

Entwicklung von photokatalytisch aktiven Beschichtungen für die Wasseraufbereitung mit Sonnenlicht

Development of Photocatalytic Coatings for Solar-Driven Water Treatment

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte
Abhandlung

Vorgelegt von
Lukas Dufner
aus Villingen-Schwenningen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Frank Kern

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Daniel Dobsław

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2025

Institut für Keramische Materialien und Technologien (IKMT) der Universität Stuttgart

2025

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramische Werkstoffe und Technologien der Universität Stuttgart im Zeitraum von Januar 2020 bis Juni 2025. Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Rheinheimer, für die Möglichkeit, dieses Promotionsvorhaben am Institut durchzuführen, sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die mich während dieser Zeit mit fachlicher und persönlicher Unterstützung begleitet haben.

Mein aufrichtiger Dank gilt insbesondere meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Frank Kern, der mir mit großer Offenheit den Einstieg in die faszinierende Welt der Keramik ermöglicht und durch mein interdisziplinäres Promotionsthema die Brücke zur Umwelttechnik geschlagen hat. Für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die gewährten Freiheiten sowie seine Geduld bei meinem mitunter impulsiven Arbeitsstil danke ich ihm von Herzen. Ebenso danke ich Prof. Montserrat Pérez-Moya, die ich zu Beginn meiner Forschungstätigkeit auf einer Tagung kennenlernen durfte und die mich in ihre Arbeitsgruppe an der Universitat Politècnica de Catalunya in Barcelona aufgenommen hat. Sie ermöglichte mir mehrere Forschungsaufenthalte, in deren Rahmen zentrale Ergebnisse dieser Arbeit im internationalen Kontext entstanden sind. Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr.-Ing. Daniel Dobslaw für seine Unterstützung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Kolleginnen und Kollegen des Instituts, die im Laufe der Jahre zu Freundinnen und Freunden geworden sind und mit denen ich viele schöne Erinnerungen teilen darf – sei es bei gemeinsamen Aktivitäten, Sommerfesten oder Promotionsfeiern. Ohne eure Hilfe, eure Unterstützung im Labor und eure Geduld im Alltag wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt Philipp, der mir nicht nur das Mountainbiken beigebracht hat, sondern auch immer ein offenes Ohr für mich hatte; Bettina für ihre unerschöpfliche Versorgung mit Nervennahrung; Marvin für seine stets gute Laune; sowie Christian, Felix, Caro, Ebru, Simon, Matthias und Thomas für unzählige bereichernde Gespräche. Ebenso danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen in Barcelona, insbesondere Lluc und Adrian für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten und der Familie Tarighati, mit der ich das katalanische Leben abseits der Forschung kennenlernen durfte. Dank schulde ich auch Nikolai und Andreas, die mich auf das Thema aufmerksam gemacht und mich – insbesondere in der Anfangszeit – mit Rat, Motivation und vielen beantworteten Fragen begleitet haben.

Mein tiefster Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden – Linus, Simone, Gerhard, Max, Pavlo, Benni, Krissi und Sascha –, die mir stets Rückhalt gegeben und mich auch in schwierigen Phasen bestärkt haben.

Und schließlich danke ich von ganzem Herzen meiner Verlobten Gianna, die mich in Zeiten größter Zweifel getragen, unterstützt und motiviert hat, diese Arbeit zu Ende zu führen. Danke, dass du an meiner Seite bist.

Stuttgart, Juni 2025

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Kurzzusammenfassung	IX
Abstract	X
Abkürzungen.....	XI
Formelzeichen	XII
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung und Vorgehen	5
2 Grundlagen und Stand der Technik	7
2.1 Trinkwasseraufbereitungsverfahren.....	7
2.1.1 Konventionelle Trinkwasseraufbereitung	7
2.1.2 Trinkwasseraufbereitung in infrastrukturschwachen Gebieten	9
2.2 Abwasseraufbereitungsverfahren	13
2.2.1 Kommunale Abwasseraufbereitung	13
2.2.2 Fortgeschrittene Technologien zur Spurenstoffentfernung.....	15
2.3 Photokatalyse als erweitertes Oxidationsverfahren (AOP)	16
2.3.1 Grundprinzipien der Photokatalyse am Beispiel von TiO_2	16
2.3.2 Materialeigenschaften und photokatalytische Aktivität von TiO_2	19
2.3.3 Dotierung von TiO_2 zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität	21
2.3.4 Vorkommen und Produktionsprozess von TiO_2	24
2.3.5 Anwendungen von TiO_2	24
2.4 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität	25
2.4.1 Adsorption und Desorption	26
2.4.2 Reaktionskinetik	27
2.4.3 Solarstrahlung und künstliche Strahlungsquellen	28
2.4.4 Entfärbung von Farbstoffen	31
2.4.5 Abbau von Spurenstoffen	32
2.4.6 Abbau von Bakterien und Viren	34
2.5 Verfahren zur Immobilisierung von TiO_2 Pulver	35
2.5.1 Suspensierte vs. immobilisierte TiO_2 Katalysatoren.....	35
2.5.2 Beschichtungsmethoden für TiO_2	36
2.5.3 Geopolymere	39

2.6	Reaktoranzwendung der solaren Photokatalyse zur Wasseraufbereitung	42
2.6.1	Reaktoren, Betriebsweisen und Reaktionssysteme.....	43
2.6.2	Reaktortypen zur Anwendung der solaren Photokatalyse	45
3	Material und Methoden	48
3.1	Auswahl kommerzieller TiO ₂ Pulver	48
3.2	Herstellung dotierter TiO ₂ Pulver	48
3.2.1	Thermische Oxidation von Titancarbid, Titannitrid und Titancarbonitrid.....	49
3.2.2	Nasschemische TiO ₂ Dotierung mit Wolfram	50
3.2.3	Nasschemische Dotierung von Eisen auf Titanoxid	50
3.3	Herstellung immobilisierter TiO ₂ Photokatalysatorschichten.....	50
3.3.1	Probensubstrate und Haftvermittlerschichten	51
3.3.2	Geopolymere Bindermatrix zur Immobilisierung von TiO ₂ Pulver.....	52
3.3.3	Entwicklung der Geopolymer Rezeptur für verschiedene Beschichtungstechniken	52
3.4	Herstellung solar autarken Photokatalyse Reaktoren	55
3.5	Charakterisierung Pulver & Beschichtungen	56
3.5.1	Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG).....	56
3.5.2	Röntgendiffraktometrie	56
3.5.3	UV-VIS Spektroskopie zur Bestimmung der Bandlückenenergie	57
3.5.4	Rheologie Charakterisierung	58
3.5.5	Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung.....	58
3.5.6	Mikroskopie	59
3.6	Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität von TiO ₂ Beschichtungen mithilfe von Modellsubstanzen	60
3.6.1	UV-VIS Spektroskopie zur Bestimmung der Methylenblau Konzentration.....	61
3.6.2	Methodik zum Abbau verschiedener Bakterienkulturen	62
3.6.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Bestimmung der Konzentration von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin.....	63
3.6.4	Analyse des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)	64
3.6.5	Versuchsreaktor zur Schichtcharakterisierung	65
3.6.6	Versuchsaufbau und Durchführung zum Abbau von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin	66
3.6.7	Versuchsaufbau und Durchführung zum Abbau von Bakterien und Viren.....	69
4	Eigenschaften und Charakterisierung von industriell verfügbaren TiO ₂ Photokatalysatoren	71
4.1	Phasenverteilung von Anatas und Rutil mittels Röntgenbeugung (XRD)	71
4.2	Optische Analyse: Morphologie und Partikelgrößenverteilung	72
4.3	Absorptionskante und Bandlückenbestimmung (UV-VIS)	75
5	Herstellung von dotierten TiO ₂ Pulvern zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität	76

5.1	Vorversuche zur Oxidation von TiC, TiN und TiCN.....	76
5.1.1	Bestimmung der Oxidationstemperatur.....	77
5.1.2	XRD Kalibriergerade zur Bestimmung der Dotierungshöhe	78
5.1.3	Einfluss auf Oxidationsverhalten	79
5.2	TiC Oxidation	80
5.3	TiN Oxidation.....	83
5.4	TiCN Oxidation.....	85
5.5	Wolframditierte TiO ₂ Photokatalysatoren über nasschemische Vermischung	87
5.6	Eisenditierte TiO ₂ Photokatalysatoren mittels Fällung.....	89
5.7	Reflexionsspektren und Bandlückenenergien der ausgewählten dotierten TiO ₂ Pulver.....	90
6	Immobilisierte Titanoxidschichten auf Basis von Geopolymeren	93
6.1	Vorversuche zu TiO ₂ Beschichtungen	93
6.1.1	Rezepturenentwicklung und Auftragsmethodik.....	93
6.1.2	Fazit Vorversuche	96
6.2	Gewalzte Kaliumsilikat-TiO ₂ Beschichtungen	97
6.2.1	Entwicklung der Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat.....	97
6.2.2	Einfluss der Schichthöhe und des TiO ₂ Anteils auf die photokatalytische Aktivität	99
6.2.3	Suspensionscharakterisierung.....	100
6.2.4	Schichtcharakterisierung (XRD, REM, EDX).....	100
6.2.5	Herstellung von TiO ₂ Schichten auf Basis von dotierten und industriellen TiO ₂ Pulvern	107
6.2.6	Entwicklung einer Haftvermittlerschicht für PLA Substrat	109
6.2.7	Gewalzte Kaliumsilikat-TiO ₂ -Beschichtungen auf PLA Substrat.....	111
6.3	Gesprühte Kaliumsilikat-TiO ₂ -Beschichtungen	112
7	Photokatalytische Aktivität dotierter und nicht dotierter TiO ₂ Beschichtungen.....	114
7.1	Abbau von Metylenblau zur Schichtcharakterisierung.....	114
7.1.1	Einfluss der Beschichtungstechnik auf die photokatalytische Aktivität der TiO ₂ Beschichtung	115
7.1.2	Einfluss des Substrats auf die photokatalytische Aktivität der TiO ₂ Beschichtungen..	116
7.1.3	Einfluss verschiedener Beleuchtungszustände auf die photokatalytische Aktivität der TiO ₂ Beschichtungen.....	116
7.1.4	Fazit	117
7.2	Photokatalytische Aktivität von TiO ₂ Beschichtungen auf Basis von industriell verfügbaren TiO ₂ Pulvern	118
7.2.1	Abbau von Metylenblau unter UV-A Licht und Blaulicht.....	118
7.2.2	Abbau von Paracetamol unter UV-A Licht und Blaulicht	119
7.2.3	Abbau von Koffein und Sulfamethazin unter UV-A Licht	120

