

**Funktionelle Beschichtung von
Mikrostrukturen und Entwicklung eines
photokatalytisch arbeitenden
Mikroreaktors**

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 Diplom-Chemiker (Umweltchemie) Roger Gorges

geboren am 25.07.1975 in Wadern

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel
2. Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
3. Prof. Dr. Dirk Walther

Tag der öffentlichen Verteidigung: 21.07.2004

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an
interessant zu werden, wo sie aufhört.*

Justus von Liebig (1803-73)

Bibliographische Informationen

Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen und Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am 08. Juni 2004 von: Roger Gorges

geb. am 25.07.1975

in Wadern

Diese Arbeit besteht aus: 134 Seiten

11 Tabellen

74 Abbildungen

Mikrostrukturen aus verschiedenen Materialien, z.B. Glas, Silizium, Titan und Keramik, wurden durch plasmachemische Beschichtung im SOLECTRO[®]-Verfahren mit photokatalytischen Titandioxidschichten funktionalisiert. Aus den so erhaltenen Mikrostrukturen wurden verschiedene photokatalytisch arbeitende Mikroreaktoren entwickelt. Diese Photomikroreaktoren wurden charakterisiert und verfahrenstechnische Parameter konnten bestimmt werden.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Kreisel für die Anfertigung des Erstgutachtens, die gute Betreuung, die vielen gewährten Freiheiten und die „praxisnahe“ Ausbildung während meiner Zeit am ITUC. Seine pragmatische Art, den Widrigkeiten der (universitären) Bürokratie mit Kreativität zu begegnen, und sein steter Optimismus, in jedem Risiko auch eine Chance zu sehen, wurden mir zu einem guten Beispiel.

Prof. Dr. Elias Klemm (TU Chemnitz) danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Dirk Walther gilt mein besonderer Dank für das schnelle Erstellen des dritten Gutachtens.

Dr. Johannes Käßbohrer danke ich für die anfängliche Betreuung am ITUC. Dr. Susann Meyer danke ich für die vielen Hilfestellungen bei Beschichtungsproblemen, die kreativen Gespräche und die fruchtbare Zusammenarbeit. Allen anderen Kollegen aus Labor 217 und des ITUC danke ich für die entspannte Arbeitsatmosphäre.

Marina Sammler und Renate Grunert möchte ich stellvertretend für alle Mitarbeiter des ITUC für die vielen kleinen und großen Hilfen, Messungen und Besorgungen während meiner Promotionszeit danken.

Katja Zimmermann, Corinna Graf, Sven Krieck und Jan Fleischhauer möchte ich für die während ihrer Hiwi-Zeit durchgeführten Experimente danken, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Diese Arbeit konnte aufgrund ihres interdisziplinären Ansatzes nur mit verschiedenen industriellen und akademischen Partnern gelöst werden. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Wolfgang Brode (Siegert Thin Film Technology GmbH, Hermsdorf), Dr. Claudia Gärtner (Applikationszentrum Mikrotechnik, Jena), Dr. Manfred Helbig (SurA Chemicals GmbH, Jena), Dr. Thomas Frank (Little Things Factory GmbH, Ilmenau), Margit Martin und Renate Ohser-Wiedemann (TU Bergakademie Freiberg), Dr. Günter Völksch (Otto-Schott-Institut, Jena), Alexander Weißbach und Dr. Frank Hollstein (Techno-Coat GmbH, Zittau), Miwa Kitamura (Toyoda Gosei Ltd, Japan), Dr. Ingo Hennig und Dr. Carsten Maenz (früher PTS GmbH, Jena), Dr. Silvia Janietz und Dr. Armin Wedel (Fraunhofer IAP, Golm), Andreas Freitag (Mikroglas

GmbH, Mainz) und Dr. Klaus Jähnisch (ACA, Berlin-Adlershof). Nicht zuletzt möchte ich auch Wolfgang Fährdrich und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie der FSU Jena danken, die mich stets bei der Konstruktion neuer Reaktoren und anderer Bauteile unterstützt haben.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „PHOTOKAT“ im Rahmen des Wachstumskernes NOA – Netzwerk für innovative Oberflächentechnik und Anlagenbau, in dessen Umfeld viele der beschriebenen Ergebnisse entstanden.

Meinen Eltern danke ich für die stets gewährte moralische und finanzielle Unterstützung meines Studiums und die Hilfe bei den vielen Umzügen. Für das unermüdliche Korrekturlesen meiner Arbeit bin ich meiner Mutter sehr verbunden. Meiner Freundin Kristine D. Vallila danke ich für ihr großes Verständnis während der Tiefpunkte der Promotion, ihre stetigen Aufmunterungen, ihre große Geduld beim Korrekturlesen englischer Artikel und für die schönen gemeinsamen Jahre in Jena.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Theoretischer Teil.....	6
3.1	Mikroreaktionstechnik	6
3.1.1	<i>Definitionen und Konzepte</i>	<i>6</i>
3.1.2	<i>Oberflächenfunktionalisierung von Mikrostrukturen.....</i>	<i>9</i>
3.1.3	<i>Photoreaktionen in Mikroreaktoren.....</i>	<i>12</i>
3.2	Plasmachemische Beschichtung.....	18
3.2.1	<i>Grundlagen der Plasmachemischen Beschichtung (SOLELECTRO® -Verfahren).....</i>	<i>18</i>
3.2.2	<i>Kombination von Plasmachemischer Beschichtung mit Physical Vapour Deposition (PVD)</i>	<i>20</i>
3.3	Advanced Oxidation Processes (AOP) – Photokatalyse	21
3.3.1	<i>Advanced Oxidation Processes (AOP) – Eine kurze Übersicht</i>	<i>21</i>
3.3.2	<i>Photokatalyse</i>	<i>22</i>
4	Experimenteller Teil.....	32
4.1	Elektrolytsysteme.....	32
4.1.1	<i>SOLELECTRO®-Elektrolyt</i>	<i>32</i>
4.1.2	<i>PED Elektrolyt.....</i>	<i>33</i>
4.2	Herstellung und Beschichtung von Mikrostrukturen und Fertigung der Mikroreaktoren.....	33
4.2.1	<i>Beschichtung von Titan-Mikrostrukturen</i>	<i>33</i>
4.2.2	<i>Keramische Mikrostrukturen der Thin Film Technology GmbH.....</i>	<i>34</i>
4.2.3	<i>Glasmikrostrukturen der Mikroglass GmbH</i>	<i>35</i>
4.2.4	<i>Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH.....</i>	<i>38</i>
4.2.5	<i>Siliziummikrostrukturen vom Applikationszentrum Mikrotechnik Jena (AMT)</i>	<i>42</i>
4.2.6	<i>Edelstahlmikrostruktur vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof e.V. (ACA)</i>	<i>45</i>
4.2.7	<i>Herstellung eines Mikroreaktors aus Kovar® und Bestückung mit einer Polymer-LED.....</i>	<i>46</i>
4.2.8	<i>Degussa P25 Wash Coats als Referenz zu SOLECTRO® - Schichten</i>	<i>48</i>
4.3	Heterogene Photokatalyse	49

4.3.1	<i>Abbau von 4-Chlorphenol in Titandioxidsuspensionen - Vergleich SOLECTRO® vs. Degussa P25</i>	49
4.3.2	<i>Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor</i>	50
4.3.3	<i>Hydroxylradikalbestimmung im TFT Mikroreaktor</i>	51
4.3.4	<i>Abbau von 4-Chlorphenol im LTF Mikroreaktor</i>	52
4.4	Homogene Photoreaktionen in Mikroreaktoren	53
4.4.1	<i>Herstellung von Rosenoxid</i>	53
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Beschichtung von Mikrostrukturen	55
5.1.1	<i>Mikrostrukturen aus Titan</i>	55
5.1.2	<i>Keramische Mikrostrukturen der Siegert Thin Film Technology GmbH</i>	56
5.1.3	<i>Glasmikrostrukturen der Mikrogas Mainz GmbH</i>	59
5.1.4	<i>Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH</i>	60
5.1.5	<i>Siliziummikrostrukturen vom Applikationszentrum Mikrotechnik Jena (AMT)</i>	62
5.1.6	<i>Edelstahlmikrostruktur vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof e.V.</i>	63
5.1.7	<i>Degussa P25 Wash Coats</i>	64
5.2	Aufbau eines Photomikroreaktors	66
5.2.1	<i>TFT Mikroreaktor</i>	66
5.2.2	<i>LTF Mikroreaktor</i>	70
5.3	Photokatalyse an plasmachemischen TiO ₂ -Schichten	72
5.3.1	<i>Abbau von 4-Chlorphenol an SOLECTRO®-TiO₂ im Vergleich zu Degussa P25</i>	72
5.3.2	<i>Abbauversuche von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor</i>	74
5.3.3	<i>Hydroxylradikalbestimmung im TFT Mikroreaktor</i>	82
5.3.4	<i>Abbauversuche von 4-Chlorphenol im LTF Mikroreaktor</i>	85
5.4	Homogene Photoreaktionen in Mikroreaktoren	86
5.4.1	<i>Herstellung von Rosenoxid im Kovar®-Mikroreaktor</i>	86
6	Zusammenfassung	91
7	Ausblick	95
8	Literaturverzeichnis	97
Anhang	104
A	Beschichtungsparameter	104
A.1	<i>Silizium Mikrostrukturen (AMT)</i>	104
A.2	<i>Glas Mikrostrukturen (LTF)</i>	105
B	Pumpenkalibrierungen	106

	<i>B.1 Ismatec IPC-4</i>	106
C	Hydroxylradikalbestimmung.....	108
	<i>C.1 Herstellung des Derivatisierungsmittels</i>	108
	<i>C.2 Kalibration von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon</i>	108
D	Ausgesuchte Photographische und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....	110
	Lebenslauf	113
	Veröffentlichungen	114
	Selbständigkeitserklärung	116

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	Beispiele für die Beschichtung von mikrostrukturierten Oberflächen	10
Tabelle 3-2	Literaturübersicht über Photoreaktionen in Mikroreaktoren	13
Tabelle 4-1	Zusammensetzung SOLECTRO [®] -Elektrolyt	32
Tabelle 4-2	Stoffdaten des SOLECTRO [®] -Elektrolyten	32
Tabelle 4-3	Zusammensetzung PED-Elektrolyt	33
Tabelle 4-4	Stoffdaten des PED Elektrolyten [30]	33
Tabelle 5-1	Damköhler-Zahlen Da_{II} für verschiedene Anfangskonzentrationen von 4-Chlorphenol c_b	79
Tabelle 5-2	Photonische Effizienzen für verschiedene Anfangskonzentrationen von 4-Chlorphenol c_b	80
Tabelle 5-3	Beleuchtete spezifische Oberfläche κ des Photokatalysators im Reaktor, die in Kontakt mit dem Reaktionsmedium ist (nach [152])	82
Tabelle A-1	Beschichtungsbedingungen für Siliziummikrostrukturen des AMT....	104
Tabelle A-2	Beschichtungsbedingungen für Glasmikrostrukturen der LTF.....	105

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1	Vision der Miniaturisierung und Integration von Laborprozessen auf einem Mikrochip (nach [22])2
Abbildung 3-1	a) Demonstrationsreaktor zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen (DEMIS [®]) zur Durchführung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen (nach [33]), b) Mikrostrukturierter Plattenwärmeaustauscher mit standardisierten DN 100 und DN 65 Anschlussflanschen (Quelle: IMM Mainz [34])8
Abbildung 3-2	Einfluss der Oberflächenspannung auf die Beschichtung von Mikrokanälen, Ausbildung von V-Profilen (nach [38]) 11
Abbildung 3-3	Beschichtung eines halbrunden Mikrokanals mit einem Al ₂ O ₃ -Wash Coat; durch Oberflächenkräfte während der Beschichtung wird aus einem halbrunden Kanal ein V-Profil [45] 11
Abbildung 3-4	Photocyanierung von Pyren (DH) in einem Mikrokanal. Der Elektronenakzeptor A ist 1,4-Dicyano-benzol (nach [49]) 17
Abbildung 3-5	Beschichtungsapparatur für das SOLECTRO [®] -Verfahren (1 gepulste Gleichspannungsquelle, 2 Substrat als Anode, 3 Gegenelektrode, 4 Wärmeübertrager, 5 Magnetrührer, 6 Elektrolytbad, 7 Abzug)20
Abbildung 3-6	Schichtaufbau einer SOLECTRO [®] -Schicht (TiO ₂) mit Titan-PVD-Zwischenschicht auf einem Edelstahlsubstrat 21
Abbildung 3-7	Advanced Oxidation Processes (AOP) für die Wasser- und Luftreinigung (nach [87]) 22
Abbildung 3-8	Photoanregung eines festen Halbleiters und verschiedene Folgeprozesse [91] 24
Abbildung 3-9	Position der Bandkanten für verschiedene Halbleiter in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten [93] 25
Abbildung 4-1	Mikrostrukturen aus LTCC-Keramik durch CNC-Fräsen gefertigt 34
Abbildung 4-2	Gesputterte Titanschicht auf LTCC-Mikrostruktur 35
Abbildung 4-3	Herstellungsschritte für die Mikrostrukturierung von Foturan [®] Glas (Quelle: Mikrogas GmbH, Mainz [141]) 36
Abbildung 4-4	Mikromischer aus Foturan [®] Glas (Quelle: Mikrogas GmbH, Mainz [141]) 36
Abbildung 4-5	Positioniereinrichtung zum Besputtern der Glas-Mikrostrukturen mit Titan (Mitte), Mikrostruktur als Schattenmaske (oben) und besputterte Mikrostruktur (unten) 37
Abbildung 4-6	Mikrostrukturierung mittels Sandstrahlen durch eine Metallmaske (Quelle: Little Things Factory GmbH, Ilmenau [142]) 38
Abbildung 4-7	Gesandstrahlte Glasmikrostrukturen: a) Mäander mit rechtwinkligen Ecken, b) Mäander mit abgerundeten Ecken 39
Abbildung 4-8	Metallmasken zur Herstellung der Glasmikrostrukturen 39
Abbildung 4-9	Schematischer Aufbau eines Mikrowärmeübertragers der Fa. Little Things Factory GmbH, Ilmenau (Quelle: Little Things Factory GmbH, Ilmenau [142]) 40

Abbildung 4-10	Herstellungsschema des LTF Mikroreaktors	41
Abbildung 4-11	Titan PVD-beschichtete Glasmikrostruktur (gesputtert)	41
Abbildung 4-12	Design der Silizium-Mikrostrukturen (AMT), Maßangaben in Millimetern	43
Abbildung 4-13	Anisotrop geätzter Siliziumwafer mit zwei verschiedenen Mikrostrukturdesigns.....	43
Abbildung 4-14	Herstellungsschema des AMT Mikroreaktors	44
Abbildung 4-15	a) Edelmikrostruktur, b) Gasphasenmikroreaktor (Quelle: IMM, Mainz [34])	45
Abbildung 4-16	Skizze des Kovar [®] Mikroreaktors	46
Abbildung 4-17	UV/Vis-Spektrum Borofloat 33 [®]	47
Abbildung 4-18	Schematischer Aufbau der Polymer-LED auf dem Kovar [®] -Mikroreaktor	48
Abbildung 4-19	Kovar [®] -Mikroreaktor mit aufgesetzter Polymer-LED	48
Abbildung 4-20	Emissionsspektrum UV-A LED (Toyoda Gosei Ltd. Typ: E1L5M-3POA2-01)	51
Abbildung 4-21	Emmissionsspektrum Philips TL 4W/05 (Quelle: Philips)	53
Abbildung 5-1	Mikrostruktur aus Titan mit TiO ₂ -Schicht.....	55
Abbildung 5-2	Spannungs-Zeit- und Strom-Zeit-Verlauf während der Beschichtung einer Mikrostruktur im SOLECRO [®] -Elektrolyt	57
Abbildung 5-3	a) REM-Querschliff einer Keramik-Mikrostruktur mit Ti-Zwischenschicht und TiO ₂ -Schicht, b) Vergrößerung des Phasenübergangs Keramik/Ti/TiO ₂	57
Abbildung 5-4	Platzierung eines zu beschichtenden mikrostrukturierten Substrats im Elektrolytbad (1 Becherglas, 2 mikrostrukturiertes Substrat, 3 Gasentwicklung, 4 Magnetrührer, 5 Strömung im Elektrolyten)	58
Abbildung 5-5	Beschichtung von LTCC-Mikrostrukturen mit einer SOLECTRO [®] -Schicht, a) ungleichmäßige Beschichtung aufgrund zu geringer Rührgeschwindigkeit und falscher Ausrichtung im Elektrolytbad, b) gleichmäßige Beschichtung nach Ausrichtung des Substrates und Erhöhung der Rührgeschwindigkeit	59
Abbildung 5-6	a) Glas-Mikromischer mit Ti-Zwischenschicht und TiO ₂ -Schicht, b) lichtmikroskopische Aufnahme des Einlassbereichs (rechts)	60
Abbildung 5-7	TiO ₂ -beschichtete Glasmikrostrukturen: a) Titanzwischen-schicht mit PVD Arc, b) Titanzwischen-schicht durch Sputtern hergestellt (A-B: Schnitt-richtung für Querschliff, s. Abbildung 5-8)	61
Abbildung 5-8	REM-Aufnahme beschichteter Glasmikrostrukturen, a) Titanzwischen-schicht im Mikrokanal, Stege waren durch Schattensmaske abgedeckt, b) TiO ₂ -Schicht im Mikrokanal, raue Oberflächenstruktur aufgrund des Herstellungsverfahrens durch Sandstrahlen	62
Abbildung 5-9	a) Querschliff und b) Draufsicht eines TiO ₂ -beschichteten Mikrokanals in einem Siliziumwafer	63
Abbildung 5-10	Edelstahl-Mikrostruktur mit Al-Zwischenschicht und Al ₂ O ₃ -Beschichtung	64
Abbildung 5-11	Abgeschiedene Masse an TiO ₂ in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsvorgänge (Wash Coats)	65

Abbildung 5-12	Degussa P25 Wash Coat auf Glassubstrat, a) Draufsicht (Schichtmorphologie), b) Querschliff	65
Abbildung 5-13	Deckelung der LTCC-Mikrostruktur mit einem Glasdeckel, Fügetechnik: Verkleben mit Epoxidharz (die aufgedampften Goldränder wurde für ein ursprünglich geplantes Lötverfahren vorgesehen, das sich im Laufe des Projektes jedoch als ungeeignet herausstellte)	67
Abbildung 5-14	Transmissionsspektrum des zum Abschluss der LTCC-Mikrostrukturen verwendeten Glasdeckels	67
Abbildung 5-15	Schematischer Aufbau eines einfachen photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors	69
Abbildung 5-16	a) TFT Mikroreaktor mit Edelstahlgehäuse und fluidischen Anschlüssen, b) UV-A Diodenarray mit 11 LEDs der Firma Toyoda Gosei Ltd. vom Typ: E1L5M-3POA2-01	70
Abbildung 5-17	Fluidanschluss des LTF-Mikroreaktors: 1 untere Dichtfläche (Schraubenkopf), 2 Hohlschraube, 3 Dichtringe aus Teflon®, 4 Glasmikrostruktur, 5 Fluiddurchführung, 6 Pneumatik-Mini-Steckanschluss M3 oder M6 (Quelle: LTF GmbH, Ilmenau).....	71
Abbildung 5-18	LTF Mikroreaktor mit fluidischen Anschlüssen (M6 Steckanschlüsse)	71
Abbildung 5-19	Abbau verschiedener Konzentrationen von 4-Chlorphenol in wässrigen Suspensionen von Degussa P25 und SOLECTRO®-TiO ₂ (1 g l ⁻¹), Bestrahlung mit einer 450 W Xenon-Lampe (Lichtintensität: 1,5–2 mW cm ⁻²)	72
Abbildung 5-20	Raum-Zeit-Umsätze des Abbaus von 4-Chlorphenol in einer wässrigen Suspension von SOLECTRO®-TiO ₂ (1 g l ⁻¹) für verschiedene Anfangskonzentrationen und verschiedene Bestrahlungszeiten	74
Abbildung 5-21	Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Flussrate	75
Abbildung 5-22	Normierte Konzentrationen von 4-Chlorphenol als Funktion der hydrodynamischen Verweilzeit.....	76
Abbildung 5-23	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit R_f als Funktion der Anfangskonzentration von 4-Chlorphenol (Punkte: Messwerte, Linie: Langmuir-Hinshelwood Modell mit $k_a = 0,26 \text{ mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und $K = 28 \text{ l mmol}^{-1}$). Das eingesetzte Diagramm zeigt die mittels Gleichung (13) linearisierten Daten des Hauptdiagramms.	77
Abbildung 5-24	Raum-Zeit-Umsätze für den Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor für verschiedene Anfangskonzentrationen und hydrodynamische Verweilzeiten	81
Abbildung 5-25	a) Indirekte Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration für verschiedene Flussraten im TFT Mikroreaktor, b) Abhängigkeit der Hydroxylradikalkonzentration von der hydrodynamischen Verweilzeit τ im Mikroreaktor (Konzentrationsangaben beziehen sich auf die mit HPLC gemessenen Konzentrationen des Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazons.)	84
Abbildung 5-26	Abbau von 4-Chlorphenol im LTF Glas-Mikroreaktor für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (50 ml im Kreislaufbetrieb, Flussrate: 80 $\mu\text{l min}^{-1}$)	85
Abbildung 5-27	Emissionsspektrum der Polymer-LED (Quelle: Fraunhofer IAP, Golm)	87
Abbildung 5-28	Absorptionsspektrum Methylenblau (10 ppm in Wasser).....	87

Abbildung 5-29	Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Kovar [®] -Mikroreaktor, Flussrate: 0,1 ml min ⁻¹ , Reaktionszeit: 48 h.....	88
Abbildung 5-30	Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Mikroreaktor mit einer XBO 450 W Xe-Lampe, Flussrate: 4 ml min ⁻¹ , Reaktionszeit: 4 h.....	89
Abbildung 5-31	Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Sättiger, Reaktionszeit: 4 h.....	89
Abbildung 7-1	Prinzip-Skizze zur Realisierung eines artifiziellen Photosynthesystems mit gegeneinander abgeschlossenen Reaktionsräumen zur Oxidation und Reduktion; es besteht lediglich ein elektrischer Kontakt zwischen beiden Reaktionsräumen.....	95
Abbildung 7-2	CAD-Vision des artifiziellen Photosynthesystems, wobei die einzelnen Reaktionsräume als mäandrierende Kanäle eines Mikroreaktors ausgeführt sind, Reaktionsmedien können den beiden Reaktionsräumen getrennt und kontinuierlich zugeführt werden (rote und blaue Fluidanschlüsse).....	96
Abbildung B-1	Pumpenkalibrierung Ismatec IPC-4, Pumpschlauch: Acidflex, 0,51 mm i.d.....	106
Abbildung B-2	Pumpenkalibrierung Ismatec IPC-4, Pumpschlauch: Tygon, 2,79 mm i.d.....	107
Abbildung C-3	Kalibration von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon.....	109
Abbildung D-4	Beispielchromatogramm für die Trennung von Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazin und Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon.....	109
Abbildung D-5	a) Mikromischer (Mikroglas GmbH, Mainz), b) Positionierungseinrichtung mit Glassubstraten nach der PVD-Beschichtung.....	110
Abbildung D-6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: a) Titan-PVD-Schicht auf Glassubstrat (LTF, Ilmenau), b) Titan-PVD- und SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schicht.....	110
Abbildung D-7	Draufsicht auf eine mit dem SOLECTRO [®] -Verfahren beschichtete Mikrostrukturen aus Silizium (AMT, Jena).....	111
Abbildung D-8	Querschliff eines mit SOLECTRO [®] -TiO ₂ beschichteten Silizium-Mikrokanals (AMT, Jena).....	111
Abbildung D-9	Edelstahlmikrostruktur (ACA, Berlin) nach der PVD-Beschichtung mit Aluminium.....	112
Abbildung D-10	Kovar [®] Mikroreaktor: a) nach dem Fräsen, b) mit anodisch aufgebondetem Borofloat [®] -Glasdeckel.....	112

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben:

a	spezifische Oberfläche
c	Lichtgeschwindigkeit, Konzentration
c_0	Anfangskonzentration
c_b	Bulk-Konzentration
d_h	hydrodynamischer Durchmesser
D	Diffusionskonstante
E_{BG}	Bandlückenenergie
f	Frequenz
ΔG°	freie Enthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum, Höhe
I	Lichtintensität, Stromstärke
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_a	scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{CT}	Geschwindigkeitskonstante für Charge Transfer
k_R	Geschwindigkeitskonstante für Rekombination
K	Adsorptionskoeffizient (Langmuir-Hinshelwood-Kinetik)
m	Exponent
n	Stoffmenge
R_i	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit
S	Substrat
U	Spannung
V	Volumen
V_R	Reaktorvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
t	Zeit, Reaktionszeit
w	Breite

Griechische Buchstaben:

α	Wärmeausdehnungskoeffizient
β	Stofftransportkoeffizient
ϕ	Quantenausbeute
Φ	Photonenfluss
γ	Proportionalitätskonstante
κ	Oberflächen-zu-Volumenverhältnis
λ	Wellenlänge, elektrische Leitfähigkeit
ν	Frequenz, kinetamische Viskosität
ρ	Dichte
τ	hydrodynamische Verweilzeit
ξ	photonische Effizienz

Abkürzungen:

4-CP	4-Chlorphenol
ABS	Absorption
ACA	Institut für Angewandte Chemie e.V., Berlin-Adlershof
AOP	Advanced Oxidation Process
AMT	Applikationszentrum Mikrotechnik, Jena
BET	Brunnauer, Emmett und Teller
CAD	Computer Aided Design
CB	Leitungsband
CNC	Computerized Numerical Control
CVD	Chemical Vapour Deposition
Da_{II}	Damköhler-Zahl 2
IAP	Fraunhofer Institut für Angew. Polymerforschung, Golm
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LED	Light-Emitting Diode
LTCC	Low Temperature Cofiring Ceramic
LTF	Little Things Factory GmbH, Ilmenau

MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
P25	Titandioxid der Fa. Degussa
PED	Elektrolyt mit Hydrogenphosphat und Ethylendiamin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical Vapour Deposition
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
RZU	Raum-Zeit-Umsatz
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
TFT	Siegert Thin Film Technology GmbH, Hermsdorf
UNF	United Fine Thread
VB	Valenzband

1 Einleitung

Mikroreaktoren bzw. mikroverfahrenstechnische Komponenten erfahren in den letzten zehn Jahren ein zunehmendes Interesse sowohl der akademischen Forschung als auch der industriellen Anwendung. Dies äußert sich unter anderem in den bis dato zu diesem Thema erschienen weit über 1000 Publikation sowohl im Proceedings-Format als auch in angesehenen Fachzeitschriften. Die Royal Chemical Society hat dem Fachgebiet mit „Lab on a chip“ [1] ein eigenes Publikationsorgan zur Verfügung gestellt und die deutsche DECHMA veranstaltet in Zusammenarbeit mit dem American Institute of Chemical Engineers (AIChE) im zweijährigen Wechsel die „International Conference on Microreaction Technology (IMRET)“, die von Forschern aus aller Welt als Plattform wahrgenommen wird, um sich in diesem Fachgebiet auszutauschen. Weiterhin wurde das Fachgebiet in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie aufgenommen [2] und neben verschiedenen Übersichtsartikeln [3-9] sind bereits zwei Fachbücher erschienen [10,11]. Ein weiteres Indiz für die Stellung, die sich die Mikroreaktionstechnologie innerhalb des Fachgebietes der Technischen Chemie erobert hat, sind die jährlichen Trendberichte der einzelnen chemischen Fachdisziplinen in den „Nachrichten aus der Chemie“. Hier hat die Mikroreaktionstechnologie seit Jahren einen festen Platz [12-16]. Auch in das Curriculum der Technischen Chemie hat die Mikroverfahrenstechnik Einzug gefunden, wobei die Friedrich-Schiller-Universität Jena auf diesem Gebiet in Deutschland eine Vorreiterrolle einnimmt [17,18].

Als Anfang der Mikroreaktionstechnologie wird im Allgemeinen das Jahr 1995 angegeben, als in Mainz ein Workshop über das Anwendungspotential der Mikrosystemtechnik für chemische und biologische Reaktionen stattfand [19], und in dessen Folge weltweit verschiedene Forschergruppen ihre Arbeiten in diesem Gebiet aufnahmen. Dem voraus gingen erste Pionierarbeiten des Forschungszentrums Karlsruhe über Mikrowärmeaustauscher im Jahre 1989 und Untersuchungen des Pacific Northwest National Laboratory in den USA aus dem Jahre 1993. Die erste Erwähnung erfuhr die

Mikroreaktionstechnologie jedoch bereits in einem Patent der damaligen DDR aus dem Jahr 1986 [20], das jedoch nie technisch umgesetzt wurde.

Analog zur Informationstechnologie, für die die Moore'schen Gesetze eine Verdopplung der Leistungsfähigkeit alle zwei Jahre voraussagen [21], ist in Zukunft auch eine zunehmende Miniaturisierung chemischer und biologischer Prozesse zu erwarten [9]. Im biologischen Bereich ist die Vision der Integration von kompletten Laborprozessen auf Mikrochips in Form der Micro Total Analysis Systems (μ TAS) zum Teil bereits heute Realität geworden (s. Abbildung 1-1) [22].

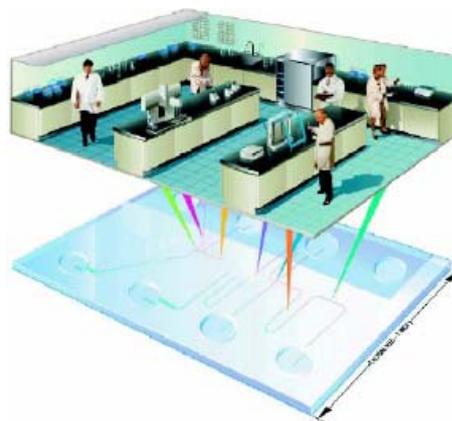


Abbildung 1-1 Vision der Miniaturisierung und Integration von Laborprozessen auf einem Mikrochip (nach [22])

Für chemische Systeme steht ein kommerzieller Durchbruch bisher noch aus, kann allerdings in naher Zukunft erwartet werden. Anlass für diese Erwartungshaltung gibt die vom Institut für Mikrotechnik in Mainz und Yole Développement in Auftrag gegebene PAMIR Studie [23,24], die ein Marktvolumen für Mikrostrukturreaktoren und Dienstleistungen für deren Anwendung von jährlich ca. 35 Mio. US-\$ ermittelt hat. Diese Studie bezieht sich auf die Befragung ca. 100 ausgesuchter Unternehmen (70%) und Instituten/Universitäten (30%). In Deutschland haben sich bereits mehrere mittelständige Firmen etabliert, deren Hauptgeschäftsfeld die Mikroreaktionstechnik ist. Große Anlagenbauer wie UOP oder Krupp Uhde beobachten den Markt und unterhalten erste Pilotprojekte [25]. Weiterhin gibt es in allen namhaften Chemieunternehmen, wie z.B. DuPont [26], Degussa [25], BASF [27], Merck [28], Clariant [29] u.v.a, interne Projekte, die sich mit der Evaluierung der Mikroreaktionstechnologie beschäftigen.

Die vorliegende Arbeit will einen Beitrag zur Erweiterung des Wissensgebäudes der Mikroverfahrenstechnik liefern, insofern als dass ein neues Verfahren der Beschichtung von Mikrostrukturen mit (Photo-)Katalysatoren untersucht werden soll. Ein weiteres Ziel ist es, den bisher wenig erforschten Bereich der Photoreaktionen in Mikroreaktoren auf die Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors auszuweiten. Damit sind die vorliegenden Arbeiten eher in der verfahrenstechnischen Grundlagenforschung anzusiedeln und stellen eine erste Machbarkeitsstudie zur genannten Thematik dar.

2 Aufgabenstellung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena von Hennig, Käßbohrer und Meyer etablierte Verfahren der plasmachemischen Beschichtung zur Herstellung von nanokristallinen photokatalytisch aktiven Titandioxid-Schichten [30-32]. Käßbohrer erkannte als erster, dass es mit diesem elektrochemischen Beschichtungsverfahren aufgrund seines guten Umgriffes möglich war, Titandioxid auch in sehr kleine Kanäle oder Vertiefungen abzuscheiden. Was zunächst als positiver Selbstheilungsprozess während des Schichtwachstums erschien, wurde dann in systematischen Untersuchungen an gezielt in Substrate eingebrachten Rillen und Kratzer weiter untersucht.

Eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, diese ersten Erkenntnisse von Käßbohrer auf die gezielte Beschichtung und damit Funktionalisierung von Mikrostrukturen zu übertragen. Der Übertragung des Beschichtungsprozesses auf die Funktionalisierung von Mikrostrukturen kam auch die von Meyer vorangetriebene Beschichtungskombination mit der Physical Vapour Deposition wesentlich zugute. In diesem Zusammenhang war es nun möglich, durch die Verwendung einer dünnen Titan-Zwischenschicht, die plasmachemische Beschichtung auf beliebige Substratmaterialien anzuwenden. Daraus ergab sich die Möglichkeit, jene Substratmaterialien zu beschichten, die in der Mikrosystemtechnik üblicherweise verwendet werden, z.B. Silizium, Glas, Keramik usw.

Die zweite, noch anspruchsvollere Aufgabe, lag darin, mit diesen so beschichteten und funktionalisierten Mikrostrukturen ein Mikroreaktionssystem aufzubauen, in dem photokatalytische Reaktionen durchgeführt werden können. Der Aufbau des Mikroreaktionssystems sollte neben der Beschichtung der Mikrostruktur auch deren Abschluss mittels geeigneter Füge-techniken und deren fluidische Anschlüsse beinhalten. Weiterhin war es von Anfang an ein erklärtes Ziel der Arbeiten, die Miniaturisierung nicht nur auf den Reaktionsraum zu beschränken, sondern auch die verwendeten Lichtquellen mit in diesen Miniaturisierungsprozess zu integrieren. Hierzu sollten verschieden Lichtquellen

untersucht und auf ihre Adaptionfähigkeit in Bezug auf die Bestrahlung des Reaktionsraumes im Mikroreaktor beurteilt werden. Das aufgebaute Mikroreaktionssystem sollte mittels einer Modellreaktion charakterisiert und die Möglichkeit, verfahrenstechnische Parameter zu gewinnen, geprüft werden. Schließlich sollte anhand verschiedener charakteristischer Parameter für die untersuchten photokatalytischen Reaktionen ein Vergleich zwischen dem Mikroreaktor und gebräuchlichen Laboratoriumsreaktoren erfolgen.

3 Theoretischer Teil

3.1 Mikroreaktionstechnik

3.1.1 Definitionen und Konzepte

Ältere Definitionen beschreiben Mikroreaktoren auf der Grundlage ihres Herstellungsprozesses. So versteht man unter einem Mikroreaktor ein miniaturisiertes Reaktionssystem, das, zumindest teilweise, mit Methoden der Mikrotechnologie oder der Präzisionsfertigung hergestellt wurde. Charakteristische Abmessung der inneren Strukturen eines Mikroreaktors liegen dabei in einem Bereich, der sich von Submikrometer bis Submillimeter erstreckt [10]. Diese Definition ist zuweilen etwas eng gesteckt, da sie im Wesentlichen von einer herstellungsbedingten Herangehensweise an die Prozessentwicklung ausgeht. Bei diesem so genannten bottom-up Verfahren, werden Mikroreaktoren ausgewählt und durch Modellierungs- und Optimierungsschritte an den zu realisierenden Prozess angepasst. Für zukünftige Entwicklungen wird jedoch ein top-down Verfahren favorisiert, bei dem der zu realisierende Prozess im Mittelpunkt steht und Mikroreaktoren nach den Bedürfnissen des Prozesses konzipiert, entwickelt und gefertigt werden. Die Fertigung muss sich dabei aber nicht zwingend erforderlich auf die Verwendung von Mikrotechnologie beschränken. Neuere Definitionen berücksichtigen diese veränderte Herangehensweise und definieren den Begriff Mikroreaktor daher umfassender. Demnach sind Mikroreaktoren Gehäuse zur Durchführung von Reaktionen, die entwickelt oder ausgewählt wurden, um gezielt Mikroflussphänomene, d.h. Flussführungen und Flussprozessierungen mit charakteristischen Dimensionen zu induzieren oder auszunutzen, die wesentlich kleiner sind als bei konventionellen Apparaten und typischerweise im Submillimeterbereich liegen [11].

Eine vorteilhafte Eigenschaft vieler Mikroflüsse ist deren hohes Maß an Regelmäßigkeit und Symmetrie, d.h. die vielfache Wiederholung interner Flusstrukturen als Grundbaustein. Dies bezieht sich insbesondere auf den Fluss in Mikrokanälen selbst oder Arrays von Mikrokanälen. Ist eine Symmetrie gegeben, reicht es zur Prozessbe-

schreibung oftmals aus, eine ausgesuchte funktionelle Region und nicht den gesamten Mikroreaktor zu betrachten. Eine solche definierte Region kann man also als eine Elementarzelle des Flusses betrachten. Diesem Gedanken folgend definieren Hessel *et al.* Mikroreaktionstechnik als Prozessdesign in Elementarzellen vor der eigentlichen Herstellung neuer oder der Auswahl existierender mikroverfahrenstechnischer Komponenten, die aus einer Vielzahl solcher Elementarzellen aufgebaut sind. Das Ergebnis einer solchen Herangehensweise sind maßgeschneiderte Prozessausrüstungen auf der Mikrofluss-Skala [11].

