapitel: Photomicroreactors, WILEY-VCH, eingereicht

Poster/Vorträge

- T. Wolff, A. Kirsch; Photocatalytic Filter System for the decomposition of Hydro Carbons, *The American Filtration and Separation Society(AFS) Conference*, **2007**.
- A. Kirsch, C. Graf, S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel; Photokatalytische Konversion an SOLECTRO[®] - Titandioxidschichten; *Posterbeitrag: 39 Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2006**.
- G. Kreisel, A. Kirsch, C. Graf, D. Tietze, S. Meyer, R. Gorges; Miniaturisierung von Photoreaktionen - Applikation von Mikrostrukturreaktoren für Photoreaktionen, *3ter Workshop –Chemische und biologische Mikrolabortechnik*, Ilmenau, **2005**.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 06.06.2008

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Kirsch'.

Andreas Kirsch