7.3	Photokatalytische Aktivität von Beschichtungen aus dotiertem TiO ₂	120
7.3.1	Abbau von Methylenblau unter Blaulicht.....	121
7.3.2	Abbau von Paracetamol unter Blaulicht.....	123
7.4	Fazit	123
8	Design von solar-autarken Reaktoren und Charakterisierung ihrer photokatalytischen Aktivität	125
8.1	Vorversuche.....	125
8.1.1	Materialuntersuchung zur Reaktorabdeckung	125
8.1.2	Fazit	128
8.2	Entwicklung und Charakterisierung der Prototypenreaktor aus Aluminium	128
8.2.1	Materialien, Aufbau und Konzept.....	129
8.2.2	Reaktoren und Beschichtung.....	130
8.3	Photokatalytische Aktivität und Desinfektionsleistung im Aluminiumreaktor	132
8.3.1	Einfluss der Durchflussrate	132
8.3.2	Einfluss der Anfangskonzentration	133
8.3.3	Fazit Durchflussrate und Anfangskonzentration	135
8.3.4	Photostabilität von Paracetamol, Koffeine und Sulfamethazin	135
8.3.5	Abbau von Paracetamol, Sulfamethazin und Koffein im Testreaktor (R2).....	136
8.3.6	Adsorptionseigenschaften von PCT, CAF und SM	138
8.3.7	Fazit Abbau von PCT, CAF und SM in R2	140
8.3.8	Abbau von Methylenblau unter Sonnenstrahlung	141
8.3.9	Fazit Methylenblauabbau	143
8.3.10	Bewertung des Desinfektionspotentials.....	144
8.3.11	Fazit Desinfektionspotential im R18 Reaktor.....	147
8.4	Additiv gefertigte Reaktoren.....	147
8.4.1	Reaktorgeometrien.....	148
8.4.2	Prototypendesign und Methylenblauabbau.....	151
8.4.3	Abbau von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin	153
8.4.4	Fazit Additive gefertigte Reaktoren	154
8.5	Herstellungskosten der Reaktortypen	155
9	Diskussion.....	157
9.1	Charakterisierung industriell verfügbarer TiO ₂ Pulver (Evonik und Kronos)	157
9.2	Herstellung und Charakterisierung dotierter TiO ₂ Pulver.....	158
9.3	Immobilisierung von TiO ₂ Pulver	162
9.4	Photokatalytische Aktivität der dotierten und nicht dotierten TiO ₂ Beschichtungen	164
9.4.1	Beschichtungen aus industriell verfügbaren Katalysatoren (Evonik und Kronos)	164

9.4.2	Beschichtungen aus dotiertem TiO ₂	166
9.4.3	Fazit	167
9.5	Solar autarke Prototypenreaktoren.....	167
9.5.1	Konstruktion und Betrieb	167
9.5.2	Abbau von Methylenblau im R2 und R18 Reaktor	168
9.5.3	Spurenstoffentfernung im R2 Reaktor	169
9.5.4	Desinfektionsleistung	173
9.5.5	PCT, CAF und SM Abbau in PLA Reaktoren	175
9.5.6	Einsatzgebiete und Anwendungsfälle der Reaktoren.....	176
10	Zusammenfassung und Ausblick	178
11	Literatur	181
Anhang		i

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung Titanoxid-basierter Photokatalysatoren für solarbetriebene Low-Tech Reaktoren zur Wasserreinigung. Im interdisziplinären Forschungsfeld zwischen Beschichtungstechnologie, Materialwissenschaft, Umwelttechnik und Reaktordesign wurden sowohl industrielle als auch dotierte TiO_2 Pulver untersucht, ein neuartiges Beschichtungsverfahren auf Geopolymerbasis entwickelt und Prototypenreaktoren konzipiert und charakterisiert. Das Ziel dabei lag auf dem anwendungsorientierten Einsatz für infrastrukturschwache Regionen zur Aufbereitung von Trinkwasser und Entfernung von Spurenstoffen.

Neben den gängigen Photokatalysator Pulvern von Evonik und Kronos wurden dotierte TiO_2 Pulver über einfache Verfahren hergestellt und charakterisiert. Titan-carbid, -nitrid und -carbonitrid (TiC , TiN , TiCN) dotierte TiO_2 Pulver wurden über eine unvollständige thermische Oxidation sowie eisen- und wolframdotierte Pulver über nasschemische Verfahren hergestellt. Für die Anwendung und zur Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität wurden diese mithilfe von neuartigen Geopolymer- TiO_2 -Beschichtungen auf Substratmaterialien Aluminium und Polylactid (PLA) beschichtet. Die mithilfe des Walzverfahren auf flache Substrate aufgetragene Beschichtungen lieferten die besten Ergebnisse hinsichtlich Schichtqualität und Stabilität. Für komplexe 3D gedruckte Reaktorgeometrien wurde ein Sprühverfahren entwickelt. Die photokatalytische Aktivität wurde über den Abbau von mit Methylenblau sowie den Spurenstoffen Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin unter Blaulicht, UV-A- und Solarstrahlung bestimmt. Dabei zeigte P25- TiO_2 (Evonik) mit die höchste Aktivität und konnte als Benchmarkpulver bestätigt werden. Die dotierten Schichten zeigten in dem anwendungsnahen Versuchsaufbau unter Blaulicht keine nennenswerte Verbesserung und wurden daher für den Reaktorbau nicht weiter betrachtet.

Zwei verschiedene Stufenreaktoren wurden umgesetzt, einer auf Basis von Aluminium U-Profilen und einer additiv aus PLA gefertigt und unter realer Solarstrahlung sowie UV-A Licht erprobt. Während Methylenblau auch photolytisch im Kontrollreaktor ohne photokatalytische Beschichtung zerfiel, ließen sich PCT, CAF und SM nur katalytisch abbauen, was sie zu geeigneteren Modellschubstanzen macht, um katalytische von photolytischer Leistung zu trennen. Die beiden Reaktoren erzielten vergleichbare Abbauleistungen im Bereich der Spurenstoffe. Die PLA Reaktoren überzeugten durch niedrige Materialkosten im Vergleich zu den Aluminiumreaktoren, die stark vom Aluminiumpreis abhängig sind. Die Desinfektionsleistung zur Trinkwasserreinigung war begrenzt, da keine vollständige Entfernung der Modellschubstanzen erreicht wurde und das Risiko einer Rekontaminierung während der Lagerung nicht ausgeschlossen werden kann. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Reaktoren in der Lage sind die verwendeten Indikatororganismen (*E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* und eine Mischkolonie) im Gegensatz zum unbeschichteten Kontrollreaktor mindestens gleich (*Bacillus subtilis*) und maximal um 1,7 Log Stufen besser (*Pseudomonas fluorescens*) abzubauen.

Langzeitversuche zeigten eine moderate Alterung der Katalysatorschicht mit einem Aktivitätsrückgang von etwa 20 % nach rund 2,5 Jahren sowie einen Masseverlust von 8 %, was auf mögliche Nanopartikelablösungen hinweist. Damit eignen sich die entwickelten Reaktoren vorrangig für den Einsatz in der Spurenstoffelimination von Abwasser, etwa zur Entfernung von Methylenblau aus textilindustriellen Prozessabwässern, weniger jedoch für die Trinkwasseraufbereitung ohne weitere Nachbehandlung.

Abstract

This work addresses the development, characterization, and application of titanium dioxide-based photocatalysts for solar-powered low-tech reactors for water treatment. Positioned within the interdisciplinary field of coating technology, materials science, environmental engineering, and reactor design, the study investigates both industrial and doped TiO₂ powders, develops a novel geopolymer-based coating method, and designs and evaluates prototype reactors. The aim is the practical application in regions with a lack of infrastructure for drinking water treatment and micropollutant removal.

In addition to commonly used commercial photocatalysts from Evonik and Kronos, doped TiO₂ powders were produced and characterized. TiO₂ doped with titanium carbide, nitride, and carbonitride (TiC, TiN, TiCN) was synthesized via incomplete thermal oxidation, while iron- and tungsten-doped powders were produced via wet-chemical methods. These powders were applied onto aluminum and polylactide (PLA) substrates using novel geopolymer-TiO₂ coatings to test their photocatalytic activity. Coatings applied by rolling onto flat substrates provided the best results in terms of layer quality and stability. A spray-coating method was developed for complex 3D-printed reactor geometries. Photocatalytic activity was assessed through the degradation of methylene blue and the micropollutants paracetamol, caffeine, and sulfamethazine under blue light, UV-A, and solar radiation. P25-TiO₂ demonstrated the highest activity and served as the benchmark catalyst. Doped materials showed no significant performance improvement under blue light in this practical setup and were thus not further considered for reactor design.

Two different step reactor types were implemented—one based on aluminum U-profiles and one additive manufactured from PLA—and tested under real solar and UV-A irradiation. While methylene blue also degraded photolytically in control reactors without a photocatalytic coating, PCT, CAF, and SM could only be degraded catalytically, making them better model compounds for distinguishing catalytic from photolytic effects. Both reactors achieved comparable degradation rates for micropollutants. PLA reactors stood out due to lower material costs compared to aluminum reactors, which are heavily influenced by aluminum pricing. The disinfection performance for drinking water purification was limited, as complete elimination of model organisms was not achieved, and the risk of recontamination during storage could not be ruled out. Still, the reactors demonstrated at least equivalent (*Bacillus subtilis*) and up to 1.7-log-step better (*Pseudomonas fluorescens*) reduction compared to the uncoated control reactor.

Long-term tests showed moderate catalyst aging, with a 20% activity decline after approximately 2.5 years and an 8% mass loss, suggesting possible nanoparticle release. Therefore, the developed reactors are primarily suited for the elimination of micropollutants from wastewater, such as methylene blue from textile industry effluents, but are less suitable for drinking water treatment without further treatment.

Abkürzungen

Abkürzung	Deutsch	Englisch
AOP	Erweitertes Oxidationsverfahren	Advanced Oxidation Processes
CAF	Koffein	Caffeine
CEC	Schadstoffe von aufkommender Besorgnis	Contaminants of Emerging Concern
CPC	Parabolkollektoren	Compound parabolic collector
DBP	Desinfektionsnebenprodukte	Disinfection by-products
DTA	Differenzthermoanalyse	
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	High performance liquid chromatography
HWT	Hauswasseraufbereitungssysteme	Household Water Treatment
KBE	Koloniebildende Einheiten	
NGO	Nichtregierungsorganisationen	Non-governmental organization
NTU	Nephelometrische Trübungseinheit	Nephelometric Turbidity Unit
MB	Methylenblau	
PCT	Paracetamol	Paracetamol
PLA	Poly lactide	Poly lactic acid
PTC	Parabolrinnenkollektoren	Parabolic Trough Collectors
PET	Polyethylenterephthalat	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies	Reactive oxygen species
SDGs	Nachhaltige Entwicklungsziele	Sustainable Development Goals
SM	Sulfamethazin	Sulfamethazine
SODIS	Solare Wasserdesinfektion	Solar Water Disinfection
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff	Total organic carbon
TG	Thermogravimetrie	
UV	Ultra violett (in Verbindung mit Strahlung)	
UV-A	Ultra violette A (Strahlung)	
UV-B	Ultra violette B (Strahlung)	
UV-C	Ultra violette C (Strahlung)	
UV-VIS	Ultraviolett–sichtbares (Licht)	Ultraviolet–visible
UNICEF	Kinderhilfswerk der Vereinten Nationen	United Nations Children's Fund
WHO	Weltgesundheitsorganisation	World Health Organisation

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Begriff
α	-	Absorptionskoeffizient
b	m	Breite
c_0	m/s	Lichtgeschwindigkeit
c	mol/L	Molare Konzentration
d	m	Küvettenbreite
E_{photon}	eV	Photonenenergie
E_{Gap}	eV	Bandlückenenergie
E	-	Extinktion
ε	-	Extinktionskoeffizient
h	eV	Planck'sches Wirkungsquantum
I	W/m ²	Bestrahlungsstärke
K	1/cm	Kubelka-Munk-Absorptionskonstante
k	-	Geschwindigkeitskonstante
λ	nm	Wellenlänge
l	m	Länge
m	kg	Masse
N_A	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
R	-	Reflektanz
r	mol/(L*s)	Reaktionsgeschwindigkeit
S	1/cm	Kubelka-Munk-Streukomponente
t	s	Zeit
Φ	-	Photoneneffizienz
ν	Hz	Frequenz