Das Konzept des numbering-up ist untrennbar mit der Mikroreaktionstechnologie verbunden. Im Gegensatz zum scale-up, d.h. der konventionellen Maßstabsvergrößerung mit der Zwischenstufe der Pilotanlage, verspricht man sich, durch die gezielte Parallelisierung von mikrofluidischen Komponenten diese Zwischenstufe zu umgehen und trotzdem zu einer Steigerung des Produktionsvolumens zu gelangen. Numbering-up kann nun auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: Zum einen als externes numbering-up, wobei komplette Mikroreaktoren parallel geschaltet werden und der Gesamtfluss auf diese Einzelkomponenten durch externe Fluidverbindungen aufgeteilt werden muss; zum anderen versteht man unter internem numbering-up den parallelen Anschluss von funktionellen Einheiten (Mikrostrukturen) im Gegensatz zu kompletten Reaktoren in einem gemeinsamen Gehäuse. Beide Formen des numbering-ups haben Vorteile und Nachteile, jedoch kristallisieren sich in jüngster Zeit Beispiele heraus, die zeigen, dass für die industrielle Produktion wohl das interne numbering-up in Zukunft die Methode der Wahl sein wird. In Abbildung 3-1 sind zwei Beispiele für die industrielle Realisierung des internen numbering-up-Gedankens dargestellt. Abbildung 3-1 a) zeigt den Demonstrationsreaktor zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen (DEMiS[®]), der zur Zeit in einem vom BMBF geförderten Verbundprojekt von universitären Partnern und den Firmen Degussa AG und Uhde GmbH betrieben wird [25,33]. Die schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus, die über das Anlagenfoto gelegt ist, verdeutlicht wie der komplette Reaktor aus einzelnen mikroverfahrenstechnischen Komponenten zusammengesetzt ist, die alle zusammen in ein gemeinsames Gehäuse eingebunden wurden. Als Modellreaktion wird an diesem System die Gasphasen-Epoxidierung von Propen zu Propenoxid mit dampfförmigem Wasserstoffperoxid an Titansilicalit (TS-1) untersucht.

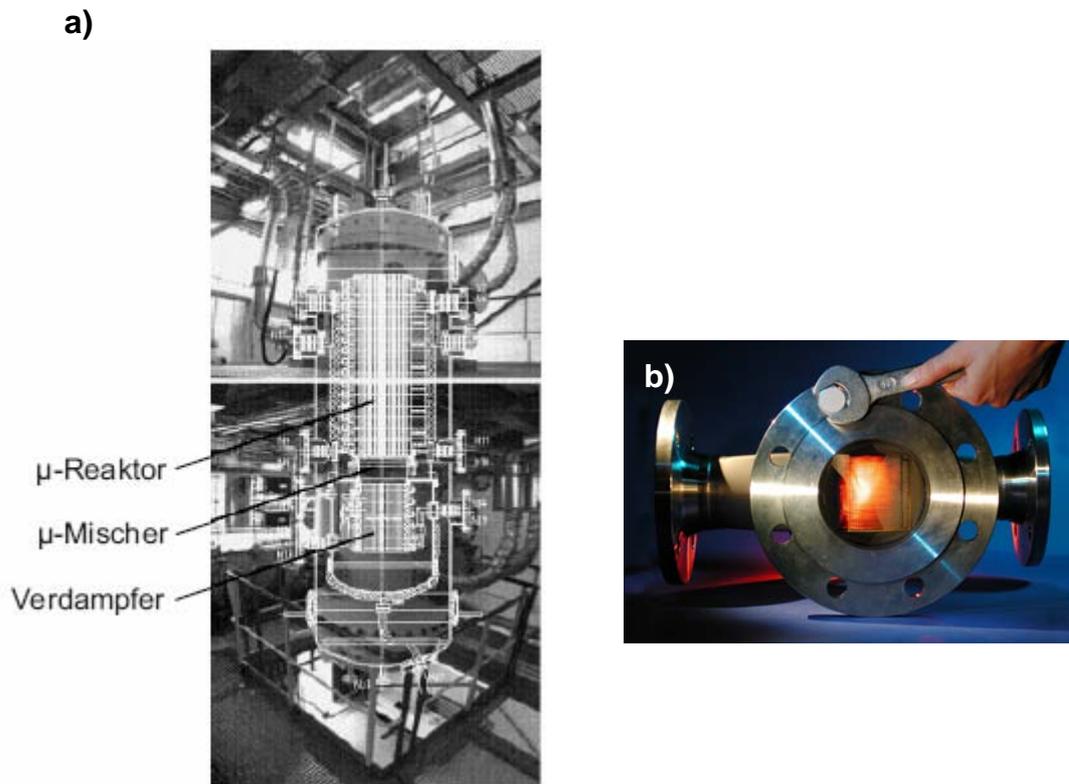


Abbildung 3-1 a) Demonstrationsreaktor zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen (DEMiS[®]) zur Durchführung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen (nach [33]), b) Mikrostrukturierter Plattenwärmeaustauscher mit standardisierten DN 100 und DN 65 Anschlussflanschen (Quelle: IMM Mainz [34])

Abbildung 3-1 b) zeigt einen am Institut für Mikrotechnik in Mainz entwickelten mikrostrukturierten Plattenwärmeaustauscher für Gase. Dieser Wärmeübertrager wiegt ca. 36 kg, hat 6685 Mikrokanäle mit einem Querschnitt von $2 \text{ mm} \times 250 \mu\text{m}$, eine Wärmeübertragungsfläche von $3,7 \text{ m}^2$ und eine Übertragungsleistung von 10 kW. Durch normierte Anschlussflanschen (DN 65 und DN 100) kann der Wärmeaustauscher an standardisierte Produktionsanlagen angeschlossen werden [11]. Diese beiden Beispiele veranschaulichen deutlich, dass Mikroreaktoren in ihren äußeren Ausmaßen nicht unbedingt klein sein müssen. Vielmehr ist entscheidend, dass der Verfahrensvorteil der

Miniaturisierung dadurch erreicht wird, dass Flüsse durch die inneren Strukturen eines Mikroreaktors „mikrostrukturiert“ werden.

3.1.2 Oberflächenfunktionalisierung von Mikrostrukturen

Der Oberflächenfunktionalisierung kommt in der Mikroreaktionstechnologie eine entscheidende Bedeutung zu. Sie kann dabei sehr verschieden motiviert sein. So können funktionelle Beschichtungen z.B. dazu dienen, die Mikrostrukturen vor Korrosion zu schützen und Fouling-Prozesse, d.h. das Verstopfen von Mikrokanälen, zu verhindern. Den häufigsten Grund für Oberflächenfunktionalisierungen stellen jedoch katalytische Reaktionen in der Gas- und Flüssigphase dar, die an einem heterogenen Katalysator ablaufen. Bis auf wenige Ausnahmen, bei denen die Mikrostrukturen direkt aus dem katalytisch aktiven Material gefertigt werden konnten, z.B. für die partielle Oxidation von Methan an Rhodium-Katalysatoren [35] oder die Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid an Silber-Katalysatoren [36], ist es erforderlich, die Mikrostrukturen durch geeignete auf die speziellen Verhältnisse adaptierte Verfahren mit funktionellen Oberflächen zu versehen. Die wichtigste Funktion der funktionellen Beschichtungen kommt dabei der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu. Dies wird besonders dann wichtig, wenn die funktionalisierte Oberfläche als Katalysator selbst oder als Katalysatorträger fungieren soll. In diesem Zusammenhang wurden bisher Oberflächenvergrößerungsfaktoren von bis zu 430 in der Literatur beschrieben [37].

Tabelle 3-1 enthält eine Übersicht über die wichtigsten bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Funktionalisierung von Mikrostrukturoberflächen. Im Hinblick auf spätere katalytische Eigenschaften wird bei den meisten Verfahren eine Abscheidung von keramischen Oxidschichten als Katalysatorträger favorisiert. Diese keramischen Schichten werden dann häufig mit entsprechenden Metallsalzen imprägniert und thermisch bzw. chemisch weiterbehandelt, um fein verteilte hochaktive Katalysatoren zu erhalten. Im Gegensatz dazu haben glatte Metalloberflächen, wie sie z.B. durch Physical Vapour Deposition erhalten werden, weniger aktive Zentren an der Oberfläche. Dies wird z.T. für schnelle Reaktionen wie selektive Oxidationen ausgenutzt.

Tabelle 3-1 Beispiele für die Beschichtung von mikrostrukturierten Oberflächen

<i>Method</i>	<i>Bemerkungen</i>	<i>Referenz</i>
Aerosol-Abscheidung	Pt, Ag und Rh-Katalysatoren werden als Salztropfchen abgeschieden und anschlieBend reduziert bzw. calciniert	Franz <i>et al.</i> [38]
Physical Vapour Deposition	Pt-Filme	Srinivasan <i>et al.</i> [39]
Chemical Vapour Deposition	Al ₂ O ₃ wird aus Al(O ⁱ Pr) ₃ Precursoren abgeschieden und anschlieBend mit H ₂ [PtCl ₆] nass impragniert	Janicke <i>et al.</i> [40]
Anodische Oxidation	Elektrolyt: wässrige Oxalsäure Bedingungen: 50 V, 298 K anschlieBend Nassimpragnierung mit Pd(acac) ₂	WieBmeier und Hönicke [41]
Wash Coats	Wässrige Lsg. von 15% Böhmit, 15% γ -Al ₂ O ₃ , 1% Essigsäure, 4% Polyvinylalkohol Trocknen, 3 h calcinieren bei 500°C	Rouge <i>et al.</i> [42]
Zeolithe	Aufwachsen von ZSM-5 auf Edelmahlmlostrukturen	Rebrov <i>et al.</i> [43]
Sol-Gel Beschichtungen	Al ₂ O ₃ (Probleme mit der Haftfestigkeit)	Fichtner <i>et al.</i> [44]

Es hat sich gezeigt, dass die Beschichtung von Mikrostrukturen bestimmte Adaptationen von herkömmlichen Beschichtungsverfahren erfordert. So spielen beispielsweise bei der Formgebung des Katalysator/Träger-Systems in Mikrokanälen natürliche Oberflächenkräfte eine entscheidende Rolle. Bei Beschichtungsmethoden, die mit flüssigen Medien arbeiten (z.B. Sol-Gel Verfahren, Imprägnierungen mit Metallsalzen, Wash Coats etc.), bilden sich aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit Menisken in den Mikrostrukturen aus, die bei dem anschlieBenden Trocknungsschritt zu einer vermehrten Abscheidung des Katalysators bzw. Katalysatorträgers in den Ecken der Mikrostruktur führen (s. Abbildung 3-2).

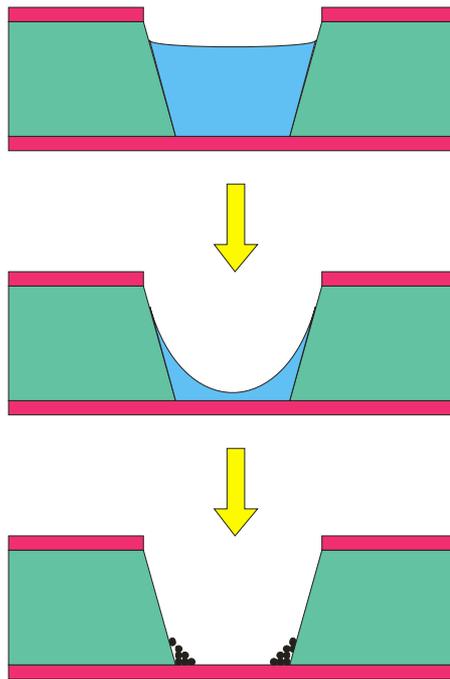


Abbildung 3-2 Einfluss der Oberflächenspannung auf die Beschichtung von Mikrokanälen, Ausbildung von V-Profilen (nach [38])

Nicht optimierte Beschichtungsbedingungen führten deshalb häufig zu V-Profilen in eckigen und halbrunden Kanälen, wie dies in Abbildung 3-3 für das Aufbringen eines Aluminiumoxid-Wash Coats in eine halbrunde Mikrostruktur dargestellt ist.

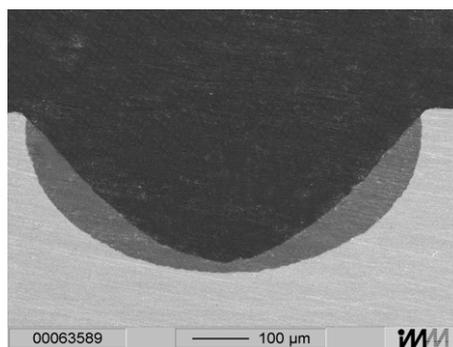


Abbildung 3-3 Beschichtung eines halbrunden Mikrokanals mit einem Al_2O_3 -Wash Coat; durch Oberflächenkräfte während der Beschichtung wird aus einem halbrunden Kanal ein V-Profil [45]

Das Verfahren der plasmachemischen Beschichtung, das im Rahmen dieser Arbeit auf die Funktionalisierung von Mikrostrukturen ausgedehnt wurde, erweitert die Palette der Beschichtungsverfahren für Mikrostrukturen. Mit diesem neuartigen Verfahren gelang es, polykristalline keramische Oxidschichten in Mikrostrukturen abzuscheiden. Aufgrund eines unterschiedlichen Abscheidemechanismus, der vornehmlich elektrochemisch getrieben ist, kommt es nicht zu den oben beschriebenen Auffüllungen der Kanälecken und zur Veränderung der Kanalquerschnittsgeometrie. Die durch plasmachemische Beschichtung erhaltenen Aluminium- und Titanoxidschichten können sowohl als Katalysatorträger als auch direkt als Photokatalysator (TiO_2) eingesetzt werden. Weiterhin ermöglicht das Beschichtungsverfahren, Fremdionen (z.B. katalytisch aktive Metallspezies) schon während des Beschichtungsprozesses in die aufwachsenden Oxidschichten einzulagern.

3.1.3 Photoreaktionen in Mikroreaktoren

Photochemische Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren sind bisher noch wenig untersucht und nur einige wenige Reaktionsbeispiele sind aus der Literatur bekannt. Die verschiedenen Arbeiten nennen jedoch gemeinsam die folgenden Vorteile, die mit dem Durchführen von Photoreaktion in Mikrostrukturen verbunden werden.

Viele Photoreaktionen laufen über Radikalkettenmechanismen ab. Dabei werden die für die Reaktion benötigten reaktiven radikalischen Spezies in der Nähe der Lichtquelle gebildet und müssen anschließend zum Ort der Reaktion weitertransportiert werden. Erst dort können sie mit den umzusetzenden Substratmolekülen zusammentreffen und reagieren. Im Allgemeinen erfolgt der Transport der Radikale durch Diffusion. Ist dieser Transport nicht schnell genug, können die Radikale wieder rekombinieren, was einen stark exothermen Vorgang darstellt, der zusätzlich das Reaktionsgemisch lokal aufheizt. Weiterhin erniedrigt jede Radikalrekombination die Quantenausbeute und somit die Effektivität der Reaktionsführung. Mikrostrukturen mit ihrem günstigen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und ihren kleinen Dimensionen haben kurze Diffusionswege und erhöhen somit die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Radikals mit einem Substratmolekül. Dadurch kann die Quantenausbeute der photochemischen Reaktionen signifikant gesteigert werden.

Ein weiteres Problem in technischen Photoreaktoren stellt die Eigenabsorption von Reaktanten und Lösungsmitteln dar. Werden Satz-Reaktoren mit Tauchlampen verwendet, so wird bei Lösungen mit hohem molaren Extinktionskoeffizienten oft nur ein schmaler Film in der Nähe der Lampe bestrahlt und die Strahlungsintensität nimmt gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes exponentiell mit dem Abstand zur Lichtquelle ab. Man behilft sich in der Verfahrenstechnik dann meist mit Fallfilmreaktoren oder Sprühtürmen, in denen man versucht, durch geschickte Fluidführung möglichst dünne Flüssigkeitsfilmdicken zu erreichen. Führt man Photoreaktionen in Mikroreaktoren durch, so wird der zu bestrahlende Flüssigkeitsfilm durch die Geometrie der Mikrostruktur bestimmt, die im Allgemeinen eine Dicke von nur wenigen Mikrometern hat. Somit kann in Mikrostrukturen auch mit stark absorbierenden Lösungen, d.h. Lösungen hoher Konzentration gearbeitet werden. Durch die geringen Abmessungen der Mikrostrukturen kann ein vollständiges Durchdringen der gesamten Reaktionslösung erreicht werden, was die Quantenausbeute der Reaktion steigert und die Effizienz der Reaktionsführung verbessert.

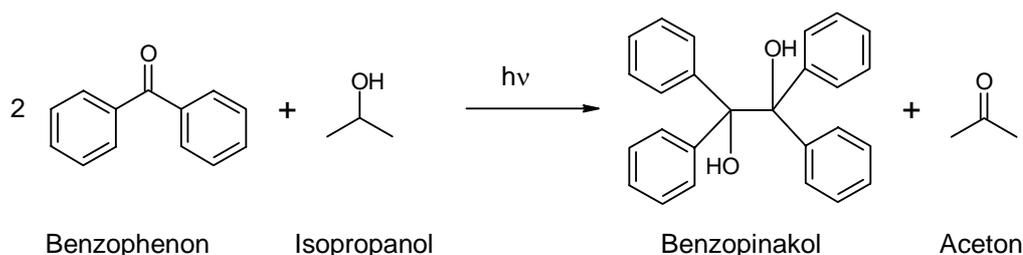
Tabelle 3-2 enthält eine Auflistung der bisher in der Literatur beschriebenen Photoreaktionen in Mikroreaktoren.

Tabelle 3-2 Literaturübersicht über Photoreaktionen in Mikroreaktoren

Reaktionstyp	Mikroreaktortyp	Lichtquelle (Wellenlänge)	Referenz
Pinakol-Kopplung	Si-Pyrex bzw. Si-Quartz	JKL Mini UV-Lampe (365 nm)	H. Lu <i>et al.</i> [46]
Oxidation mit Singulett-Sauerstoff	Glas	Leica DMIL 20 W Wolfram-Mikroskoplampe (Vis-Spektrum)	R.C.R Wootton <i>et al.</i> [47]
Photochlorierung von Alkylaromaten	Mikrofallfilmreaktor (IMM Mainz)	Müller Elektronik-Optik 1000 W Xenon-Bogenlampe (190 – 2500 nm)	H. Ehrich <i>et al.</i> [48]
Photocyanierung	Polystyrol	300 W Quecksilber-Bogenlampe durch CuSO ₄ -Filterlösung (> 330 nm)	K. Ueno <i>et al.</i> [49]

Im Folgenden soll auf die genannten Reaktionstypen kurz eingegangen und die beschriebenen Vorteile der Reaktionsführung in Mikroreaktoren näher erläutert werden.

H. Lu *et al.* untersuchten die photochemische Kopplung von zwei Benzophenon-Molekülen zu Benzopinakol [46]. Als Lösungsmittel diente Isopropanol, das gleichzeitig auch Reduktionsmittel war (Schema 3-1).

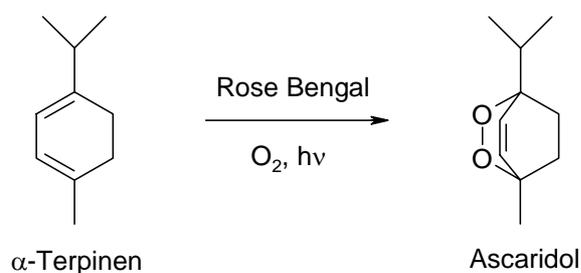


Schema 3-1 Reduktive photochemische Kopplung von Benzophenon zu Benzopinakol

Die Pinakolkopplung wurde in zwei verschiedenen Mikroreaktoren untersucht. Zum einen erfolgte die Detektion mittels UV-Vis Spektroskopie in einem nachgeschalteten Detektionschip (Hybrid-Lösung) und zum anderen direkt auf dem Reaktionschip (Monolith-Lösung). Spektroskopieergebnisse konnten prinzipiell mit HPLC-Messungen bestätigt werden, jedoch wurde beobachtet, dass sich für die untersuchte Reaktion Umsätze noch durch eine Dunkelreaktion erhöhten. Die direkte online-Messung in der Monolith-Lösung erwies sich allerdings als problematisch, da Reaktionsintermediate eine starke Absorption im selben Wellenlängenbereich wie das zu vermessende Edukt zeigten. Eine Analyse der Quantenausbeuten für die Reaktion in Abhängigkeit von der verwendeten Flussrate und damit der Verweilzeit auf dem Chip ergab, dass die Quantenausbeute mit steigender Flussrate zunimmt und schließlich größer ist als die Quantenausbeuten, die in der Literatur für eine konventionelle Reaktionsführung beschrieben sind. Die Autoren erklären dieses Verhalten mit einer Abnahme der Extinktion des Reaktionsgemisches aufgrund der Bildung des nichtabsorbierenden Produktes Benzopinakol. Somit werden weniger Lichtquanten absorbiert und passieren die Reaktionslösung, ohne eine Reaktion zu initiieren. Für Flussraten $> 10 \mu\text{l min}^{-1}$ wurde kein messbarer Umsatz mehr gefunden. Die Verweilzeiten bei größeren Flussraten reichen nicht mehr aus, dass Radikale, die sich in der Nähe der Lichtquelle bilden, in die Reaktionslö-

sung diffundieren können. Zu geringe Flussraten $< 3 \mu\text{l min}^{-1}$ führten zur Kristallisation von Benzopinakol auf dem Mikrochip.

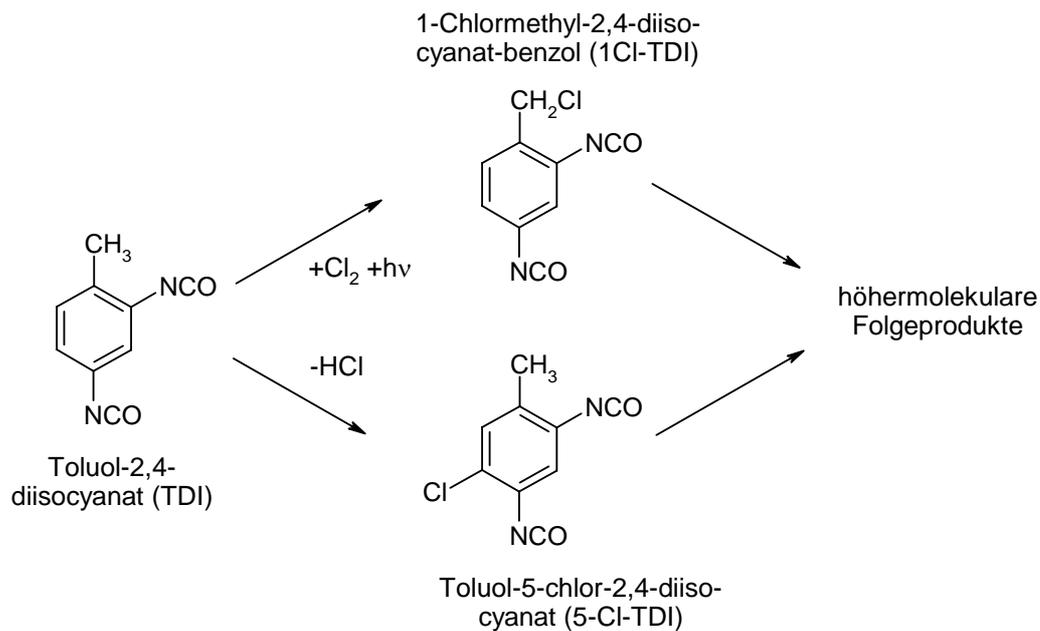
R.C.R. Wootton *et al.* untersuchten die kontinuierliche photochemische Generierung von Singulett-Sauerstoff und dessen Verwendung in organischen Synthesen am Beispiel der Oxygenierung von α -Terpinen zu Ascaridol (Schema 3-2) [47].



Schema 3-2 Photochemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff und Oxygenierung von α -Terpinen zu Ascaridol

Rose Bengal wurde als Photosensibilisator verwendet. Trotz dessen hohem molaren Extinktionskoeffizienten von $99.800 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ bei 550 nm betrug die Transmission durch eine $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung noch 95%, weil die optische Weglänge im Mikroreaktor nur $50 \mu\text{m}$ betrug. Die Sauerstoffsättigung des Lösungsmittels Methanol erfolgte unmittelbar vor der Reaktion durch einen Y-Mischer direkt auf dem Chip. Auf diese Weise konnte die Menge von oxygeniertem Lösungsmittel auf einige Pikoliter begrenzt werden, was zu einer signifikanten Verbesserung der Reaktionssicherheit beiträgt, da in großtechnischen Systemen der Umgang mit sauerstoffgesättigten organischen Lösungsmitteln als sehr schwierig und gefährlich gilt. Die erzielten Umsätze lagen im Bereich $> 80\%$ bei einer Reaktionszeit von weniger als 5 s.

H. Ehrich *et al.* untersuchten die Photochlorierung der Seitenkette eines Alkylaromaten am Beispiel von Toluol-2,4-diisocyanat (TDI), das zu 1-Chlormethyl-2,4-diisocyanat-benzol (1Cl-TDI) umgesetzt wurde. Das Reaktionsprodukt stellt ein wichtiges Intermediat zur Herstellung von Polyurethan dar. Als Nebenreaktion findet eine Kernchlorierung zu Toluol-5-chlor-2,4-diisocyanat (5Cl-TDI) statt (Schema 3-3). Haupt- und Nebenprodukt können zu höhermolekularen Folgeprodukten weiterreagieren.



Schema 3-3 Photochlorierung von Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) zum Zielprodukt 1-Chlormethyl-benzol-2,4-diisocyanat, als Nebenprodukt entsteht Toluol-5-chlor-2,4-diisocyanat

Die Reaktion, die an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase stattfindet, wurde in einem Mikrofallfilmreaktor (Institut für Mikrotechnik, Mainz) durchgeführt. Dabei wurde die Flüssigphase (TDI in Tetrachlorethan) im Fallfilm durch die Mikrostruktur von oben nach unten geführt und die Gasphase (Chlor) im Gegenstrom von unten nach oben. Das Material der Mikrostruktur, in der die Reaktion stattfand, wurde zwischen Nickel und Eisen variiert, um den Einfluss der sich unter Reaktionsbedingungen bildenden Lewis-Säure FeCl₃ zu untersuchen. Zu Vergleichszwecken wurde die gleiche Reaktion in einem Batchreaktor durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zum Batchreaktor im Mikroreaktor eine zweimal höhere Selektivität zum Zielprodukt 1-Cl-TDI erzielt werden konnte. Die berechnete Raum-Zeit-Ausbeute erhöhte sich sogar um über eine Größenordnung von 1,3 mol l⁻¹ h⁻¹ für den Batchbetrieb auf 401 mol l⁻¹ h⁻¹ für den Mikrofallfilmreaktor. Die Autoren erklären diese Selektivitätssteigerung damit, dass die lokale Konzentration von Chlor-Radikalen im Mikroreaktor aufgrund seines hohen Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses geringer gehalten werden kann. Im Mikroreaktor kann der komplette Fluidfilm vom einfallenden Licht penetriert werden. Im Batchreaktor hingegen wird nur eine dünne Schicht des Fluids in

der Nähe der Lichtquelle angeregt. Folglich werden nur wenige Substratmoleküle angeregt und eine Kernchlorierung wird bevorzugt, was die Abnahme der Selektivität zu 1Cl-TDI erklärt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Mikroreaktor keine Stofftransportlimitierung für den Übergang von Chlor von der Gas- in die Flüssigphase vorliegt und somit konnten kinetische Daten für das untersuchte Reaktionsnetzwerk ermittelt werden.

Eine Photocyanierung von Pyren in einem Mikrokanal durch eine Öl/Wasser-Grenzfläche hinweg wurde von K. Ueno *et al.* [49] untersucht. Die verwendeten Mikrochips wurden aus Polystyrol mittels eines Siliziumtemplates geprägt. Die Phasen-Transfer-Reaktion verlief in vier Teilschritten wie in Abbildung 3-4 dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt in der Öl-Phase (Propylencarbonat) ein photoinduzierter Elektronentransfer vom aromatischen Kohlenwasserstoff Pyren (DH) zum Elektronenakzeptor 1,4-Dicyano-benzol (A). Das kationische $DH^{•+}$ -Radikal unterliegt anschließend dem nucleophilen Angriff des Cyanid-Anions an der Öl/Wasser-Grenzfläche. Das cyanierte Produkt DCN ist wasserunlöslich und wandert wieder in die Ölphase zurück. Bei Versuchen ohne Cyanidquelle (NaCN) in der wässrigen Phase konnte keine Reaktion beobachtet werden. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass das nucleophil-substituierte Cyanid aus dem Elektronenakzeptor 1,4-Dicyano-benzol stammt.

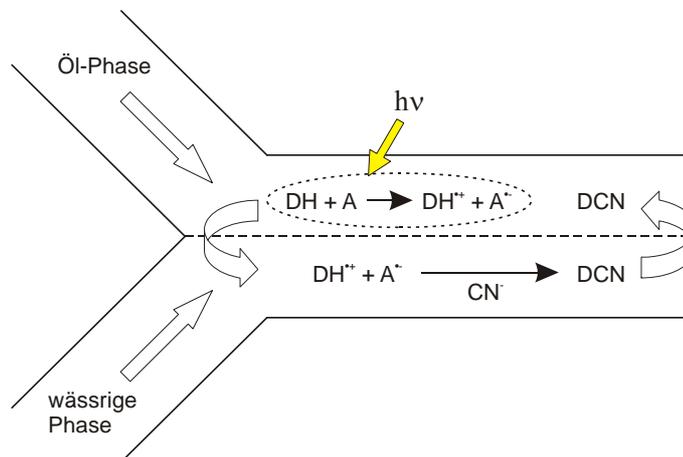


Abbildung 3-4 Photocyanierung von Pyren (DH) in einem Mikrokanal. Der Elektronenakzeptor A ist 1,4-Dicyano-benzol (nach [49])

Mit der in Abbildung 3-4 beschriebenen Anordnung konnte bei einer Flussrate von $0,2 \mu\text{l min}^{-1}$ und einer Verweilzeit von 210 s ein Ausbeute an DCN von 28% erhal-

ten werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Ausbeute linear mit abnehmender Verweilzeit bzw. steigender Flussrate abnimmt. Da die Ausbeute im Wesentlichen von der Größe der Öl/Wasser-Grenzfläche bestimmt wird, wurde in einem zweiten Versuch ein Doppel-Y-Chip gefertigt, bei dem drei Flüssigkeitslamellen stabil im Mikrokanal nebeneinander herliefen. Das Verhältnis der Öl/Wasser-Grenzfläche zum Öl-Phasen-Volumen war dreimal so groß wie das für den Zwei-Lamellen-Chip. Bei gleicher Flussrate und Verweilzeit konnte in diesem Chip eine Ausbeute von 73% erzielt werden. Flussraten unter $0,2 \mu\text{l min}^{-1}$ ergaben keine stabile Öl/Wasser-Grenzfläche.

Diese vier Reaktionsbeispiele spiegeln den aktuellen Stand an photochemischen Reaktionen wieder, die bisher in Mikrostrukturreaktoren untersucht wurden. Es wurden bisher keine photokatalytischen Reaktionen in Mikrokanälen erforscht. Gerade hier könnten die gute Lichtpenetration durch den kompletten Mikrokanal und der schnelle diffusive Stofftransport zum immobilisierten Katalysator Vorteile in der Reaktionsführung mit sich bringen. Weiterhin ist aus Tabelle 3-2 ersichtlich, dass auch in der Miniarisierung der Lichtquelle noch ein entscheidender Forschungsbedarf besteht. Durch Verwendung von „makroskopischen“ Lichtquellen wie Xenon- oder Quecksilberstrahlern werden inhärente Vorteile von Mikroreaktoren wie z.B. ein geringer Platz- und Energiebedarf, die im Hinblick auf mobile Anwendungen essentiell sind, wieder zu-nichte gemacht.

3.2 Plasmachemische Beschichtung

3.2.1 Grundlagen der Plasmachemischen Beschichtung (SOLELECTRO[®]-Verfahren)

Das SOLECTRO[®]-Verfahren [50] ist ein spezielles plasmachemisches Beschichtungsverfahren mit dessen Hilfe nanokristalline keramische Oxidschichten auf Ventilmaterialien aufgebracht werden können. Unter Ventilmaterialien versteht man in diesem Zusammenhang Metalle, die über eine natürliche Oberflächenoxidschicht verfügen, wie z.B. Titan, Aluminium, Zirkon, Tantal usw. Diese natürliche Oxidschicht und der durch sie verursachte hohe elektrische Widerstand sind für die Ausbildung von Plasmaentladungen während des Beschichtungsvorgangs essentiell. Das Verfahren selbst läuft in

wässrigen Elektrolyten bei Spannungen über 100 V ab und ist damit im Grenzbereich zwischen Plasmatechnik und Elektrochemie einzuordnen.

Plasmachemische Entladungen während einer Elektrolyse wurden erstmals 1880 von Sluginov beobachtet [51] und anschließend in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts von Günterschulze und Betz detaillierter untersucht [52-54]. Das Verfahren wurde anschließend in den USA in den Arbeitskreisen von Gruss/McNeill (Pitman-Dunn Laboratories) [55-58] und Brown/Kriven/Wirtz (University of Illinois, Urbana-Champaign) [59-65] weiterentwickelt. In Deutschland wurden die Arbeiten in den 1970er Jahren an der Technischen Universität Karl-Marx-Stadt, heute Chemnitz, von Kurze und Krysmann wieder aufgegriffen [66,67]. Weitere historische Entwicklungen sind in verschiedenen Übersichtsbeiträgen ausführlich dokumentiert [68-74]. Aufgrund der geringen Kenntnisse über die Prozessphänomenologie haben sich in der Vergangenheit verschiedene mehr oder weniger korrekte Bezeichnungen für die plasmachemische Beschichtung etabliert. In der Literatur findet man Bezeichnungen wie Anodic Spark Deposition (ASD) [64], Electrical Breakdown [75], Kepla-Coat[®] [76], Plasmocer[®] [77], Micro-Arc Oxidation [78], Anodische Oxidation unter Funkenentladung [66,67] und Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) [69].

Das SOLECTRO[®]-Verfahren wurde von Hennig entwickelt [30,79,80] und unterscheidet sich von den bis dato bekannten plasmachemischen Beschichtungsverfahren dadurch, dass erstmals kristalline Titandioxidschichten erhalten werden konnten, die photokatalytische Eigenschaften aufweisen. Käßbohrer trug durch die Entwicklung einer innovativen Beschichtungsanlage (Abbildung 3-5) mit integrierter Prozesssteuerung entscheidend zur Reproduzierbarkeit der Beschichtungsergebnisse bei [31,70].

Meyer gelang eine weitestgehende mechanistische Aufklärung des Beschichtungsprozesses [32,81]. Es wurde gefunden, dass es sich bei der SOLECTRO[®]-Schicht um eine Depositionsschicht handelt, die aus Elektrolytbestandteilen aufgebaut wird, und nicht um eine Konversionschicht, die durch Konversion des Grundmaterials entsteht. Elektrolytbestandteile werden während der Elektrolyse hydrolysiert und aufgrund eines sich ausbildenden pH-Gradienten auf der Anodenoberfläche kondensiert [82]. Die dabei ablaufenden Vorgänge ähneln denen eines Sol-Gel-Prozesses. Dieser wird jedoch durch die Ausbildung von hydrothermalen Plasmazuständen an der Substratoberfläche we-

sentlich beschleunigt. Aus der Analogie zum Sol-Gel-Verfahren, das nun elektrochemisch getrieben ist, leitet sich der Name SOLECTRO[®] ab. Als elektrochemisches Verfahren ist das SOLECTRO[®]-Verfahren besonders zur Beschichtung von Mikrostrukturen geeignet, da es im Gegensatz zu anderen Beschichtungsverfahren nicht gerichtet ist und sich durch einen hohen Umgriff auszeichnet.

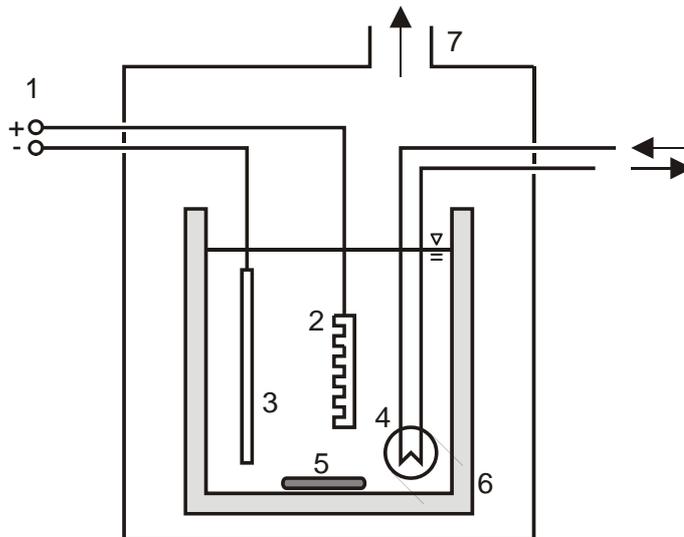


Abbildung 3-5 Beschichtungsapparatur für das SOLECTRO[®]-Verfahren (1 gepulste Gleichspannungsquelle, 2 Substrat als Anode, 3 Gegenelektrode, 4 Wärmeübertrager, 5 Magnetrührer, 6 Elektrolytbad, 7 Abzug)

3.2.2 Kombination von Plasmachemischer Beschichtung mit Physical Vapour Deposition (PVD)

Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, können mittels des SOLECTRO[®]-Verfahrens funktionelle Oxidschichten auf Ventilmetalen abgeschieden werden. Für viele praktische Anwendungen jedoch eignen sich Ventilmetalle als Konstruktionswerkstoff nur mäßig. So ist beispielsweise Titan außerordentlich teuer und lässt sich auch nur schwer mit herkömmlichen, spanabhebenden Verfahren bearbeiten. Aus diesem Grund wurde innerhalb eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes [83] nach Alternativen zur Überwindung dieser Substratrestriktion gesucht. Im Laufe dieses Projektes hat sich die Kombination aus Physical Vapour Deposition (PVD) und plasmachemischer Beschichtung als vorteilhaft erwiesen. Es gelang,

verschiedene Grundmaterialien (z.B. Edelstahl, Glas und Silizium) durch PVD mit einer Zwischenschicht aus einem Ventilmaterial (Titan oder Aluminium) zu versehen und diese in einem nächsten Prozessschritt durch das SOLECTRO[®]-Verfahren mit einer Oxidoberfläche zu funktionalisieren [32]. Durch die Kombination dieser beiden Beschichtungsverfahren ist es also gelungen, keramische Metalloxidschichten auf nahezu beliebigen Substraten aufzubringen. Das Kombinationsbeschichtungsverfahren konnte im Vorfeld des BMBF-Projektes auch patentiert werden [84]. Abbildung 3-6 zeigt am Beispiel eines Edelstahlsubstrates einen typischen Schichtaufbau, wie er durch die Kombination von PVD und plasmachemischer Beschichtung erhalten wird. Für die Titan-PVD-Zwischenschicht ergab sich eine günstige Dicke von ca. 4 μm , die ein Optimum zwischen notwendiger Leitfähigkeit und niedriger PVD-Beschichtungszeit darstellt. Die keramische TiO_2 -Schicht konnte je nach gewählten Verfahrensparametern in einem Bereich von ca. 10 bis 80 μm variiert werden.