1 Einleitung

1.1 Motivation

Wasser ist die Grundlage allen Lebens auf unserem Planeten. Ohne Wasser existieren keine Pflanzen, keine Tiere und keine Menschen. Jeder Mensch sollte täglich etwa 2–3 Liter Wasser trinken, um lebenswichtige Körperfunktionen aufrechtzuerhalten [1]. Während der Mensch bis zu 30 Tage ohne Nahrung überleben kann, führt ein Wassermangel bereits nach drei Tagen zum Tod, da es essenziell für Kreislauf, Zellstoffwechsel und Temperaturregulierung ist [2]. Die Ozeane bedecken etwa 71 % der Erdoberfläche und enthalten rund 97 % des gesamten Wasservorkommens [3]. Die verbleibenden 3 % liegen in Form von Süßwasser vor, wobei fast zwei Drittel als Eis in Gletschern, an den Polkappen oder in Permafrostböden gebunden sind. Lediglich ein geringer Anteil ist als Grund- und Oberflächenwasser verfügbar, wobei nur rund 1 % direkt nutzbar ist [4]. Diese begrenzte Ressource wird weltweit zunehmend durch eine Kombination aus Klimawandel, Übernutzung und Umweltverschmutzung gefährdet. Wasserstress entsteht, wenn die Wasserverfügbarkeit die Nachfrage nicht mehr decken kann – sei es aufgrund natürlicher Knappheit, ungleicher Verteilung oder einer steigenden Nutzung durch Industrie, Landwirtschaft und Haushalte. Regionen mit geringen Niederschlägen, wie der Nahe Osten, Nordafrika und Teile Südeuropas, leiden besonders unter chronischem Wassermangel. Gleichzeitig verstärkt der Klimawandel dieses Ungleichgewicht, indem er Extremwetterereignisse wie Dürren und Überschwemmungen verschärft, was die Wasserverfügbarkeit in vielen Gebieten unberechenbarer macht. Während sich einige Regionen mit zunehmender Trockenheit konfrontiert sehen, führen intensivere Regenfälle in anderen Gebieten nicht automatisch zu einer besseren Wasserversorgung, da Hochwasser oft ungenutzt abfließt und die Infrastruktur überfordert. Zusätzlich verschärfen Umweltverschmutzung durch Chemikalien, Pestizide und Mikroplastik sowie die Übernutzung von Grundwasserreserven in wasserintensiven Industrien und in der Landwirtschaft das Problem weiter. Abbildung 1 zeigt eine Prognose des Wasserstress ohne aktives Gegensteuern für das Jahr 2050. Diese globale Wasserkrise stellt eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts dar, da sie nicht nur ökologische, sondern auch soziale und geopolitische Spannungen verstärkt [5].

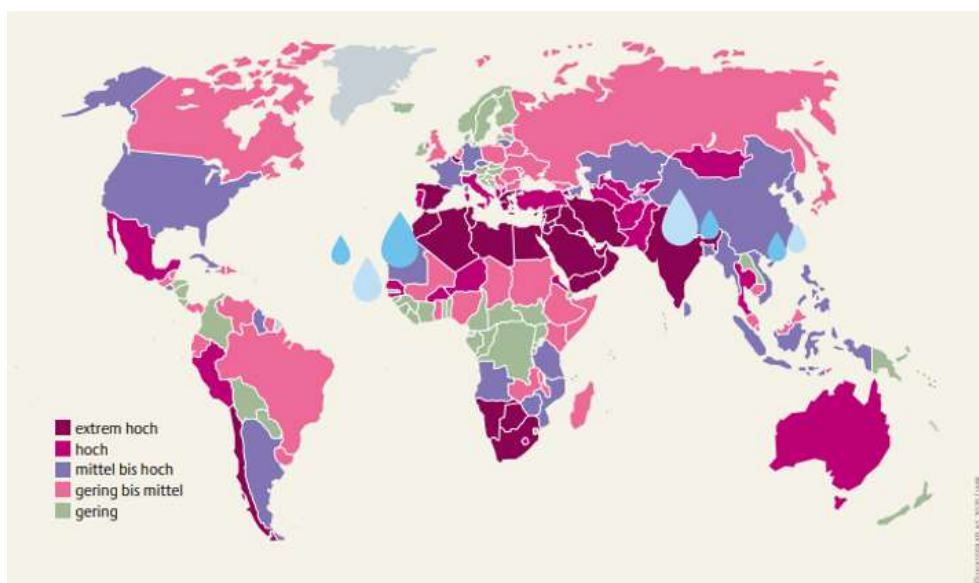


Abbildung 1. Prognose des Wasserstress in Jahr 2050, veröffentlicht im Wasser Atlas 2025 der Heinrich Böll Stiftung [5]

Die Verteilung der Ressource Wasser steht im Fokus einer zunehmend drängenden wissenschaftlichen Debatte, da die gegenwärtige Situation zu einer kontinuierlichen Reduzierung des verfügbaren Trinkwassers führt. Während sauberes Trinkwasser in Industrienationen eine Selbstverständlichkeit ist, fehlt in vielen Regionen Afrikas, Asiens und Lateinamerikas der Zugang zu sicherem Wasser. Die Ursachen dafür sind vielfältig und resultieren aus klimatischen, wirtschaftlichen und infrastrukturellen Faktoren. Laut der Weltgesundheitsorganisation (WHO) haben über 2,2 Milliarden Menschen weltweit keinen regelmäßigen Zugang zu sauberem Trinkwasser, wobei die Situation in ländlichen Gebieten besonders prekär ist [6]. Dort gibt es keine oder nur unzureichende Wasseraufbereitungsanlagen, wodurch die Bevölkerung auf unsichere Wasserquellen angewiesen ist. Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen sind oft mit Krankheitserregern, Chemikalien oder Schwermetallen belastet. Die Folge sind schwere gesundheitliche Probleme – insbesondere Durchfallerkrankungen, die jährlich hunderttausende Todesfälle verursachen, insbesondere bei Kindern unter fünf Jahren [7]. Daher ist es nicht überraschend, dass UNICEF mangelnde Hygiene, unzureichende Sanitärversorgung und unsicheres Trinkwasser als Ursachen für etwa 90 % der weltweiten Todesfälle durch Durchfallerkrankungen dokumentiert hat, siehe Abbildung 2. Sie sind für 4,1 % der globalen Krankheitslast, gemessen in Disability Adjusted Life Years (DALY), verantwortlich und verursachten im Jahr 2015 durchschnittliche Gesamtkosten von 52 US-Dollar für ambulante und 216 US-Dollar für stationäre Behandlungen in 137 Ländern mit niedrigem und mittlerem Einkommen und können bis zu 4% des Bruttoinlandsprodukts (BIP) dieser Länder ausmachen [8, 9]. Darüber hinaus wirken sich unzureichende Wasserressourcen negativ auf Indikatoren der menschlichen Entwicklung [10], Fruchtbarkeitsraten und Migrationsbewegungen aus [11].

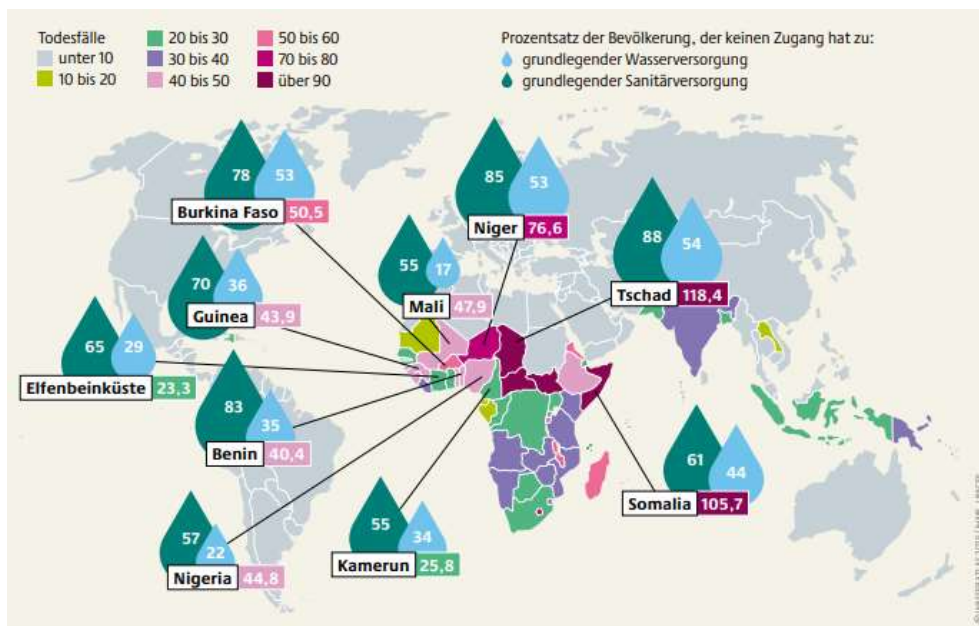


Abbildung 2. Anzahl der Todesfälle pro 100.000 Menschen im Zusammenhang mit unsicheren Wasserquellen und die zehn Länder der Welt mit dem schlechtesten Zugang zu Trinkwasser- und Sanitärversorgung [5].

Ein zentrales Problem der modernen Wasserversorgung in Industrienationen ist die Belastung durch Spurenstoffe, die auch als Schadstoffe von aufkommender Besorgnis (Contaminants of Emerging Concern, CECs) bezeichnet werden. Sie stellen eine wachsende Gruppe anthropogener Substanzen dar, die bisher nicht vollständig reguliert sind, jedoch potenziell erhebliche Risiken für Umwelt und menschliche Gesundheit bergen [12]. Es handelt sich dabei um eine Vielzahl chemischer Verbindungen, darunter Arzneimittel, Körperpflegeprodukte, Pestizide, Industriechemikalien und Lebensmittelzusätze, die bereits in verschiedenen Umweltmedien wie Wasser, Boden und Luft nachgewiesen wurden [13]. Bis heute wurden über 5000 anthropogene Substanzen in der Umwelt

detektiert [14], viele davon in gelöster Form mit einer weiten Verbreitung in aquatischen Ökosystemen [15]. Der weltweite Anstieg des Konsums von Arzneimitteln, wie Antibiotika, Antipyretika, Zytostatika und Hormonen, hat in den letzten Jahren zu einer verstärkten Akkumulation dieser Stoffe in Oberflächengewässern [16, 17], Grundwasser [18], Meeresumgebungen [19] und sogar im Trinkwasser [20] geführt. Diese Belastung birgt das Risiko einer Anreicherung in der Nahrungskette, entweder durch direkten Konsum von belastetem Wasser oder indirekt durch den Verzehr kontaminierter Meeresfrüchte [21, 22]. Hauptquellen für die Freisetzung dieser Stoffe sind kommunale Kläranlagen, da konventionelle Abwasserbehandlungstechnologien nicht in der Lage sind, diese Verbindungen vollständig zu entfernen. Je nach Substanz können Konzentrationen im Nano- bis Mikrogrammbereich in Kläranlagenabläufen weltweit nachgewiesen werden [23–29]. Aufgrund ihrer geringen biologischen Abbaubarkeit, hohen Persistenz und leichten Bioakkumulation stellen diese Stoffe eine zunehmende toxikologische und ökologische Herausforderung dar [30, 31].