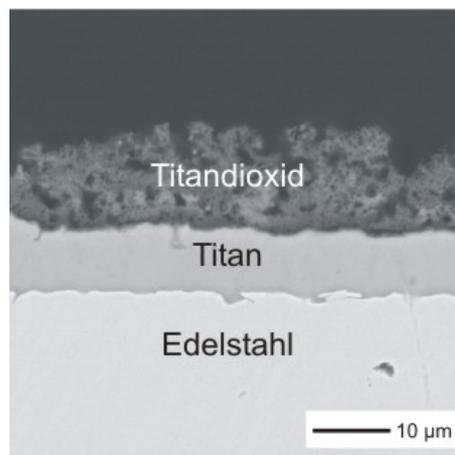


Abbildung 3-6 Schichtaufbau einer SOLECTRO[®]-Schicht (TiO_2) mit Titan-PVD-Zwischenschicht auf einem Edelstahlsubstrat

3.3 Advanced Oxidation Processes (AOP) – Photokatalyse

3.3.1 Advanced Oxidation Processes (AOP) – Eine kurze Übersicht

Advanced Oxidation Processes (AOP) ist ein Oberbegriff für moderne Oxidationsmethoden der Umweltschutztechnologie, die anstelle von klassischen Oxidationsmitteln wie z.B. Chlor, aktive kurzlebige Sauerstoffspezies nutzen. In den meisten AOPs ist die aktive Sauerstoffspezies das Hydroxylradikal. AOPs eignen sich, um

auch schwer zu oxidierende Schadstoffe komplett zu mineralisieren [85,86]. Die Idee, Hydroxylradikale für Oxidation zu nutzen, ist dabei keineswegs neu, sondern vielmehr eine Imitation von natürlichen Prozessen wie sie in Oberflächengewässern oder in der Atmosphäre ablaufen. Oppenländer fasst die Eigenschaften des Hydroxylradikals wie folgt zusammen [87]:

- starkes Oxidationsmittel
- kurzlebig
- höchst reaktiv
- unselektiv
- elektrophil
- kinetische Reaktionskontrolle
- einfach herzustellen
- ubiquitär in der Natur

Die technische Umsetzung der Erzeugung von Hydroxylradikalen kann auf vielfältigste Weise erfolgen. Abbildung 3-7 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten AOPs, bei denen Hydroxylradikale erzeugt werden.

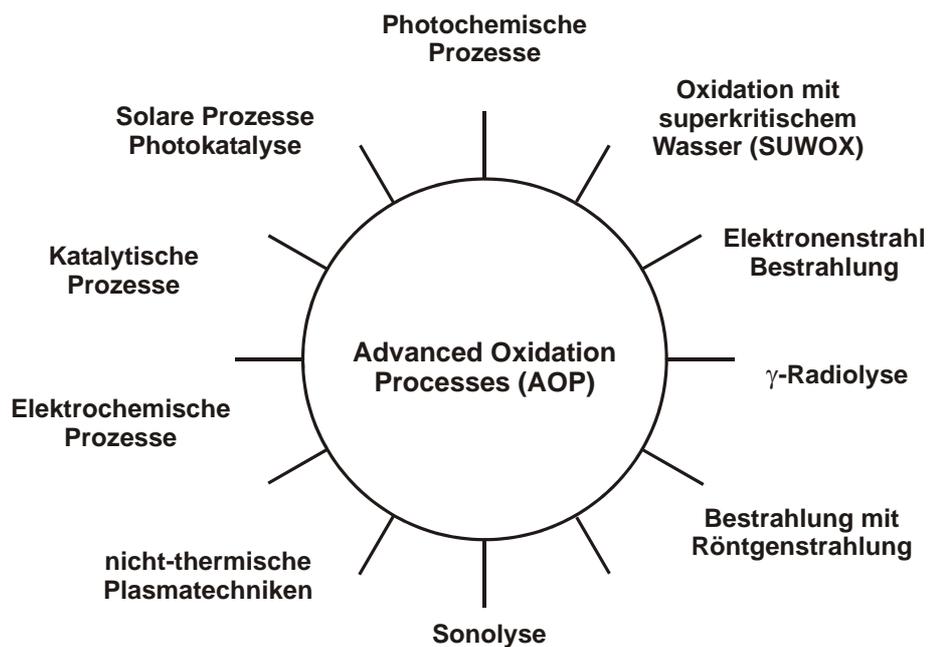


Abbildung 3-7 Advanced Oxidation Processes (AOP) für die Wasser- und Luftreinigung (nach [87])

3.3.2 Photokatalyse

Die genaue Definition des Begriffes „Photokatalyse“ wird bis heute in der Literatur kontrovers diskutiert. Entscheidend für die Vielzahl von Definitionen ist dabei die

Rolle, die den Photonen im katalytischen Prozess zukommt. Serpone *et al.* versuchen, in einem Glossar verschiedene gebräuchliche Bezeichnungen wie z.B. photoinduzierte katalytische Reaktion, katalysierte Photoreaktion, photo-assistierte Katalyse u.v.m. zu präzisieren und zu vereinheitlichen [88]. Dieselben Autoren geben eine einfache Definition für Photokatalyse:

Photokatalyse bezeichnet die Beschleunigung einer Photoreaktion durch die Einwirkung eines Katalysators.

Unter heterogener Photokatalyse versteht man im Allgemeinen die Photoreaktionen, die an der Oberfläche eines festen Photokatalysators, meistens eines Halbleiters, ablaufen. Findet die Photoanregung in einem adsorbierten Molekül statt, das mit dem Grundzustand des Katalysators reagiert, spricht man von einer „katalysierten Photoreaktion“. Wenn hingegen die Photoanregung im Katalysator stattfindet, welcher mit dem Molekül im Grundzustand reagiert, wird dies als „sensibilisierte Photoreaktion“ bezeichnet. Der Gesamtprozess einer halbleitersensibilisierten Photoreaktion kann folgendermaßen zusammengefasst werden:



wobei A der Elektronenakzeptor, D der Elektronendonator und E_{BG} die Bandlücke des Halbleiters ist. Wenn die freie Enthalpie ΔG° von Reaktion (1), in Abwesenheit des Halbleiters und Lichtes mit einer höheren Energie als die Bandlücke des Halbleiters, negativ ist, spricht man bei der halbleitersensibilisierten Reaktion von einer Photokatalyse. Ist hingegen ΔG° positiv, handelt es sich bei dem Vorgang um ein Beispiel für eine Photosynthese [89].

In anorganischen Halbleitern existieren neben lokalisierten Atomorbitalen Kristallorbitale, die als Energiebänder den Festkörper durchziehen. In diesen Bändern sind die Energiezustände der Elektronen konzentriert und delokalisiert. Wie in einem einzelnen Molekül befinden sich für die Besetzung mit Elektronen verbotene Zonen, so genannte Bandlücken, zwischen den lokalisierten Orbitalen und den Energiebändern [90]. Die Bandlücken erstrecken sich vom höchsten besetzten Energieband, dem Valenzband (VB), bis zum niedrigsten unbesetzten Energieband, dem Leitungsband (CB). Trifft ein Photon mit einer Energie, die gleich groß oder größer ist als die Bandlückenenergie, auf

den Halbleiter und wird absorbiert, so wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben. Das gebildete Elektron-Loch-Paar, auch als Exciton bezeichnet, hat eine Lebenszeit von einigen Nanosekunden und kann verschiedene Reaktionen eingehen (s. Abbildung 3-8). Für einen effizienten Photokatalysator sollten die Reaktionswege (C) und (D) bevorzugt ablaufen, bei denen das Elektron aus dem Leitungsband mit einem oberflächenadsorbierten Akzeptormolekül und das Elektronenloch aus dem Valenzband mit einem Donormolekül reagieren. Konkurrenzreaktionen zu diesem interfacialen Elektronenaustausch können Oberflächenrekombinationen (A) und Rekombinationen im Inneren des Halbleiters (B) sein.

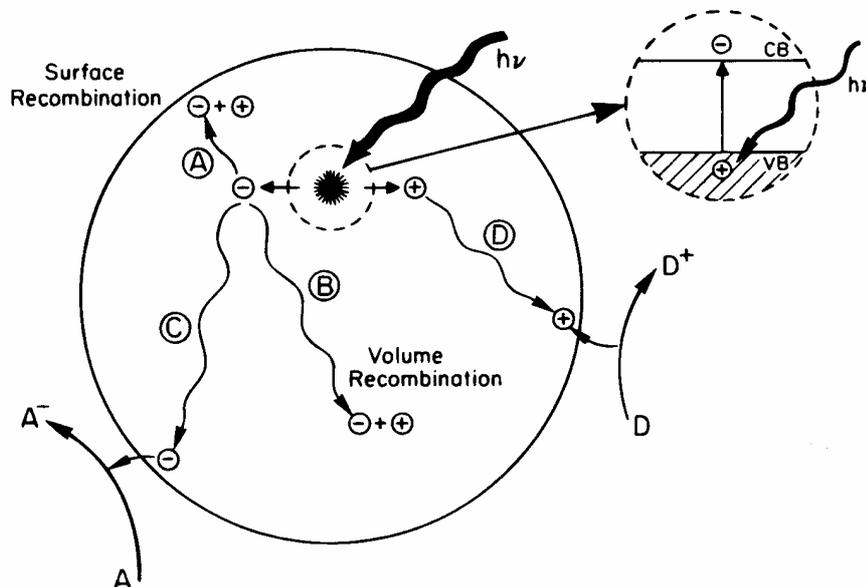


Abbildung 3-8 Photoanregung eines festen Halbleiters und verschiedene Folgeprozesse [91]

Die Effektivität eines photokatalytischen Prozesses kann mit einer Quantenausbeute ϕ beschrieben werden:

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (2)$$

wobei k_{CT} die Geschwindigkeitskonstante für die Ladungstrennung (Charge-Transfer) und k_R die Geschwindigkeitskonstante für die Elektron-Loch-Rekombination ist [91]. Die potentielle Energie eines durch Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paares

kann an ein geeignetes Redoxpaar weitergegeben werden, falls das Redoxpotential des adsorbierten Akzeptormoleküls positiver ist als das des Leitungsbandes und das Redoxpotential des adsorbierten Donormoleküls negativer als das des Valenzbandes [92]. Die Position der Bandkanten von verschiedenen Halbleitern in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten in Bezug zum Potential der Standardwasserstoffelektrode (NHE) sowie die Redoxpotentiale für die Elektrolyse von Wasser sind in Abbildung 3-9 wiedergegeben.

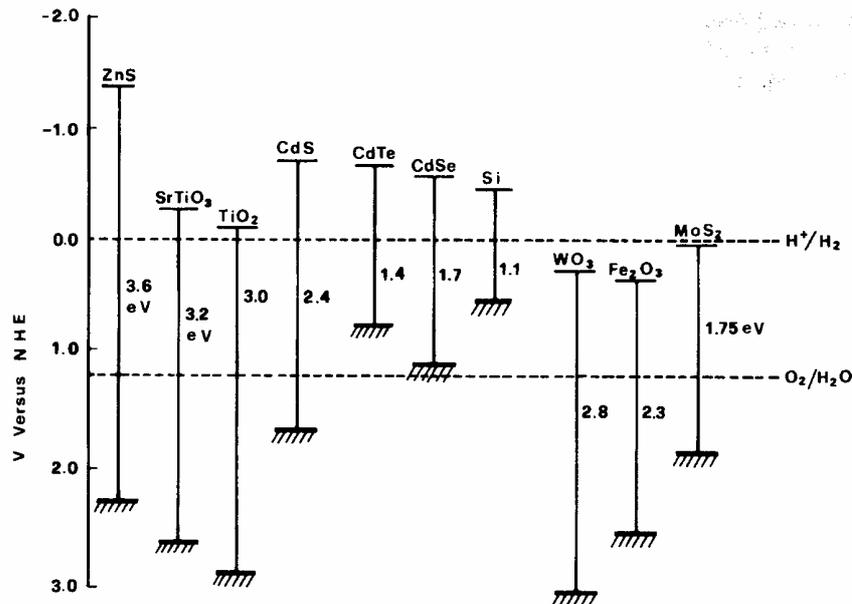


Abbildung 3-9 Position der Bandkanten für verschiedene Halbleiter in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten [93]

Aus der Lage der Bandkanten von Titandioxid ist ersichtlich, dass dieses potentiell in der Lage ist, Wasser in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten. Dies wurde 1972 erstmals von Fujishima und Honda experimentell beobachtet [94]. Seither konzentriert sich ein Großteil des Forschungsinteresses in der heterogenen Halbleiter-Photokatalyse auf Titandioxid. Dabei beschäftigt sich eine Vielzahl der bisherigen Untersuchungen mit umweltkatalytischen Aspekten der Photokatalyse [95]. Im Gegensatz zu anderen Halbleitern besteht Titandioxid für diese Anwendungen durch die folgenden Eigenschaften [89]:

- 1) Hohe Photoaktivität
- 2) Fähigkeit, sichtbares und nahes UV-Licht zu nutzen

- 3) Biologische und chemische Inertheit
- 4) Photostabilität (z.B. Beständigkeit gegen Photokorrosion)
- 5) Geringer Preis

Titandioxid existiert in drei natürlichen Modifikationen als Rutil, Anatas und Brookit, wovon jedoch nur die beiden ersten Modifikationen eine photokatalytische Aktivität zeigen. Die Bandlücke von monokristallinem Rutil liegt bei 3,02 eV und die von Anatas bei 3,23 eV. Nach Gleichung (3) ergeben sich daraus die maximalen Wellenlängen, die absorbiert werden können zu 411 nm für Rutil und 384 nm für Anatas [96]:

$$\lambda = \frac{h c}{E_{BG}} \quad (3)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Da Titandioxid nur etwa 2 – 3% des Sonnenlichtes absorbieren kann, beschäftigen sich viele Forschungsgruppen weltweit damit, Titandioxid so zu modifizieren, dass auch der sichtbare Anteil des Sonnenlichtes (400 – 700 nm) genutzt werden kann. Durch gezielte Dotierungen mit Kohlenstoff [97,98] oder Übergangsmetallen [99-101] kann man gezielt die Lage der Bandkanten und damit auch die Bandlücke selbst beeinflussen.

Obwohl bereits die chemische Mineralisierung von über 200 Modellschadstoffen untersucht wurde [102], gibt es noch immer Unklarheiten über den eigentlichen Reaktionsmechanismus an der Titandioxidoberfläche. Erste Primärprozesse konnten durch Laser-Blitzlicht-Photolyse aufgeklärt werden [103,104]. Jedoch wird z.B. der Einfluss der Kristallstruktur immer noch kontrovers diskutiert und es ist schwierig, ohne Experiment Voraussagen zur Abbaueffizienz eines bestimmten Umweltschadstoffes zu machen. So zeigt beispielsweise Degussa P25, das ein Anatas : Rutil-Verhältnis von 70 : 30 und eine BET-Oberfläche von ca. $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat, für den Abbau von Phenol eine Photoaktivität von 50% und für den Abbau von Hydrochinon eine Photoaktivität von 149% im Vergleich zu der Photoaktivität von Huntsman Tioxide A-HR, das aus 100% Anatas besteht und eine BET-Oberfläche von $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat [105,106]. Der Abbau von Schadstoffen verläuft vornehmlich über den Angriff von Hydroxylradikalen. Diese können zum einen in einem oxidativen Teilschritt durch die Oxidation von Wasser an

einem Loch im Valenzband oder indirekt durch die Reduktion von Luftsauerstoff zum Superoxid durch ein Elektron aus dem Leitungsband gebildet werden. Das Superoxid reagiert über einige Zwischenstufen zu Wasserstoffperoxid, welches bei seinem Zerfall OH-Radikale freisetzt [107]. Die *in situ* Erzeugung des Oxidationsmittels ist dabei der große Vorteil der Photokatalyse im Vergleich zu anderen Detoxifizierungsverfahren bei denen teure Oxidationsmittel zugesetzt werden müssen. Obwohl photokatalytische Systeme für die Reinigung von Trinkwasser [108,109], Industrieabwässern [110] und Abluft [111] untersucht wurden, beschränken sich diese Studien oftmals nur auf den Pilot-Plant Maßstab [112] und nur wenige kommerzielle Verfahren und Produkte sind bisher auf dem Markt [113,114].

Die Kinetik photokatalytischer Reaktionen kann wegen ihrer Komplexität oftmals nicht auf der Ebene von Elementarschritten beschrieben werden, sondern lediglich empirisch durch kinetische Modelle, die aus der thermisch-angeregten heterogenen Katalyse entliehen sind [115,116]. Ohne zusätzliche Untersuchungen lassen sich aus diesen kinetischen Modellen jedoch keine Aussagen zum Reaktionsmechanismus gewinnen. Dies wird bereits durch die Tatsache verdeutlicht, dass photokatalytische Reaktionen sowohl durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [117-119] als auch durch einen Eley-Rideal-Mechanismus [120,121] beschrieben werden können. Die von den meisten Autoren für die photokatalytische Oxidation eines organischen Schadstoffmoleküls verwendete Form des kinetischen Ansatzes nach Langmuir und Hinshelwood lässt sich in folgender Gleichung zusammenfassen:

$$R_i = -\frac{d[S]}{dt} = \gamma I^m \frac{K_{O_2}[O_2]}{1 + K_{O_2}[O_2]} \frac{K_S[S]}{1 + K_S[S]} \quad (4)$$

wobei R_i die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, γ eine Proportionalitätskonstante und I die Lichtintensität ist. K_{O_2} und K_S sind die Gleichgewicht-Adsorptionskonstanten von Sauerstoff bzw. des organischen Substrats und $[O_2]$ und $[S]$ die Konzentration von Sauerstoff bzw. des organischen Substrats. Der Exponent m der Lichtintensität I variiert zwischen 0,5 und 1, wobei ein Übergang von 1 zu 0,5 erfolgt, wenn z.B. Rutil TiO_2 mit einer Lichtintensität von mehr als 6×10^{14} Photonen (einer Energie größer als die der Bandlücke) pro Quadratcentimeter und Sekunde bestrahlt wird [122]. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass der Wert von K_{O_2} dem für die Dunkeladsorption von Sauer-

stoff an Titan(III)-Zentren entspricht. Diese Adsorption ist unabhängig von $[S]$, da sie nicht mit der Substratadsorption konkurriert, die an anderen Adsorptionszentren stattfindet [123]. Der Wert für K_S differiert jedoch deutlich von dem für die Dunkeladsorption desselben Substrates gemessenen Wert. In der Regel ist letzterer kleiner. Für 4-Chlorphenol wurde z.B. aus kinetischen Messungen $K_{4-CP} = 1,5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1}$ gefunden [124] während der K_{4-CP} für die Dunkeladsorption nur 130 l mol^{-1} beträgt [125]. Turchi und Ollis haben versucht, dieses Adsorptionsverhalten durch kinetische Modelle zu beschreiben [123].

Werden während eines Experimentes die Konzentration an Sauerstoff und die Lichtstärke konstant gehalten, vereinfacht sich Gleichung (4) zu:

$$R_i = -\frac{d[S]}{dt} = k_a \frac{K_S [S]}{1 + K_S [S]} \quad (5)$$

k_a ist in diesem Fall eine scheinbare Geschwindigkeitskonstante. Für Gleichung (5) lassen sich nun zwei Grenzfälle diskutieren. Für kleine Konzentrationen von S , d.h. $K_S [S] \ll 1$, gilt:

$$R_i = -\frac{d[S]}{dt} = k_a K_S [S] \quad (6)$$

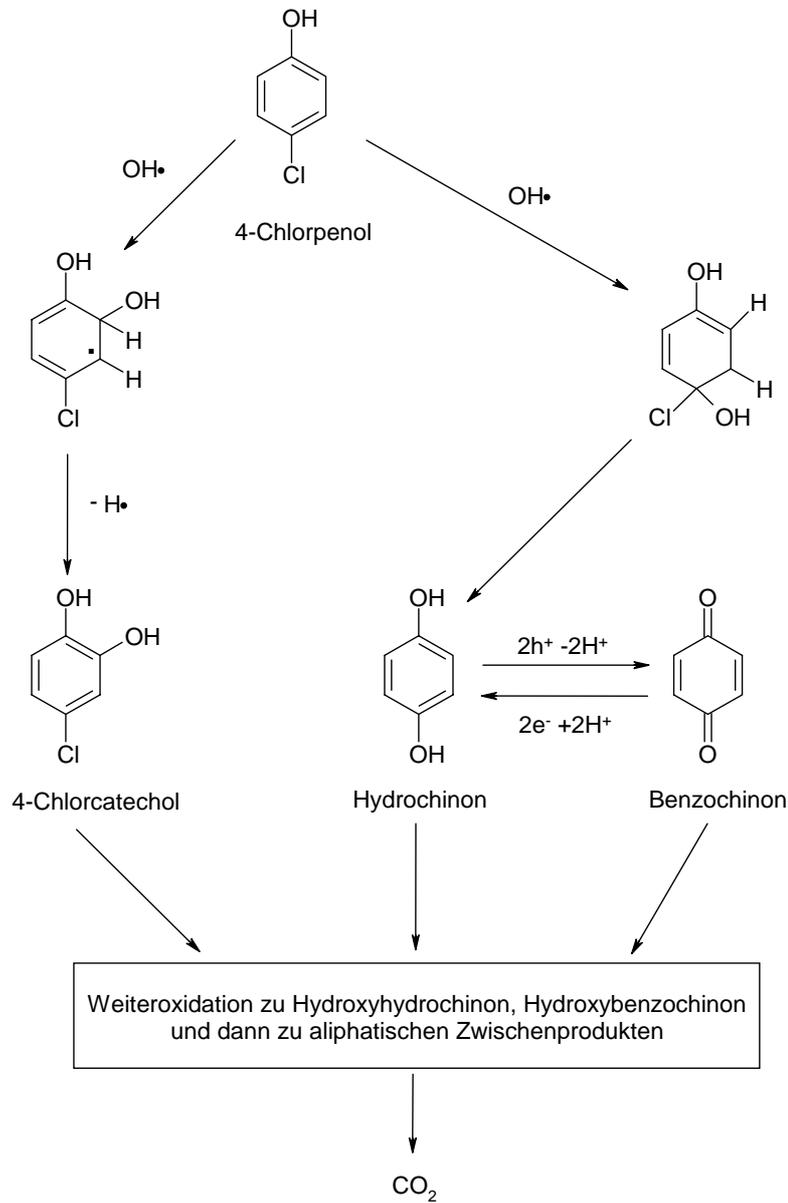
und eine Reaktion erster Ordnung liegt vor. Wenn die Konzentration des organischen Substrats sehr groß ist, d.h. $K_S [S] \gg 1$, gilt:

$$R_i = -\frac{d[S]}{dt} = k_a \quad (7)$$

und die Reaktionsordnung ist Null und somit ist R_i unabhängig von der Anfangskonzentration des organischen Substrates.

Zur Charakterisierung von neuen Photokatalysatoren oder Reaktionssystemen bedient man sich gerne des Abbaus von Modellschadstoffen. Eine besonders gut untersuchte Klasse von Modellschadstoffen stellen Chlorphenole dar. Sie wirken xenobiotisch und belasten die aquatische Umgebung. Chlorphenole fallen z.T. bei technischen Synthesen an, wobei 4-Chlorphenol insbesondere bei der Herstellung von Chinizarin (einem Farbstoff), Clofibrat (einem Medikament) und Chlorphenesin und Dichlorphen (Fungiziden) zum Einsatz kommt [126]. Eine Reihe von Studien beschäftigt sich mit

dem Abbaumechanismus von 4-Chlorphenol und umfangreiche Daten dazu liegen vor [125,127-130]. Mills und Mitarbeiter haben in diesem Zusammenhang 4-Chlorcatechol, Hydrochinon und Benzochinon als Hauptabbauprodukte von 4-Chlorphenol identifiziert (s. Schema 3-4).



Schema 3-4 Reaktionsschema des photokatalytischen Abbaus von 4-Chlorphenol, Hauptzwischenprodukte sind 4-Chlorcatechol, Hydrochinon und Benzochinon (nach [131])

Neben dem Abbaumechanismus ist auch die Abbaukinetik von 4-Chlorphenol sehr gut untersucht. Es liegen Untersuchungen an verschiedenen Titandioxidsuspensionen, -filmen und ganze Reaktormodellierungen vor [105,118,119,122,130-132]. Durch die Verfügbarkeit einer großen Menge an Literaturangaben zum photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol ist dieser Modellschadstoff eine ideale Referenzsubstanz, um einen neuartigen Photokatalysator oder Photoreaktor zu charakterisieren, und wurde in der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Photomikroreaktoren eingesetzt.

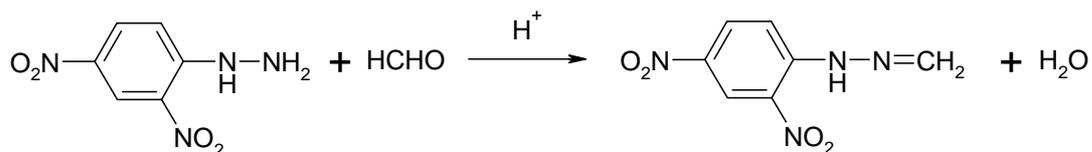
Eine weitere Methode zur Charakterisierung von heterogenen Photokatalysatoren wurde von Käßbohrer *et al.* entwickelt [133]. Im Gegensatz zur Messung des Abbaus einer Modellschadstoff, wie im Falle von 4-Chlorphenol, wird bei dieser Methode indirekt die Zunahme an Hydroxylradikalen gemessen. Diese reagieren mit wässrigem Methanol durch α -Wasserstoffabstraktion zu Hydroxymethylradikalen (Gleichung (8)).



Anschließend reagiert das Hydroxymethylradikal mit gelöstem Sauerstoff quantitativ zu Formaldehyd (Gleichung (9)).



Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man nicht die Abnahme eines Eduktes misst, die durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge verfälscht werden kann, sondern direkt die Zunahme eines Produktes, das nur durch die zu untersuchende Photokatalyse gebildet werden kann. Da Formaldehyd selbst analytisch nur sehr schwer zu bestimmen ist, wird es quantitativ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazone derivatisiert (Schema 3-5) und anschließend mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.



Schema 3-5 Derivatisierung von Formaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazone

Diese Methode wurde ebenfalls zur Charakterisierung der entwickelten Photomikroreaktoren eingesetzt.

Viele der anfänglichen Untersuchungen zur Photokatalyse an Halbleitern wurden an Suspensionen von nanokristallinen Feststoffpartikeln durchgeführt. Die gefundenen Effizienzen dieser Systeme sind gut. Aufgrund der kurzen Diffusionswege von teilweise weniger als einem Mikrometer zwischen den suspendierten Nanopartikeln liegt praktisch keine Stofftransportlimitierung vor [134]. Für kommerzielle Anwendungen, z.B. in der Wasseraufbereitung, muss jedoch das Gesamtsystem und nicht nur die photokatalytische Reaktion betrachtet werden. Dies bedeutet für den Einsatz von Halbleitersuspensionen, dass im Anschluss an die Reaktion eine Stofftrennung erfolgen muss. Für wässrige Systeme kann dies beispielsweise eine Sedimentation oder Filtration beinhalten. Der zusätzliche Verfahrensschritt wirkt sich im Allgemeinen negativ auf die Gesamtkosten des Verfahrens aus. Deshalb halten es viele Autoren mit Hinblick auf kommerzielle Produkte für unabdingbar, dass der Photokatalysator in Form von dünnen Filmen auf einen Träger fixiert wird [135-137]. Eine Literaturübersicht über bisher entwickelte Reaktoren (für Suspensionen und immobilisierte Katalysatoren) findet man bei Dijkstra *et al.* [138]. Die Trägerfixierung des Photokatalysators, vorwiegend TiO_2 , erfolgt im akademischen Bereich zumeist durch Sol-Gel-Prozesse, bei denen Metallkomplexe, wie z.B. Titan-tetraisopropylat, kontrolliert hydrolysiert werden. In kommerziellen Verfahren bedient man sich jedoch meistens der Chemical Vapour Deposition (CVD) [113]. Durch die Fixierung des Katalysators kann so zwar eine kostspielige Abtrennung nach erfolgter Reaktion eingespart werden, jedoch geht die Immobilisierung oftmals mit der Abnahme der photokatalytischen Aktivität einher [139]. Weiterhin übt in immobilisierten Systemen der Stofftransport eine limitierende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, da Diffusionswege des Schadstoffs zum Katalysator signifikant größer werden. Bei der Ermittlung von Reaktionskinetiken [134] und der Modellierung [124,137,140] von Photoreaktoren muss dieser Fakt berücksichtigt werden. Aus diesem Grund eignen sich klassische Reaktoren mit immobilisiertem Photokatalysator im Allgemeinen nicht zur Ermittlung der intrinsischen Mikrokinetik einer Reaktion [89].

4 Experimenteller Teil

4.1 Elektrolytsysteme

4.1.1 SOLECTRO[®]-Elektrolyt

Zur Herstellung von nanokristallinen photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten wurde der in Tabelle 4-1 beschriebene Elektrolyt verwendet [79]. Jedem Elektrolytbestandteil kommt eine besondere Funktion zu. EDTA-Na₂, Ammoniak und Ammoniumacetat dienen als Puffersysteme, Tetraethylorthotitanat als Titanquelle und Acetylaceton als Titankomplexbildner, 2-Propanol dient als Lösungsvermittler. Die Stoffdaten des verwendeten Elektrolytsystems sind in Tabelle 4-2 aufgelistet [71].

Tabelle 4-1 Zusammensetzung SOLECTRO[®]-Elektrolyt

<i>Elektrolytbestandteil</i>	<i>Konzentration [mol l⁻¹]</i>
Ethylendiamintetraacetat-di-natriumsalz (EDTA-Na ₂)	0,1
Tetraethylorthotitanat	0,05
Acetylaceton	0,5
Isopropanol	0,65
Ammoniak (als wässrige Lösung)	0,007
Ammoniumacetat	0,013

Tabelle 4-2 Stoffdaten des SOLECTRO[®]-Elektrolyten

<i>Stoffeigenschaft</i>	<i>Wert</i>
Kinematische Viskosität ν [mm s ⁻²]	1,335
Leitfähigkeit λ [mS cm ⁻¹]	12,5
pH-Wert	6,5
Dichte ρ [g cm ⁻³]	1,017

4.1.2 PED Elektrolyt

Der PED Elektrolyt wurde zur Beschichtung einer Mikrostruktur mit Aluminiumoxid eingesetzt. Im Gegensatz zum SOLECTRO[®]-Elektrolyt hat der PED Elektrolyt keine Aluminiumquelle. Die mit diesem Elektrolyt hergestellten Schichten sind amorph und stellen Konversionsschichten dar, die durch Oxidation des Grundmaterials entstehen. Die Zusammensetzung des PED-Elektrolyten ist in Tabelle 4-3 wiedergegeben. Charakteristische Stoffeigenschaften des PED-Elektrolyten sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-3 Zusammensetzung PED-Elektrolyt

<i>Elektrolytbestandteil</i>	<i>Konzentration [mol l⁻¹]</i>
KH ₂ PO ₄	0,6
Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	0,4
Ethylendiamin	0,4
NH ₄ OH	0,4

Tabelle 4-4 Stoffdaten des PED Elektrolyten [30]

<i>Stoffeigenschaft</i>	<i>Wert</i>
Kinematische Viskosität ν [mm/s ²]	1,469
Leitfähigkeit λ [mS/cm]	131,2
pH-Wert	10,0
Dichte ρ [g/cm ³]	1,116

4.2 Herstellung und Beschichtung von Mikrostrukturen und Fertigung der Mikroreaktoren

4.2.1 Beschichtung von Titan-Mikrostrukturen

Titanfolie (Goodfellow) wurde vom Applikationszentrum Mikrotechnik Jena (AMT) in Stücke von 50 × 20 × 1 mm geschnitten. Anschließend wurden mit einer

Wafersäge 20 Mikrokanäle der Länge nach in das Substrat eingebracht. Die Proben wurden danach mit Aceton entfettet und plasmachemisch im SOLECTRO[®]-Elektrolyt beschichtet.

4.2.2 *Keramische Mikrostrukturen der Thin Film Technology GmbH*

Siegert Thin Film Technology GmbH (TFT) produzierte Mikrostrukturen aus einer Low Temperature Cofiring Ceramic (LTCC). Diese Keramik liegt in der Form von Grünkörpern vor, d.h. ist ein Verbund von festen anorganischen Bestandteilen, die in einem polymeren Binder eingebettet sind. Der keramische Grünkörper lässt sich leicht bearbeiten und somit konnte die Strukturierung mittels computergesteuerten CNC-FräSENS erfolgen. Nach der Bearbeitung wurde der Grünkörper gesintert und nach einem gewissen Schrumpf blieb nur noch ein anorganisches Keramikgerüst mit Abmaßen $40 \times 20 \times 0,9$ mm zurück (Abbildung 4-1). Die erhaltenen 19 Mikrokanäle haben einen Querschnitt von ca. $300 \times 200 \mu\text{m}$ und eine Länge von 20 mm. Rechts und links der Mikrokanäle sind dreieckige Verteilerstrukturen, die in eine 1,5 mm große Ein- bzw. Auslassöffnung münden.



Abbildung 4-1 Mikrostrukturen aus LTCC-Keramik durch CNC-Fräsen gefertigt

Auf die so mikrostrukturierte Keramik wurde anschließend durch Sputtern Titan aufgebracht (Abbildung 4-2).

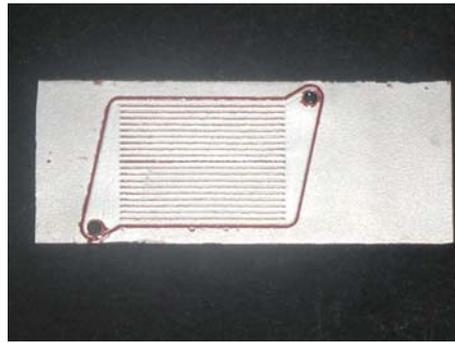
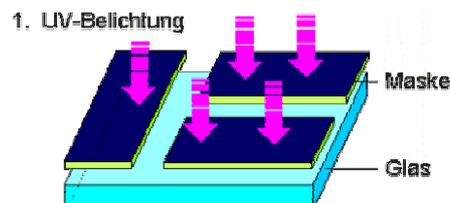


Abbildung 4-2 Gesputterte Titanschicht auf LTCC-Mikrostruktur.

Danach wurden die Proben mit Aceton entfettet, von Hand um den mikrostrukturierten Bereich herum ablackiert (Silikonlack Fa. Turco) und der plasmachemischen Beschichtung zugeführt, bei der sie mit einer TiO_2 -Schicht versehen wurden. Der Schutzlack konnte nach erfolgreicher Beschichtung und Trocknung der Probe in einem Stück mechanisch abgezogen werden.

4.2.3 Glasmikrostrukturen der Mikrogas GmbH

Glasstrukturen der Mikrogas GmbH aus Mainz wurden aus photostrukturierbarem Foturan[®] Glas hergestellt. Foturan[®] ist ein photosensitives Glas, das bei einer Bestrahlung mit UV-Licht kristallisiert. Kristalline Stellen zeigen dann bei einer Behandlung mit 10%iger Flußsäure eine 20fach höhere Ätzgeschwindigkeit. Wird das Ätzen noch durch Ultraschall oder Sprühätzen unterstützt, so können hohe Aspektverhältnisse erhalten werden. Der Herstellungsprozess der Glasmikrostrukturen gliedert sich in drei Teilschritte (Abbildung 4-3).



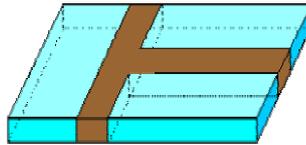
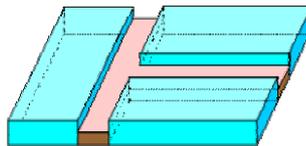
2. Tempern**3. Ätzen**

Abbildung 4-3 Herstellungsschritte für die Mikrostrukturierung von Foturan[®] Glas (Quelle: Mikrogas GmbH, Mainz [141])

Im ersten Schritt wird ein Photoresist aufgebracht und photolithographisch bearbeitet. Durch die nach der Entwicklung des Photoresists unbedeckten Stellen wird das Foturan[®] Glas mit UV-Licht ($\lambda = 290 - 330 \text{ nm}$) bestrahlt. Durch die Beleuchtung werden im Glas Silberatome gebildet, um die im zweiten Prozessschritt, dem Tempern bei $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$, das Glas auskristallisiert. Im dritten Schritt, dem Ätzen, werden die auskristallisierten Bereiche dann mit 10%iger Flusssäure aufgelöst.

Bei den von der Mikrogas GmbH in Mainz zur Verfügung gestellten mikrostrukturierten Bauteilen handelt es sich um Komponenten, die zum Aufbau eines Mikromischers verwendet werden. Ein solcher Mischer mit Gehäuse und fluidischen Anschlüssen ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

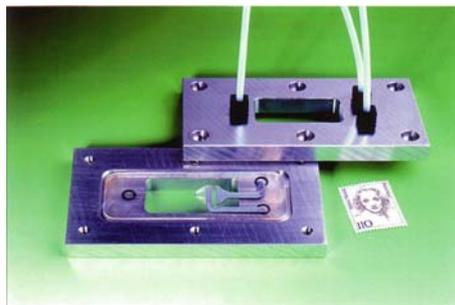


Abbildung 4-4 Mikromischer aus Foturan[®] Glas (Quelle: Mikrogas GmbH, Mainz [141])

Der Mikromischer ist aus verschiedenen Glasplatten aufgebaut, in die jeweils unterschiedliche Strukturen geätzt wurden. Zur Beschichtung standen zwei dieser Glasplatten zur Verfügung. In eine der Glasplatten waren Multilaminationskanäle, ein Mischbereich und eine Verweilerstruktur durchgeätzt. Diese durchgeätzte Mikrostruktur wurde für die Titan-PVD-Beschichtung der nächst tiefer liegende Glasplatte, in die die Einlasslöcher für den Mischer geätzt waren, als Schattenmaske verwendet. Um während der PVD-Beschichtung eine möglichst genaue Positionierung der beiden Glasplatten übereinander zu gewährleisten, wurde eine Positioniereinrichtung aus Edelstahl konstruiert. Diese hatte zwei seitliche Führungen und zwei zylindrische Stifte, die durch Bohrungen in beiden Glasplatten ragten (s. Abbildung 4-5 u. Anhang, Abbildung D-5). Zur PVD-Beschichtung wurden die beiden Glasplatten so in der Positioniereinrichtung ausgerichtet, dass die Schattenmaske zum Titantarget zeigte. Auf diese Weise wurde Titan nur auf den unmaskierten Bereichen der darunter befindlichen Glasplatte abgeschieden. Nach erfolgter PVD-Beschichtung wurde das Glassubstrat mit Aceton entfettet und plasmachemisch mit Titandioxid beschichtet.