Neben Spurenstoffen stellt auch Mikroplastik eine wachsende Herausforderung dar. Mikroskopisch kleine Kunststoffpartikel stammen aus Kosmetika, Textilfasern, Reifenabrieb und der Fragmentierung größerer Plastikabfälle. Diese Partikel sind mittlerweile in nahezu allen Gewässern nachweisbar und können von Wasserorganismen aufgenommen werden, wodurch sie potenziell in die Nahrungskette gelangen können. Die gesundheitlichen Auswirkungen von Mikroplastik sind noch nicht vollständig erforscht, jedoch gibt es Hinweise auf toxische Effekte durch die Adsorption von Schadstoffen an deren Oberfläche [32]. Ein weiteres bedeutendes Problem ist der hohe Nitratgehalt im Grundwasser, der durch die intensive Landwirtschaft verursacht wird. Übermäßige Düngemittelanwendung führt dazu, dass Nitrate ins Grundwasser ausgewaschen werden, was die Trinkwasserqualität beeinträchtigt und in hohen Konzentrationen gesundheitsschädlich sein kann. In Deutschland und anderen Industrienationen gibt es strenge Grenzwerte für Nitrat im Trinkwasser, die vielerorts überschritten werden [33].

Diese Herausforderungen sind jedoch nicht auf Industrieländer beschränkt – auch im globalen Süden treten sie zunehmend auf. In vielen Ländern sind Pestizidrückstände, Industrieabwässer und ungeklärte Haushaltsabwässer eine der Hauptquellen für Wasserverschmutzung. Während in Industrienationen technologische Lösungen zur Spurenstoffentfernung entwickelt werden, fehlen in ärmeren Regionen oft die notwendigen Infrastrukturen zur Wasserreinigung. Dadurch sind Millionen von Menschen täglich mit Schadstoffen belastetem Wasser konfrontiert, was zu schwerwiegenden gesundheitlichen Problemen führt. Die Vereinten Nationen haben die Nachhaltigen Entwicklungsziele (Sustainable Development Goals, SDGs) formuliert, dargestellt in Abbildung 3, um den komplexen globalen Herausforderungen zu begegnen. Ziel Nr. 6 konzentriert sich dabei auf sauberes Wasser und Sanitärversorgung, um eine nachhaltige Bewirtschaftung und den Zugang zu Wasser für alle bis 2030 sicherzustellen [34].

Um die Wasserkrise im globalen Süden zu bewältigen, sind innovative und nachhaltige Lösungen erforderlich. Neben großflächigen Infrastrukturprojekten zur Wasserversorgung bieten dezentrale Technologien vielversprechende Ansätze. Während zentrale Trinkwasseraufbereitungsanlagen und Wasserverteilungssysteme in dicht besiedelten Regionen effizient sind, benötigen abgelegene Gemeinden, ländliche Gebiete mit schlechter Infrastruktur und insbesondere ländliche Regionen in Entwicklungsländern dezentrale Lösungen. Deshalb werden Hauswasseraufbereitungssysteme (Household Water Treatment, HWT) zunehmend gefördert, um wasserbedingte Krankheiten zu vermeiden [35, 36]. Allerdings sind viele der bestehenden Lösungen ineffizient oder mit hohem Energieverbrauch verbunden [37]. Eine vielversprechende Methode zur Wasserentkeimung ist die solarthermische Desinfektion (solar disinfection, SODIS), ein Batch-Prozess, der durch direkte Sonneneinstrahlung Pathogene wie Bakterien, Viren, Phagen, Pilzsporen und Protozoen inaktiviert [38–

40]. Dabei werden transparente Kunststoff- oder Glasflaschen für mindestens 6 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, wodurch UV-Strahlung und Wärme synergistisch zur Keimreduktion beitragen.



Abbildung 3. Die 17 globalen Nachhaltigkeitsziele, die im Zuge der Agenda 2030 für nachhaltige Entwicklung formuliert wurden und Nr. 6 für sauberes Wasser und Sanitäreinrichtungen, welchem in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird [34].

Trotz der erwiesenen Effektivität stößt die klassische SODIS-Technologie an ihre Grenzen, insbesondere bei UV-resistenten Mikroorganismen und pathogenen Sporenformen. Um die Desinfektionsleistung zu steigern, wird in dieser Arbeit ein erweitertes SODIS-Verfahren untersucht, das durch Photokatalysatoren optimiert wird. Die Einbindung von Halbleitermaterialien wie Titandioxid (TiO_2) als Photokatalysator ermöglicht die Erzeugung hochreaktiver Hydroxylradikale, die mikrobiologische Verunreinigungen, sowie organische Schadstoffe wie Medikamentenrückstände oxidativ zersetzen [41, 42]. Die Photokatalyse zählt zu den erweiterten Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOPs) und bietet ein hohes Potenzial für die Mineralisierung organischer Substanzen, die Wasserdesinfektion sowie die Reduktion von Schwermetallen. Titandioxid zeichnet sich durch hohe katalytische Aktivität, geringe Kosten, Photostabilität, Biokompatibilität und Nicht-Toxizität aus [41–44]. Da die Bandlücke von TiO_2 bei 3,2 eV liegt, wird zur Anregung Strahlung mit Wellenlängen im UV-A Bereich bei 387 nm benötigt. Die Nutzung von natürlichem Sonnenlicht anstelle künstlicher UV-A Quellen bietet erhebliche Vorteile hinsichtlich der Energieeffizienz und der Betriebskostenreduktion. Besonders in Regionen innerhalb des Sonnengürtels ($\pm 35^\circ$ Breitengrad zum Äquator) sind die Intensitäten der solaren UV-Strahlung ausreichend hoch für eine effektive Photokatalyse [45, 46]. Einige Reaktorkonzepte zur Kombination von SODIS mit Photokatalyse wurden bereits entwickelt, sind meistens mit hohen Material- und Wartungskosten oder komplexen technologischen Anforderungen verbunden [41, 47–49].

Trotz zehntausender wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Wasserdesinfektion und Abwasserreinigung mittels Photokatalyse fehlt bislang eine technologisch ausgereifte und breit anwendbare Lösung [50]. Der industrielle Einsatz dieser Methode gestaltet sich bislang schwierig, da etablierte Verfahren wie die Aktivkohleadsorption oder die Ozonung häufig bevorzugt werden – insbesondere aufgrund ihrer bewährten Integration in bestehende Infrastrukturen. Vor diesem Hintergrund fokussiert sich die vorliegende Arbeit gezielt auf die Entwicklung einer niedrigtechnologischen (Low-Tech) und wartungsarmen Lösung, die ohne aufwendige technische Systeme auskommt und ausschließlich durch Sonnenlicht betrieben wird. Ziel ist es, ein einfaches, kostengünstiges und ressourcenschonendes Verfahren zur dezentralen Wasseraufbereitung bereitzustellen, das sich insbesondere für infrastrukturschwache und sonnenreiche Regionen eignet.

1.2 Zielsetzung und Vorgehen

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines solarautarken Photokatalyse-Reaktors, der die Prinzipien der solarthermischen Desinfektion (SODIS) mit einer photokatalytischen Oxidationsstufe kombiniert. Dabei soll ein niedrigtechnologisches und ressourcenschonendes System geschaffen werden, das durch einfache Materialien, wartungsarme Komponenten und eine vollständige Nutzung von natürlichem Sonnenlicht eine nachhaltige Wasseraufbereitung ermöglicht. Dieser Ansatz wird sowohl für die Trinkwasseraufbereitung als auch für die Entfernung von Spurenstoffen untersucht.

Auf Grundlage einer umfassenden Literaturrecherche zur Entwicklung solarautarker Photokatalyse-Reaktoren wurde die Arbeit in drei zentrale Untersuchungsbereiche gegliedert. Diese wurden zunächst unabhängig voneinander betrachtet und anschließend zu einem ganzheitlichen Reaktorkonzept zusammengeführt. Die drei Hauptbereiche umfassen 1. die Auswahl geeigneter Katalysatorpulver auf TiO_2 Basis und 2. deren Immobilisierung durch ein anwendbares Beschichtungsverfahren, sowie 3. das Design eines niederschweligen, solarbetriebenen Reaktors. Im Rahmen dieser Struktur wurden folgende zentrale Forschungsfragen definiert, die im Verlauf der Arbeit systematisch untersucht und beantwortet werden:

- Welche TiO_2 Katalysatorpulver weisen eine hohe photokatalytische Aktivität auf, sind kommerziell verfügbar und für eine Anwendung im Low-Tech-Bereich geeignet?
- Unter welchen Bedingungen ist eine Dotierung von TiO_2 vorteilhaft und inwiefern steigert sie die photokatalytische Aktivität im Vergleich zu undotierten Referenzmaterialien?
- Existieren einfache und skalierbare Dotierungsverfahren, deren technischer Aufwand sich durch eine signifikante Aktivitätssteigerung rechtfertigen lässt?
- Wie kann TiO_2 Katalysatorpulver stabil und effizient immobilisiert werden, um eine langzeitstabile und hochaktive Photokatalysatorschicht zu realisieren?
- Welche Reaktorgeometrie ermöglicht eine maximale Nutzung der verfügbaren Solarstrahlung unter gleichzeitiger Optimierung der photokatalytischen Leistung?
- Wie lässt sich eine skalierbare, wartungsarme und kosteneffiziente Technologie entwickeln, die sich besonders für den Einsatz in infrastrukturschwachen Regionen eignet?

Zur Erreichung dieser Ziele und zur Beantwortung der Forschungsfragen wird ein mehrstufiger methodischer Ansatz verfolgt, der in Abbildung 4 grafisch dargestellt ist. Dabei werden die Entwicklung geeigneter Materialien, die Wahl und Optimierung der Beschichtungstechnik sowie die Konzeption und Erprobung eines funktionalen Reaktors integrativ betrachtet.

Diese Arbeit konzentriert sich explizit auf die photokatalytische Wasseraufbereitung unter Nutzung von Sonnenlicht und verzichtet auf den Einsatz energieintensiver künstlicher UV-A Quellen für den Prototypenbau. Die Untersuchungen beschränken sich auf die Entwicklung und Optimierung eines immobilisierten TiO_2 Photokatalysators sowie dessen Integration in einen autarken Reaktor. Themen wie alternative, nicht auf TiO_2 basierte Photokatalysatoren, Abbaumechanismen im Detail oder Skalierungsstudien für industrielle Anwendungen sind nicht Teil der Arbeit. Durch die Entwicklung eines einfachen, kosteneffizienten und wartungsarmen Photokatalyse-Reaktors leistet diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur dezentralen Wasseraufbereitung, insbesondere für Regionen mit begrenztem Zugang zu sauberem Trinkwasser. Die Erkenntnisse dieser Arbeit können als Grundlage für weiterführende Forschung dienen, wie zur Skalierung der Technologie oder zur weiteren Verbesserung.