Abbildung 4-5 Positioniereinrichtung zum Besputtern der Glas-Mikrostrukturen mit Titan (Mitte), Mikrostruktur als Schattenmaske (oben) und besputterte Mikrostruktur (unten)

4.2.4 Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH

Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH (LTF) aus Ilmenau wurden durch Sandstrahlen aus Borosilikatglas hergestellt. Dazu wurde das Mikrostrukturdesign zunächst mittels Photoätzen auf Metallmasken übertragen. Diese Masken wurden dann durch Magnete auf der Glasrückseite gehalten und das Sandstrahlen erfolgte von der Vorderseite durch die Maske (s. Abbildung 4-6). Auf diese Weise wurden Mikrostrukturen verschiedener Geometrie erhalten.

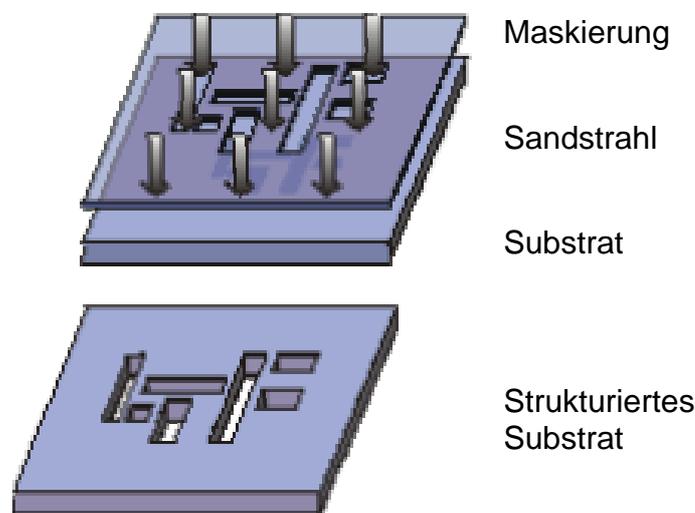


Abbildung 4-6 Mikrostrukturierung mittels Sandstrahlen durch eine Metallmaske (Quelle: Little Things Factory GmbH, Ilmenau [142])

Abbildung 4-7 zeigt zwei mikrostrukturierte Glassubstrate, die durch Sandstrahlen hergestellt und im Folgenden mit TiO_2 beschichtet wurden. Substrat a) hat eine Abmessung von $8,5 \times 3,5$ cm und eine mäanderförmige Mikrostruktur mit rechtwinkligen Ecken. Die Mikrostruktur hat einen durchschnittlichen Breite von $3250 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von ca. $500 \mu\text{m}$. Substrat b) hat dieselben Abmaße wie Substrat a), jedoch hat der mäandrierende Mikrokanal hier abgerundete Ecken. Die durchschnittliche Breite des Mikrokanals beträgt ebenfalls $3250 \mu\text{m}$ und die Tiefe $500 \mu\text{m}$.

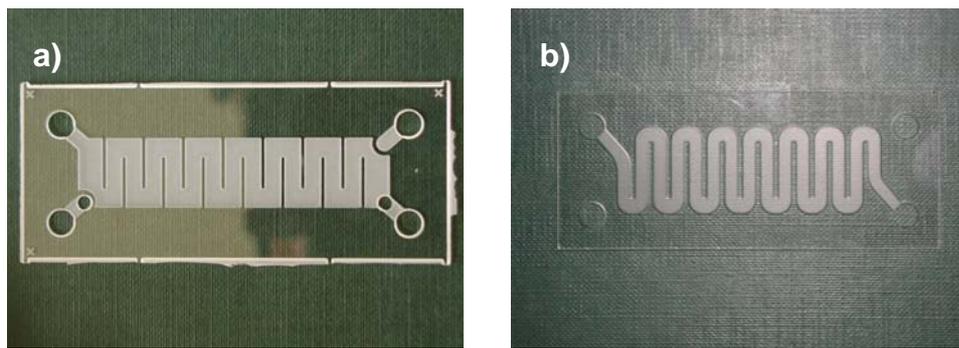


Abbildung 4-7 Gesandstrahlte Glasmikrostrukturen: a) Mäander mit rechtwinkligen Ecken, b) Mäander mit abgerundeten Ecken

Die zum Sandstrahlen verwendeten Metallmasken für die Mikrostrukturen in Abbildung 4-7 sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

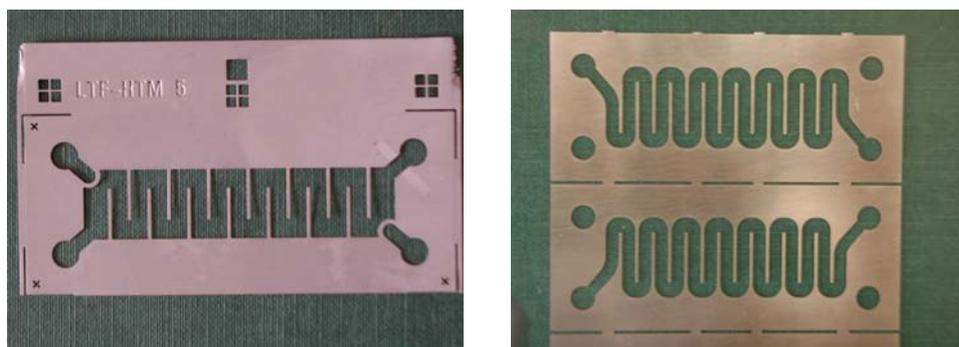


Abbildung 4-8 Metallmasken zur Herstellung der Glasmikrostrukturen

Bei den von der Little Things Factory GmbH zur Verfügung gestellten Mikrostrukturen handelt es sich um Bauteile eines Mikrowärmeübertragers, der im Gleich- und Gegenstrom betrieben werden kann. Abbildung 4-9 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Mikrowärmeübertragers.

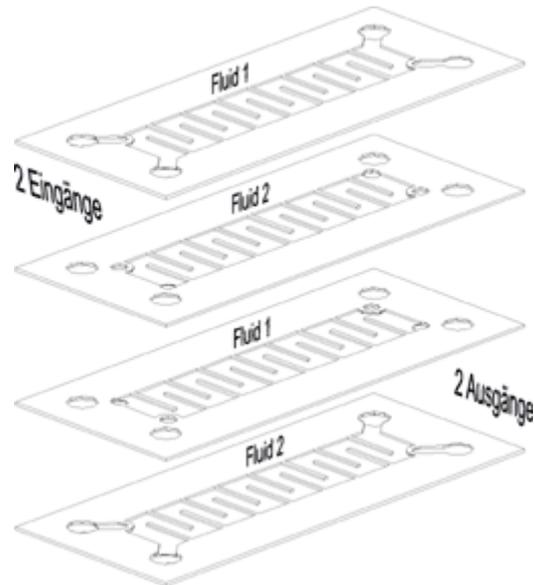


Abbildung 4-9 Schematischer Aufbau eines Mikrowärmeübertragers der Fa. Little Things Factory GmbH, Ilmenau (Quelle: Little Things Factory GmbH, Ilmenau [142])

Zur Beschichtung mit Titan wurden die Mikrostrukturen mit den zur Herstellung verwendeten Metallmasken abgedeckt und so konnte gezielt mit PVD Titan nur in die Kanäle abgeschieden werden. Ein Teil der Glassubstrate wurde mit PVD Arc bedampft (Fa. Techno-Coat GmbH, Zittau), ein anderer Teil wurde mit Titan besputtert (TU Bergakademie Freiberg). Nach der PVD Beschichtung wurden die Substrate im SO-LECTRO[®]-Elektrolyt mit TiO₂ beschichtet. Ein schematischer Beschichtungsablauf ist in Abbildung 4-10 dargestellt.

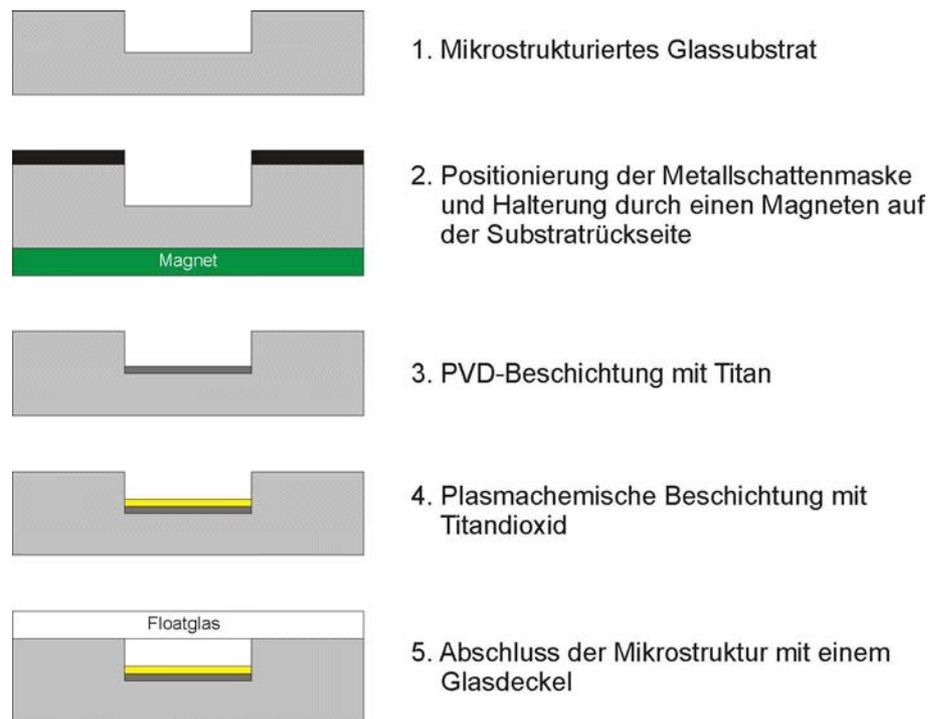


Abbildung 4-10 Herstellungsschema des LTF Mikroreaktors

Weil die PVD-Beschichtung gezielt durch die Metallmasken erfolgte, gelang es, nur die Wände und den Boden des Mikrokanals mit Titan zu beschichten. Abbildung 4-11 zeigt eine Glasmikrostruktur nach erfolgreicher PVD-Beschichtung. Die erhabenen Stellen (z.B. Stege zwischen den Mäandern) sind nicht mit Titan beschichtet.

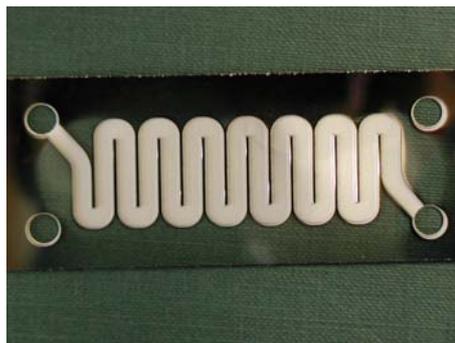


Abbildung 4-11 Titan PVD-beschichtete Glasmikrostruktur (gesputtert)

4.2.5 Siliziummikrostrukturen vom Applikationszentrum Mikrotechnik Jena (AMT)

Die Mikrostrukturen vom Applikationszentrum Mikrotechnik in Jena (AMT) wurden aus monokristallinem Silizium durch anisotropes Ätzen hergestellt. Dabei wurde zunächst eine Photomaske mittels eines CAD Programms (AutoCAD 2002) erstellt und für die photolithographische Bearbeitung ausgedruckt und verkleinert. Auf einem Silizium-Wafer ($\varnothing = 10$ cm) wurden zwei unterschiedliche Designs in Objektträgergröße (76×26 mm) angeordnet. Abbildung 4-12 zeigt die beiden Designs für die Maskenherstellung. Design 1 weist 33 Kanäle mit einer Breite von $100 \mu\text{m}$ und einer Länge von 50 mm auf. Design 2 hat 21 Kanäle mit einer Breite von $100 \mu\text{m}$ und einer Länge von 50 mm. An die Mikrokanäle schließt sich rechts und links eine Verteilerstruktur an, durch die die Flüssigkeiten oder Gase zu- und abgeführt und auf die einzelnen Kanäle verteilt werden. Nach der Herstellung der Photomasken wurde ein Photoresistlack (AZ1512 HS von AZ Electronic Materials) durch Spincoating auf die gereinigten Siliziumwafer aufgebracht und anschließend durch die photolithographische Maske belichtet. Die belichteten Stellen des Photoresists wurden in einer Entwicklerlösung entfernt. Im sich anschließenden Prozessschritt, dem anisotropen Ätzen, wurde das ungeschützte Silizium mittels einer basischen Ätzlösung herausgeätzt. Die Tiefe der dabei erhaltenen Ätzstrukturen konnte durch Variation von Ätzzeit und Temperatur kontrolliert werden.

Beim anisotropen Ätzen ist die Form der erhaltenen Mikrokanalstrukturen abhängig von den verschiedenen Ätzgeschwindigkeiten für die jeweilige kristallographische Richtung des Siliziums. Bei den verwendeten (100)-Wafers bildet sich ein charakteristischer Winkel von ca. 55° zwischen Substratoberfläche und Kanalwand aus, was der (111)-Kristallebene entspricht, da die Ätzgeschwindigkeit in dieser Orientierung minimal ist [143]. Die maximale Anzahl von geraden parallelen Kanälen, die man durch anisotropes Ätzen realisieren kann, hängt von der gewünschten Kanaltiefe ab. Die Breite eines Kanals beträgt mindestens das $\sqrt{2}$ -fache seiner Tiefe [144].

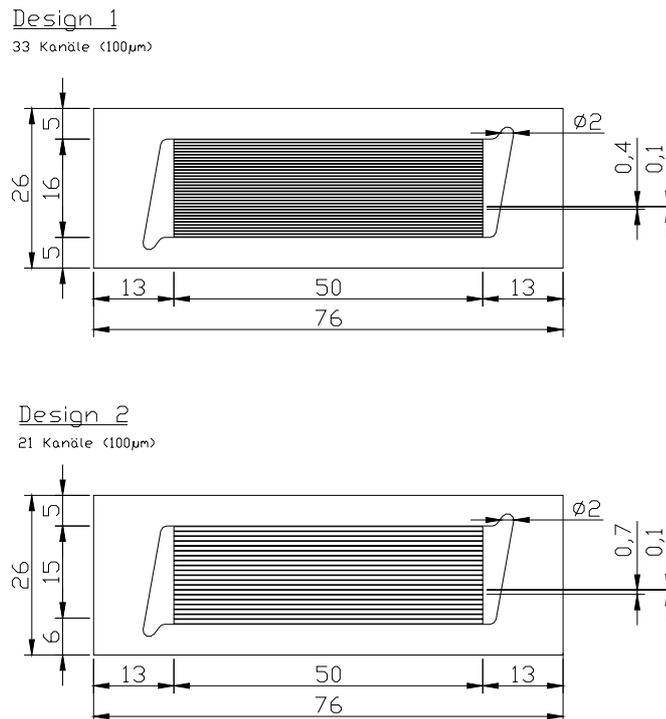


Abbildung 4-12 Design der Silizium-Mikrostrukturen (AMT), Maßangaben in Millimetern

Die vom AMT hergestellten Mikrostrukturen hatten einen trapezförmigen Querschnitt mit einer Breite von ca. 100 μm an der Substratoberfläche und ca. 30 μm am Kanalboden. Die Kanaltiefe betrug ca. 60 μm und der Winkel zwischen Substratoberfläche und Kanalwand war 59°. Nach dem Ätzen wurde der restliche Photoresist mit Aceton abgelöst und man erhielt die fertige Mikrostruktur (Abbildung 4-13).

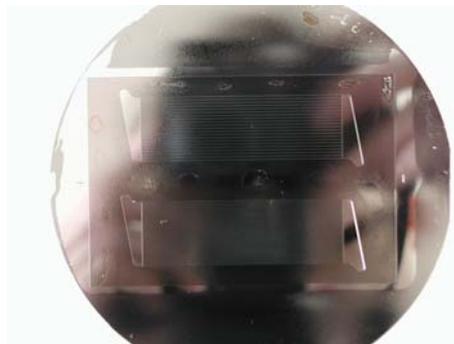


Abbildung 4-13 Anisotrop geätzter Siliziumwafer mit zwei verschiedenen Mikrostrukturdesigns

Nach der Herstellung der Siliziumstrukturen wurde ebenfalls der Aufbau eines Mikroreaktors nach dem in Abbildung 4-14 dargestellten Herstellungsschema angestrebt. Zunächst wurde deshalb auf die erhabenen Stellen (Stege, äußere Konturen etc.) erneut Photoresist mit einer Walze aufgebracht (AMT, Jena). Dieser sollte dann, im Anschluss an die Beschichtungen mit Titan und Titandioxid, abgestrippt werden, um auf die so erhaltenen unbeschichteten Flächen einen Glaswafer aus Borofloat[®]-Glas anodisch bonden zu können.



Abbildung 4-14 Herstellungsschema des AMT Mikroreaktors

Nach dem Auftrag des Photoresists, wurde eine Titanschicht (ca. $4,5 \mu\text{m}$) mittels Magnetronspütern aufgebracht (Techno Coat GmbH, Zittau). Danach wurden die Siliziumwafer im SOLECTRO[®]-Prozess mit Titandioxid beschichtet. Die Rückseiten und Teile der Vorderseiten der Siliziumwafer wurden zu diesem Zweck mit Decklack ablackiert. Um die TiO_2 -Abscheidung zu optimieren, wurden die mikrostrukturierten Substrate bei verschiedenen Prozessbedingungen beschichtet (s. Anhang A.1). Im nachfolgenden Schritt sollte die Beschichtung auf den erhabenen Flächen durch Lösen des Photoresists (Strippen) erfolgen. Leider erwies sich dies als äußerst schwierig, da die abgeschiedene Titanschicht sehr dicht war, und das Eindringen von Lösungsmittel zum Strippen des Photoresists verhinderte. Daher konnten keine freien Bondflächen erhalten und die Siliziummikrostrukturen nicht mit einem Glasdeckel abgeschlossen werden.

4.2.6 Edelmikrostruktur vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof e. V. (ACA)

Die zu beschichtende Mikrostruktur des Institutes für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof (ACA) wurde aus Edelstahl gefertigt und hatte 34 Mikrokanäle mit einer Breite von 300 μm , einer Tiefe von 240 μm und einer Länge von 20 mm. Die Mikrostruktur wurde durch Photoätzen hergestellt. Dazu wurde zunächst das Substrat mit Photoresist beschichtet und anschließend durch eine Maske mit UV-Licht belichtet und entwickelt. An den entwickelten Stellen wurde dann das Metall nasschemisch geätzt und der übrige Photoresist mit Methanol entfernt [42]. Abbildung 4-15 zeigt die unbeschichtete Edelmikrostruktur und eine Einbaumöglichkeit, bei der mehrere Mikrostrukturen gestapelt werden und so einen Gasphasenmikroreaktor oder einen Gleich- bzw. Gegenstrommikrowärmeübertrager bilden.

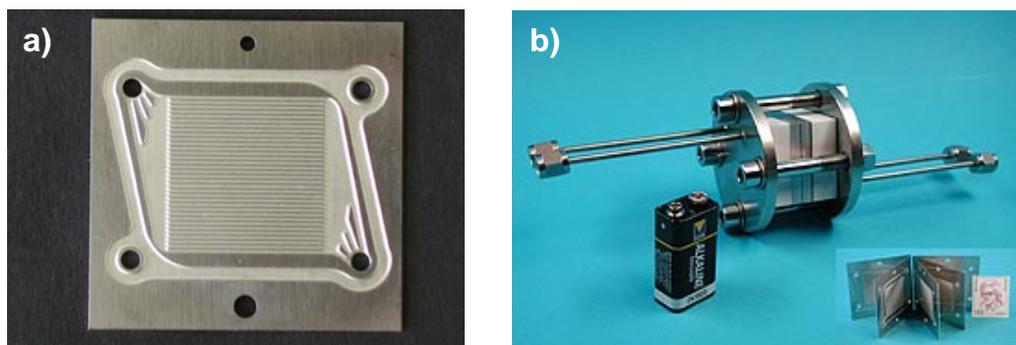


Abbildung 4-15 a) Edelmikrostruktur, b) Gasphasenmikroreaktor (Quelle: IMM, Mainz [34])

Zur Beschichtung mit Al_2O_3 wurden die Strukturen zunächst entfettet und dann Aluminium in einem PVD-Verfahren auf die Strukturen abgeschieden. Anschließend wurden die so behandelten Substrate in einer Anodischen Oxidation unter Funkenentladung im PED-Elektrolyten (s. Abschnitt 4.1.2) anodisiert.

4.2.7 Herstellung eines Mikroreaktors aus Kovar[®] und Bestückung mit einer Polymer-LED

Dieser Mikroreaktor wurde aus einer $50 \times 25 \times 12$ mm großen Kovar[®]-Platte gefertigt (PTS GmbH, Jena), in die mittels rechnergesteuerter CNC-Fräsen die Mikrostruktur eingebracht wurde. Die Mikrostruktur bestand aus 8 Mikrokanälen von $1000 \mu\text{m}$ Breite, $200 \mu\text{m}$ Tiefe und 20 mm Länge (Abbildung 4-16). Die Mikrokanäle wurden über eine Ein- und Auslass-Verteilerstruktur mit der peripheren Fluidik verbunden. Die fluidische Verbindung der PTFE-Schläuche an den Mikroreaktor erfolgte mit Swagelok Verschraubungen (UNF 10 · 32, männlich / 1/8", weiblich).

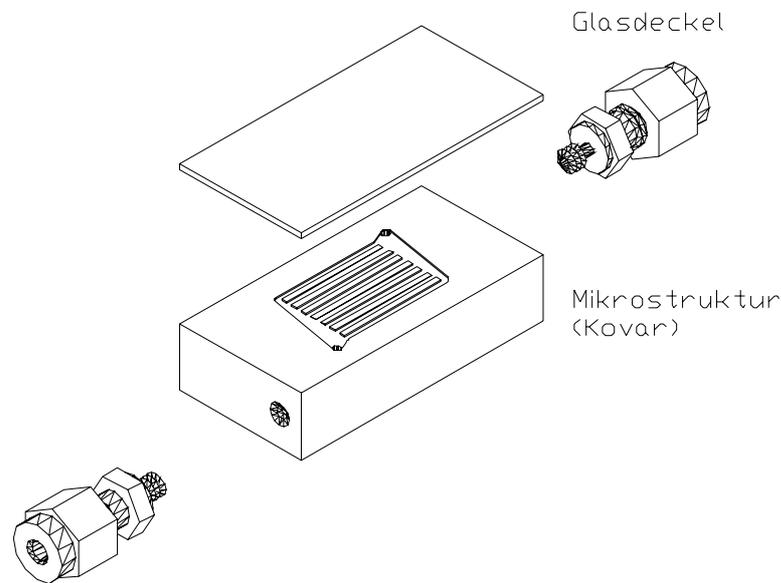


Abbildung 4-16 Skizze des Kovar[®] Mikroreaktors

Zum hermetischen Abschluss der Mikrostrukturen wurde Borofloat[®] Glas (Schott) anodisch auf den Kovar[®]-Mikroreaktor gebondet. Anodisches Bonden gestattet es, leitende Materialien, wie z.B. Metalle oder Silizium, irreversibel mit Glas zu verbinden. Ausschlaggebend für eine dauerhafte chemische Verbindung ist, dass die linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden zu bondenden Komponenten nahe beieinander liegen. Als Glaskomponente wurde Borosilikatglas (Borofloat[®]) gewählt, weil es eine gute Transparenz im UV-Bereich aufweist (Abbildung 4-17) und chemikalien-

resistent ist. Bedingt durch seinen Fertigungsprozess kann es direkt, d. h. ohne Polieren, zum Bonden eingesetzt werden. Borofloat[®] hat einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [145]. Kovar[®] ist eine Legierung, die sich aus 54 % Eisen, 29 % Nickel und 17 % Kobalt zusammensetzt und einen ähnlichen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 4,81 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) wie Borofloat[®] hat [146].

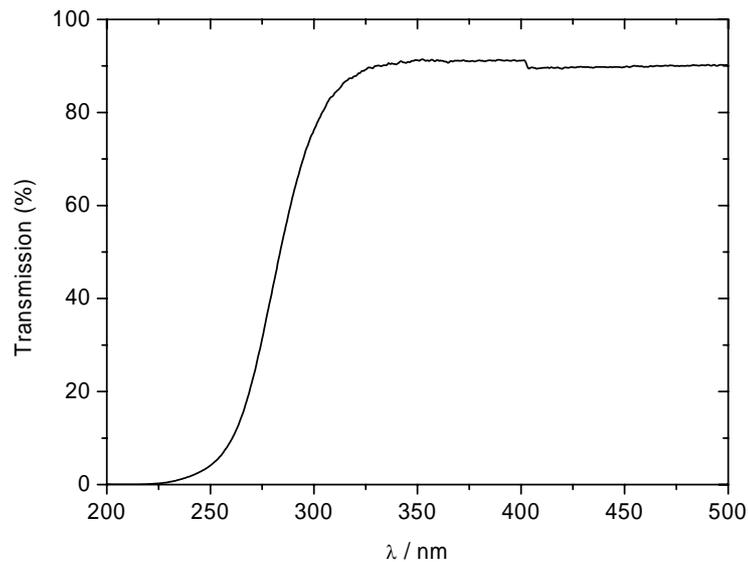


Abbildung 4-17 UV/Vis-Spektrum Borofloat 33[®]

Auf den Glasdeckel des Mikroreaktors wurde anschließend eine Polymer-LED aufgebaut (Fraunhofer IAP, Golm). Abbildung 4-18 zeigt den schematischen Aufbau der LED. Die Kathode der LED besteht aus durchsichtigem Indium-Zinn-Oxid (ITO), das auf eine weitere Glasplatte aufgesputtert wurde. Das lichtemittierende Polymer wird anschließend auf die ITO-Schicht durch Spincoating aufgebracht. Auf diese Weise lässt sich die Polymerdicke sehr gut einstellen. Den Abschluss bildet die Kathode, die aus Aluminium gefertigt wurde. Die komplette LED wird anschließend mit Expoxidharz gekapselt, um sie vor Korrosion durch Luftsauerstoff zu schützen.

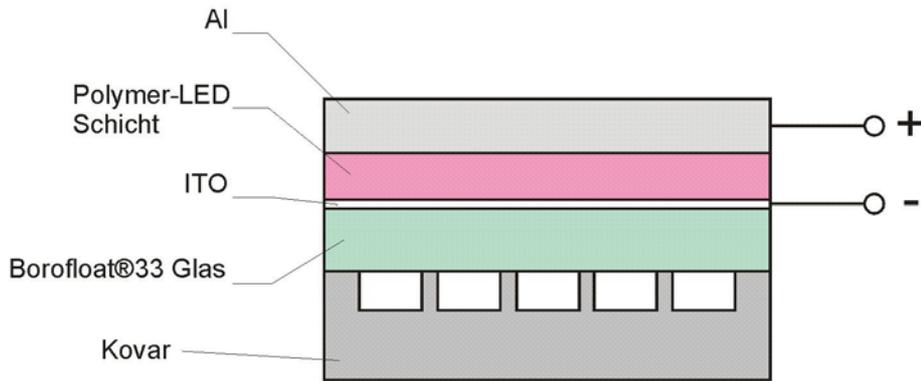


Abbildung 4-18 Schematischer Aufbau der Polymer-LED auf dem Kovar[®]-Mikroreaktor

Ein Foto der fertigen Polymer-LED, die mit Klebstoffpunkten auf den Mikroreaktor aufgebracht wurde ist in Abbildung 4-19 wiedergegeben. Die LED besteht aus vier Leuchtfeldern, die über vier Zuleitungen (rot, braun, violett und pink) mit der Aluminiumanode verbunden sind. Die Kathode ist über das blaue Kabel mit der ITO-Schicht in Kontakt. Im Foto erkennt man die orange Lichtemission der LED oberhalb und unterhalb der Aluminium-Anode.

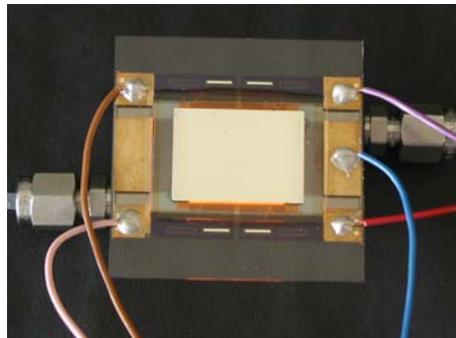


Abbildung 4-19 Kovar[®]-Mikroreaktor mit aufgesetzter Polymer-LED

4.2.8 Degussa P25 Wash Coats als Referenz zu SOLECTRO[®]-Schichten

Wash Coat Beschichtungen von Glassubstraten mit Degussa P25 Titandioxid wurden nach der Methode von Mills *et al.* [131] hergestellt, um die Schichtmorphologie mit der von SOLECTRO[®]-Schichten zu vergleichen. Zur Herstellung der Wash Coats wurden Objektträger (26 × 76 × 1 mm) 5 Minuten in einer wässrigen Spüllösung (DST-

Kemi GmbH) und anschließend 5 Minuten in deionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt, dann mit Aceton abgespült und getrocknet. 5% (m/v) TiO₂ (Degussa P25) wurde in Wasser suspendiert und ständig gerührt. Jeder Objektträger wurde für 30 Minuten in die Suspension gehalten, langsam herausgezogen und anschließend vorsichtig mit Druckluft getrocknet. Daraufhin wurde bei 100°C für 1 Stunde im Trockenschrank getrocknet. Überschüssiges TiO₂ wurde mit Wasser abgespült und wieder mit Druckluft getrocknet. Das Verfahren wurde noch jeweils viermal wiederholt, dabei wurden die Objektträger vor und nach jeder Beschichtung gewogen.

4.3 Heterogene Photokatalyse

4.3.1 Abbau von 4-Chlorphenol in Titandioxidsuspensionen - Vergleich SOLECTRO[®] vs. Degussa P25

Der Abbau von 4-Chlorphenol wurde für wässrige Suspensionen von SOLECTRO[®] und Degussa P25 Titandioxid untersucht. SOLECTRO[®]-TiO₂ wurde durch mechanisches Trennen der Titandioxidschicht von beschichteten Titansubstraten erhalten. Degussa P25 wurde so eingesetzt, wie es erhalten wurde. Für die Untersuchungen wurden jeweils 50 mg TiO₂ in einem 100 ml Herzkolben (Schott Duran[®]) eingewogen. Anschließend wurden 50 ml 4-Chlorphenollösung (Merck) zugegeben. Die Katalysatorkonzentration betrug demnach 1 g l⁻¹. Das Titandioxid wurde 20 Minuten unter Rühren mit einem Magnetrührer und anschließend 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Dann wurde mit der Bestrahlung begonnen. Während der Bestrahlung betrug die Rührgeschwindigkeit 600 U min⁻¹. Lichtquelle war eine 450 W Xenon Lampe (XBO 450 W1 von Osram) in einem Gehäuse der Fa. Müller Elektronik-Optik, Moosingen (LAX 450). Die Lichtintensität wurde mit einem elektrischen Photometer (A.C. Peschel UVM-CP mit Messzelle UVM-PTFE (UV-A)) gemessen und betrug ca. 1,5 – 2 mW cm⁻².

Der Reaktionsumsatz wurde mittels HPLC verfolgt. Alle 15 Minuten wurden zwei Proben von ca. 1 ml aus der Suspension genommen und in Eppendorfgläser pipettiert. Diese wurden anschließend zur Trennung von suspendiertem TiO₂ zentrifugiert (Hettich EBA, 7.000 U min⁻¹) und der klare Überstand in HPLC-Gläsern überführt. Die HPLC-Messung erfolgte an einer Anlage bestehend aus einem Detektor Gynkotek UVD 340U

($\lambda = 280 \text{ nm}$), einer Pumpe M 480G, einem Autosampler Jasco 851-AS bzw. Gynkotec Gina 50, einem Säulenofen Spark Holland ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) und einer Säule VDS Optilab $250 \times 4,6 \text{ mm}$ Hypersil WP-300 octyl. Gesteuert wurde die Anlage über eine Dionex Chromeleon Software. Der verwendete Eluent setzte sich zusammen aus 60% Wasser (Millipore) mit 1 Vol.-% Essigsäure (Merck), 30% Methanol (J.T. Baker oder Acros, beide HPLC gradient grade) und 10% Acetonitril (gradient grade, Acros). Die chromatographische Trennung erfolgte isokratisch bei einer Flussrate von 1 ml min^{-1} und hatte eine Laufzeit von 11 min.

4.3.2 *Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor*

Wässrige 4-Chlorphenollösungen (Merck) wurde mittels einer peristaltischen Pumpe (Ismatec IPC-4, Schlauch: Acidflex, $0,51 \text{ mm i.d.}$) durch den TFT Mikroreaktor gepumpt. An der Pumpe konnten verschiedene Umdrehungszahlen als Skalenteile auf einer Digitalanzeige eingestellt werden. Die den Skalenteilen entsprechenden Fördermengen wurden für den verwendeten Schlauchtyp in einer Kalibration ermittelt (s. Anhang B.1). Vier verschiedene Konzentrationen von 4-Chlorphenol ($0,05$, $0,1$, $0,25$ und 1 mmol l^{-1}) wurden mit jeweils fünf verschiedenen Flussraten ($1 - 5 \text{ Skt.}$, $2 - 10,2 \text{ } \mu\text{l min}^{-1}$) durch den Mikroreaktor gepumpt. Am Ausgang des Reaktors wurden Proben von jeweils ca. 1 ml genommen.

Die Bestrahlung des Photokatalysators im Mikroreaktor erfolgte mittels 11 UV-A LEDs der Firma Toyoda Gosei Ltd. (Typ: E1L5M-3P0A2-01), die auf einer Leiterplatte (RS Components) zu einem Diodenarray zusammengefügt waren. Die LEDs wurden auf der Leiterplatte parallel geschaltet und an eine Labor-Gleichspannungsquelle angeschlossen. An der Stromversorgung wurde eine Stromstärke von $0,33 \text{ mA}$ und eine Spannung von $3,7 \text{ V}$ als Betriebsparameter eingestellt. Die Lichtintensität des LED-Arrays wurde mittels eines elektrischen Photometers (A.C. Peschel UVM-CP mit UV-A Sensor) ermittelt und betrug ca. $1,6 \text{ mW cm}^{-2}$. Die Messung erfolgte durch dieselbe Glasabdeckung, die auch zum Verschließen der Mikrostrukturen genutzt wurde. Das Emissionsspektrum der UV-A LED ist in Abbildung 4-17 wiedergegeben.

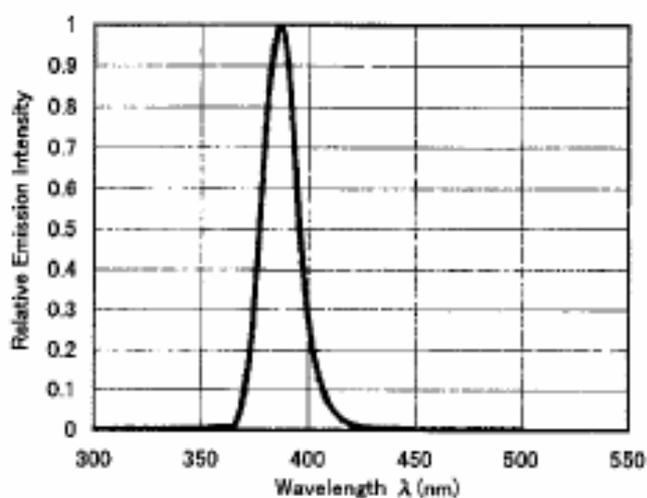


Abbildung 4-20 Emissionsspektrum UV-A LED (Toyoda Gosei Ltd. Typ: E1L5M-3POA2-01)

Der Reaktionsumsatz wurde mittels HPLC verfolgt. Die Umsatzwerte wurden notiert, nachdem ein konstanter Umsatz erreicht war. Jede Messung wurde zweimal wiederholt. Die HPLC-Messung erfolgte analog zu der Messung in Abschnitt 4.3.1.

4.3.3 Hydroxylradikalbestimmung im TFT Mikroreaktor

Die Hydroxylradikalbestimmung erfolgte in Anlehnung an den von Käbbohrer entwickelten Schnelltest [133,147]. Eine wässrige 1 Vol.-% Methanollösung (Merck, HPLC gradient grade) wurde mittels einer peristaltischen Pumpe (Ismatec IPC-4, Schlauch: Acidflex, 0,51 mm i.d.) durch den TFT Mikroreaktor gepumpt. Analog zu den Experimenten in Abschnitt 4.3.2 wurden an der Pumpe verschiedene Flussraten im Bereich von 2 bis $10,2 \mu\text{l min}^{-1}$ eingestellt. Die Bestrahlung erfolgte ebenfalls mit einem Array von 11 UV-A LEDs und die Bestrahlungsstärke betrug ca. $1,6 \text{ mW cm}^{-2}$. Am Reaktorausgang wurden Proben von ca. 5 ml gesammelt. Von diesen Proben wurden mindestens zwei Aliquote zu 1 ml abgenommen und in ein HPLC-Probengläschen überführt. Zu diesen Proben wurde dann jeweils $50 \mu\text{l}$ einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Herstellung s. Anhang C.1) in Acetonitril gegeben. Die Proben wurden anschließend in einem mechanischen Schüttler (IKA Vibrax-VXR) für 1,5 Stunden geschüttelt.

Die Konzentrationen des bei der Derivatisierungsreaktion gebildeten Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazons wurden mittels HPLC bestimmt. Die Kalibration von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon erfolgte mit selbst synthetisierten und gereinigten Standards (s. Anhang C.2). Die verwendete HPLC-Anlage bestand aus einem Dionex UVD 340U ($\lambda = 360 \text{ nm}$) Diodenarraydetektor, einer Pumpe M 480G, einem Autosampler Gynkotek Gina 50, einem Säulenofen Spark Holland ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), und einer Säule Knauer Eurosphere-100 C18, 4 mm i.d.. Die Anlage wurde über eine Dionex Chromeleon Software gesteuert. Der verwendete Eluent setzte sich zusammen aus 30% Wasser (Millipore) und 70% Acetonitril (Merck, gradient grade). Die chromatographische Trennung erfolgte isokratisch bei einer Flussrate von $1,8 \text{ ml min}^{-1}$ und hatte eine Laufzeit von 6 min. Das Injektionsvolumen betrug $20 \text{ }\mu\text{l}$.