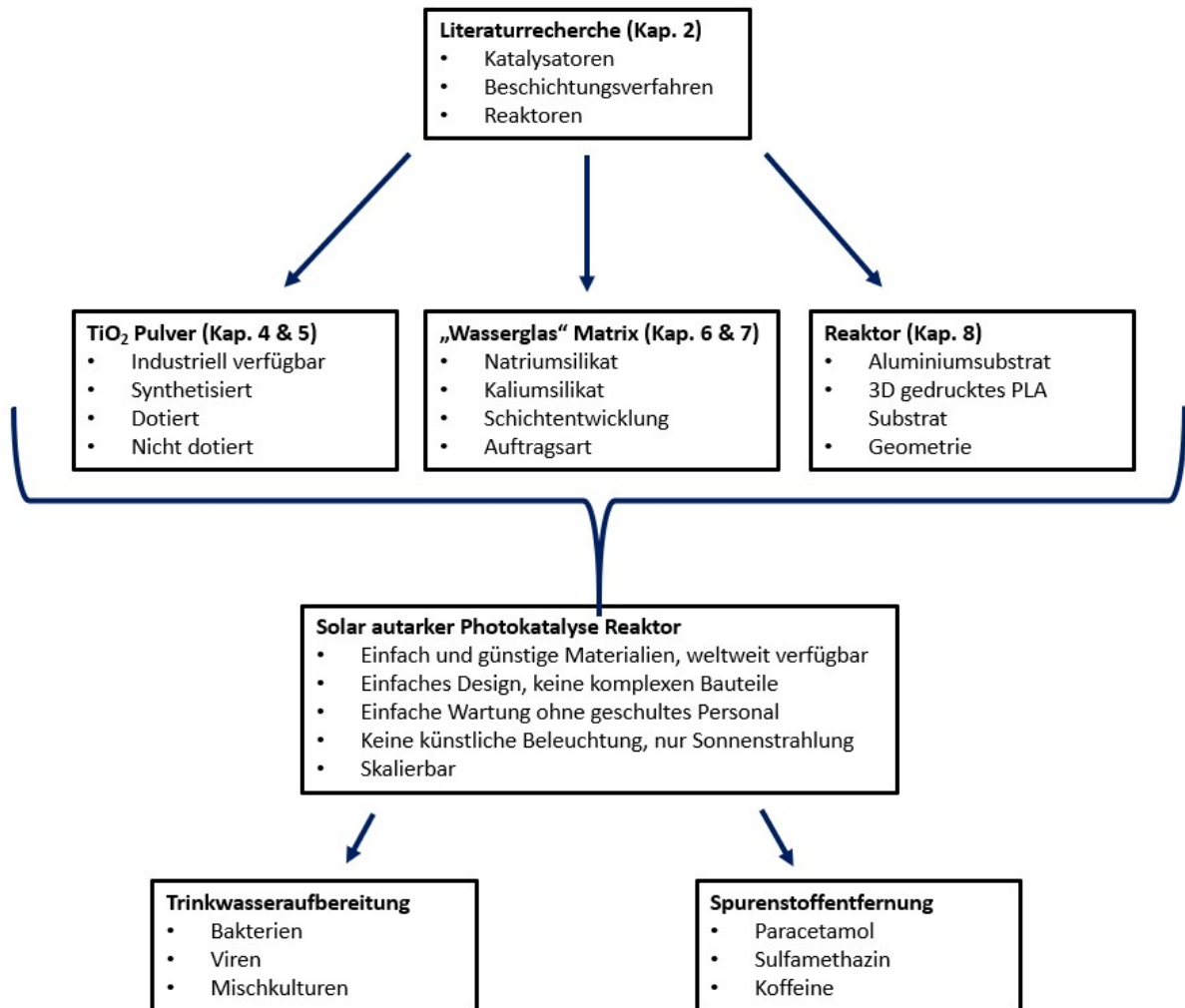


Abbildung 4. Flussdiagramm der methodischen Vorgehensweise dieser Arbeit.

2 Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik der für diese Arbeit relevanten Forschungsfelder systematisch aufbereitet. Aufgrund des interdisziplinären Charakters erfolgt die Darstellung so, dass ein klares Verständnis der zugrunde liegenden Konzepte gewährleistet ist.

2.1 Trinkwasseraufbereitungsverfahren

Die technische Wasserreinigung hat sich über Jahrhunderte hinweg von einfachen Filtrationsmethoden zu hochentwickelten, mehrstufigen Aufbereitungsverfahren entwickelt. Bereits in antiken Kulturen wie Mesopotamien, Ägypten oder dem antiken Griechenland wurden Sandfilter, Absetzbecken oder thermische Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität eingesetzt. Mit dem Aufkommen der modernen Hygienewissenschaften im 19. Jahrhundert – insbesondere nach der Erkenntnis, dass Krankheitserreger über Trinkwasser übertragen werden können – entwickelte sich die Wasseraufbereitung zu einem eigenständigen technischen Fachgebiet. Heute umfasst die Wasserreinigung komplexe physikalische, chemische und biologische Verfahren, die auf die spezifische Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe abgestimmt werden. Ziel ist es, nicht nur makroskopisch sichtbare Verunreinigungen zu entfernen, sondern auch gelöste Schadstoffe, Mikroorganismen und Spurenstoffe effektiv und dauerhaft aus dem Wasserkreislauf zu eliminieren [51].

2.1.1 Konventionelle Trinkwasseraufbereitung

Die Desinfektion stellt in der Regel den letzten Schritt im Trinkwasseraufbereitungsprozess dar. Ihr Ziel ist die Eliminierung pathogener Mikroorganismen, die für wasserbedingte Erkrankungen verantwortlich sind. Dabei kommen physikalische und chemische Verfahren zum Einsatz, die die Gesamtanzahl lebensfähiger Mikroorganismen im Wasser signifikant reduzieren und somit einen wesentlichen Beitrag zum Schutz der öffentlichen Gesundheit leisten [52]. Als konventionelle Desinfektionstechnologien gelten etablierte Verfahren, die weltweit im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden und sich durch nachgewiesene Wirksamkeit auszeichnen. Diese Verfahren sind jedoch häufig mit hohem chemischem, energetischem und infrastrukturellem Aufwand verbunden und setzen eine komplexe technische Infrastruktur sowie qualifiziertes Fachpersonal voraus [53]. Ein Beispiel dafür ist die Bodenseewasserversorgung, die mit groß dimensionierten Speicheranlagen, einer leistungsfähigen Ozonung und einem rund 1.700 Kilometer langen Leitungsnetz jährlich rund 130 Millionen Kubikmeter Trinkwasser vom Sipplinger Berg bei Überlingen bis in den Norden Baden-Württembergs verteilt. Sie stellt ein zentrales Element der regionalen Wasserversorgung dar [54]. Die derzeit weltweit eingesetzten Desinfektionsverfahren lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen, die physikalischen Methoden, wie Flockung, Sedimentation, Filtration, UV-Bestrahlung und Pasteurisierung, sowie die chemischen Methoden, wie die Chlorierung, Chloraminierung, die Behandlung mit Chlordioxid oder Ozon. Streng genommen gelten nur Verfahren, die auf Strahlung, Hitze oder chemischer Inaktivierung beruhen, als „Desinfektion“, da sie Mikroorganismen nicht nur entfernen, sondern inaktivieren oder zerstören. Es wird zwischen zwei Desinfektionsstrategien unterschieden, der Primärdesinfektion, zur Inaktivierung von Pathogenen im Rohwasser und der Sekundärdesinfektion, um eine potenzielle Wiederverkeimung während Lagerung und Verteilung zu verhindern [55]. Historisch war die Chlorierung die weltweit dominierende Methode. Aufgrund der Bildung potenziell toxischer Desinfektionsnebenprodukte (DBPs) hat die Attraktivität dieser Methode in den letzten Jahrzehnten jedoch abgenommen. Dies führte zur vermehrten Nutzung alternativer Desinfektionsverfahren wie Chlordioxid, Ozon und UV-Strahlung [53]. Neben diesen Standardverfahren existieren weitere konventionelle Methoden, etwa die Desinfektion mit Silberionen oder die kombinierte Anwendung von Ozon und Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Diese Verfahren finden allerdings

eher in speziellen Anwendungen Verwendung und sind nicht flächendeckend etabliert. Die wichtigsten konventionellen Desinfektionstechnologien werden im Folgenden näher erläutert.

2.1.1.1 Chlorung, Chloraminierung und Chlordioxid

Die Chlorung stellt die weltweit am häufigsten eingesetzte Methode zur Desinfektion von Trinkwasser dar. Dabei wird elementares Chlor oder chlorhaltige Verbindungen wie Natriumhypochlorit oder Calciumhypochlorit dem Wasser zugesetzt. Im wässrigen Milieu reagiert Chlor zu Hypochloriger Säure und Hypochlorit-Ionen, die gemeinsam als freies Chlor bezeichnet werden. Beide Spezies besitzen eine starke desinfizierende Wirkung und sind in der Lage, pathogene Mikroorganismen effektiv zu inaktivieren. Ein wesentlicher Vorteil der Chlorung ist das sogenannte Residualchlor – ein verbleibender Anteil des Desinfektionsmittels im Wasser –, das über die Verteilung und Speicherung hinweg eine langanhaltende keimhemmende Wirkung entfaltet. Dadurch bietet die Methode nicht nur eine kurzfristige Desinfektion, sondern auch einen Schutz vor Wiederverkeimung im Verteilungsnetz. Für eine effektive Anwendung der Chlorung gelten jedoch qualitative Anforderungen an das zu behandelnde Wasser. So wird empfohlen, die Methode nur bei klarem Wasser mit einer Trübung unter 1 NTU sowie bei einem pH-Wert unter 8 einzusetzen. Andernfalls kann freies Chlor mit Schwebstoffen oder organischen Verbindungen reagieren und dabei entweder in weniger wirksame Chloramine überführt oder durch Adsorption an Partikeln inaktiviert werden [55, 56]. Trotz ihrer hohen Wirksamkeit ist die Chlorung nicht ohne Nachteile. Dazu zählen insbesondere Geschmacks- und Geruchsveränderungen sowie die Bildung von DNPs, wie beispielsweise Trihalomethane oder Halogenessigsäuren, die unter bestimmten Bedingungen potenziell gesundheitsgefährdend sein können [57]. Insgesamt bleibt die Chlorung aufgrund ihrer einfachen Handhabung, breiten Verfügbarkeit und kostengünstigen Anwendung insbesondere in großen zentralen Systemen weiterhin ein bedeutender Bestandteil der konventionellen Wasserdeshinfektion – trotz zunehmender Bemühungen um alternative, nebenproduktarme Verfahren.

Bei der Chloraminierung werden Chlor und Ammoniak in einem kontrollierten Verhältnis zugesetzt, um gezielt Monochloramin zu erzeugen. Dieses wirkt langsamer als freies Chlor, bleibt aber länger stabil und eignet sich daher besonders zur Sekundärdesinfektion im Verteilungsnetz. Ein Vorteil ist die geringere Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNPs). Aufgrund seiner Langzeitwirkung wird Monochloramin oft ergänzend zur Primärdesinfektion (z. B. mit Chlor oder Ozon) eingesetzt, um eine kontinuierliche Desinfektionsleistung sicherzustellen. Chlordioxid ist ein starkes Oxidationsmittel mit höherer Wirksamkeit als Chlor und geringerer pH-Abhängigkeit. Es bietet ebenfalls einen langanhaltenden Schutz im Verteilungsnetz, erfordert jedoch eine Vor-Ort-Erzeugung durch Reaktion von Natriumchlorit mit Chlor oder Säure, da es nicht gelagert werden kann. Der erhöhte technische Aufwand beschränkt seine Anwendung meist auf die sekundäre Desinfektion [58].

2.1.1.2 Ozonung

Ozon (O_3) ist ein äußerst starkes Oxidationsmittel und wird in der Trinkwasseraufbereitung zur Desinfektion und Oxidation organischer Verbindungen eingesetzt. Es wird aufgrund seiner Instabilität vor Ort durch elektrische Entladung aus Umgebungsluft oder reinem Sauerstoff erzeugt und unmittelbar dem Wasser zugeführt. In der Desinfektion gilt Ozon – nach der Chlorung – als zweitwichtigstes Verfahren weltweit [55]. Ozon zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität aus und benötigt im Vergleich zu Chlor und Chlordioxid geringere Konzentrationen und kürzere Kontaktzeiten, um pathogene Mikroorganismen effektiv zu inaktivieren. Es ist besonders wirksam gegen resistente Erreger wie Sporen, Zysten, *Giardia lamblia* und *Cryptosporidium parvum*, gegen die andere Desinfektionsmittel nur eingeschränkt wirksam sind [58]. Trotz dieser Vorteile weist die Ozonung auch wesentliche Nachteile auf. Die Erzeugung von Ozon ist energieintensiv und erfordert eine technisch aufwendige Anlage. Zudem entstehen bei der Oxidation organischer Substanzen leicht assimilierbare organische Kohlenstoffe, die als Nährstoffe für Mikroorganismen dienen können. Aus diesem Grund ist

eine nachgeschaltete biologische Filtration erforderlich, um diese Abbauprodukte aus dem Wasser zu entfernen. Ein weiterer Nachteil ist die fehlende Depotwirkung, da Ozon im Wasser schnell zerfällt. Aus diesem Grund ist der Einsatz eines sekundären Desinfektionsmittels wie Chlor oder Monochloramin erforderlich, um das Risiko einer Wiederverkeimung im Verteilungsnetz zu minimieren [55]. Trotz der genannten Herausforderungen bleibt Ozon ein hochwirksames und vielseitig einsetzbares Desinfektionsmittel, insbesondere in großen zentralen Wasseraufbereitungsanlagen mit entsprechendem technischem und wirtschaftlichem Aufwand.

2.1.1.3 UV-Lampen

Bei der UV-Desinfektion wird das Wasser durch speziell konstruierte Reaktoren geleitet, in denen es einer UV-C Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 254 nm ausgesetzt wird. Diese Strahlung wird durch Niederdruck- oder Mitteldruck-Quecksilberdampflampen erzeugt, die entlang der Reaktorröhren angebracht sind. Die UV-C Strahlung wirkt direkt auf die DNA bzw. RNA von Mikroorganismen, indem sie deren Replikation behindert und dadurch die Vermehrung pathogener Keime effektiv verhindert. Ein wesentlicher Vorteil der UV-Desinfektion besteht darin, dass sie keine chemischen Rückstände hinterlässt und somit Geschmacks- und Geruchsveränderungen im Trinkwasser vermeidet. Zudem werden keine DNPs gebildet, was sie zu einer umweltfreundlichen Alternative zu chemischen Verfahren macht [58]. Allerdings besitzt die UV-Desinfektion keine Depotwirkung, da sie nur punktuell bei der Bestrahlung wirkt und keinen Schutz vor Wiederverkeimung im Verteilungsnetz bietet. Daher ist in vielen Anwendungen eine sekundäre Desinfektion (z. B. mit Chlor oder Monochloramin) erforderlich, um eine mikrobiologische Stabilität während der Verteilung zu gewährleisten. Ein technischer Nachteil ist die Verschlechterung der Strahlungsdurchlässigkeit durch Fouling: Ablagerungen von Eisen, Mangan, organischen Substanzen oder Biofilmen auf den Lampenhüllen können die UV-Durchlässigkeit erheblich reduzieren. Dies führt zu einer abnehmenden Desinfektionsleistung und erfordert regelmäßige Reinigung und Wartung, was insbesondere bei hohen Wasserhärten oder stark belastetem Rohwasser betrieblichen Mehraufwand mit sich bringt [57].

2.1.2 Trinkwasseraufbereitung in infrastrukturschwachen Gebieten

Die Anwendung der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen konventionellen Verfahren zur Trinkwasserdesinfektion gestaltet sich in Ländern des Globalen Südens aus verschiedenen Gründen als schwierig. Zum einen besteht eine Abhängigkeit von Chemikalien, die oft nur schwer erhältlich oder kostspielig sind. Hinzu kommt die Notwendigkeit einer stabilen Energieversorgung sowie die hohen Investitions- und Betriebskosten für den Bau und Unterhalt der erforderlichen Infrastruktur, wie Reinigungsanlagen und Leitungssysteme. Zum anderen fehlt es vielerorts an ausgebildetem Fachpersonal für den Betrieb und die Wartung solcher Systeme. Darüber hinaus wird die Nutzung von behandeltem Wasser teilweise durch eine mangelnde soziale Akzeptanz erschwert – insbesondere dann, wenn das Wasser nach der Behandlung einen ungewöhnlichen Geschmack oder Geruch aufweist, wie es bei der Chlorierung häufig der Fall ist [55]. Angesichts dieser Einschränkungen gewinnen einfache, dezentrale Wasseraufbereitungssysteme auf Haushaltsebene (HWT) zunehmend an Bedeutung. Solche Systeme sollen ein Mindestmaß an mikrobiologischer Sicherheit gewährleisten und dabei kostengünstig, wartungsarm, benutzerfreundlich und auf lokal verfügbare Ressourcen abgestimmt sein. Da die Zielgruppen dieser Technologien häufig zu den sozioökonomisch benachteiligten Bevölkerungsschichten zählen, ist es essenziell, dass keine speziellen Vorkenntnisse für die Bedienung erforderlich sind und Ersatzteile sowie Verbrauchsmaterialien leicht zugänglich und erschwinglich bleiben [38].

HWT Systeme sind in der Regel kleinskalige, für den Hausgebrauch ausgelegte Einheiten, die ohne zentrale Infrastruktur betrieben werden können. Abhängig von der Qualität der Wasserquelle kann eine Vorbehandlung zur Entfernung von Schwebstoffen notwendig sein, da diese die Effizienz

nachfolgender Desinfektionsschritte beeinträchtigen können. Im Haushalt lassen sich solche Vorbehandlungen durch einfache Maßnahmen wie Stoff- oder Sandfiltration, Flockung-Koagulation, oder Sedimentation umsetzen [59]. Diese Vorbehandlungen verbessern zwar die optische Klarheit des Wassers, jedoch werden pathogene Mikroorganismen (wie Bakterien, Viren und Protozoen), die für durch Wasser übertragene Krankheiten verantwortlich sind, nicht vollständig entfernt [53, 55]. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die wichtigsten HWT Verfahren zur dezentralen Trinkwasseraufbereitung, sowie deren mögliche Anwendung in Abbildung 5 dargestellt.

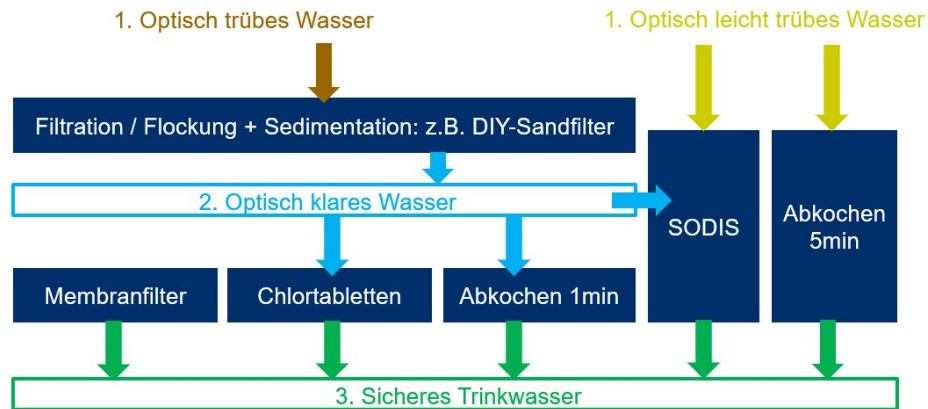


Abbildung 5. Übersicht der Anwendungs- und Kombinationsmöglichkeiten der einfachen Wasserreinigungsmethoden für sicheres Trinkwasser.

Die Methoden und deren geschätzte Einsatzkosten wurden übersichtlich von Angela et. al [60] zusammengefasst und in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 1. Geschätzte Kosten der einzelnen Methoden nach Angela et al. und deren Kosten für den Einsatz im Jahr pro Person [60].

Methode	Kosten /Person im Jahr [\$]	Kommentar
Abkochen	0–10,56	• Stark abhängig von Treibstoffkosten • Rekontaminierung in offenen Töpfen • Luftverschmutzung
Chlortabletten	0,66	• Keine Rekontaminierung durch verbleibendes Chlor im Wasser • Änderung des Geschmacks
Filtration	3,03	• Muss regelmäßig ausgetauscht werden
SODIS	0,63	• 2 Glasflaschen im Jahr nötig • Konsum innerhalb 24 h

2.1.2.1 Abkochen / Pasteurisierung

Das Abkochen von Wasser ist die älteste und zugleich eine der zuverlässigsten Methoden zur Herstellung von sicherem Trinkwasser. Es wird insbesondere in Entwicklungsländern häufig angewendet und zeichnet sich durch eine hohe Wirksamkeit gegenüber allen Klassen von Mikroorganismen aus. Sowohl Bakterien, Viren als auch Protozoen werden durch die thermische Behandlung zuverlässig abgetötet [55]. Für eine effektive Desinfektion ist es nicht zwingend

erforderlich, das Wasser bis zum Siedepunkt von 100 °C zu erhitzen. Bereits das Erhitzen auf Pasteurisierungstemperaturen von etwa 63 °C über einen Zeitraum von 30 Minuten reicht aus, um pathogene Keime signifikant zu reduzieren. Aufgrund der Tatsache, dass in vielen Haushalten keine Thermometer zur Temperaturkontrolle verfügbar sind, empfiehlt die WHO zur Sicherheit, das Wasser mindestens eine Minute lang sprudelnd kochen zu lassen. Bei trübem Wasser, das Partikel enthält, sollte die Kochdauer auf mindestens fünf Minuten verlängert werden, um eine ausreichende Inaktivierung von Krankheitserregern zu gewährleisten [52]. Ein erheblicher Nachteil dieser Methode ist der hohe Energiebedarf, der in Form von Brennstoffen wie Holz, Holzkohle, Gas oder Kerosin gedeckt werden muss. In vielen Regionen stellt die Beschaffung von Brennmaterial eine große Belastung dar – sei es durch finanzielle Kosten oder durch die zeitaufwändige Beschaffung von Holz. Insbesondere für Haushalte mit niedrigem Einkommen ist diese Methode daher nur bedingt nachhaltig und nicht für den dauerhaften Einsatz geeignet. Trotz dieser Einschränkungen bietet das Abkochen eine robuste, kurzfristig einsetzbare Lösung, insbesondere in Krisen-, Notfall- oder Katastrophensituationen, in denen andere Aufbereitungsmethoden nicht verfügbar oder nicht praktikabel sind [55].

2.1.2.2 Chlorung mit Tabletten

Die Verwendung von Chlortabletten zur Trinkwasserdesinfektion stellt eine einfache, kostengünstige und weltweit etablierte Methode dar [61]. In Abhängigkeit von der Wasserqualität und der Kontaminationslast lassen sich mit relativ geringen Mengen Chlor große Volumina an Trinkwasser desinfizieren. Die WHO empfiehlt für aufbereitetes Trinkwasser einen Chlorgehalt von 0,2–1,0 mg/L, um eine ausreichende mikrobiologische Sicherheit zu gewährleisten [62]. Die Vor- und Nachteile der Methode sind bereits in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben. Obwohl die Chlorung aufgrund der genannten Nachteile in einigen Regionen nicht als dauerhafte Lösung akzeptiert wird, hat sich der Einsatz von Chlortabletten als kurzfristige Notfallmaßnahme, insbesondere in Katastrophen- und Krisengebieten, international bewährt und gilt als praktikable Übergangslösung [63].