4.3.4 Abbau von 4-Chlorphenol im LTF Mikroreaktor

50 ml 4-Chlorphenollösung (Merck) wurden mittels einer peristaltischen Pumpe (Ismatec IPC-4, Schlauch: Tygon, 2,79 mm i.d.) aus einer Vorlage durch den LTF Mikroreaktor im Kreislauf gepumpt. Als Vorlage diente ein 100 ml Zweihalskolben der mittels Magnetrührers ständig gerührt wurde. An der Pumpe wurde eine Flussrate von ca. $80 \text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ (1 Skt.) eingestellt. Vor der Bestrahlung wurde die Lösung 1 h durch den Reaktor gepumpt, um ein Adsorptionsgleichgewicht einzustellen.

Die Bestrahlung erfolgt mittels einer Philips TL 4W/05 Lampe. Diese Lichtquelle ist eine aktinische Leuchtstoffröhre, deren Emissionsspektrum im nahen UV-Bereich (300 - 450 nm) liegt und deren innere Wand mit Calciumphosphat beschichtet und mit Cer aktiviert ist. Das Emissionsspektrum der TL 4W/05 ist in Abbildung 4-21 wiedergegeben.

Der Reaktionsumsatz wurde mittels HPLC analog zu Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 verfolgt.

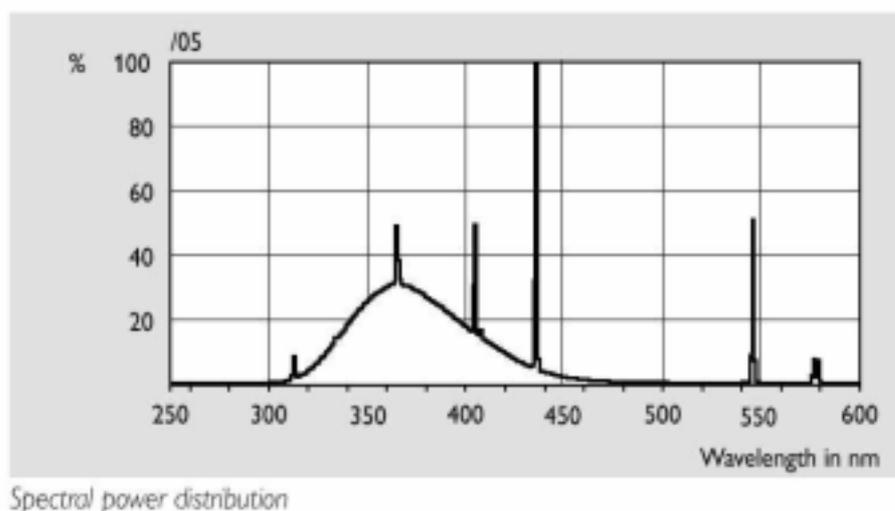


Abbildung 4-21 Emmissionsspektrum Philips TL 4W/05 (Quelle: Philips)

4.4 Homogene Photoreaktionen in Mikroreaktoren

4.4.1 Herstellung von Rosenoxid

0,25 g (-)- β Citronellol (Fluka, $\geq 99\%$, GC-Std.) und 100 mg Methylenblau (Merck) wurden in 50 ml Methanol (J.T. Baker, Gradient Grade) gelöst, in einen 200 ml Sättiger gefüllt und kontinuierlich mit Druckluft gesättigt. Aus dem Sättiger wurde die Bestrahlungslösung mittels einer Peristaltikpumpe (Ismatec IPC-4, Schlauch: Tygon 2,79 mm i.d.) durch den mit einer Polymer-LED bestückten Mikroreaktor aus Kovar[®] (s. Abschnitt 4.2.7) mit einer Flussrate von ca. $80 \mu\text{l min}^{-1}$ (1 Skt.) gepumpt. An die 4 Polymer-LED Segmente wurde eine Spannung von 5 V angelegt. Die Bestrahlung erfolgte über einen Zeitraum von 48 Stunden. Nach beendeter Reaktion wurde die methanolische Lösung mit 2,5 g Na_2SO_3 (VEB Laborchemie Apolda) in 25 ml Wasser 2 Stunden am Rückfluss gekocht und somit reduziert. Anschließend wurde Methanol abrotiert, die Lösung mit NaCl (Merck) gesättigt und die Reaktionsprodukte mit Diethylether (Merck) extrahiert.

Zum Vergleich wurde ein Bestrahlungsversuch durchgeführt, in dem die Bestrahlungslösung durch den Kovar[®]-Mikroreaktor mit einer Flussrate von ca. 4 ml min^{-1} (50 Skt.) gepumpt und für 4 Stunden mit einer Xenon Bogenlampe (Osram XBO 450 W) be-

strahlt wurde. Außerdem wurde die Bestrahlungslösung nochmals für 4 Stunden direkt im Sättiger mit der Xenon Bogenlampe bestrahlt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben.

Die Etherphase wurde anschließend gaschromatographisch an einem Hewlett Packard Gaschromatographen HP 5890 mit MSD Detektor 5972 untersucht. Als Säule wurde eine HP-5 30 m verwendet. Der Injektor hatte eine Temperatur von 250 °C, der Detektor eine Temperatur von 280 °C. Das Ofen Programm startete bei 100 °C mit einer Haltezeit von 2 min und wurde dann mit 5 °C min⁻¹ auf 300 °C aufgeheizt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Beschichtung von Mikrostrukturen

5.1.1 Mikrostrukturen aus Titan

Erste orientierende Untersuchungen zur Beschichtung von Mikrostrukturen erfolgten an Titansubstraten, in die zuvor Mikrokanäle durch Sägen mittels einer Wafer-Säge eingebracht wurden. Die eingebrachten Mikrokanäle hatten eine Tiefe von ca. 150 μm und eine Breite von 300 μm . Die Beschichtung erfolgte im SOLECTRO[®]-Elektrolyten unter den folgenden Beschichtungsbedingungen: Spannungsvorschub 20 V s^{-1} , Haltespannung 190 V, Haltezeit 200 s, Stromstärke 10 A, Chopper-Frequenz 1,5 kHz und Tastverhältnis 0,5. Abbildung 5-1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts durch einen beschichteten Mikrokanal im Titansubstrat. Die gleichmäßige Ausbildung einer porösen Titandioxidschicht am Boden und den Seiten der Mikrostruktur ist deutlich zu erkennen.

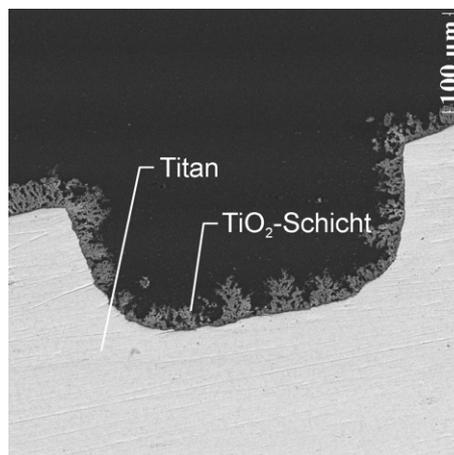


Abbildung 5-1 Mikrostruktur aus Titan mit TiO_2 -Schicht

Zur Serienfertigung von mikrostrukturierten Bauteilen ist Titan jedoch ein äußerst ungünstiges Material, da es sich aufgrund seiner großen Härte nur sehr schwer mechanisch bearbeiten lässt. So wurde beispielsweise für die Herstellung von fünf der oben

beschriebenen Mikrostrukturen bereits eine komplette Wafersäge verschlissen. Aus dieser Problematik heraus war es erforderlich, das plasmachemische Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von kristallinen Titandioxidschichten auf Substrate zu übertragen, die mit gängigen Methoden der Mikrostrukturierung (MEMS-Technologie) leicht herzustellen sind.

5.1.2 Keramische Mikrostrukturen der Sievert Thin Film Technology GmbH

Keramische Mikrostrukturen wurden von der Firma Sievert Thin Film Technology, wie im experimentellen Teil beschrieben (s. Abschnitt 4.2.2), aus LTCC-Keramik hergestellt und anschließend mit Titan besputtert. Im Anschluss daran wurden die so vorbereiteten Mikrostrukturen durch plasmachemische Beschichtung im SOLECTRO[®]-Elektrolyt mit Titandioxid funktionalisiert. Die Beschichtungsbedingungen waren wie im vorhergehenden Fall der reinen Titanmikrostrukturen: Spannungsvorschub 20 V s^{-1} , Haltespannung 190 V, Haltezeit 200 s, Stromstärke 10 A, Chopper-Frequenz 1,5 kHz und Tastverhältnis 0,5. Abbildung 5-2 zeigt einen typischen Spannungs-Zeit- und Strom-Zeit-Verlauf, wie er für die Beschichtung von Mikrostrukturen im SOLECTRO[®]-Elektrolyt beobachtet wurde. Die Messdaten wurden während der Beschichtung mittels des Prozesscomputers aufgezeichnet.

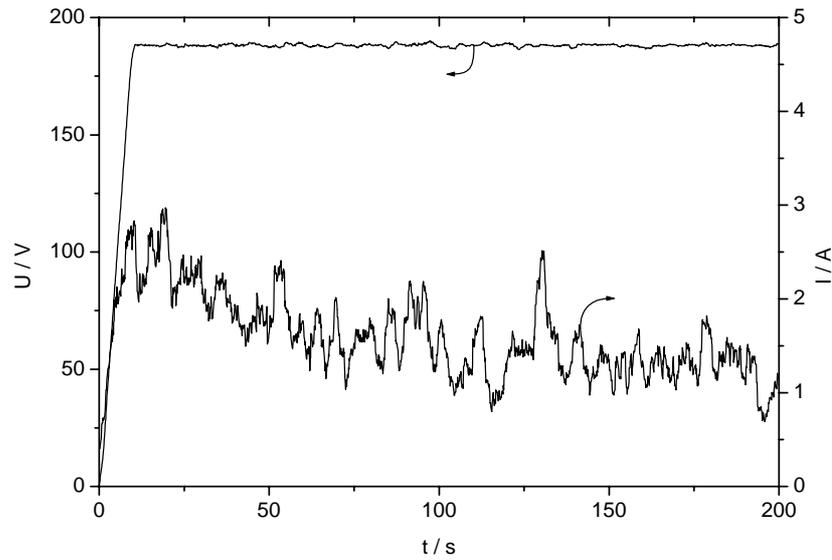


Abbildung 5-2 Spannungs-Zeit- und Strom-Zeit-Verlauf während der Beschichtung einer Mikrostruktur im SOLECRO®-Elektrolyt

Auf diese Weise konnte eine umfangreiche Beschichtung der Mikrostrukturen erhalten werden, ohne dass die Kanäle verschlossen wurden. Abbildung 5-3 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes einer in Epoxydharz eingebetteten und beschichteten Mikrostruktur.

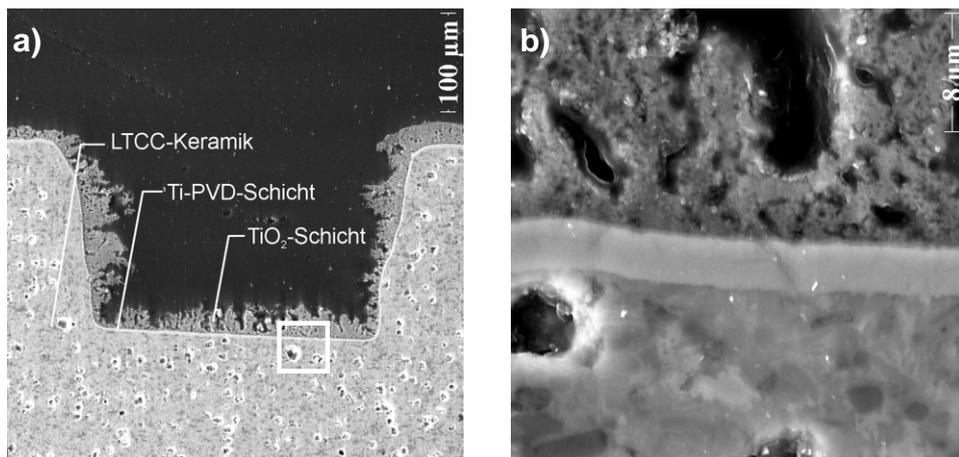


Abbildung 5-3 a) REM-Querschliff einer Keramik-Mikrostruktur mit Ti-Zwischenschicht und TiO_2 -Schicht, b) Vergrößerung des Phasenübergangs Keramik/Ti/ TiO_2

Bei verschiedenen Beschichtungsversuchen zeigte es sich, dass es zur gleichmäßigen Beschichtung von Mikrostrukturen entscheidend ist, dass diese parallel zur fluidischen Strömung, die durch kontinuierliches Rühren erzeugt wird, ausgerichtet sind (s. Abbildung 5-4). Weiterhin verbesserten höhere Rührgeschwindigkeiten auch die Beschichtungsergebnisse (s. auch [31]). Dieser experimentelle Befund lässt sich dadurch erklären, dass durch strömungsparallele Ausrichtung und hohe Rührgeschwindigkeiten Gasblasen, die während der Beschichtung durch Elektrolyse von Wasser entstehen, so besser aus den Mikrostrukturen abtransportiert werden können. Der Elektrolyt kann daraufhin die Mikrostrukturen wieder ausfüllen und es kommt zu einer gleichmäßigeren Abscheidung von Titandioxid in den Mikrostrukturen.

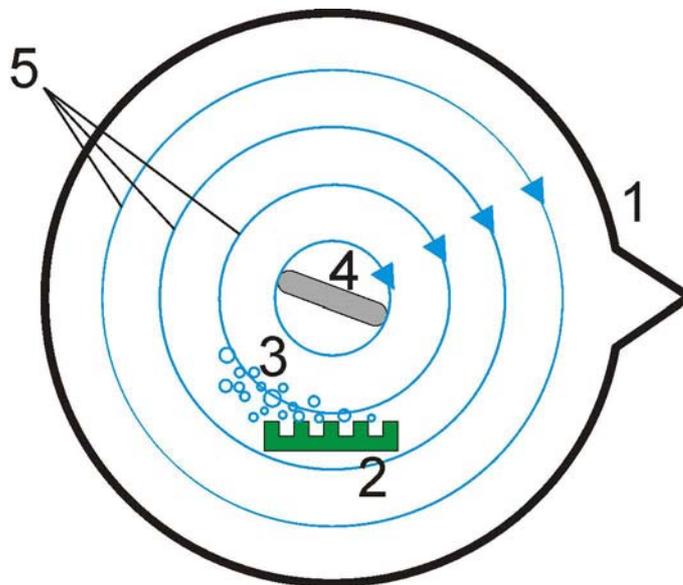


Abbildung 5-4 Platzierung eines zu beschichtenden mikrostrukturierten Substrats im Elektrolytbad (1 Becherglas, 2 mikrostrukturiertes Substrat, 3 Gasentwicklung, 4 Magnetrührer, 5 Strömung im Elektrolyten)

In Abbildung 5-5 sind Beschichtungsbeispiele für die Auswirkung der Rührgeschwindigkeit und der optimalen Platzierung im Elektrolytbad dargestellt. Deutlich sind in Abbildung 5-5 a) die unbeschichteten Stellen zu erkennen, die aufgrund der falschen Ausrichtung und zu geringer Rührgeschwindigkeit resultierten. Abbildung 5-5 b) hingegen zeigt eine gleichmäßige Beschichtung der gesamten Mikrostruktur, die durch die Optimierung der Beschichtungsbedingungen erreicht wurde.

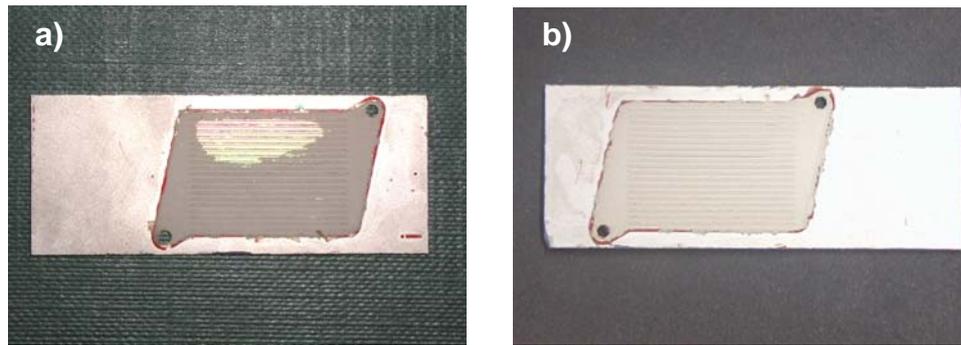


Abbildung 5-5 Beschichtung von LTCC-Mikrostrukturen mit einer SOLECTRO[®]-Schicht, a) ungleichmäßige Beschichtung aufgrund zu geringer Rührgeschwindigkeit und falscher Ausrichtung im Elektrolytbad, b) gleichmäßige Beschichtung nach Ausrichtung des Substrates und Erhöhung der Rührgeschwindigkeit

5.1.3 Glasmikrostrukturen der Mikroglas Mainz GmbH

Die Foturan[®]-Glasstrukturen der Mikroglas GmbH aus Mainz wurden wie im experimentellen Teil (s. Abschnitt 4.2.3) beschrieben mit Titan-PVD beschichtet. Eine Titanbeschichtung wurde dabei nur auf den unmaskierten Flächen des Glassubstrates erhalten. Die so strukturierte Titanschicht wurde elektrisch kontaktiert und plasmachemisch im SOLECTRO[®]-Elektrolyten beschichtet. Die Beschichtungsbedingungen waren: Spannungsvorschub 20 V s^{-1} , Haltespannung 180 V, Haltezeit 200 s, Stromstärke 10 A, Chopper-Frequenz 1,5 kHz und Tastverhältnis 0,5. Bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop war deutlich zu erkennen, dass die Beschichtung mit TiO_2 nur auf den Glasstellen erfolgt war, die im vorangehenden Prozessschritt mit Titan besputtert wurden. Abbildung 5-6 zeigt die TiO_2 -Beschichtung der Mikrostruktur und eine lichtmikroskopische Aufnahme des Einlassbereichs. Deutlich ist die räumliche Auflösung der Beschichtung von wenigen $100 \mu\text{m}$ in diesem Bereich zu erkennen.

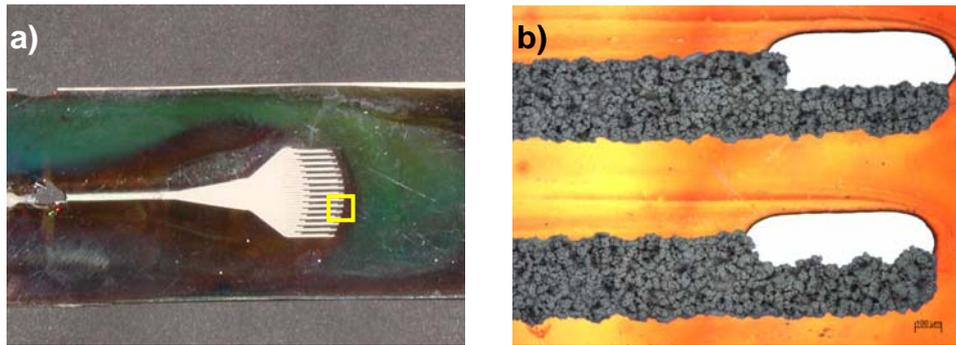


Abbildung 5-6 a) Glas-Mikromischer mit Ti-Zwischenschicht und TiO_2 -Schicht, b) lichtmikroskopische Aufnahme des Einlassbereichs (rechts)

5.1.4 Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH

Zwei verschiedene Geometrien von Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben (s. Abschnitt 4.2.4), hergestellt und mit einer Titanzwischenschicht versehen. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Verfahren der Physical Vapour Deposition angewandt: das PVD Arc Verfahren, Lichtbogenverdampfung, (Techno Coat GmbH, Zittau) und das Sputtern (TU Bergakademie Freiberg). Die so aufgebracht Titanzwischenschichten hatten eine Dicke von ca. $14 \mu\text{m}$.

Anschließend an die Beschichtung mit Titan wurden die Glassubstrate durch plasmachemische Beschichtung im SOLECTRO[®]-Elektrolyten mit Titandioxid beschichtet. Typische Beschichtungsbedingungen dafür waren: Spannungsvorschub 30 V s^{-1} , Haltespannung 180 V , Haltezeit 200 s , Stromstärke 5 A , Chopper-Frequenz $1,5 \text{ kHz}$ und Tastverhältnis $0,5$. Abbildung 5-7 zeigt zwei der beschichteten Mikrostrukturen. Eine Tabelle mit den verschiedenen getesteten Beschichtungsparametern ist in Anhang A.2 aufgeführt. Es wird deutlich, dass die Mikrostruktur mit rechtwinkligen Ecken sich nur sehr ungleichmäßig beschichten ließ. Dies konnte zum einen darauf zurückgeführt werden, dass die Titanzwischenschicht für diese Proben mit PVD Arc aufgebracht wurde und es sich zeigte, dass die Arc-bedampfte Schicht Unterbrechungen in Form von so genannten Droplets aufwies. Für weitere Beschichtungsversuche wurden deshalb nur noch gesputterte Proben verwendet. Zum anderen gestaltete sich auch die elektrische Kontaktierung für die plasmachemische Beschichtung bei diesen Glasstrukturen schwierig, weil die Grundsubstrate nicht leitend waren. Die An-

lauffarben auf der rechten Seite von Abbildung 5-7 a) zeigen deutlich die lokale Überhitzung, die an der elektrischen Kontaktstelle auftrat. Abbildung 5-7 b) zeigt eine Mikrostruktur mit abgerundeten Ecken, bei der die Titanzwischen-schicht durch Sputtern aufgebracht wurde. Im Vergleich zur Struktur mit rechtwinkligen Ecken ist hier die Titandioxid-Beschichtung wesentlich gleichförmiger. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die gesputterte Titanschicht wesentlich homogener ist und somit eine bessere elektrische Leitfähigkeit hat. Dennoch gibt es auch hier Stellen, besonders in den Ecken oder im Schatten von Stegen der Mäanderstruktur, die nicht vollständig beschichtet sind. Diese Erscheinungen könnten mit einer unregelmäßigen Stromdichteverteilung entlang der mäandrierenden Mikrostruktur zusammenhängen.

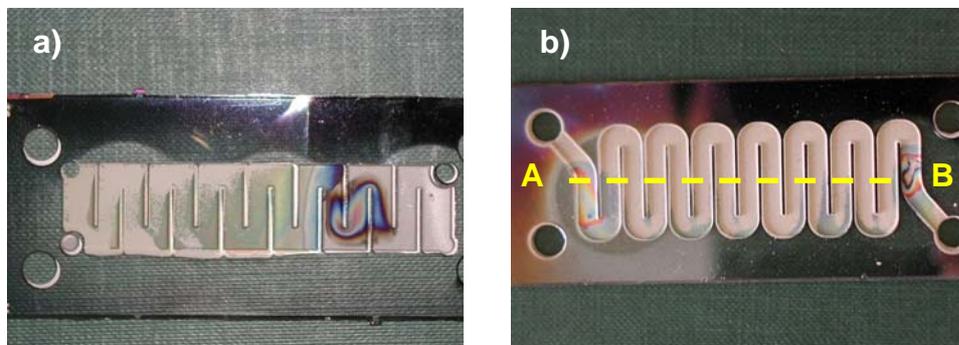


Abbildung 5-7 TiO_2 -beschichtete Glasmikrostrukturen: a) Titanzwischen-schicht mit PVD Arc, b) Titanzwischen-schicht durch Sputtern hergestellt (A-B: Schnitttrichtung für Querschliff, s. Abbildung 5-8)

Abbildung 5-8 zeigt Querschliffe durch die in Abbildung 5-7 b) abgebildete Mikrostruktur. Der Schnitt durch die Mikrostruktur wurde dabei entlang der Linie von A nach B durchgeführt. Der Querschliff in Abbildung 5-8 a) zeigt die durch Sputtern aufgebraachte Titanzwischen-schicht. Deutlich ist zu erkennen, dass nur die Kanäle beschichtet wurden und die durch Schattenmasken abgedeckten Stege unbeschichtet blieben. Abbildung 5-8 b) zeigt eine vergrößerte Aufnahme eines Mikrokanals nach der plasmachemischen Beschichtung mittels des SOLECTRO[®]-Prozesses.

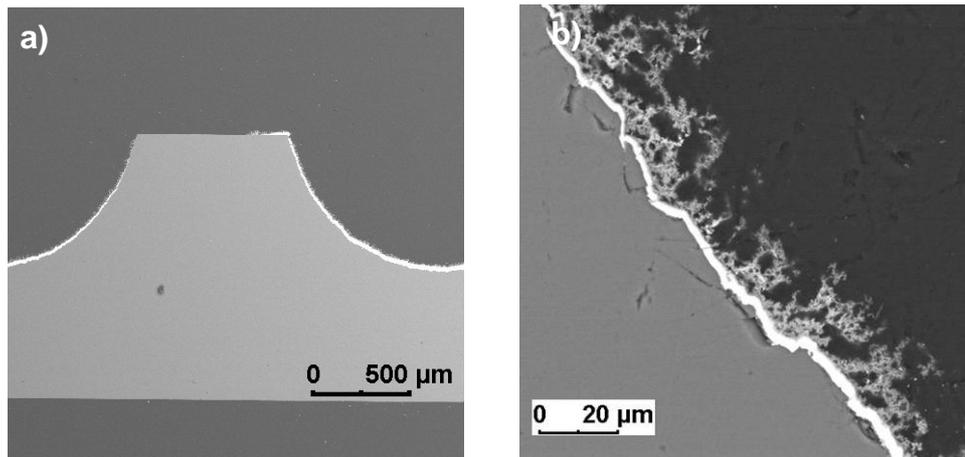


Abbildung 5-8 REM-Aufnahme beschichteter Glasmikrostrukturen, a) Titanzwischen- schicht im Mikrokanal, Stege waren durch Schattenmaske abgedeckt, b) TiO_2 -Schicht im Mikrokanal, raue Oberflächenstruktur aufgrund des Herstellungsverfahrens durch Sandstrahlen

Die TiO_2 -Beschichtung erfolgte relativ gleichmäßig. Die raue Oberflächenstruktur der Mikrokanäle beruht auf dem Herstellungsverfahren durch Sandstrahlen.

5.1.5 Siliziummikrostrukturen vom Applikationszentrum Mikrotechnik Jena (AMT)

Siliziummikrostrukturen wurden vom Applikationszentrum Mikrotechnik in Jena wie im experimentellen Teil (s. Abschnitt 4.2.5) beschrieben hergestellt. Nach Aufbringen einer Titanzwischen- schicht wurden die Siliziumwafer durch plasmachemische Oxidation mit Titandioxid beschichtet. Die Beschichtung erfolgte recht gleichmäßig auf den Böden und den Wänden der Mikrokanäle. Weiterhin wurden aber auch erhabene Strukturen der Siliziumwafer, wie z.B. Stege zwischen den Mikrokanälen, beschichtet. Abbildung 5-9 a) zeigt einen Querschliff durch einen Mikrokanal im Siliziumwafer. Neben Beschichtung des trapezförmigen Mikrokanalquerschnitts erkennt man den auf den Stegen aufgetragenen Photoresist (Erläuterung s. Abschnitt 4.2.5) unter der gesput- terten Titanschicht. Aus der Draufsicht des Mikrokanals (Abbildung 5-9 b)) kann man deutlich erkennen, dass auch der Boden der Mikrostruktur über die Länge des Kanals gleichförmig beschichtet wurde.

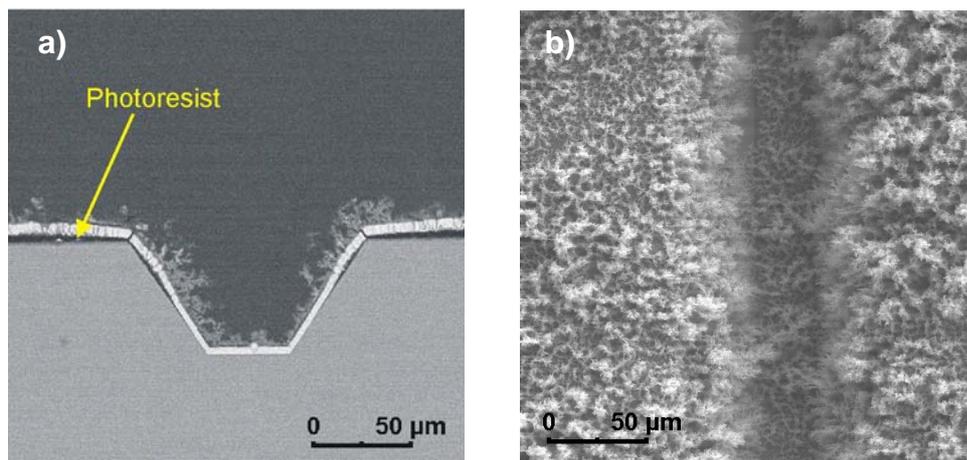


Abbildung 5-9 a) Querschliff und b) Draufsicht eines TiO₂-beschichteten Mikrokanals in einem Siliziumwafer

Zur Optimierung der Titandioxidbeschichtung wurden verschiedene Beschichtungsparameter variiert (s. Anhang A.1). Jedoch ließ sich aufgrund der geringen Anzahl an zur Verfügung stehenden Substraten (10 Stück) keine klare Tendenz ausmachen, welche Parameter die besten Beschichtungsergebnisse lieferten. Hinzu kam, dass sich auch bei diesen mikrostrukturierten Siliziumsubstraten die elektrische Kontaktierung für den SOLECTRO[®]-Prozess als schwierig erwies. Weiterhin kam es zur teilweisen Ablösung des aufgewalzten Photoresists während des Beschichtungsprozesses oder zum Bruch der Siliziumwafer durch eine lokale Überhitzung an der elektrischen Kontaktstelle.

5.1.6 Edelmikrostruktur vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof e. V.

Für das Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof e.V. (ACA) sollten Mikrostrukturen aus Edelstahl mit keramischem Aluminiumoxid beschichtet werden, um diese in Gasphasenreaktionen vor Korrosion zu schützen. Die Edelstahlstrukturen wurden vom Institut für Mikrotechnik in Mainz (IMM) hergestellt. Nach erfolgter PVD-Beschichtung mit Aluminium wurde die Probe im PED-Elektrolyt beschichtet. Die am Prozesscomputer eingestellten Parameter waren: Spannungsvorschub 20 V s^{-1} , Haltespannung 220 V , Haltezeit 80 s , Stromstärke 10 A , Chopper-Frequenz $1,5 \text{ kHz}$ und Tastverhältnis $0,5$. Auf diese Weise konnte eine gleichmäßige weiße Al₂O₃-

Beschichtung des mikrostrukturierten Edelstahlsubstrates erhalten werden (s. Abbildung 5-10).

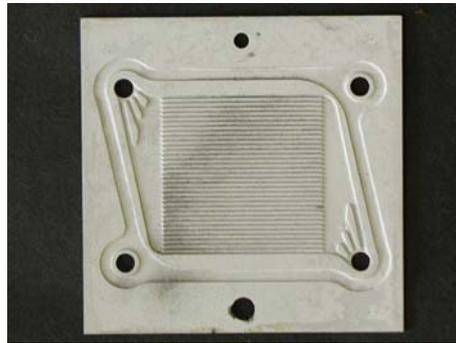


Abbildung 5-10 Edelstahl-Mikrostruktur mit Al-Zwischenschicht und Al_2O_3 -Beschichtung.

5.1.7 Degussa P25 Wash Coats

Fünf Objektträger aus Glas wurden mit Degussa P25 TiO_2 im Wash Coat Verfahren beschichtet. Dieses Verfahren wird in der Literatur vielfach angewandt, um nanokristallines Degussa P25 auf Trägern zu fixieren. In der vorliegenden Untersuchung sollten Vergleichsproben hergestellt werden, um die Schichtmorphologie der Wash Coats mit jener der SOLECTRO[®]-Schichten zu vergleichen. Die durchgeführten Beschichtungsversuche zeigten, dass es recht schwierig war, gleichmäßige Beschichtungen mit dem Wash Coat Verfahren zu erhalten. Durch das ungleichmäßige Trocknen der wässrigen Titandioxidsuspension beim Herausziehen des Objektträgers trat eine vermehrte Abscheidung von TiO_2 an den jeweiligen Trocknungsrandzonen auf. Die abgeschiedenen Massen von TiO_2 pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Anzahl der Wash Coats ist in Abbildung 5-11 dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen TiO_2 -Massen wird dabei mit der Anzahl der einzelnen Beschichtungswiederholungen schlechter. Dennoch ist ein deutlicher Trend der Massenzunahme mit jeder Beschichtung zu erkennen.

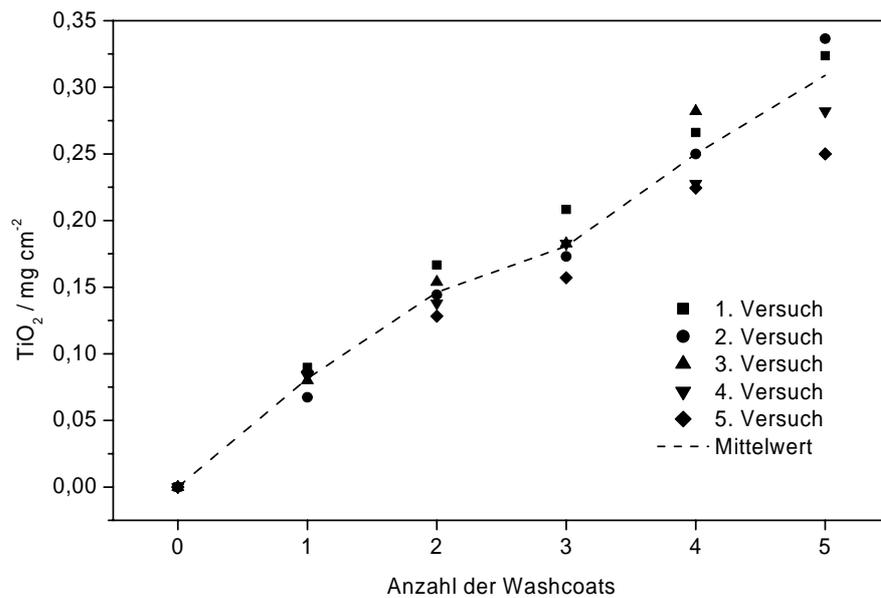


Abbildung 5-11 Abgeschiedene Masse an TiO_2 in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsvorgänge (Wash Coats)

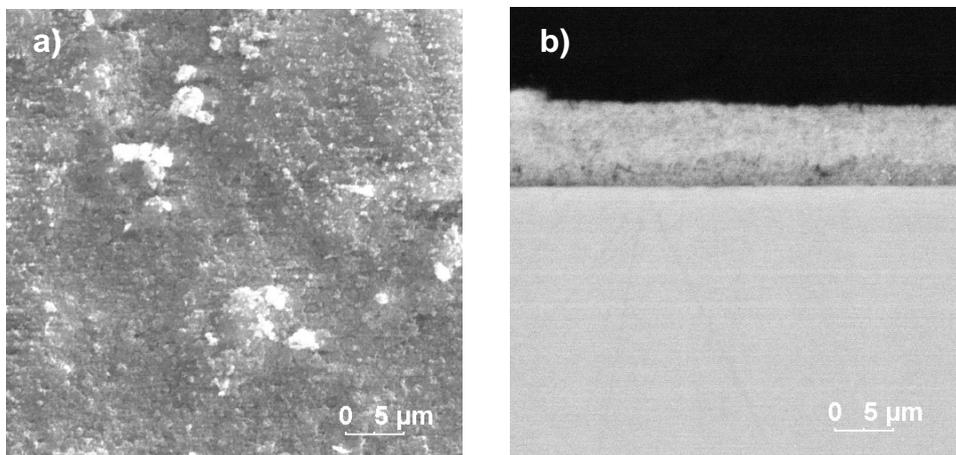


Abbildung 5-12 Degussa P25 Wash Coat auf Glassubstrat, a) Draufsicht (Schichtmorphologie), b) Querschliff

Die erhaltenen Wash Coat Schichten wurden anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Schichten zeigen eine wesentlich kompaktere Struktur als die hochporösen SOLECTRO[®]-Schichten (Abbildung 5-12 a)). Aus einer Querschliffaufnahme konnte die Schichtdicke der erhaltenen Wash Coats zu ca. 7 – 8 µm

bestimmt werden (Abbildung 5-12 b)), wohingegen SOLECTRO[®]-Schichten typischerweise Schichtdicken von $\geq 20 \mu\text{m}$ aufweisen. Weiterhin bleibt anzumerken, dass die Herstellung dieser Wash Coats bedingt durch die Trocknungszeiten ca. 2–3 Tage in Anspruch nahm. Die mechanische Belastbarkeit der Schichten war sehr unbefriedigend. Sie konnten bereits durch einfache mechanische Belastungen bei Berühren mit der Hand vom Glasträger abgelöst werden.

5.2 Aufbau eines Photomikroreaktors

5.2.1 TFT Mikroreaktor

Die erfolgreiche Beschichtung von Mikrostrukturen stellt nur den ersten, wenngleich auch sehr wichtigen, Schritt zur Entwicklung eines Mikroreaktors dar. Von ebenso großer Bedeutung sind jedoch auch die so genannte „Deckelung“ der Mikrostruktur durch geeignete Fügeverfahren, die fluidischen Anschlüsse und im speziellen Fall von Photomikroreaktoren die Ausrüstung mit adaptierten und miniaturisierten Lichtquellen.