2.1.2.3 Filtration

Obwohl Filtrationsverfahren in vielen Entwicklungsländern häufig zur Verbesserung der Trinkwasserqualität eingesetzt werden, zählen sie im engeren Sinne nicht zu den Desinfektionstechnologien, da sie Mikroorganismen nicht inaktivieren, sondern lediglich mechanisch entfernen. Bei der Filtration durchläuft das Wasser eine poröse Struktur, bestehend aus Filtermaterialien wie Sand, Keramik oder Membranen. Je nach Porengröße und Aufbau des Filters können suspendierte Partikel sowie ein Teil der Mikroorganismen physikalisch zurückgehalten werden [59]. Die Effektivität der Filtration ist stark filtertypabhängig. Einfache Sandfilter sind in der Lage, größere Partikel und manche Bakterien zurückzuhalten, bieten jedoch keinen ausreichenden Schutz gegen Viren oder kleinere pathogene Keime. Keramikfilter mit mikroporöser Struktur erreichen hingegen eine gute Rückhaltewirkung gegenüber Bakterien und Einzellern und können in einigen Fällen sogar bestimmte Viren zurückhalten – obwohl Viren aufgrund ihrer geringen Größe grundsätzlich am schwersten zu filtern sind [53, 61]. Nachteile keramischer Filter sind ihre mechanische Empfindlichkeit sowie der regelmäßige Wartungsaufwand, der mitunter hohe Kosten verursachen kann und eine regelmäßige Schulung der Nutzerinnen und Nutzer erfordert. Dennoch ist die Filtration eine vielfach angewandte Technologie, insbesondere in Haushalten ohne Zugang zu zentraler Wasserversorgung. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist der hohe Grad an sozialer Akzeptanz: In vielen Kulturen wird dem gefilterten Wasser ein besonders hoher Vertrauensstatus zugeschrieben, was die Bereitschaft zur Anwendung solcher Technologien positiv beeinflusst [64].

2.1.2.4 Solare Trinkwasserdesinfektion (SODIS)

Die solarthermische Desinfektion (SODIS) basiert auf der kombinierten Wirkung von UV-Strahlung (280–400 nm) und erhöhter Wassertemperatur zur Inaktivierung pathogener Mikroorganismen im Wasser [38]. Der Hauptmechanismus der UV-induzierten Desinfektion ist die Absorption von UV-B

Strahlung (280–320 nm) durch die Doppelbindungen der Pyrimidinbasen in der DNA, wodurch benachbarte Pyrimidinbasen, Thymin und Cytosin, dimerisieren. Dabei handelt es sich um einen Schaden, der zu strukturellen Verzerrungen der DNA führt und dadurch die Replikation und Transkription hemmt [65–67]. Gleichzeitig erhöht sich durch Sonnenexposition die Wassertemperatur, was – bei Temperaturen über 45 °C – einen synergistischen Effekt auf die Desinfektionsleistung hat. Ab etwa 50 – 60 °C treten denaturierende Prozesse auf, die zusätzlich zur Inaktivierung beitragen [68]. Die Methode zeichnet sich durch ihre einfache Handhabung aus und umfasst vier Schritte, wie in Abbildung 6 dargestellt. Zunächst wird eine transparente Flasche gründlich gereinigt und mit dem zu behandelnden Wasser befüllt. Anschließend erfolgt die Exposition für mindestens sechs Stunden unter direkter Sonneneinstrahlung. Danach ist das Wasser trinkfertig und sollte zügig konsumiert werden. Das Prinzip wurde in den 1980er Jahren entwickelt, um eine einfache, kostengünstige und energieunabhängige Methode zur Trinkwasserdesinfektion für Haushalte in Entwicklungsländern bereitzustellen. Maßgeblich weiterentwickelt und wissenschaftlich validiert wurde es ab den 1990er Jahren durch ein Forschungsprojekt des Schweizerischen Wasserforschungsinstituts Eawag (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology). Alle Informationen zu Verbreitung der Methode und alle relevanten wissenschaftlichen Veröffentlichungen dazu finden sich auf einer eigens dafür eingerichteten Website [69]. Darüber hinaus wurden mehrere wissenschaftliche Übersichtsartikel veröffentlicht, die einzelne Aspekte hervorheben [38, 45, 60].

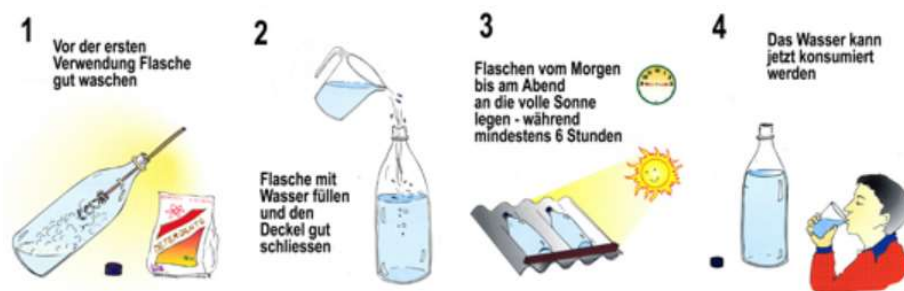


Abbildung 6. Veranschaulichung der vier Schritte des SODIS Verfahrens [70].

Für die Anwendung des SODIS Verfahrens werden in der Praxis vor allem transparente Kunststoff- oder Glasflaschen verwendet. Als besonders geeignet haben sich PET Flaschen mit einem Fassungsvermögen von 1 – 2 Litern erwiesen, da sie leicht verfügbar, bruchstark, UV-durchlässig und kostengünstig sind. Alternativ kommen auch Glasflaschen zum Einsatz, die eine höhere UV-Durchlässigkeit aufweisen, jedoch schwerer und zerbrechlicher sind und daher im mobilen Einsatz Einschränkungen mit sich bringen. Damit das Verfahren eine ausreichende Desinfektionsleistung erzielt, müssen bestimmte Anforderungen erfüllt sein. Das Wasser sollte nicht trüb sein, da Schwebstoffe und Partikel im Wasser die UV-Strahlung absorbieren oder streuen und so die Wirksamkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigen. Bei höheren Trübungswerten ist eine Vorbehandlung erforderlich, z. B. durch Sedimentation, Flockung oder Filtration, um die optische Klarheit des Wassers zu verbessern. Die Füllhöhe bzw. Breite der Flaschen sollte nicht mehr als 10 cm betragen, um eine gleichmäßige UV-Durchdringung bis in tiefere Wasserschichten zu gewährleisten. Darüber hinaus muss das verwendete Material eine hohe Transmission im UV-Bereich aufweisen, trübe oder verfärbte Flaschen sowie solche mit UV-blockierenden Additiven sind daher ungeeignet [60]. Unter optimalen Bedingungen bei voller direkter Sonneneinstrahlung, reicht in der Regel eine Belichtungszeit von 6 Stunden aus, um eine ausreichende Inaktivierung der meisten krankheitserregenden Keime zu erzielen. Bei wolkeigem Himmel oder gemäßigttem Klima sollte die Expositionszeit auf bis zu 48 Stunden verlängert werden. In Notfällen kann eine kürzere Exposition bei gleichzeitig erhöhter Wassertemperatur (>50 °C) ebenfalls wirksam sein. Die Effektivität des Verfahrens

hängt stark von der Sonneneinstrahlung ab, die durch Faktoren wie Breitengrad, Jahreszeit, Tageszeit, Wetterlage und Höhenlage beeinflusst wird. Besonders gute Bedingungen herrschen in den sogenannten Sonnengürtelregionen ($\pm 35^\circ$ um den Äquator), in denen die Globalstrahlung häufig über den erforderlichen Schwellenwert von ca. 500 W/m^2 steigt [45], siehe auch Kapitel 2.4.3.

Ein zentraler Vorteil von SODIS liegt in der Einfachheit der Anwendung, den geringen Kosten und der Unabhängigkeit von Chemikalien oder elektrischer Energie [61]. Zudem führt die Methode nicht zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten und verändert weder Geschmack noch Geruch des behandelten Wassers. Dennoch bestehen gewisse Limitationen: Das Verfahren ist nicht geeignet zur Entfernung chemischer Verunreinigungen wie Schwermetallen oder Pestiziden. Zudem fehlt eine Depotwirkung, wodurch keine Sicherheit vor Rekontamination während der Lagerung oder Verteilung besteht. Die gesundheitliche Wirksamkeit von SODIS ist in zahlreichen Studien belegt worden. Insbesondere wurden signifikante Reduktionen von Durchfallerkrankungen in Regionen mit regelmäßigem Einsatz nachgewiesen. Die Methode inaktiviert effektiv Bakterien wie *E. coli*, Enterokokken, Viren sowie Protozoen wie *Giardia lamblia* und *Cryptosporidium*, wobei Letztere höhere Temperaturen zur Inaktivierung erfordern. Die WHO stuft SODIS als "interim solution" mit akzeptabler Schutzwirkung ein, insbesondere in Regionen ohne Zugang zu zentralen Wasseraufbereitungsanlagen. In der praktischen Umsetzung finden sich SODIS Anwendungen vor allem in ländlichen Regionen Afrikas, Südasiens und Lateinamerikas. Hilfsorganisationen, NGOs und Initiativen wie die SODIS Foundation fördern den Einsatz durch Bildungs- und Aufklärungskampagnen, um die korrekte Anwendung sicherzustellen und die Akzeptanz zu erhöhen. Herausforderungen bestehen dabei insbesondere in der wetterabhängigen Zuverlässigkeit sowie in der regelmäßigen Durchführung [38].

Zur Optimierung des Verfahrens werden zunehmend technologische Erweiterungen untersucht. Dazu zählen unter anderem SODIS Systeme mit integrierten UV-Indikatoren, die den Desinfektionserfolg visualisieren, oder die Kombination mit photokatalytischen Beschichtungen (z. B. auf Basis von TiO_2), welche zusätzlich oxidative Abbauprozesse fördern. Solche Hybridlösungen könnten die Desinfektionsleistung weiter verbessern und die Effizienz bei suboptimalen Strahlungsverhältnissen erhöhen [71].

2.2 Abwasseraufbereitungsverfahren

Die Abwasseraufbereitung ist ein zentraler Bestandteil nachhaltiger Wasserwirtschaft und dient dem Schutz von Umwelt und Gesundheit. In Deutschland erfolgt sie überwiegend durch zentrale kommunale Kläranlagen, die über 96 % der Bevölkerung versorgen [72]. Ergänzend kommen dezentrale Systeme zum Einsatz, vor allem in ländlichen Gebieten oder bei industriellen Anwendungen [73]. Industriebetriebe betreiben häufig eine hauseigene dezentrale Vorreinigung, um Schadstoffe aus Prozessabwässern zu entfernen, bevor das Wasser entweder direkt in ein Gewässer eingeleitet oder in ein zentrales Mischsystem überführt wird [74]. Konventionelle Kläranlagen mit drei Reinigungsstufen stoßen bei der Entfernung von Spurenstoffen wie Arzneimitteln oder Mikroplastik an ihre Grenzen. Deshalb wird zunehmend eine vierte Reinigungsstufe etabliert, um die Gewässerqualität langfristig zu sichern [75].

2.2.1 Kommunale Abwasseraufbereitung

Die kommunale Kläranlage nach dem Stand der Technik besteht mindestens aus drei Klärstufen, dargestellt in Abbildung 7. Die vierte Klärstufe ist aktuell im Ausbau und erst bei 55 von ungefähr 9000 Kläranlagen in Deutschland vorhanden [72, 76]. Im Folgenden werden die einzelnen Aufbereitungsschritte und Technologien dazu vorgestellt.