Ein besonderes Problem in der Mikrofertigung stellten die Fügeverfahren dar. In diesem Zusammenhang ergaben sich große Probleme bei der Deckelung von beschichteten Mikrostrukturen. Grund dafür war die Tatsache, dass durch das gleichmäßige Besputtern der mikrostrukturierten LTCC-Keramik sowohl die Mikrokanäle als auch erhabene Strukturen, wie die Stege zwischen den Kanälen, mit Titan beschichtet wurden. Dies galt auch für die nachfolgende plasmachemische Abscheidung von Titandioxid. Durch dessen poröse Struktur schied im Folgeschritt viele Fügeverfahren der Mikrosystemtechnik, die glatte Oberflächen an den Fügestellen voraussetzen, wie z.B. anodisches oder thermisches Bonden, zum Verschließen der beschichteten Mikrostrukturen aus. Als Alternative wurde zur Deckelung der LTCC-Mikrostrukturen ein Klebverfahren mit Epoxidharzkleber verwendet, bei dem dieser rund um die mikrostrukturierten Bereiche der Keramik aufgebracht und anschließend ein Glasdeckel aufgelegt wurde (Abbildung 5-13). Der Glasdeckel wurde vor dem Verkleben beflammt, um eine bessere Haftfestigkeit zu erzielen. Diese Klebearbeiten wurden von der Firma SurA Chemicals GmbH in Jena durchgeführt.

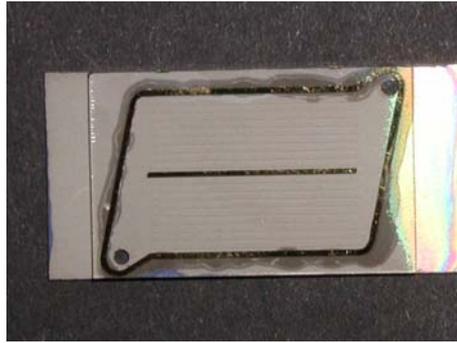


Abbildung 5-13 Deckelung der LTCC-Mikrostruktur mit einem Glasdeckel, Fügetechnik: Verkleben mit Epoxidharz (die aufgedampften Goldränder wurde für ein ursprünglich geplantes Lötverfahren vorgesehen, das sich im Laufe des Projektes jedoch als ungeeignet herausstellte)

Für die Durchführung photochemischer Reaktionen ist weiterhin die Lichtdurchlässigkeit des verwendeten Glases von entscheidender Bedeutung. Im Fall der angestrebten Photokatalyse war es erforderlich, dass das verwendete Glas eine genügend große Transparenz im UV-A Bereich aufwies. Das gemessene Transmissionspektrum des eingesetzten Glasdeckels ist in Abbildung 5-14 wiedergegeben.

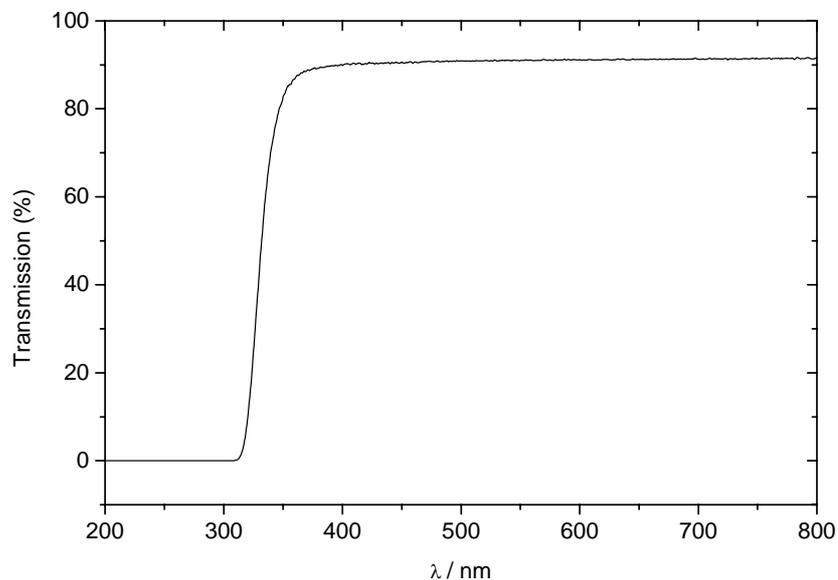


Abbildung 5-14 Transmissionsspektrum des zum Abschluss der LTCC-Mikrostrukturen verwendeten Glasdeckels

Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass der eingesetzte Glasdeckel bis zu einer Wellenlänge von ca. 330 nm vollkommen lichtdurchlässig ist.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen hat sich die gewählte Fügetechnik durchaus als robust erwiesen. Es traten keine Leckagen während des Betriebes auf. Allerdings kann bei dieser Art der Fügung nicht ausgeschlossen werden, dass in Ermangelung von Fügstellen auf den Kanalzwischenstegen ein so genannter „Channel Cross-Talk“ auftritt, bei dem kleinste Flüssigkeitsmengen über die Stege hinweg von einem Kanal in den nächsten fließen. Diese Phänomene können zu einer Verbreiterung der Verweilzeitfunktion führen.

Nach erfolgter Deckelung, musste die Mikrostruktur zur mechanischen Stabilisierung in ein Gehäuse eingebracht werden. Das Gehäuse ermöglichte gleichzeitig die Realisierung der fluidischen Anschlüsse. Weiterhin war es für die Funktionalität als Photoreaktor wichtig, im Deckel des Gehäuses eine Aussparung für die Anbringung von Lichtquellen zu lassen. In Abbildung 5-15 ist der schematische Aufbau eines Photomikroreaktors dargestellt [71,148].

Das Gehäuse wurde aus Edelstahl gefertigt. Aussparungen zur Aufnahme der Mikrostruktur und im Deckel zur Bestrahlung wurden gefräst. Um den beim Verspannen zwischen Boden und Deckel auf die Mikrostruktur ausgeübten Druck gleichmäßiger zu verteilen, wurde im Deckel rund um die Beleuchtungsaussparung ein O-Ring aus Gummi eingelegt. Die Mikrostruktur wurde im Gehäuse platziert und dann zwischen Boden und Deckel verschraubt. Die Fluidversorgung erfolgte von der Rückseite des Gehäuses, indem eine 1/8“ PTFE-Kapillare mit entsprechenden Muttern und Fittings (Upchurch Scientific, Gewinde: 1/4-28) gegen die Mikrostruktur geschraubt wurde.

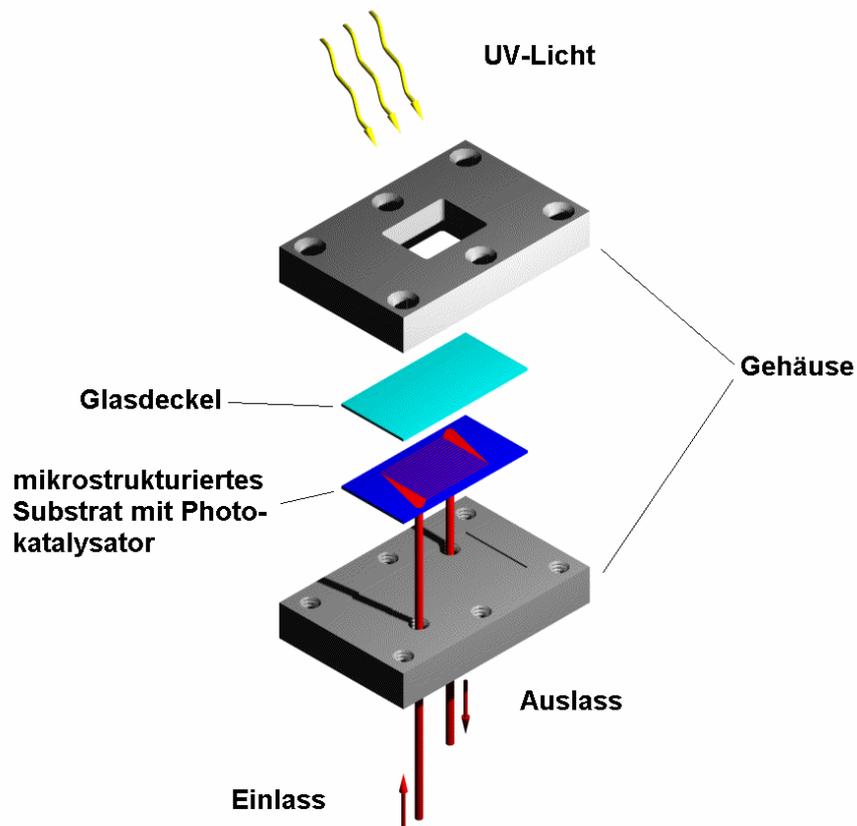


Abbildung 5-15 Schematischer Aufbau eines einfachen photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors

Zur Beleuchtung des Photomikroreaktors wurden miniaturisierte Lichtquellen gesucht. Im Rahmen der Untersuchungen stellen sich neuartige UV-A Leuchtdioden der Firma Toyoda Gosei Ltd. als überaus geeignet heraus. Diese LEDs ließen sich einfach auf Leiterplatten zusammenfassen und es wurde ein Array von elf Leuchtdioden hergestellt, welches genau in die Aussparung des Mikroreaktorgehäuses passte. In Abbildung 5-16 ist der fertige Mikroreaktor im Gehäuse mit Fluidanschlüssen und ein passendes LED-Array abgebildet.

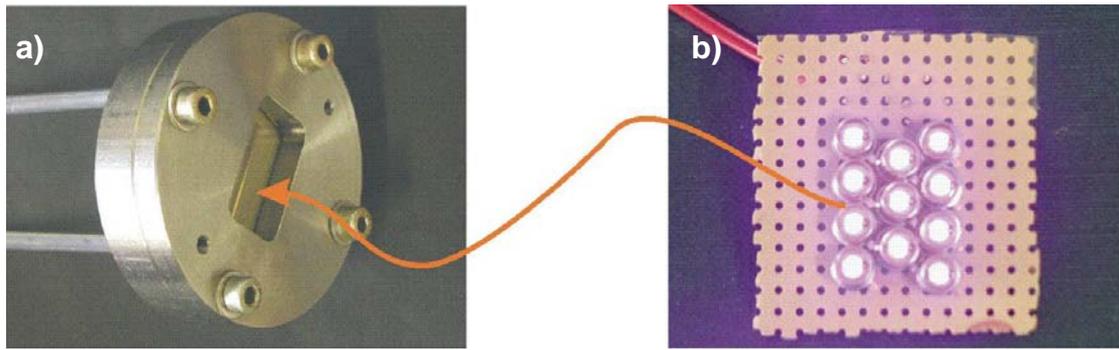


Abbildung 5-16 a) TFT Mikroreaktor mit Edelstahlgehäuse und fluidischen Anschlüssen, b) UV-A Diodenarray mit 11 LEDs der Firma Toyoda Gosei Ltd. vom Typ: E1L5M-3POA2-01

5.2.2 LTF Mikroreaktor

Die gesandstrahlten Glasmikrostrukturen der Little Things Factory GmbH aus Ilmenau wurden wie in Abschnitt 5.1.4 beschrieben mit Titandioxid beschichtet. Durch das Verwenden von Schattenmasken blieben die erhabenen Teile der Mikrostruktur unbeschichtet und konnten somit als Fügestellen für einen Glasdeckel fungieren. Das Fügen des Glasdeckels auf die beschichtete Mikrostruktur erfolgte, wie die Herstellung der Struktur selbst, durch die Little Things Factory GmbH. Dazu wurde ein Glasdeckel auf die Mikrostruktur aufgelegt, mit einem Gewicht beschwert und das ganze in einem Ofen bei Temperaturen kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur (ca. 500 – 600 °C) einige Stunden gesintert. Dieses Fügeverfahren bietet den Vorteil, dass es sich beim Zusammensintern der beiden Glassubstrate um eine plastische Verformung handelt und somit kleine Oberflächenunebenheiten, im Gegensatz zum anodischen Bonden, toleriert und sogar ausgeglichen werden können. Nach dem Fügeprozess ist der erhaltene Mikroreaktor hermetisch mit dem Glasdeckel abgeschlossen und hält Drucken bis zu ca. 10 bar problemlos stand.

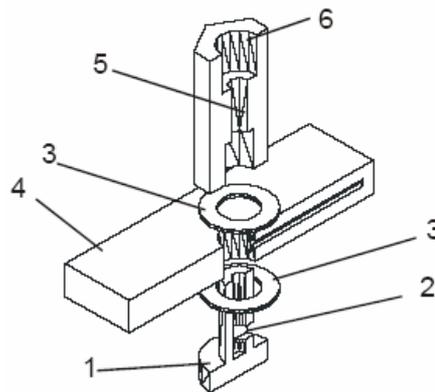


Abbildung 5-17 Fluidanschluss des LTF-Mikroreaktors: **1** untere Dichtfläche (Schraubenkopf), **2** Hohlschraube, **3** Dichtringe aus Teflon[®], **4** Glasmikrostruktur, **5** Fluiddurchführung, **6** Pneumatik-Mini-Steckanschluss M3 oder M6 (Quelle: LTF GmbH, Ilmenau)

Für die fluidischen Anschlüsse wurden in die Mikrostruktur und den Deckel jeweils Durchführungen mit einem Durchmesser von 5 mm gesandstrahlt. Mittels dieser Durchführungen konnten nun die fluidischen Anschlüssen für den Einlass und den Auslass der Mikrostruktur wie in Abbildung 5-17 dargestellt realisiert werden. Dazu wurde von unten eine Hohlschraube durch die Durchführung gebracht, die jeweils unterhalb und oberhalb der Glasmikrostruktur über einen Teflon[®]-Ring dichtet. Oberhalb der Mikrostruktur wurde dann ein Mini-Steckanschluss aus Edelstahl (Jenpneumatik & Schlauchtechnik GmbH) der Größe M3 oder M6 aufgeschraubt. In diese Steckanschlüsse konnten jetzt PTFE-Schläuche mit einem Außendurchmesser von 1/8“ für den M3-Anschluss und 6 mm für den M6-Anschluss eingeführt werden. Der fertige Mikroreaktor mit fluidischen Anschlüssen ist in Abbildung 5-18 abgebildet.



Abbildung 5-18 LTF Mikroreaktor mit fluidischen Anschlüssen (M6 Steckanschlüsse)

5.3 Photokatalyse an plasmachemischen TiO₂-Schichten

5.3.1 Abbau von 4-Chlorphenol an SOLECTRO[®]-TiO₂ im Vergleich zu Degussa P25

Die photokatalytische Aktivität von Titandioxid, das aus SOLECTRO[®]-Schichten gewonnen wurde, sollte mit der von Degussa P25, einem in der Literatur weit verbreiteten Photokatalysator, verglichen werden. Da Degussa P25 als nanokristallines Pulver vorliegt wurde das SOLECTRO[®]-Titandioxid mechanisch von beschichteten Titansubstraten gelöst und fein zerrieben. Als Modellreaktion für den Vergleich wurde der photokatalytische Abbau an verschiedenen Konzentrationen von 4-Chlorphenol in Suspensionen des jeweiligen TiO₂ (1 g l⁻¹) untersucht. Die Ergebnisse dieser Abbauprobe sind in Abbildung 5-19 zusammengefasst.

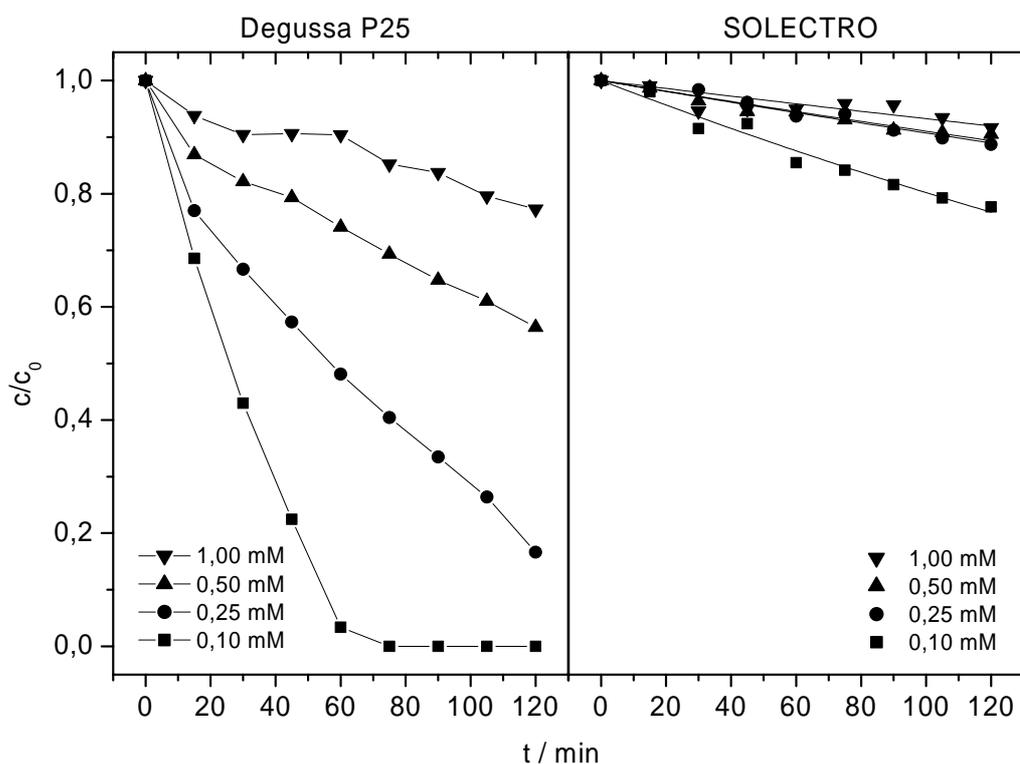


Abbildung 5-19 Abbau verschiedener Konzentrationen von 4-Chlorphenol in wässrigen Suspensionen von Degussa P25 und SOLECTRO[®]-TiO₂ (1 g l⁻¹), Bestrahlung mit einer 450 W Xenon-Lampe (Lichtintensität: 1,5–2 mW cm⁻²)

Für beide Titandioxide war ein größerer Abbau für niedrigere Ausgangskonzentrationen von 4-Chlorphenol zu beobachten. Aus dem direkten Vergleich wird allerdings auch ersichtlich, dass der Abbau mit Degussa P25 wesentlich schneller und in einem größeren Ausmaß verläuft. Selbst bei der niedrigsten untersuchten 4-Chlorphenol-Konzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ wurde für SOLECTRO[®]-Titandioxid nur ein Abbau von ca. 23% festgestellt, während in der Degussa P25 Suspension bereits nach 75 Minuten kein 4-Chlorphenol mehr nachgewiesen werden konnte. Ein Grund für die schlechtere photokatalytische Aktivität von SOLECTRO[®]-Titandioxid könnte in dessen unterschiedlichem kristallinen Phasenverhältnis begründet sein. Während Degussa P25 sich aus 70% Anatas und 30% Rutil [89] zusammensetzt, besteht SOLECTRO[®]-Titandioxid aus 30% Anatas und 70% Rutil [81].

Für zukünftige Anwendung von SOLECTRO[®]-Schichten wird es deshalb erforderlich sein, die photokatalytische Aktivität weiter zu steigern. Dies könnte sowohl durch eine Veränderung des Phasenverhältnisses zugunsten von Anatas, der photokatalytisch aktiveren Modifikation oder durch Zusatz von Dotierungen, wie z.B. Platin oder Eisen, erfolgen.

Um einen weiteren die Reaktorgeometrie berücksichtigenden Vergleichsparameter zu den folgenden Mikroreaktorexperimenten zur Verfügung zu haben, wurden für den Abbau von 4-Chlorphenol in wässrigen Suspensionen von SOLECTRO[®]-Titandioxid Raum-Zeit-Umsätze bestimmt. Der Raum-Zeit-Umsatz (RZU) bezieht sich dabei auf die Stoffmenge des abgebauten 4-Chlorphenols:

$$RZU = \frac{n}{V_R t} \quad (10)$$

wobei n die Stoffmenge an abgebauten 4-Chlorphenol, V_R das Reaktorvolumen und t die Reaktionszeit ist.

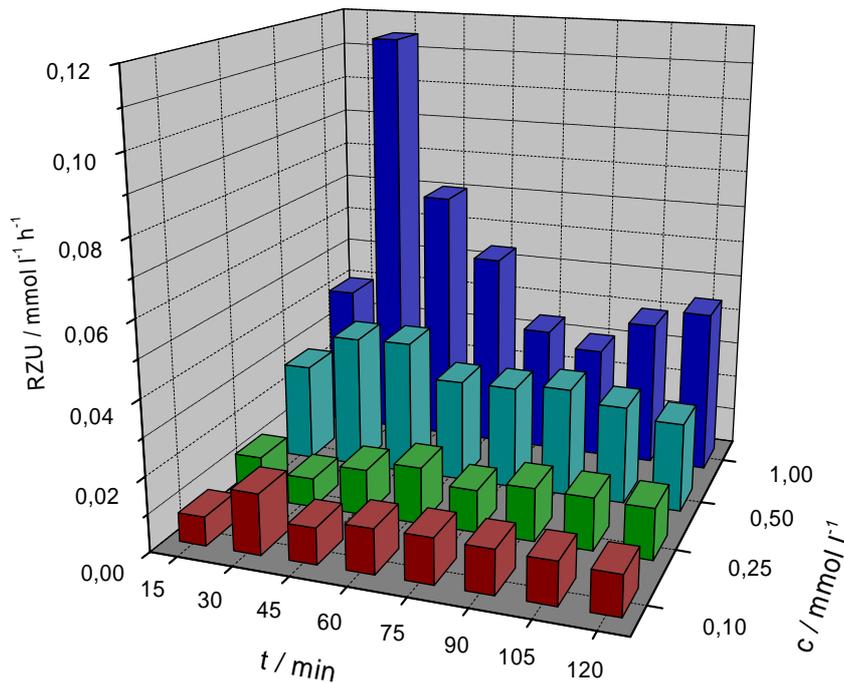


Abbildung 5-20 Raum-Zeit-Umsätze des Abbaus von 4-Chlorphenol in einer wässrigen Suspension von SOLECTRO®-TiO₂ (1 g l⁻¹) für verschiedene Anfangskonzentrationen und verschiedene Bestrahlungszeiten

Es zeigt sich, dass Raum-Zeit-Umsätze mit zunehmender Anfangskonzentration und geringerer Reaktionszeit zunehmen. Der größte Wert des RZU von 0,11 mmol l⁻¹ h⁻¹ wurde für eine Anfangskonzentration von 1 mmol l⁻¹ und eine Reaktionszeit von 30 Minuten gemessen.

5.3.2 Abbauversuche von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor

Der TFT Mikroreaktor aus LTCC-Keramik wurde chemisch durch den Abbau von 4-Chlorphenol charakterisiert. Dabei wurde der Reaktor im kontinuierlichen Durchfluss betrieben und Flussraten mittels der eingesetzten peristaltischen Pumpe von 2 bis 10,2 µl min⁻¹ variiert. Zusätzlich wurden verschiedene Anfangskonzentrationen der wässrigen 4-Chlorphenollösungen im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 1 mmol l⁻¹ untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels HPLC verfolgt. Bevor die Probenahme erfolgte, wurde dem System mindestens zwei Stunden Zeit gegeben, damit sich Adsorptiongleichgewichte einstellen konnten und ein Steady-State-Betrieb vorlag. Die Mes-

sungen für verschiedene Flussraten und Anfangskonzentrationen wurden jeweils mindestens drei Mal durchgeführt und anschließend gemittelt. Es wurden keine messbaren Konzentrationen von anderen Abbauprodukten festgestellt. Abbildung 5-21 zeigt die gemessene 4-Chlorphenolkonzentration in Abhängigkeit von der Flussrate und der eingesetzten Anfangskonzentration. Für niedrigere Anfangskonzentrationen wurden geringere Abbauraten und für geringere Flussraten d.h. längere Verweilzeiten wurden größere Abbauraten beobachtet.

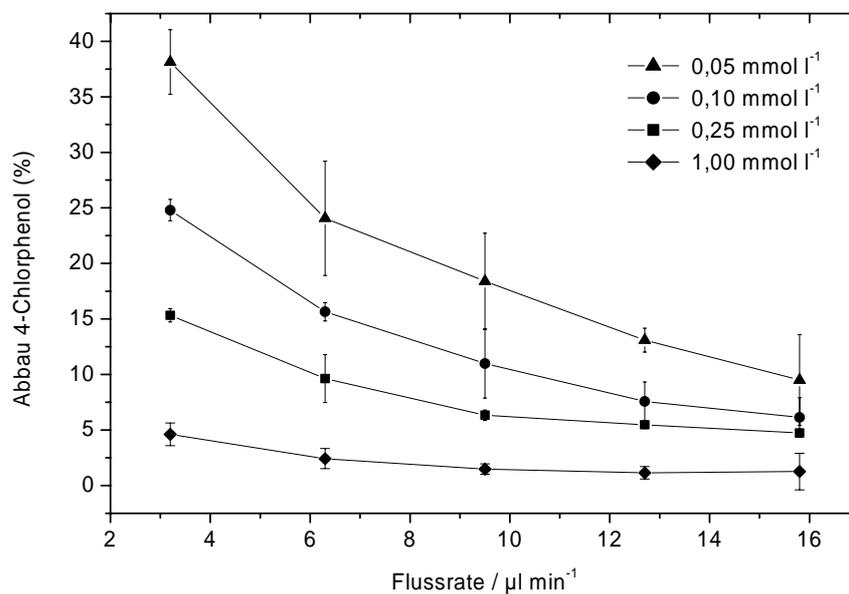


Abbildung 5-21 Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Flussrate

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden die volumetrischen Flussraten mit der folgenden Formel in hydrodynamische Verweilzeiten umgewandelt:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (11)$$

wobei τ die hydrodynamische Verweilzeit, V das Reaktorvolumen und \dot{V} die volumetrische Flussrate ist. Das Reaktorvolumen für den TFT Mikroreaktor, d.h. das

Volumen der Mikrokanäle plus das der Eintritts- und Austrittsstrukturen, betrug $0,032 \text{ cm}^3$. Abbildung 5-22 zeigt die gemessenen Konzentrationen c von 4-Chlorphenol, jeweils auf die entsprechende Anfangskonzentration c_0 normiert, als Funktion der hydrodynamischen Verweilzeit τ für verschiedene Anfangskonzentrationen.

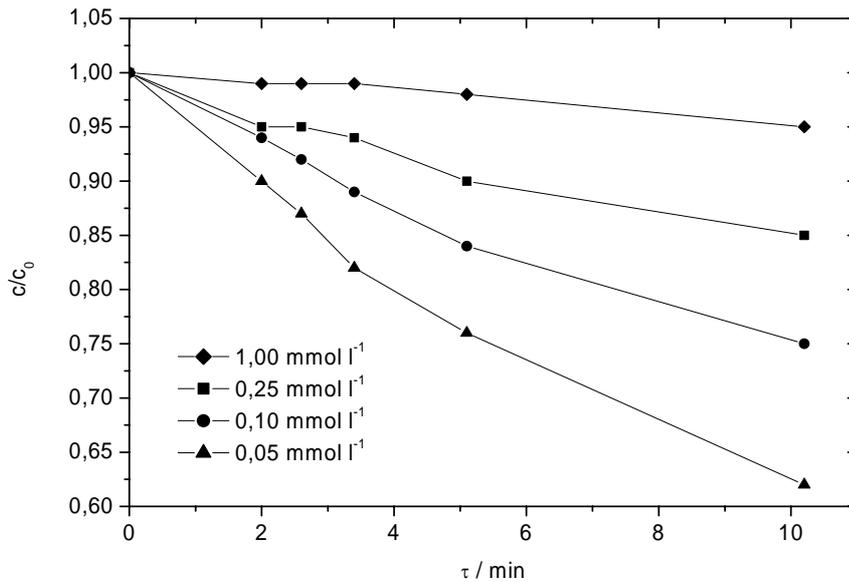


Abbildung 5-22 Normierte Konzentrationen von 4-Chlorphenol als Funktion der hydrodynamischen Verweilzeit

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten R_i wurden aus den anfänglichen Steigungen der Konzentrations-Zeit-Verläufe in Abbildung 5-22 ermittelt. Für den photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol lässt sich dabei die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Anfangskonzentration mit dem Modell von Langmuir und Hinshelwood beschreiben [130]:

$$R_i = -\frac{d[4-CP]}{dt} = \frac{k_a K [4-CP]}{1 + K [4-CP]} \quad (12)$$

wobei $[4-CP]$ die Konzentration an 4-Chlorphenol, k_a die scheinbare Geschwindigkeitskonstante und K der Adsorptionskoeffizient von 4-Chlorphenol ist. Zur Auswertung der kinetischen Parameter k_a und K wird Gleichung (12) linearisiert:

$$\frac{1}{R_i} = -\frac{dt}{d[4-CP]} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_a K[4-CP]} \quad (13)$$

Gleichung (13) ergibt eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $1/k_a$ und der Steigung $1/(k_a K)$. Die ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Anfangskonzentration sind in Abbildung 5-23 dargestellt. Die mit Gleichung (13) linearisierte Form der Daten ist im eingesetzten Diagramm dargestellt.

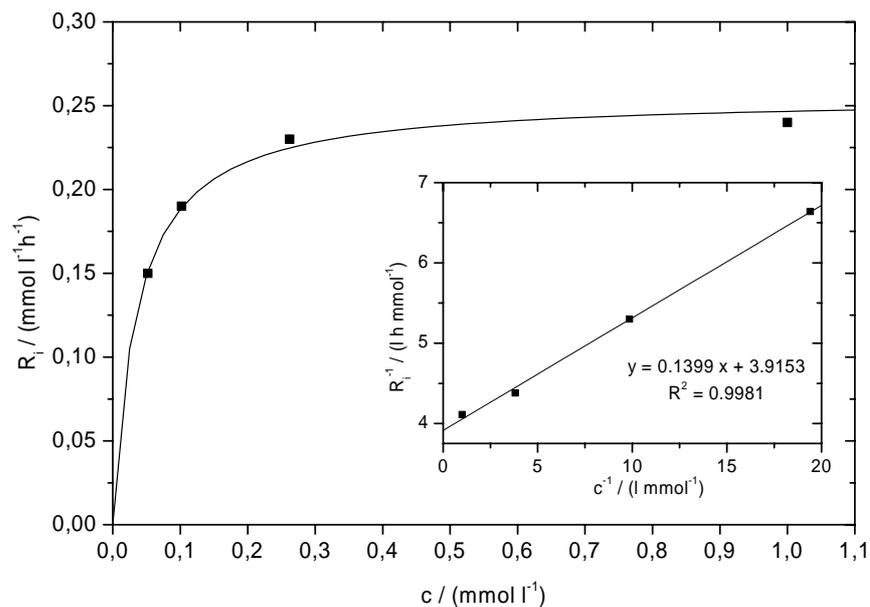


Abbildung 5-23 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit R_i als Funktion der Anfangskonzentration von 4-Chlorphenol (Punkte: Messwerte, Linie: Langmuir-Hinshelwood Modell mit $k_a = 0,26 \text{ mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und $K = 28 \text{ l mmol}^{-1}$). Das eingesetzte Diagramm zeigt die mittels Gleichung (13) linearisierten Daten des Hauptdiagramms.

Sie ergeben eine Gerade. Durch lineare Regression erhält man den Achsenabschnitt 0,1399 und die Steigung 3,9153, woraus sich Werte von $k_a = 0,26 \text{ mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und $K = 28 \text{ l mmol}^{-1}$ ergeben. Der Wert von k_a hängt stark von den experimentellen Bedingungen ab und kann nicht mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Der Wert für den Adsorptionskoeffizienten K stimmt allerdings gut überein mit Werten von Theurich *et al.*, die $K = 24 \text{ l mmol}^{-1}$ für Suspensionen von Sachtleben Hombikat UV 100 fanden [130], und Mills *et al.*, die für Wash Coats von Degussa P25 K -Werte von $1,7 \text{ l mmol}^{-1}$ fanden [131].

Die Bestimmung der intrinsischen Kinetik ist für Systeme mit immobilisierten Photokatalysatoren problematisch. Während bei der Bestrahlung von Halbleitersuspensionen davon ausgegangen werden kann, dass keine messbare Stofftransportlimitierung vorliegt [89], wurden für immobilisierte Systeme solche Limitierungen von Turchi und Ollis beschrieben [134]. Die Autoren untersuchten dabei einen photokatalytischen Reaktor, bei dem der Katalysator an den inneren Wänden einer Glaswendel immobilisiert war. Für den speziellen Fall von Mikrostruktur-Reaktoren entwickelten Commenge *et al.* ein Kriterium, das es erlaubt abzuschätzen, welchen Einfluss die Stofftransportlimitierung auf die kinetische Messung hat [149]. Die Autoren konnten zeigen, dass der Fehler der in Mikroreaktoren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten kleiner als 3% ist, wenn die zweite Damköhler-Zahl Da_{II} kleiner als 0,1 ist. Die dimensionslose Da_{II} -Zahl beschreibt das Verhältnis der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit an den Mikrokanalwänden zur radialen Diffusion der Reaktanten von der Kanalachse zur -wand. Für photokatalytische Reaktionen, die sich durch das Langmuir-Hinshelwood-Modell beschreiben lassen, ist die Da_{II} -Zahl wie folgt definiert [150]:

$$Da_{II} = \frac{k_a}{\frac{\beta a}{K} + \beta a c_b} \quad (14)$$

wobei β der Stofftransportkoeffizient, a die spezifische Oberfläche pro Volumeneinheit und c_b die Konzentration von 4-Chlorphenol in der Lösung ist. Der Stofftransportkoeffizient lässt sich aus der Sherwood-Zahl abschätzen:

$$Sh = \frac{\beta d_h}{D} \quad (15)$$

wobei d_h der hydrodynamische Durchmesser und D die Diffusionskonstante ist. Der hydrodynamischen Durchmesser der Mikrokanäle beträgt 240 μm und die Diffusionskonstante für 4-Chlorphenol ist in der Literatur mit $0,94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben [140]. Für die fluiddynamischen Verhältnisse, die in den Mikrokanälen vorliegen ($Re \cdot Sc (d_h/l) < 1$), nimmt die Sh-Zahl den asymptotischen Wert von 3,66 an [35,151]. Der Stofftransportkoeffizient berechnet sich für diesen Fall aus:

$$\beta = Sh \frac{D}{d_h} = 3,66 \frac{D}{d_h} \quad (16)$$

Die spezifische Oberfläche pro Volumeneinheit a kann aus der BET-Oberfläche des TiO_2 -Katalysators von $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und dessen Dichte von $3,9 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet werden. In Tabelle 5-1 sind die berechneten Da_{II} -Zahlen für die vier verschiedenen Anfangskonzentrationen aufgelistet. Aus diesen Zahlen wird ersichtlich, dass die Damköhler-Zahlen für alle Anfangskonzentrationen wesentlich kleiner als 0,1 sind. Damit kann eine Stofftransportlimitierung eindeutig ausgeschlossen werden. Somit reflektieren die kinetischen Daten, die im Mikroreaktor bestimmt wurden, die intrinsische Mikrokinetik der photokatalytischen Reaktion selbst ohne Einflüsse des Stofftransports.

Tabelle 5-1 Damköhler-Zahlen Da_{II} für verschiedene Anfangskonzentrationen von 4-Chlorphenol c_b

$c_b \text{ [mmol l}^{-1}\text{]}$	$R_i \text{ [mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{]}$	$Da_{II} \text{ [} \times 10^{-7}\text{]}$
1,00	0,24	0,33
0,25	0,23	1,12
0,10	0,19	2,43
0,05	0,15	3,83

Die Effizienz eines photokatalytischen Prozesses ist schwer quantifizierbar. Die Berechnung einer Quantenausbeute, wie in der homogenen Photochemie üblich, bereitet enorme Schwierigkeiten, da hierfür die Kenntnis der vom Photokatalysator absorbierten Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke vorausgesetzt ist. Genau darin liegt jedoch die größte Schwierigkeit, da einfallende Photonen nicht nur vom Katalysator absorbiert, sondern auch reflektiert und diffus gestreut werden. Für photokatalytische Prozesse ist es deshalb sinnvoll, ein neues Maß, die so genannte photonische Effizienz ξ , einzuführen [89]:

$$\xi = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Intensität des einfallenden monochromatischen Lichtes}} \quad (17)$$

Die Strahlungsintensität des benutzten UV-A LED-Arrays betrug ca. $1,6 \text{ mW cm}^{-2}$. Die bestrahlte Fläche (Mikrokanäle + Ein- und Auslass) war $1,6 \text{ cm}^2$. Die Emissionswellenlänge der UV-A LEDs betrug 380 nm und kann als nahezu monochromatisch angesehen werden (Spektrallinien-Halbbreite: 20 nm). Daraus berechnet sich

ein Photonenfluss von $\Phi = 930 \text{ mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Photonischen Effizienzen wurden für die Daten in Abbildung 5-23 berechnet und sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2 Photonische Effizienzen für verschiedene Anfangskonzentrationen von 4-Chlorphenol c_b

$c_b \text{ [mmol l}^{-1}\text{]}$	Photonische Effizienz ξ (%)
1,00	0,0262
0,25	0,0245
0,10	0,0203
0,05	0,0162

Photonische Effizienzen müssen jedoch mit Vorbehalt betrachtet werden. Sie hängen immer noch von vielen experimentellen Parametern wie dem Katalysatortyp und der Reaktorgeometrie ab. Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen, relative photonische Effizienzen anzugeben [88], welche jedoch nicht weniger schwierig zu bestimmen sind [89]. Die photonischen Effizienzen, die für den Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor bestimmt wurden, sind kleiner als Literaturwerte, die für Untersuchungen an Suspensionen von TiO_2 gefunden wurden. Theurich *et al.* fanden für ihre Untersuchungen an Hombikat UV 100 von Sachtleben eine photonische Effizienz von 0,7% [130] und Mills *et al.* fanden für Untersuchungen an Degussa P25 eine photonische Effizienz von 1,1% [125,129]. Jedoch liegen diese kommerziellen Photokatalysatoren als feine nanoskalige Pulver vor, die sich nur sehr schwer dauerhaft an Oberflächen immobilisieren lassen. Die größeren photonischen Effizienzen der suspendierten Photokatalysatoren von Sachtleben und Degussa können deren höherer katalytischer Aktivität zugeschrieben werden. Dieser experimentelle Befund zeigt eindeutig, dass sich zukünftige Entwicklungen auf die Verbesserung der katalytischen Aktivität des durch plasma-chemische Beschichtung hergestellten Photokatalysators richten müssen.

Dieses Ergebnis wird durch die geringere photokatalytische Aktivität von SO-LECTRO[®]-Titandioxid, im Vergleich zu Degussa P25, die in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wurde, untermauert.

Zur Gegenüberstellung verschiedener Reaktoren ist es nützlich, deren Raum-Zeit-Umsätze zu vergleichen. Der Raum-Zeit-Umsatz ist ein wichtiger verfahrenstechnischer und auch ein ökonomischer Parameter bei der Reaktorauslegung von technischen Reaktoren. In ihr findet sowohl das Reaktorvolumen als auch die Reaktionszeit Eingang. Für die Berechnung der Raum-Zeit-Umsätze für den 4-Chlorphenolabbau im TFT-Mikroreaktor wurde die hydrodynamische Verweilzeit als Reaktionszeit in Gleichung (10) eingesetzt.

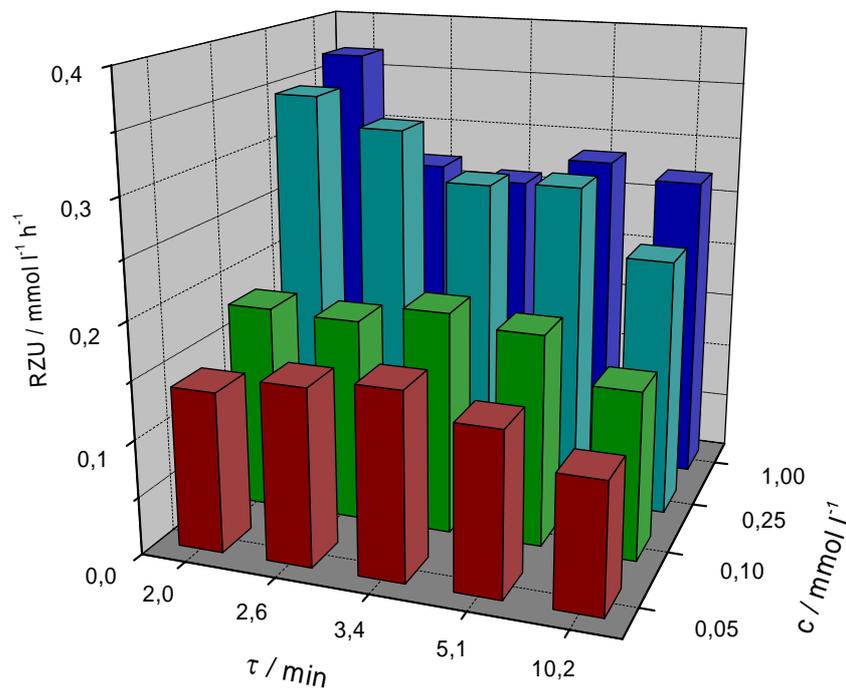


Abbildung 5-24 Raum-Zeit-Umsätze für den Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor für verschiedene Anfangskonzentrationen und hydrodynamische Verweilzeiten

Ähnlich wie für den 4-Chlorphenol-Abbau in Suspensionen erhält man auch im Mikroreaktor höhere Raum-Zeit-Umsätze für größere Anfangskonzentrationen und kürzere Verweil- bzw. Reaktionszeiten. Der größte gemessene Raum-Zeit-Umsatz von $0,37 \text{ mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ wurde für eine Anfangskonzentration von 1 mmol l^{-1} und eine Verweilzeit von 2 Minuten gemessen. Dieser Raum-Zeit-Umsatz ist um einen Faktor drei größer als jener, der in Suspensionen von TiO_2 gemessen wurde (s. Abschnitt 5.3.1).

Eine Eigenschaft von Mikrokanälen, die sie auch für zukünftige Entwicklungen in der Photokatalyse interessant machen, ist ihr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. In diesem Zusammenhang beschreiben Ray und Beenackers die beleuchtete spezifische Oberfläche des Photokatalysators im Reaktor, die in Kontakt mit dem Reaktionsmedium ist, als wichtigen Design-Parameter für die Konstruktion von Photoreaktoren [152]. Diese spezifische Oberfläche κ wurde für den TFT Mikroreaktor mit folgender Formel berechnet:

$$\kappa = \frac{2h + w}{hw} \quad (18)$$

wobei h die Mikrokanalhöhe (200 μm) und w die Kanalbreite (300 μm) ist. Die Kanalbreite fließt nur einfach in die Berechnung ein, da nur die beiden Seiten und der Kanalboden mit Katalysator bedeckt sind. Nach oben hin ist der Kanal mit einer Glasplatte abgedichtet. Tabelle 5-3 führt κ -Werte für verschiedene Typen von gebräuchlichen Mikroreaktoren auf. Aus den berechneten Werten wird ersichtlich, dass der Mikroreaktor die anderen Reaktortypen in punkto spezifischer Oberfläche um eine Faktor von 4 bis 400 übertrifft.

Tabelle 5-3 Beleuchtete spezifische Oberfläche κ des Photokatalysators im Reaktor, die in Kontakt mit dem Reaktionsmedium ist (nach [152])

<i>Reaktortyp</i>	κ [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]
Mikroreaktor	11.667
Suspensionsreaktor	2.631
Rohrreaktor mit externer Beleuchtung	27
Immersionreaktor mit klassischen Lampen	133
Immersionreaktor mit neuartigen Lampen	2.667

5.3.3 Hydroxylradikalbestimmung im TFT Mikroreaktor

Als weitere Methode zur Charakterisierung des TFT Mikroreaktors wurde, neben dem Abbau von 4-Chlorphenol, die indirekte Bestimmung der photokatalytisch generierten Hydroxylradikale untersucht. Zu diesem Zweck wurde, analog zu den Abbauver-

suchen mit 4-Chlorphenol, eine wässrige Methanollösung durch den Mikroreaktor gepumpt und bestrahlt. Dabei wurde Methanol, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, durch die gebildeten Hydroxylradikale zu Formaldehyd oxidiert. Dieses wurde in einem sich anschließenden Derivatisierungsschritt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazone umgesetzt und durch HPLC nachgewiesen. Abbildung 5-25 zeigt den so am Reaktorausgang gemessenen Verlauf der Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazonkonzentration für verschiedene Flussraten (a) bzw. entsprechende Verweilzeiten (b). Geht man davon aus, dass alle photokatalytisch gebildeten Hydroxylradikale mit Methanol zu Formaldehyd reagieren und die Derivatisierung zum Hydrazone quantitativ verläuft, erlaubt die gemessene Hydrazonekonzentration indirekt Rückschlüsse auf die Konzentration der im Mikroreaktor gebildeten Hydroxylradikale. Es ist zu erkennen, dass die indirekt bestimmte Hydroxylradikalkonzentration im Reaktor mit höheren Flussraten, d.h. kürzeren Verweilzeiten der wässrigen Methanollösung im Reaktor, abnimmt und mit niedrigeren Flussraten, d.h. längeren Verweilzeiten, zunimmt.

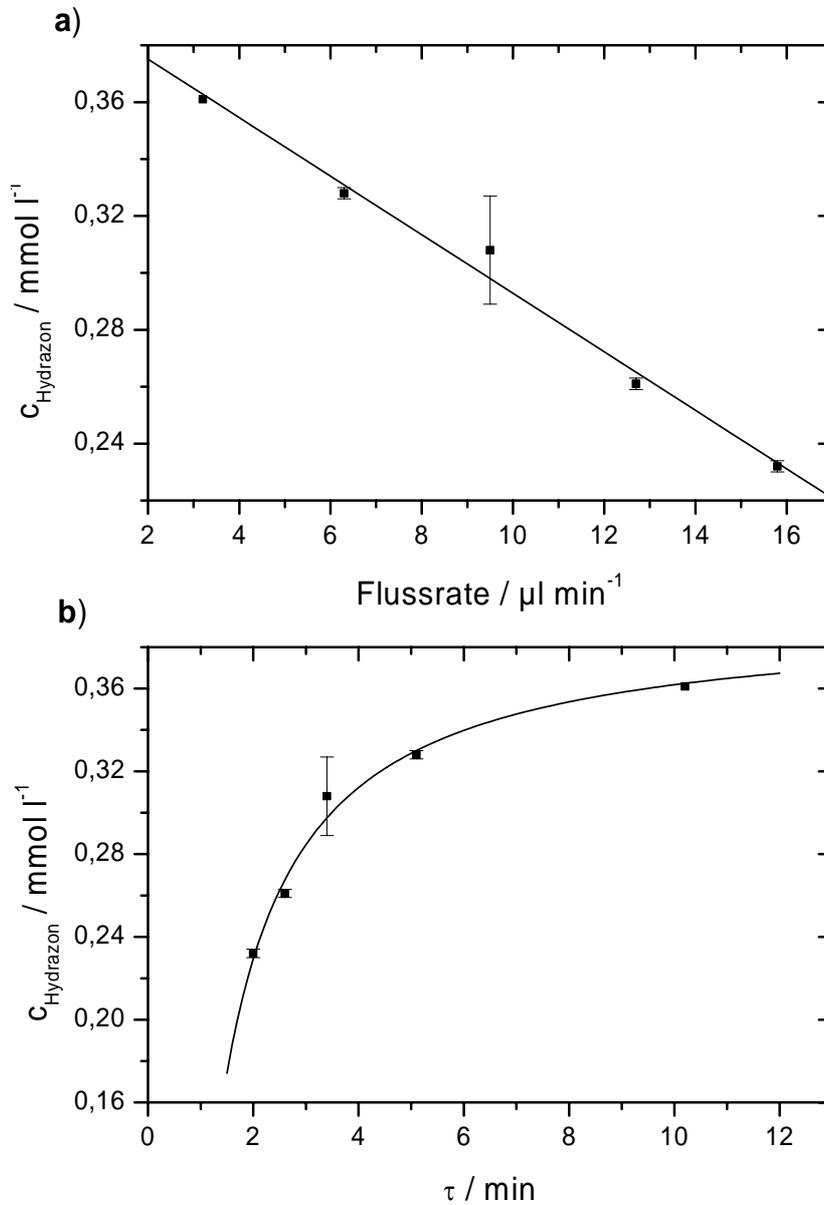


Abbildung 5-25 a) Indirekte Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration für verschiedene Flussraten im TFT Mikroreaktor, b) Abhängigkeit der Hydroxylradikalkonzentration von der hydrodynamischen Verweilzeit τ im Mikroreaktor (Konzentrationsangaben beziehen sich auf die mit HPLC gemessenen Konzentrationen des Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazons.)

5.3.4 Abbauprobungen von 4-Chlorphenol im LTF Mikroreaktor

Der beschichtete Glas-Mikroreaktor der Little Things Factory GmbH wurde ebenfalls durch den photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol charakterisiert. Für diesen Reaktor wurde zur Bestrahlung auf eine aktinische Leuchtstoffröhre der Fa. Philips zurückgegriffen, die im UV-A-Bereich emittiert. Im Gegensatz zum TFT Mikroreaktor (Abschnitt 5.3.2) wurde hier die 4-Chlorphenollösung im Kreislaufbetrieb kontinuierlich durch den Reaktor gepumpt. Diese Kreislaufführung wird häufig in der Literatur beschrieben [136] und ermöglicht einen guten Abbau des Schadstoffes, selbst wenn die Abbaueffizienz für den einzelnen Durchgang durch den Photoreaktor relativ gering ist. Der gemessene 4-Chlorphenol-Abbau für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen (0,5 und 1 mmol l⁻¹) über einen Zeitraum von sechs Stunden ist in Abbildung 5-26 wiedergegeben.

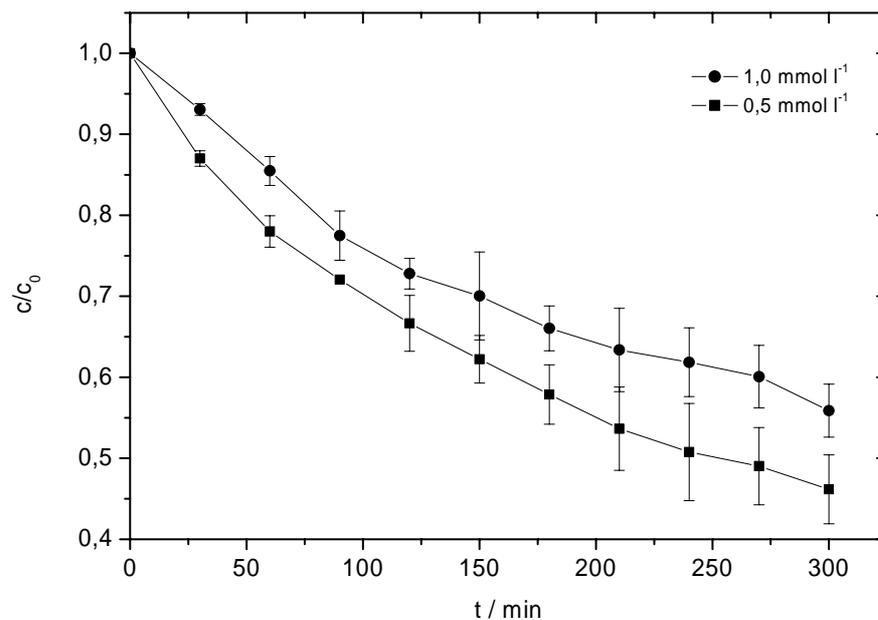


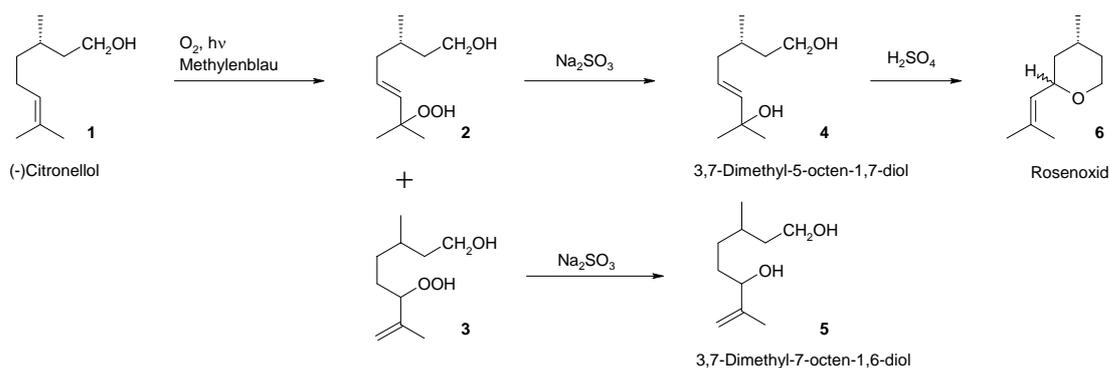
Abbildung 5-26 Abbau von 4-Chlorphenol im LTF Glas-Mikroreaktor für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (50 ml im Kreislaufbetrieb, Flussrate: 80 $\mu\text{l min}^{-1}$)

Auch für diese Abbauprobungen wurde wie erwartet ein höherer Umsatz (Abbau) für eine niedrigere Anfangskonzentration gefunden. Nach sechs Stunden (300 min) wurde beispielsweise für eine Anfangskonzentration von 0,5 mmol l⁻¹ ein Abbau von 54% und für eine Anfangskonzentration von 1 mmol l⁻¹ ein Abbau von 45% gefunden.

5.4 Homogene Photoreaktionen in Mikroreaktoren

5.4.1 Herstellung von Rosenoxid im Kovar[®]-Mikroreaktor

Als Testreaktion für den Betrieb des Kovar[®]-Photomikroreaktors mit Polymer-LED Beleuchtung wurde eine industriell wichtige photochemische Reaktion gewählt: die Herstellung von Rosenoxid (2-(2-Methyl-1-propenyl)-4-methyl-tetrahydropyran), einem wichtigen Produkt für die Parfüm-Industrie. Rosenoxid wird im Maßstab von 60 - 100 t/a von der Fa. Dragoco in Holzminden hergestellt [153]. Die Reaktion geht von Citronellol **1** aus und verläuft nach Schema 5-1. Zunächst bilden sich in einer En-reaktion die beiden allylischen Hydroperoxide **2** und **3**. Durch Zugabe von Natriumsulfit können diese zu den entsprechenden Alkoholen **4** und **5** reduziert werden. Bei der sich anschließenden milden Behandlung mit Säure zyklisiert nur der tertiäre Alkohol **4** (3,7-Dimethyl-5-octen-1,7-diol) unter Abspaltung von Wasser zu Rosenoxid **6**.



Schema 5-1 Photochemische Herstellung von Rosenoxid

Die zu untersuchende Beispielreaktion musste im Bereich des sichtbaren Lichtes photosensibilisierbar sein, da die Emissionswellenlänge der Polymer-LED bei ca. 630 nm lag (Abbildung 5-27). Als Photosensibilisator wurde deshalb Methyleneblau gewählt, dessen Absorptionsspektrum (Abbildung 5-28) gut mit dem Emissionsspektrum der Polymer-LED überlagert.

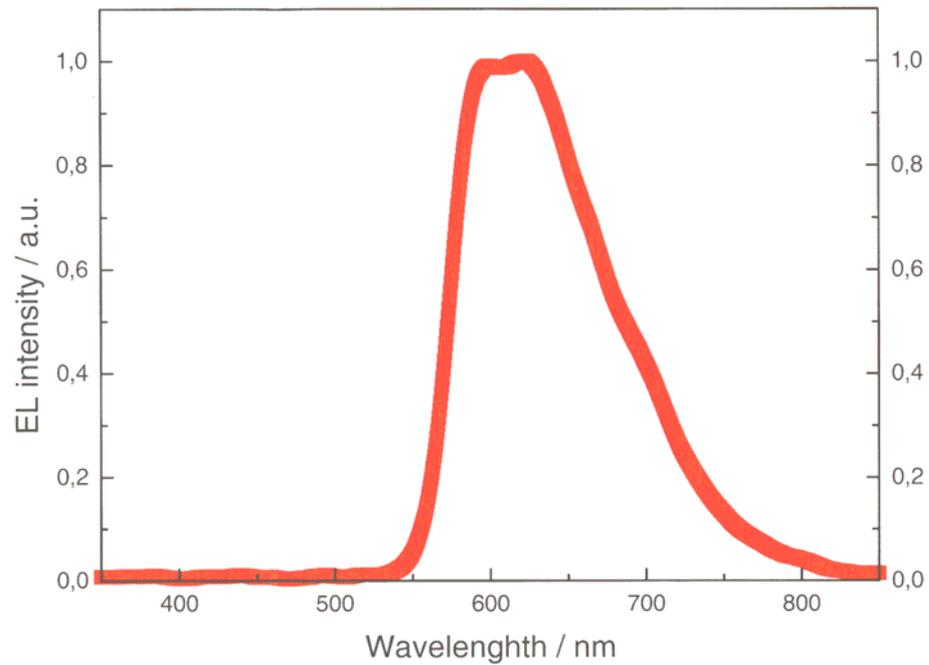


Abbildung 5-27 Emissionsspektrum der Polymer-LED (Quelle: Fraunhofer IAP, Golm)

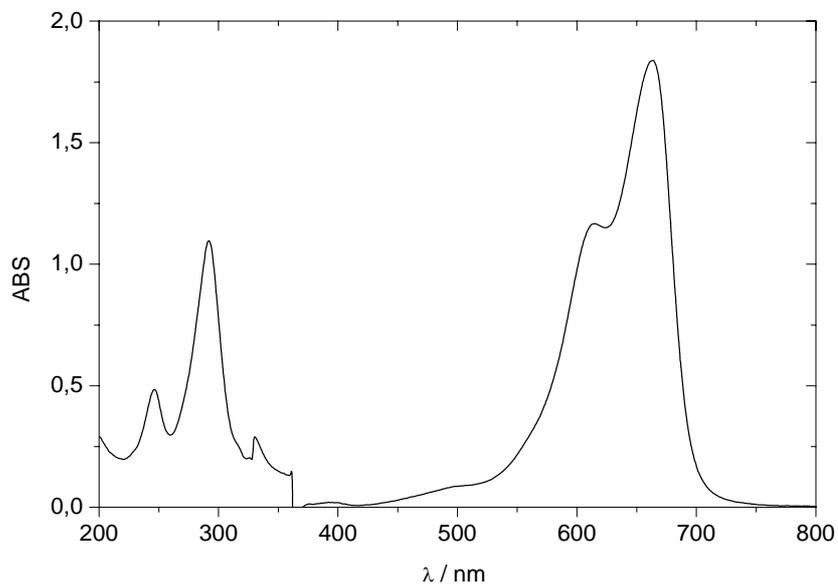


Abbildung 5-28 Absorptionsspektrum Methyleneblau (10 ppm in Wasser)

Die methanolische Lösung von **1** und Methyleneblau wurden durch den Mikroreaktor aus Kovar[®] gepumpt, aufgearbeitet und analysiert wie im experimentellen Teil beschrieben

(s. Abschnitt 4.4.1). Im Folgenden sind die erhaltenen Chromatogramme dargestellt. Abbildung 5-29 zeigt, dass nach 48 Stunden keine photochemische Umsetzung von (-)- β -Citronellol im Mikroreaktor mit Polymer-LED erfolgte. Neben dem Peak der Ausgangsverbindung mit der Retentionszeit 7,1 min sind keinerlei Produktpeaks zu sehen. Abbildung 5-30 zeigt, dass bei der Bestrahlung im Mikroreaktor mit einer 450 W Xenon-Bogenlampe zwar die gewünschten Produkte **4** und **5** mit Retentionszeiten von 10 min bzw. 11,7 min entstehen, jedoch erkennt man viele weitere nichtidentifizierte Peaks, die auf Neben- oder Folgereaktionen schließen lassen. Die direkte Bestrahlung im Sättiger (Abbildung 5-31) lieferte die besten Ergebnisse. Deutlich sind neben dem Peak der Ausgangsverbindung **1** (7,1 min) die beiden Peaks von **4** (10 min) und **5** (11,7 min) zu sehen. Die Identifizierung von **1**, **4** und **5** erfolgte anhand der eingebauten MS-Datenbank des GC/MS-Gerätes.

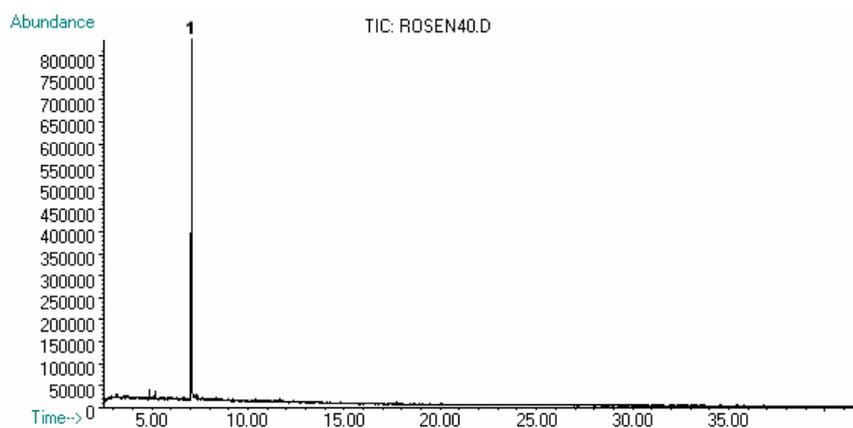


Abbildung 5-29 Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Kovar[®]-Mikroreaktor, Flussrate: 0,1 ml min⁻¹, Reaktionszeit: 48 h

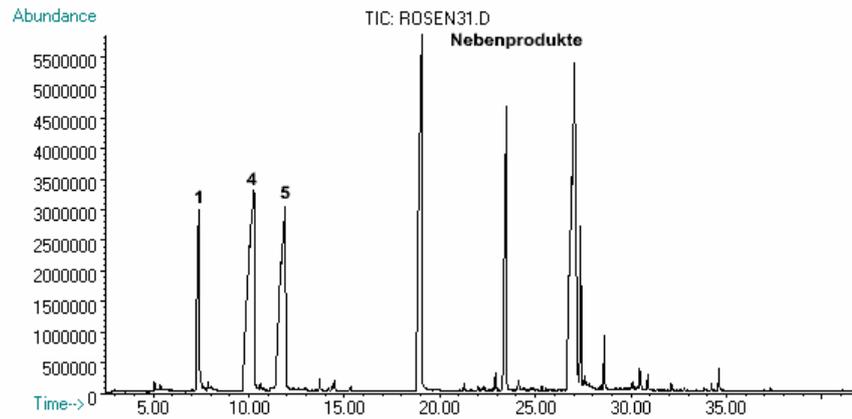


Abbildung 5-30 Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Mikroreaktor mit einer XBO 450 W Xe-Lampe, Flussrate: 4 ml min^{-1} , Reaktionszeit: 4 h

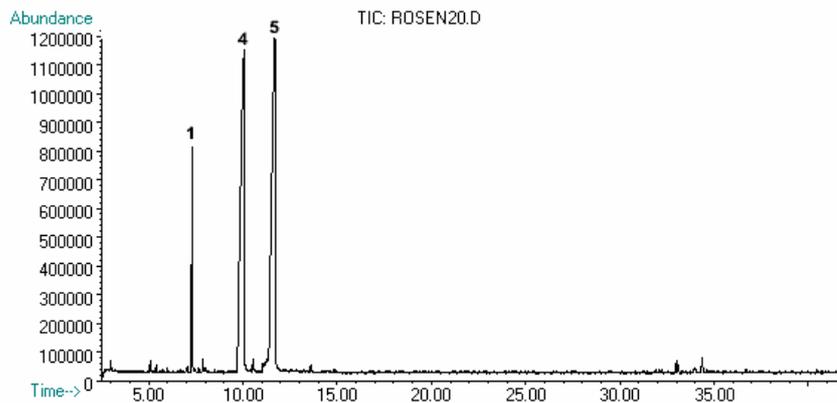


Abbildung 5-31 Chromatogramm der Umsetzung von Citronellol im Sättiger, Reaktionszeit: 4 h

Zusammenfassend lässt sich zu diesen Untersuchungen sagen, dass die Umsetzung von Citronellol zu Rosenoxid im Mikroreaktor grundsätzlich möglich ist. Bei direkter Bestrahlung mit einer 450 W Xenon-Bogenlampe wurden jedoch viele Nebenprodukte erhalten, die während der Referenzversuche im Luftsättiger nicht entstanden. Die Bestrahlung mit der verwendeten Polymer-LED zeigte auch nach 48 Stunden keinen messbaren Umsatz. Es kann daher vermutet werden, dass die Lichtintensität dieser LED für photochemische Reaktionen noch zu gering ist. Aufgrund der schnellen Entwicklung in der optoelektronischen Industrie kann man jedoch erwarten, dass in kurzer

Zeit auch Polymer-LEDs mit größerer Leuchtkraft und evtl. auch niedrigeren Emissionswellenlängen (höhere Energie) zur Verfügung stehen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, verschiedene Mikrostrukturen mit funktionellen Beschichtungen zu versehen. Mikrostrukturen aus Titan konnten direkt im SOLECTRO[®]-Elektrolyt mit Titandioxid beschichtet werden. Weitere Mikrostrukturen aus Glas, Silizium und LTCC-Keramik wurden zuerst einer Beschichtung mit Titan durch PVD-Verfahren unterzogen und konnten anschließend erfolgreich mit Titandioxid beschichtet werden. Die durch das SOLECTRO[®]-Verfahren abgeschiedenen Titandioxidschichten sind kristallin und weisen eine photokatalytische Aktivität auf. Weiterhin konnte eine Edelmikrostruktur durch PVD mit Aluminium und anschließend mit Anodischer Oxidation unter Funkenentladung im PED-Elektrolyt mit Aluminiumoxid beschichtet werden. Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren, wie z.B. Sol-Gel oder Wash Coats, erfolgte die plasmachemische Beschichtung innerhalb der Mikrokanäle relativ gleichmäßig. Es wurde verfahrensbedingt kein negativer Einfluss des Beschichtungsergebnisses durch Oberflächenkräfte beobachtet. Zusammenfassend wurde festgestellt, dass das SOLECTRO[®]-Verfahren bzw. die Anodische Oxidation unter Funkenentladung geeignete Methoden zur Funktionalisierung von Mikrostrukturen darstellen.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasste sich mit der Verwendung der zuvor beschriebenen funktionalisierten Mikrostrukturen zur Konstruktion eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors. Zu diesem Zweck galt es, neben der Beschichtung der Mikrostrukturen, auch geeignete Fügeverfahren für deren Abschluss, fluidische Anschlusstechnik und geeignete Lichtquellen zu finden. Bei der Auswahl der Lichtquellen war es ein erklärtes Ziel, auch diese in einer miniaturisierten Form zu verwenden, um die durch die Miniaturisierung des Reaktors gewonnenen Platzeinsparungen nicht durch eine zu groß dimensionierte Beleuchtungstechnik wieder zunichte zu machen. Unter den gegebenen Voraussetzungen ist es gelungen, drei funktionierende Photomikroreaktoren zu entwickeln.

Der erste Mikroreaktor basiert auf der aus LTCC-Keramik gefertigten Mikrostruktur von Siegert Thin Film Technology GmbH aus Hermsdorf, die durch Kleben mit einer Glasplatte abgeschlossen wurde. Als Lichtquelle wurden neuartige UV-A LEDs der Fa. Toyoda Gosei Ltd. verwendet. Dieser Reaktor konnte ausführlich anhand des photokatalytischen Abbaus von 4-Chlorphenol und der Konversion von Methanol zu Formaldehyd durch photokatalytisch gebildete Hydroxylradikale charakterisiert werden. Für diese Messungen wurde der Reaktor im kontinuierlichen Durchflussbetrieb gefahren. Für den Abbau von 4-Chlorphenol konnten Reaktionskinetiken nach dem Modell von Langmuir und Hinshelwood bestimmt werden. Weiterhin wurden photonische Effizienzen des Reaktionssystems ermittelt. Diese sind jedoch geringer als die Vergleichswerte, die in der Literatur für den Abbau von 4-Chlorphenol an Titandioxid-Suspensionen angegeben sind. Durch Berechnung der entsprechenden Damköhler-Zahlen konnte gezeigt werden, dass die gemessenen kinetischen Daten nicht durch Stofftransportlimitierungen im Mikroreaktor beeinflusst wurden. Somit ist dieser Mikroreaktor ein geeignetes Werkzeug, um intrinsische Kinetiken photokatalytischer Reaktionen zu bestimmen. Weiterhin wurden Raum-Zeit-Umsätze bestimmt, die für den Mikroreaktor ca. dreimal größer waren als im Vergleichssystem mit SOLECTRO®-Titandioxid-Suspensionen. Ein weiteres Kriterium, das Mikroreaktoren auch für zukünftige Entwicklungen im Bereich der Photokatalyse interessant macht, ist ihre hohe spezifische Oberfläche, die in Kontakt mit dem Reaktionsmedium ist. So wurde für den TFT Mikroreaktor eine spezifische innere Oberfläche bestimmt, die um einen Faktor 4 bis 400 größer ist als für bisher beschriebene photokatalytische Reaktoren.

Das zweite Mikroreaktionssystem wurde mit sandgestrahlten Mikrostrukturen der Little Things Factory GmbH aus Ilmenau realisiert. Eine Funktionalisierung erfolgte ebenfalls durch die Kombination von PVD und plasmachemischer Beschichtung. Die so erhaltenen Mikrostrukturen konnten durch Sintern mit einem Glasdeckel verschlossen werden. Als Lichtquelle wurde eine aktinische Leuchtstoffröhre verwendet. Die reaktionstechnische Charakterisierung erfolgte durch den photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol. Im Gegensatz zum ersten Reaktor wurde hier die wässrige 4-Chlorphenollösung im Kreislauf gefahren.

Der dritte Mikroreaktor wurde aus Kovar[®] gefertigt und durch anodisches Bonden mit einem Glasdeckel versehen. Als Lichtquelle wurde vom Fraunhofer Institut für

Angewandte Polymerforschung in Golm auf diesen Reaktor eine Polymer-LED aufgebracht. Da die Emissionswellenlänge dieser LED mit 630 nm im Bereich des sichtbaren Lichtes lag, war es nicht möglich, photokatalytische Reaktionen in diesem Mikroreaktor durchzuführen. Aus diesem Grund, wurde als Modellreaktion zur Charakterisierung des Mikroreaktors die photosensibilisierte Oxidation von Citronellol zu Rosenoxid mit Methyleneblau als Photosensibilisator gewählt. Diese Reaktion verlief jedoch nicht erfolgreich. Auch nach 48 Stunden wurde kein messbarer Umsatz von Citronellol erhalten. Vergleichende Messungen mit direkter Bestrahlung des Mikroreaktors mit einer Xenon-Bogenlampe lieferten zwar einen messbaren Umsatz, ergaben jedoch auch viele unerwünschte Nebenprodukte. Aus diesen Messungen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass vermutlich die von der Polymer-LED emittierte Menge an Photonen nicht ausreichend war, um die homogene Photoreaktion anzutreiben. Die rasante Entwicklung der optoelektronischen Industrie lässt jedoch erwarten, dass schon in naher Zukunft wesentlich leistungsfähigere Polymer-LEDs zur Verfügung stehen werden. Die flache Bauweise der Polymer-LEDs wird für ein zukünftiges numbering-up durch Stapeln von einzelnen Mikroreaktoren als am viel versprechendsten angesehen.

Des Weiteren wurden vergleichende Untersuchungen an Suspensionen von Degussa P25 und SOLECTRO[®]-TiO₂ durchgeführt. Diese ergaben, dass im Allgemeinen die photokatalytische Aktivität von SOLECTRO[®]-TiO₂ geringer ist als die von Degussa P25. Dieser Befund könnte auch die geringeren photonischen Effizienzen, die für den Abbau von 4-Chlorphenol im TFT Mikroreaktor gemessen wurden, erklären. Unterschiede in der photokatalytischen Aktivität könnten unter anderem in der verschiedenen kristallinen Zusammensetzung der beiden Photokatalysatoren begründet liegen. Zukünftige Weiterentwicklungen des SOLECTRO[®]-Beschichtungsprozesses müssen also auf eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität der Schichten abzielen. Den SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten muss allerdings zugute gehalten werden, dass sie bereits als hafter Katalysator auf Trägern immobilisiert sind, während Degussa P25 als nanokristallines Pulver vorliegt. Als Pulver lässt sich dieses Titandioxid jedoch nur in Form von Wash Coats sehr unbefriedigend auf Trägern fixieren. In diesem Zusammenhang wurden auch Experimente zur Abscheidung von Degussa P25 als Wash Coats unternommen. Es zeigte sich, dass diese Beschichtungen mechanisch sehr instabil wa-

ren und eine geringere Porosität als die im SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten Schichten aufwiesen.

7 Ausblick

Nachdem die funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen und die prinzipielle Machbarkeit von photokatalytischen Reaktionen in Mikroreaktoren gezeigt werden konnte, wäre der Einsatz weiterentwickelter Versionen dieser Reaktoren in der Umweltkatalyse denkbar, insbesondere bei der Bekämpfung von Gerüchen in mobilen Einsatzbereichen (z.B. KFZ) bzw. energielimitierten Anwendungen (z.B. Kühlschrank, Geschirrspüler, etc.). Auch für eine mobile dezentralisierte Wasseraufbereitung wären solche Reaktoren interessant.

Unmittelbar werden die Ergebnisse, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurden, in das Teilprojekt A10 des an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena laufenden Sonderforschungsbereiches 436 – „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ Eingang finden. Ziel dieses Teilprojektes ist es, ein artifizielles Photosynthesesystem mit getrennten Reaktionsräumen für Oxidationen und Reduktionen herzustellen. Eine viel versprechende Möglichkeit der Realisierung solcher Reaktionsräume bilden die beschriebenen Photomikroreaktoren. Abbildung 7-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des geplanten artifiziiellen Photosynthesesystems.

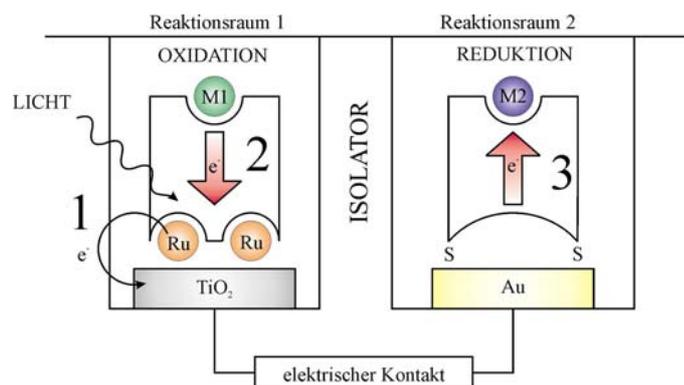


Abbildung 7-1 Prinzip-Skizze zur Realisierung eines artifiziiellen Photosynthesesystems mit gegeneinander abgeschlossenen Reaktionsräumen zur Oxidation und Reduktion; es besteht lediglich ein elektrischer Kontakt zwischen beiden Reaktionsräumen

Die Funktionalisierung von Mikrostrukturen mit Titandioxid spielt für diese Idee eine entscheidende Rolle, da auf diese Weise Metallkomplexe über Ankergruppen (z.B. Carboxy-Gruppen) in den Mikrostrukturen fixiert werden können. Die sich unter dem Titandioxid befindliche Titan-PVD-Zwischenschicht erlaubt weiterhin eine elektrische Kontaktierung bzw. Verbindung zum zweiten Reaktionsraum.

Abbildung 7-2 zeigt eine Designskizze, wie ein möglicher Photomikroreaktor zur Realisierung der beschriebenen artifiziellen Photosynthesysteme aussehen könnte.

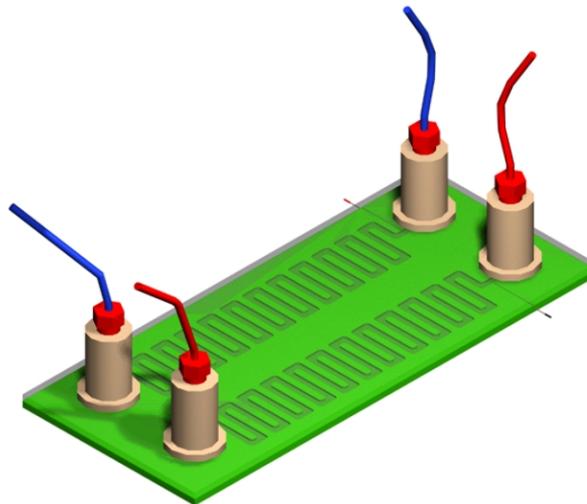


Abbildung 7-2 CAD-Vision des artifiziellen Photosynthesystems, wobei die einzelnen Reaktionsräume als mäandrierende Kanäle eines Mikroreaktors ausgeführt sind, Reaktionsmedien können den beiden Reaktionsräumen getrennt und kontinuierlich zugeführt werden (rote und blaue Fluidanschlüsse)

Die Mikroreaktionstechnik gestattet es, getrennte Reaktionsräume auf kleinstem Raum zu erzeugen und eignet sich hervorragend, um mit geringsten Mengen von Reaktanten und Katalysatoren zu operieren. Entsprechend der Definition der Mikroreaktionstechnik von Hessel *et al.* [11], die diese als Prozessdesign in Elementarzellen ansieht, könnte diese Technologie dabei behilflich sein, Einblicke in die Elementarprozesse des geplanten artifiziellen Photosynthesystems zu gewähren.

8 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.rsc.org/loc> (Lab on a chip).
- [2] W. Ehrfeld, V. Hessel, V. Haverkamp, *Microreactors*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 6 ed., 1999.
- [3] V. Hessel, H. Löwe, *Chem. Ing. Tech.*, 74 (2002) 17-30.
- [4] V. Hessel, H. Löwe, *Chem. Ing. Tech.*, 74 (2002) 381-400.
- [5] V. Hessel, H. Löwe, *Chem. Ing. Tech.*, 74 (2002) 185-207.
- [6] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. L. Zhang, *Tetrahedron*, 58 (2002) 4735-4757.
- [7] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem.*, 116 (2004) 410-451.
- [8] K. F. Jensen, *AICHE J.*, 45 (1999) 2051-2054.
- [9] K. F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 293-303.
- [10] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [11] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering - Fundamentals, Modelling and Reactions*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [12] A. Jess, W. Leuchtenberger, W. Reschetilowski, P. Wasserscheid, *Nachr. Chem.*, 48 (2000) 359-363.
- [13] K. Fischer, U. Kragl, B. Ondruschka, *Nachr. Chem.*, 49 (2001) 382-386.
- [14] S. Kuhling, S. Laue, W. Grunert, B. Hitzmann, R. Ulber, *Nachr. Chem.*, 51 (2003) 352-357.
- [15] E. Klemm, H. Vogel, *Nachr. Chem.*, 52 (2004) 332-337.
- [16] P. Claus, S. Schimpf, B. Gutsche, *Nachr. Chem.*, 50 (2002) 364-370.
- [17] B. Ondruschka, P. Scholz, R. Gorges, W. Klemm, K. Schubert, A. Halbritter, H. Löwe, *Chem. Ing. Tech.*, 74 (2002) 1577-1582.
- [18] R. Gorges, W. Klemm, G. Kreisel, B. Ondruschka, P. Scholz, T. Taubert, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (2004) 519-522.
- [19] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Moebius, T. Richter, K. Russow, *DECHEMA Monographien*, 132 (1996) 1-28.
- [20] W. Loehder, L. Bergann, Patent DD 246257, 21.01.1986.
- [21] G. E. Moore, *Electronics*, 38 (1965) 114-117.

-
- [22] A. W. Chow, *AICHE J.*, 48 (2002) 1590-1595.
- [23] S. Kiesevalter, *Chemische Rundschau*, (2002)
- [24] S. Kiesevalter, K. M. Russow, T. Stange, C. Balsalobre, P. Boulon, M. Provence, *Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology (New Orleans, LA)*, AIChE, 2002, pp. 135-136.
- [25] S. Schirrmeister, G. Markowz, *Chem. Ing. Tech.*, 75 (2003) 1026-1027.
- [26] J. W. Ashmead, C. T. Blaisdell, M. H. Johnson, J. K. Nyquist, J. A. Perrotto, J. F. Ryley, *Patent US 5,534,328*, 09.07.1996.
- [27] O. Wörz, *Chemie in unserer Zeit*, 34 (2000) 24-29.
- [28] H. Krummradt, U. Koop, J. Stoldt, *Microreaction Technology: Industrial Prospects, Proceedings of the International Conference on Microreaction Technology, 3rd, Frankfurt, Apr. 18-21, 1999*, pp. 181-186.
- [29] H. Kim, K. Saitmacher, L. Unverdorben, C. Wille, *Macromol. Symp.*, 187 (2002) 631-640.
- [30] I. Hennig, *Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena*, 2000.
- [31] J. Käßbohrer, *Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena*, 2002.
- [32] S. Meyer, *Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena*, 2003.
- [33] G. Markowz, S. Schirrmeister, J. Albrecht, F. Becker, R. Schütte, K. J. Caspary, E. Klemm, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (2004) 620-625.
- [34] <http://www.imm-mainz.de> (IMM Mainz).
- [35] M. Fichtner, J. Mayer, D. Wolf, A. Schubert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 3475-3483.
- [36] H. Kestenbaum, A. L. de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, D. Lebiez, I. Untiedt, H. Zuchner, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 710-719.
- [37] M. Fichtner, W. Benzinger, K. Haas-Santo, R. Wunsch, K. Schubert, *Microreaction Technology: Industrial Prospects, Proceedings of the International Conference on Microreaction Technology, 3rd, Frankfurt, Apr. 18-21, 1999*, 1999.
- [38] A. J. Franz, S. K. Ajmera, S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *Microreaction Technology: Industrial Prospects, Proceedings of the International Conference on Microreaction Technology, 3rd, Frankfurt, Apr. 18-21, 1999*, pp. 197-206.
- [39] R. Srinivasan, I. M. Hsing, P. E. Berger, K. F. Jensen, S. L. Firebaugh, M. A. Schmidt, M. P. Harold, J. J. Lerou, J. F. Ryley, *AICHE J.*, 43 (1997) 3059-3069.
- [40] M. T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, *J. Catal.*, 191 (2000) 282-293.
- [41] G. Wiessmeier, D. Hönicke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 4412-4416.
- [42] A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 1419-1427.

-
- [43] E. V. Rebrov, G. B. F. Seijger, H. P. A. Calis, M. H. J. M. de Croon, C. M. van den Bleek, J. C. Schouten, *Appl. Catal. A*, 206 (2001) 125-143.
- [44] M. Fichtner, T. Ludwig, R. Wunsch, K. Schubert, *Wissenschaftliche Berichte No. 6080 - Forschungszentrum Karlsruhe*, 1998, pp. 121-128.
- [45] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, H. Bolz, H. Gnaser, V. Hessel, G. Kolb, P. Lob, A. K. Pannwitt, A. Ziogas, *Chem. Eng. Res. Des.*, 81 (2003) 721-729.
- [46] H. Lu, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Lab Chip*, 1 (2001) 22-28.
- [47] R. C. R. Wootton, R. Fortt, A. J. de Mello, *Org. Process Res. Dev.*, 6 (2002) 187-189.
- [48] H. Ehrich, D. Linke, K. Morgenschweis, M. Baerns, K. Jähnisch, *Chimia*, 56 (2002) 647-653.
- [49] K. Ueno, F. Kitagawa, N. Kitamura, *Lab Chip*, 2 (2002) 231-234.
- [50] Registriertes Warenzeichen der Friedrich-Schiller-Universität Jena, AZ 30355991.8, 28.10.2003.
- [51] N. P. Sluginov, *Journal of the Russian Physical Chemical Society*, 12 (1880) 193
- [52] A. Guenterschulze, B. Betz, *Elektrolytkondensatoren*, 2 ed., Technischer Verlag Herbert Cram, Berlin, 1952.
- [53] A. Guenterschulze, B. Betz, *Zeitschrift für Physik*, 78 (1932) 196-210.
- [54] A. Guenterschulze, B. Betz, *Zeitschrift für Physik*, 91 (1934) 70-96.
- [55] W. Mneill, L. Gruss, T. J. Marckus, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49 (1970) 399.
- [56] W. Mneill, L. L. Gruss, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 853-855.
- [57] W. Mneill, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 544-547.
- [58] W. Mneill, R. Wick, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 356-359.
- [59] T. Baovan, S. D. Brown, G. P. Wirtz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 (1977) 563-566.
- [60] S. D. Brown, G. P. Wirtz, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) C92-C93.
- [61] S. D. Brown, G. P. Wirtz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 (1980) 331-331.
- [62] L. B. Sis, S. D. Brown, T. B. Van, G. P. Wirtz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 108-108.
- [63] L. B. Sis, G. P. Wirtz, S. D. Brown, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 50 (1971) 793-&.
- [64] T. B. Van, G. P. Wirtz, S. D. Brown, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (1976) 412-412.
- [65] K. A. Koshkarian, W. M. Kriven, *Journal de Physique*, 49 (1988) 213-217.
- [66] H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H. G. Schneider, *Crys. Res. Technol.*, 19 (1984) 93-99.
- [67] W. Krysmann, P. Kurze, H.-G. D. Schneider, *Crys. Res. Technol.*, 19 (1984) 973-979.

-
- [68] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Die anodische Oxidation unter Funkenentladung als Zugang zu funktionalisierten Oberflächen - eine Einführung, in A. Zielonka (Ed.), Jahrbuch Oberflächentechnik 2003, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2003, pp. 154-162.
- [69] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Surf. Coat. Technol., 122 (1999) 73-93.
- [70] G. Kreisel, S. Meyer, R. Gorges, J. Käßbohrer, U. Bayer, Galvanotechnik, 94 (2003) 1374-1382.
- [71] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Galvanotechnik, 94 (2003) 1634-1645.
- [72] J. P. Schreckenbach, G. Marx, U. Bayer, G. Kreisel, Galvanotechnik, 94 (2003) 816-823.
- [73] U. Bayer, J. Schmidt, A. Leitel, Galvanotechnik, 94 (2003) 2161-2168.
- [74] P. Kurze, Galvanotechnik, 94 (2003) 1850-1863.
- [75] R. K. Nigam, K. C. Kalra, P. Katyal, J. Electroanal. Chem., 239 (1988) 125-136.
- [76] Reg. Warenzeichen der AHC-Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG, Kerpen
- [77] Reg. Warenzeichen der AHC-Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG, Kerpen
- [78] G. A. Markov, V. V. Tatarchuk, M. K. Mironova, Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk Sssr Seriya Khimicheskikh Nauk, (1983) 34-37.
- [79] I. Hennig, J. Käßbohrer, G. Kreisel, U. Bayer, U. Weinzierl, Patent DE 198 41 650 A 1, 11.09.1998.
- [80] G. Kreisel, J. Käßbohrer, I. Hennig, U. Bayer, Galvanotechnik, 6 (2000) 1546-1553.
- [81] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Thin Solid Films, 450 (2004) 276-281.
- [82] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Electrochim. Acta, 49 (2004) 3319-3325.
- [83] "Neue Funktionsschichten durch plasmachemische Oxidation unter Funkenentladung auf PVD-/CVD-beschichteten Substraten (PHOTOKAT)", BMBF FKZ: 03WKG04E
- [84] G. Kreisel, J. Käßbohrer, F. Hollstein, I. Henning, K. Maenz, Patent DE 10118763, 11.04.2001.
- [85] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catal. Today, 53 (1999) 51-59.
- [86] N. C. Baird, J. Chem. Educ., 74 (1997) 817-819.
- [87] T. Oppenländer, Photochemical Purification of Water and Air, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [88] N. Serpone, A. V. Emeline, Int. J. Photoenergy, 4 (2002) 91-131.
- [89] A. Mills, S. LeHunte, J. Photochem. Photobiol. A, 108 (1997) 1-35.
- [90] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [91] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J. T. Yates, Chem. Rev., 95 (1995) 735-758.

- [92] K. Benz, K. P. Jäckel, K. J. Regenauer, J. Schiewe, K. Drese, W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Chem. Eng. Technol.*, 24 (2001) 11-17.
- [93] M. Schiavello, *Heterogeneous Photocatalysis*, 1 ed., Wiley, Chichester, 1997.
- [94] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [95] D. S. Bhattachande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 (2002) 102-116.
- [96] M. I. Litter, *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 89-114.
- [97] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem. , Int. Ed. Engl.*, 42 (2003) 4908-4911.
- [98] S. U. M. Khan, M. Al Shahry, J. Ingler, *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [99] G. Burgeth, H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.*, 230 (2002) 41-47.
- [100] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chem. - Eur. J.*, 6 (2000) 379-384.
- [101] B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir*, 19 (2003) 3151-3156.
- [102] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- [103] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Y. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. , Farad. Trans.*, 90 (1994) 3315-3322.
- [104] S. T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. , Farad. Trans.*, 90 (1994) 3323-3330.
- [105] N. Serpone, G. Sauve, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A*, 94 (1996) 191-203.
- [106] H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5261-5267.
- [107] H. Kisch, W. Macyk, *Nachr. Chem.*, 50 (2002) 1078-1082.
- [108] N. Getoff, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 105 (1993) 373-391.
- [109] G. Ruppert, K. Hofstadler, R. Bauer, G. Heisler, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 105 (1993) 393-397.
- [110] J. Schilling, *Chemische Rundschau*, 56 (2003) 28-30.
- [111] D. F. Ollis, *Trace Metals in the Environment*, 3 (1993) 481-494.
- [112] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B*, 37 (2002) 1-15.
- [113] A. Mills, S. K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A*, 152 (2002) 233-247.
- [114] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2363-2376.
- [115] D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, Photocatalytic treatment of waters, in G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Boca Raton, 1994, pp. 261-316.

- [116] O. Kleinschmidt, D. Hesse, *Chem. Ing. Tech.*, 74 (2002) 779-782.
- [117] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 2023-2028.
- [118] H. T. Chang, N. M. Wu, F. Zhu, *Water Res.*, 34 (1999) 407-416.
- [119] D. Chen, A. K. Ray, *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 143-157.
- [120] A. V. Emeline, S. Polikhova, N. Andreev, V. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 5956-5966.
- [121] A. V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A*, 133 (2000) 89-97.
- [122] A. Mills, J. Wang, *Z. Phys. Chem. (Munich)*, 213 (1999) 49-58.
- [123] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 122 (1990) 178-192.
- [124] S. Ahmed, T. J. Kemp, P. R. Unwin, *J. Photochem. Photobiol. A*, 141 (2001) 69-78.
- [125] A. Mills, S. Morris, *J. Photochem. Photobiol. A*, 71 (1993) 75-83.
- [126] K. Oudiehani, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A*, 68 (1992) 363-373.
- [127] X. J. Li, J. W. Cubbage, T. A. Tetzlaff, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 8509-8524.
- [128] X. J. Li, J. W. Cubbage, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 8525-8536.
- [129] A. Mills, S. Morris, R. Davies, *J. Photochem. Photobiol. A*, 70 (1993) 183-191.
- [130] J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann, *Langmuir*, 12 (1996) 6368-6376.
- [131] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A*, 118 (1998) 53-63.
- [132] Z. Zhang, W. A. Anderson, M. Moo-Young, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 911-914.
- [133] J. Käßbohrer, I. Hennig, G. Kreisel, *GIT-Laborfachzeitschrift*, 12 (1999) 1318-1320.
- [134] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6852-6853.
- [135] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 91 (1995) 137-144.
- [136] O. Zahraa, C. Corion, S. M. Ould-Mame, M. Bouchy, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4 (1999) 40-46.
- [137] M. F. J. Dijkstra, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, J. J. Kelly, A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 4895-4907.
- [138] M. F. J. Dijkstra, E. C. B. Koerts, A. A. C. M. Beenackers, J. A. Wesselingh, *AIChE J.*, 49 (2003) 734-744.
- [139] S. U. Geissen, W. Xi, A. Weidemeyer, A. Vogelpohl, L. Bousselmi, A. Ghrabi, A. Ennabl, *Water Sci. Technol.*, 44 (2001) 245-249.
- [140] S. Ahmed, C. E. Jones, T. J. Kemp, P. R. Unwin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 5229-5233.
- [141] <http://www.mikroglas.de> (Mikroglas GmbH).

-
- [142] <http://www.ltf-gmbh.de> (Little Things Factory GmbH).
- [143] S. Büttgenbach, Mikromechanik: Einführung in Technologie und Anwendungen, 1 ed., Teubner, Stuttgart, 1991.
- [144] J. G. E. Gardeniers, R. W. Tjerkstra, A. van den Berg, Microreaction Technology: Industrial Prospects, Proceedings of the International Conference on Microreaction Technology, 3rd, Frankfurt, Apr. 18-21, 1999, (1999) 36-44.
- [145] Produktspezifikation, SCHOTT JENAer Glas GmbH, <http://www.schott.de>.
- [146] Produktspezifikation, Goodfellow, <http://www.goodfellow.com>.
- [147] J. Käßbohrer, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997.
- [148] R. Gorges, G. Kreisel, J. Kassbohrer, S. Meyer, Patent DE 10209898, 2003.
- [149] J. M. Commenge, L. Falk, J. P. Corriou, M. Matlosz, IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology, Springer, Berlin, 2002, pp. 131-140.
- [150] D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J. M. Laine, Appl. Catal. B, 38 (2002) 1-16.
- [151] VDI-Wärmeatlas, 6th ed., VDI Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [152] A. K. Ray, A. A. C. M. Beenackers, AIChE J., 44 (1998) 477-483.
- [153] N. Monnerie, J. Ortner, Journal of Solar Energy Engineering, 123 (2001) 171-174.

Anhang

A Beschichtungsparameter

A.1 Silizium Mikrostrukturen (AMT)

Tabelle A-1 Beschichtungsbedingungen für Siliziummikrostrukturen des AMT

<i>Proben Nr.</i>	<i>U [V]</i>	<i>dU/dt [V/s]</i>	<i>Haltezeit [s]</i>	<i>Tastverhältnis</i>	<i>f [Hz]</i>	<i>Bemerkung</i>	<i>Beschichtung der Kanäle (lichtmikroskopische Kontrolle)</i>
1	170	20	200	0,5	1,5	Photoresist und Ti-Schicht löst sich ab, Wafer gebrochen	keine Beschichtung
2	170	20	90	0,5	1,5	Wafer gebrochen	keine Beschichtung
3	170 200	20 30	90 120	0,5	1,5	Kontaktierung mit Draht in Verteilerstruktur, lokale Überhitzung der Kontaktstelle, Wafer gebrochen	teilweise Beschichtung
4	170	30	200	0,5	1,5	frischer Elektrolyt	gute Beschichtung
5	200	30	120	0,5	1,5	zweimal beschichtet, unbeschichteter Fleck	sehr gute Beschichtung
6	170	30	120	0,5	1,5	Photoresist löst sich leicht ab	sehr gute Beschichtung
7	170	30	200	0,5	1,5	Streckmetallkathode in ca. 4-5 cm Abstand, Schicht uneben	sehr gute Beschichtung
8	200	30	180	0,5	1,5	Photoresist löst sich teilweise ab	gute Beschichtung
9	170	30	120	0,5	1,5	unvollständige Beschichtung	teilweise Beschichtung
10	170 200	20 30	120	0,5	1,5	zweimal beschichtet, Photoresist löst sich großflächig ab	gute Beschichtung

A.2 Glas Mikrostrukturen (LTF)

Tabelle A-2 Beschichtungsbedingungen für Glasmikrostrukturen der LTF

<i>Proben Nr.</i>	<i>U [V]</i>	<i>dU/dt [V/s]</i>	<i>Halte- zeit [s]</i>	<i>Tastver- hältnis</i>	<i>f [Hz]</i>	<i>Bemerkung</i>
1	170	20	120	0,5	1,5	Kontaktiert mit Alufolie, gebrochen
2	170	20	120	0,5	1,5	Kontakt mit Alufolie, an LTF zum Fügen
3	170	20	200	0,5	1,5	Schlechte Beschichtung
4	160	20	120	0,5	1,5	An LTF zum Fügen
5	170	30	120	0,5	1,5	
6	170	30	120	0,5	1,5	Streckmetallkathode, weniger Feldlinienmuster
7	170	30	120	0,5	1,5	Senkrecht gehalten, zur Analyse an TUB Freiberg
8	200	30	120	0,5	1,5	Klemme eingetaucht, unvollständige Beschichtung
9	180	30	120	0,5	1,5	
10	180	30	200	0,5	1,5	Zur Analyse an TUB Freiberg
11	170	30	200	0,5	1,5	Gesputterte Titan-Zwischenschicht, zur Analyse an TUB Freiberg
12	180	30	200	0,5	1,5	Schlechte Beschichtung, Funkenüberspringen an Kontaktstelle
13	175	30	200	0,5	1,5	
14	165	30	200	0,5	1,5	An LTF zum Fügen
15	200	20	200	0,5	1,5	Kontaktstelle durchgebrannt

B Pumpenkalibrierungen

B.1 Ismatec IPC-4

Schlauchmaterial: Acidflex
Innendurchmesser: 0,51 mm
Pumpmedium: Wasser, 20 °C

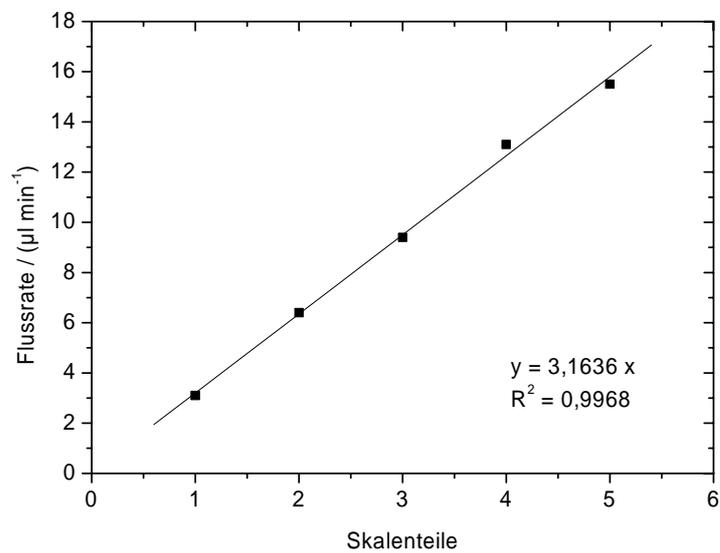


Abbildung B-1 Pumpenkalibrierung Ismatec IPC-4, Pumpschlauch: Acidflex, 0,51 mm i.d.

Schlauchmaterial: Tygon

Innendurchmesser: 2,79 mm

Pumpmedium: Wasser, 20 °C

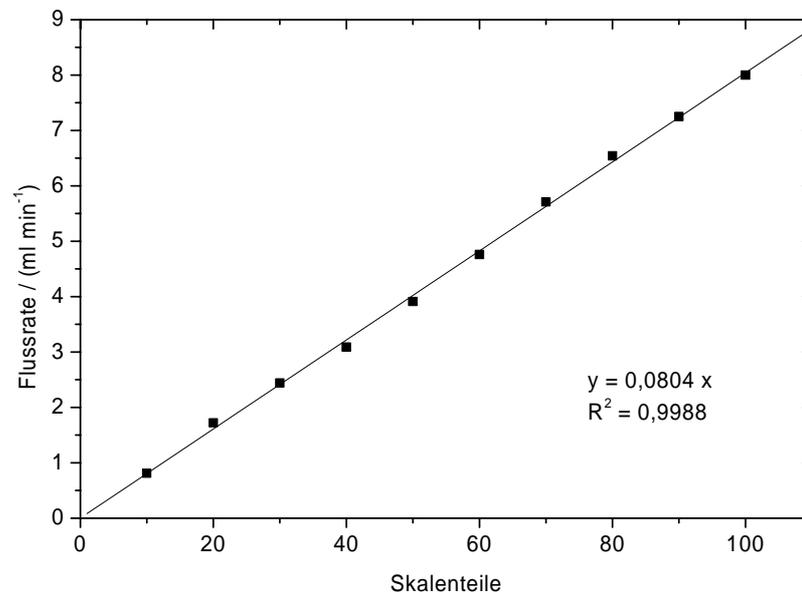


Abbildung B-2 Pumpenkalibrierung Ismatec IPC-4, Pumpschlauch: Tygon, 2,79 mm i.d.

C Hydroxylradikalbestimmung

C.1 Herstellung des Derivatisierungsmittels

25 mg in Acetonitril umkristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Serva, Heidelberg) wurden in 5 ml HPLC-reinem Acetonitril gelöst. Nach der Zugabe von 10 ml 1 mol l^{-1} Salzsäure wurden möglicherweise auftretende Niederschläge abfiltriert. Die so hergestellte Lösung kann bei Raumtemperatur mehrere Wochen gelagert werden.

C.2 Kalibration von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon

Aus Formaldehyd (Fluka) und 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Serva, Heidelberg) wurde nach der folgenden Vorschrift das entsprechende Hydrazon hergestellt.

Zu 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin gibt man 2 ml konz. Schwefelsäure und anschließend unter Rühren und Schütteln tropfenweise 3 ml Wasser. Der warmen Lösung setzt man 10 ml 95%igen Ethylalkohol zu. Zur Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons wird zu dieser frisch hergestellten Lösung unter Umschütteln ca. 1 ml einer 10 bis 20%igen ethanolischen Lösung der Carbonylverbindung zugegeben. Das Hydrazon fällt in der Regel nach 5 bis 10 Minuten aus. Das ausgefallene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert (Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990).

Von dem so hergestellten Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde eine 1 mmol l^{-1} Stammlösung in Acetonitril (Merck, gradient grade) und anschließend eine Verdünnungsreihe in Wasser (Millipore) mit den Konzentrationen 0,125, 0,250, 0,375 und $0,5 \text{ mmol l}^{-1}$ hergestellt.

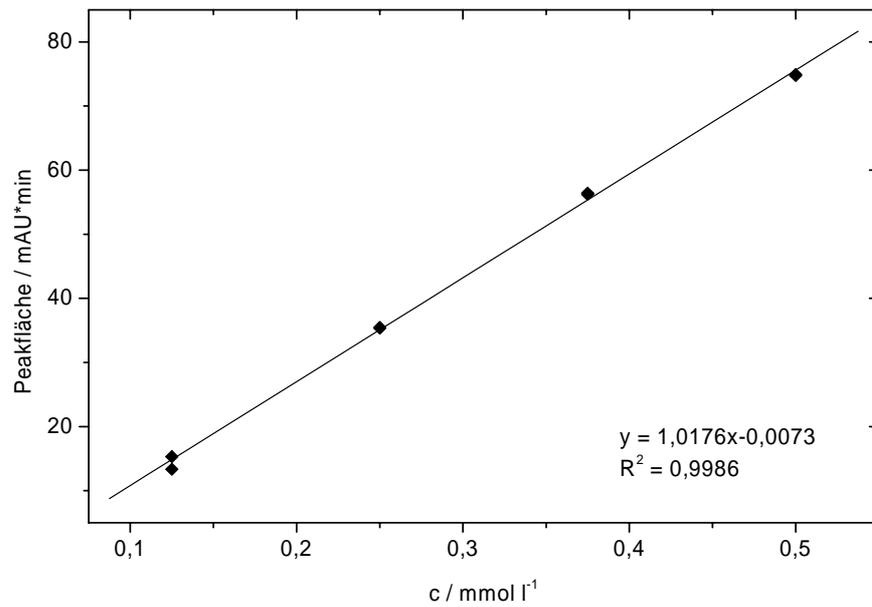


Abbildung C-3 Kalibration von Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon

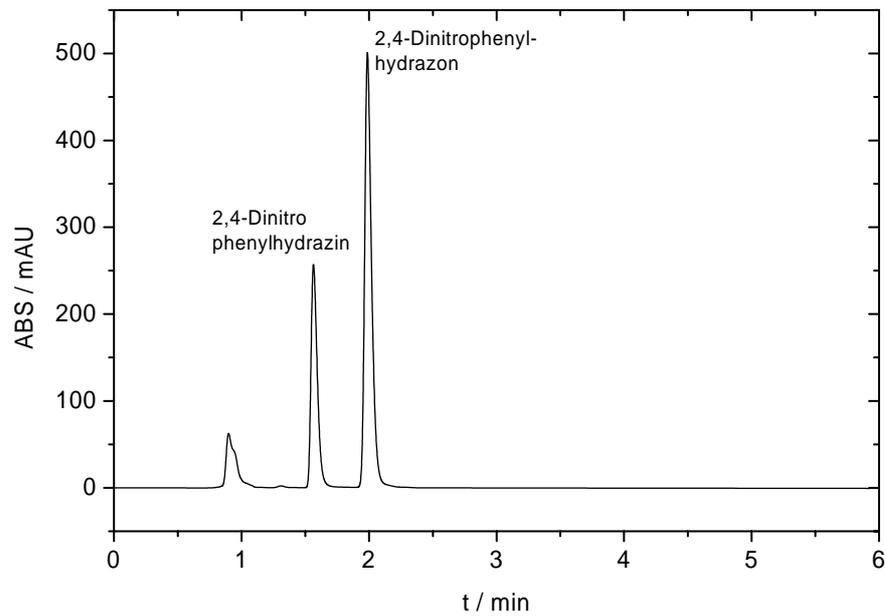


Abbildung D-4 Beispielchromatogramm für die Trennung von Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazin und Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon

D Ausgesuchte Photographische und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

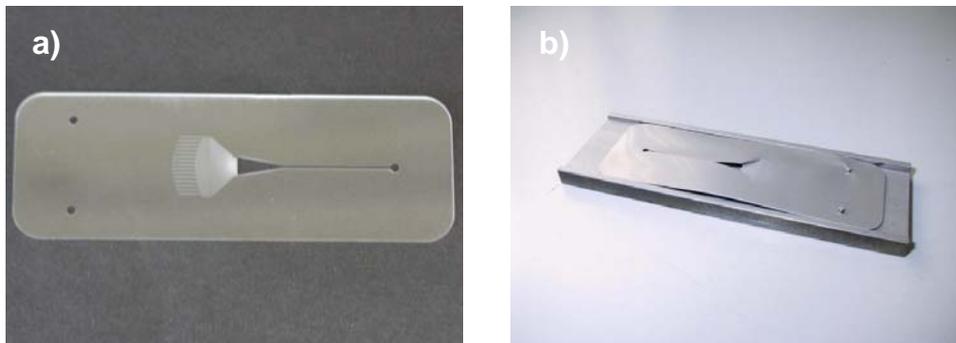


Abbildung D-5 a) Mikromischer (Mikroglas GmbH, Mainz), b) Positionierungseinrichtung mit Glassubstraten nach der PVD-Beschichtung

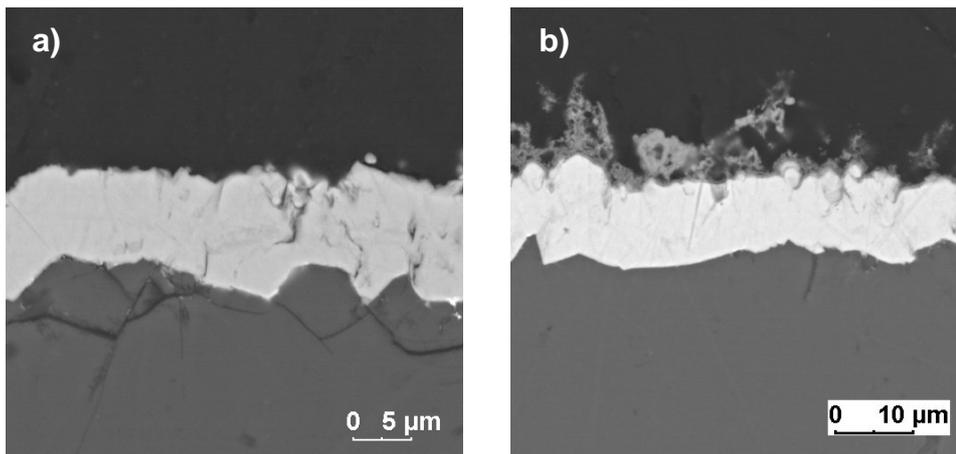


Abbildung D-6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: a) Titan-PVD-Schicht auf Glassubstrat (LTF, Ilmenau), b) Titan-PVD- und SOLECTRO®-TiO₂-Schicht

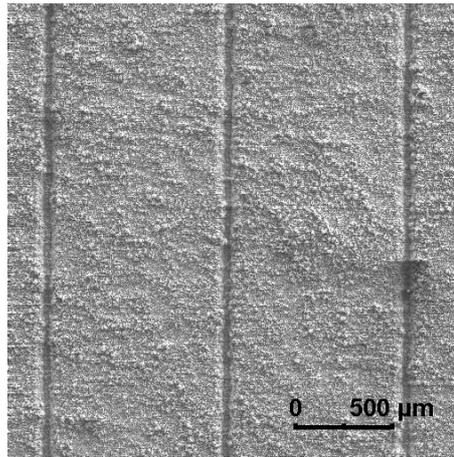


Abbildung D-7 Draufsicht auf eine mit dem SOLECTRO[®]-Verfahren beschichtete Mikrostrukturen aus Silizium (AMT, Jena)

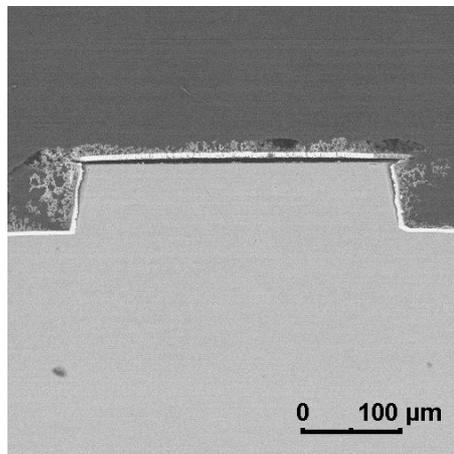


Abbildung D-8 Querschliff eines mit SOLECTRO[®]-TiO₂ beschichteten Silizium-Mikrokanals (AMT, Jena)

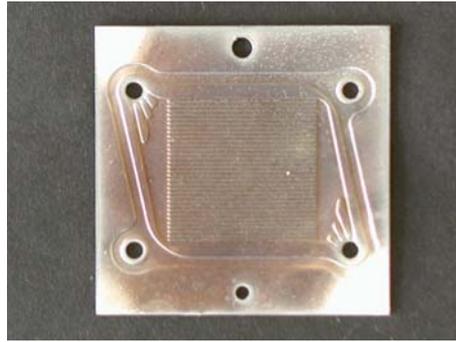


Abbildung D-9 Edelstahlmikrostruktur (ACA, Berlin) nach der PVD-Beschichtung mit Aluminium

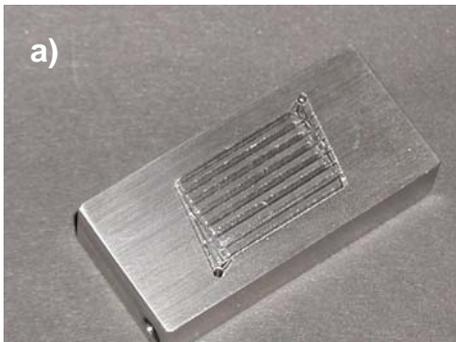


Abbildung D-10 Kovar® Mikroreaktor: a) nach dem Fräsen, b) mit anodisch aufgebondetem Borofloat®-Glasdeckel

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Roger Gorges
Geburtsdatum: 25.07.1975
Geburtsort: Wadern
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

Aug. 1981 – Juni 1985 Grundschole Wahlen
Aug. 1985 – Juni 1994 Hochwaldgymnasium Wadern,
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

Juli 1994 – Sept. 1995 Zivildienst im Wohnheim für depravierte Alkoholiker
der Arbeiterwohlfahrt e.V. in Nohfelden-Gonnesweiler

Hochschulausbildung

Okt. 1995 – Juli 1998 Studium an Friedrich-Schiller-Universität
Studiengang: Umweltchemie
Aug. 1998 – Mai 1999 Fulbright Stipendiat an der University of North Caro-
lina, Chapel Hill, NC, USA
Okt. 1999 – Juli 2001 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Ab-
schluss: Dipl.-Chemiker (Umweltchemie)
Aug. 2001 – Okt. 2001 Forschungspraktikum an der École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques in Nancy, Frankreich
Seit November 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Techni-
sche Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-
Universität Jena

Praktika

März 1998- April 1998 Zentrallabor der Saarbergwerke AG, Saarbrücken
Mai 1999 – Juli 1999 Waste Water Research Center, Chapel Hill, NC, USA
Feb. 2000 – April 2000 Research & Technology Centre, Deutsche Shell AG,
Hamburg

Veröffentlichungen

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

- B. Ondruschka, P. Scholz, R. Gorges, W. Klemm, K. Schubert, A. Halbritter, H. Löwe, *Mikrowärmeübertrager im chemisch-technischen Praktikum*, Chemie Ingenieur Technik, 74 (2002) 1577-1582.
- R. Gorges, J. Käßbohrer, G. Kreisel, S. Meyer, *Surface-Functionalization of Microstructures by Anodic Spark Deposition*, Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology (New Orleans, LA, USA) 2002, pp. 186-191.
- R. Gorges, G. Kreisel, J. Käßbohrer; DE-Patent 10209898: *Photoreaktor zur Durchführung heterogen-photokatalysierter Reaktionen*, Anm. 05.03.2002.
- A. Diehlmann, G. Kreisel, R. Gorges, *Contribution to "Developing Sustainability" in Chemical Education*, The Chemical Educator 8 (2003) 102-106.
- S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Die anodische Oxidation unter Funkenentladung als Zugang zu funktionalisierten Oberflächen - eine Einführung* in Jahrbuch Oberflächentechnik 2003 (Ed. A. Zielonka), Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau 59 (2003), pp. 154-162.
- G. Kreisel, S. Meyer, R. Gorges, J. Käßbohrer, U. Bayer, *Plasmachemische Oxidationsverfahren – Teil 2: Apparative Voraussetzungen*, Galvanotechnik 94 (2003) 1374-1382.
- S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Plasmachemische Oxidationsverfahren – Teil 3: Neue Schichtsysteme, außergewöhnliche Substratmaterialien und deren gegenwärtige und zukünftige Anwendungsfelder*, Galvanotechnik 94 (2003) 1634-1645.
- S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Preparation and Characterisation of Titanium Dioxide Films for Catalytic Applications Generated by Anodic Spark Deposition*, Thin Solid Films 450 (2004) 276-281.
- R. Gorges, W. Klemm, G. Kreisel, B. Ondruschka, P. Scholz, T. Taubert, *Mikroreaktionstechnik im Curriculum der Technischen Chemie an der FSU Jena – Stand und Perspektive*, Chemie Ingenieur Technik 76 (2004) 519-522.
- M. Günther, S. Schneider, J. Wagner, R. Gorges, Th. Henkel, M. Kielpinski, J. Albert, R. Bierbaum, J. M. Köhler, *Characterisation of residence time and residence time distribution in chip reactors*

with modular arrangements by integrated optical detection, Chemical Engineering Journal 101 (2004) 373-378.

- S. Meyer, G. Kreisel, R. Gorges, *Formation of crystalline titanium dioxide on barrier layer-forming metals in aqueous electrolytes by anodic spark deposition—first mechanistic conceptions*, Electrochimica Acta 49 (2004) 3319-3325.
- R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *Photocatalysis in Microreactors*, Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry (im Druck).

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den 08.06.2004

Roger Gorges