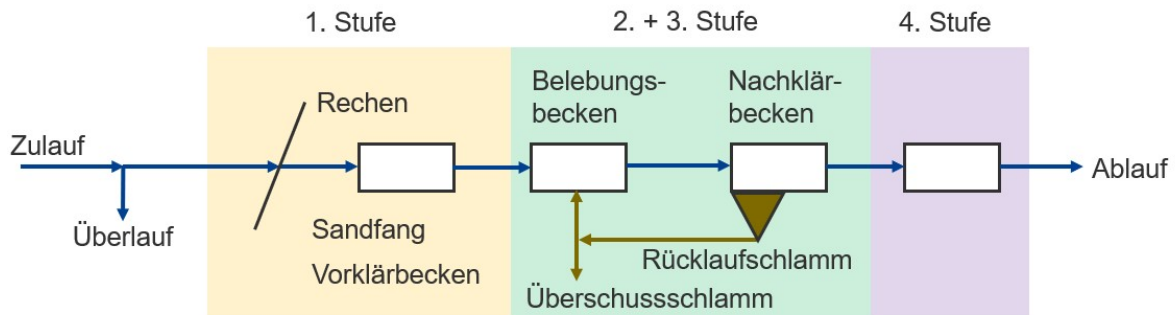


Abbildung 7. Flussdiagramm einer kommunalen Kläranlage mit der maximalen Anzahl von vier Reinigungsstufen.

2.2.1.1 Mechanische Reinigung (Vorreinigung 1. Stufe)

In der ersten Reinigungsstufe werden grobe und ungelöste Stoffe aus dem Abwasser entfernt, um die nachfolgenden Prozesse zu entlasten und die Funktion der biologischen Stufe nicht zu beeinträchtigen. Dies geschieht durch verschiedene mechanische Verfahren. Zunächst wird das Abwasser durch Rechenanlagen geleitet, die größere Feststoffe wie Papier, Plastik oder Laub zurückhalten. Anschließend passiert das Abwasser den Sandfang, wo sich schwerere mineralische Partikel wie Sand und Kies aufgrund der Schwerkraft absetzen. In einem anschließenden Fettfang werden aufschwimmende Stoffe, darunter Öle und Fette, durch gezielte Strömungsführung oder Abschöpfmechanismen entfernt. Abschließend sorgt das Vorklärbecken für die Sedimentation weiterer absetzbarer organischer Stoffe, insbesondere von Fäkalien, die sich am Boden sammeln und als Primärschlamm abgezogen werden [77].

2.2.1.2 Biologische Reinigung (Hauptreinigung 2. und 3. Stufe)

Nach der mechanischen Vorreinigung erfolgt die biologische Behandlung des Abwassers. Ziel dieser Stufe ist der Abbau gelöster organischer Verbindungen durch mikrobiologische Prozesse. Dies wird meist durch das Belebtschlammverfahren realisiert, bei dem Mikroorganismen in einem belüfteten Becken die im Abwasser enthaltenen organischen Substanzen metabolisieren. Alternativ kommen auch Tropfkörperanlagen oder Biofilter zum Einsatz, in denen Mikroorganismen auf Trägermaterialien wachsen und dort die Abwasserinhaltsstoffe abbauen. Neben organischen Verbindungen werden in dieser Stufe auch Stickstoffverbindungen reduziert. Durch den Prozess der Nitrifikation wandeln nitrifizierende Bakterien Ammonium in Nitrat um, welches anschließend in einer Denitrifikationsphase durch anaerobe Mikroorganismen zu molekularem Stickstoff reduziert wird. In einigen Anlagen erfolgt zudem eine biologische Phosphorelimination, bei der spezielle Mikroorganismen Phosphorverbindungen aufnehmen und im Belebtschlamm anreichern [78].

2.2.1.3 Chemische Reinigung (Nachreinigung 2. und 3. Stufe)

Die chemische Reinigungsstufe dient der weitergehenden Eliminierung von Nährstoffen, insbesondere von Phosphorverbindungen, sowie der Entfernung restlicher Stickstoffverbindungen. Hierbei kommen chemische Fällungs- und Flockungsverfahren zum Einsatz. Durch Zugabe von Fällungsmitteln, wie Eisen- oder Aluminiumsalzen, werden gelöste Phosphate in schwerlösliche Verbindungen überführt und anschließend durch Sedimentation oder Filtration aus dem Abwasser entfernt. Neben der Phosphorelimination trägt diese Stufe auch zur Abscheidung von verbleibenden Feinstoffen und Mikroverunreinigungen bei [79].

2.2.1.4 Vierte Reinigungsstufe (4. Stufe)

Zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Mikroschadstoffen sowie antibiotikaresistenten Keimen gewinnt der Einsatz einer vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen zunehmend an Bedeutung. Mit der neuen „Richtlinie EU 2024/3019 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Behandlung von kommunalem Abwasser“ wird die Einführung dieser sogenannten

„Viertbehandlung“ für Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 150.000 Einwohnerwerten bis zum Jahr 2045 verbindlich vorgeschrieben. Infolge dessen ist in den kommenden Jahren mit einem deutlichen Anstieg der Anzahl von Anlagen zu rechnen, die zur gezielten Spurenstoffelimination adsorptive Verfahren, wie den Einsatz von Aktivkohle, oder oxidative Verfahren, wie insbesondere die Ozonung, implementieren. Aktuell befinden sich in Deutschland 55 Kläranlagen mit einer vierten Reinigungsstufe in Betrieb, die entweder adsorptive Verfahren oder oxidative Verfahren sowie teils auch Kombinationen beider Technologien nutzen [76]. Die Ozonung, wie in Kapitel 2.1.1.2 ausführlich erläutert, ist ein energieintensives Verfahren, das mit der Bildung potenziell gesundheitsschädlicher Nebenprodukte wie Bromat einhergehen kann. Die Aktivkohleadsorption – sowohl in Form von Pulveraktivkohle als auch Granulataktivkohle – weist eine hohe Rückhalterate für zahlreiche Mikroschadstoffe auf, ist jedoch mit beträchtlichem Betriebs- und Wartungsaufwand sowie der Notwendigkeit zur fachgerechten Entsorgung der gesättigten Kohle verbunden [80]. Obwohl die Einführung weitergehender Reinigungsstufen maßgeblich zur Verbesserung der Gewässerqualität beiträgt, ist sie mit einem erhöhten Energiebedarf verbunden und kann, je nach Verfahren und Betriebsbedingungen, zu einem signifikanten Anstieg der CO₂ Emissionen führen [81]. Vor diesem Hintergrund wird intensiv an innovativen und ressourcenschonenden Technologien zur weitergehenden Abwasserbehandlung geforscht, um langfristig nachhaltige Lösungen zu etablieren.

2.2.2 Fortgeschrittene Technologien zur Spurenstoffentfernung

Zur effektiven Entfernung von Spurenstoffen wird derzeit intensiv an innovativen und ressourcenschonenden Verfahren geforscht. Neben der klassischen Aktivkohleadsorption und Ozonung stehen insbesondere Verfahren der Advanced Oxidation Processes (AOPs) im Fokus, die durch die Bildung hochreaktiver Spezies wie Hydroxylradikale eine vollständige Mineralisierung organischer Kontaminanten ermöglichen. Zu dieser Gruppe zählen unter anderem die Photokatalyse, die Elektrooxidation sowie kombinierte UV/H₂O₂- oder Ozonungsverfahren. Weitere Forschungsschwerpunkte betreffen die Entwicklung neuer Adsorptionsmaterialien, die Verbesserung bestehender Membranverfahren, biotechnologische Ansätze und naturbasierte Lösungen, übersichtlich dargestellt in Tabelle 2.

Tabelle 2. Überblick über die derzeit relevantesten technologischen Ansätze zur weitergehenden Spurenstoffelimination.

Technologie	Prinzip / Verfahren
Erweiterte Oxidationsverfahren (AOPs) [82]	Erzeugung hochreaktiver Spezies (z. B. Hydroxylradikale) zur unspezifischen Oxidation organischer Schadstoffe
¹ Photokatalyse (AOP) [41]	Lichtinduzierte Aktivierung eines Halbleiters (z. B. TiO ₂) zur Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies
¹ Elektrooxidation, UV/H ₂ O ₂ , Fenton [82]	Elektrochemische oder lichtgetriggerte Erzeugung von Hydroxylradikalen oder anderen Oxidantien
Innovative Adsorptionsmaterialien [83]	Adsorption an hochporösen oder funktionalisierten Materialien
Membranverfahren neuer Generation [83]	Physikalische Trennung durch semipermeable Membranen (Nanofiltration, Umkehrosmose, Hybridmembranen mit Adsorption/Photokatalyse)
Biotechnologische Verfahren [84]	Abbau durch spezialisierte Mikroorganismen oder enzymatische Prozesse

Naturbasierte Lösungen [85]	Nutzung biologischer Selbstreinigung in Pflanzenkläranlagen, Bodenfiltern oder Algenreaktoren
-----------------------------	---

2.3 Photokatalyse als erweitertes Oxidationsverfahren (AOP)

Die Photokatalyse stellt eine vielversprechende Variante der AOPs dar, die zur Elimination organischer Mikroschadstoffe in der Wasseraufbereitung untersucht wird. Das Verfahren basiert auf der lichtinduzierten Aktivierung eines Halbleitermaterials zur Erzeugung hochreaktiver Radikale wie Hydroxyl- und Superoxidradikale, die Schadstoffe unspezifisch oxidieren und bis zur vollständigen Mineralisierung abbauen können. Im Gegensatz zu anderen AOPs wie der Ozonung oder der UV/H₂O₂-Oxidation zeichnet sich die Photokatalyse durch ihr Potenzial zur solarbetriebenen Anwendung und den Verzicht auf externe Chemikalien aus [41] und gilt als besonders vielversprechend für dezentrale, energieeffiziente Anwendungen zur Wasserreinigung in infrastrukturschwachen Regionen.

2.3.1 Grundprinzipien der Photokatalyse am Beispiel von TiO₂

Die Photokatalyse ist ein lichtinduzierter Katalyseprozess, bei der elektromagnetische Strahlung genutzt wird, um chemische Reaktionen zu initiieren oder zu beschleunigen. Photokatalysatoren sind Halbleitermaterialien und spielen eine zentrale Rolle in diesem Prozess, da sie die Strahlung absorbieren und in chemische Reaktionsenergie umwandeln können [86].

2.3.1.1 Halbleitereigenschaften von TiO₂ und photonische Anregung

TiO₂ zählt aufgrund seiner elektrischen Eigenschaften, insbesondere seiner spezifischen Bandlücke, zu den anorganischen Halbleitermaterialien. Der Begriff Halbleiter bezeichnet Feststoffe, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen jener von Isolatoren und Leitern liegt und durch äußere Einflüsse – etwa thermische oder photonische Anregung – gezielt gesteuert werden kann. In der Festkörperphysik erfolgt die Klassifikation von Materialien hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit anhand des sogenannten Bändermodells, dargestellt in Abbildung 2. In diesem Modell werden die elektronischen Zustände in einem Festkörper durch zwei wesentliche Energiebereiche beschrieben: das Valenzband, in dem sich die Elektronen im Grundzustand befinden, und das Leitungsband, das von angeregten Elektronen besetzt wird und für den elektrischen Stromtransport verantwortlich ist. Zwischen diesen beiden Bändern liegt die sogenannte Bandlücke, die jene Energiemenge repräsentiert, welche erforderlich ist, um ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband zu überführen. Je nach Breite dieser Bandlücke unterscheidet man drei Klassen von Feststoffen. Isolatoren weisen eine große Bandlücke (> 3 eV) auf, wodurch nahezu kein Elektronentransfer möglich ist. Leiter besitzen keine Bandlücke, da das Valenz- und Leitungsband sich überlappt und sich Elektronen ohne äußere Energiezufuhr dort frei bewegen können. Halbleiter, wie TiO₂, verfügen über eine moderate Bandlücke (~ 0,1–3 eV), sodass Elektronen durch thermische oder photonische Energie angeregt werden können [87, 88]. Die spezifische Bandlücke von TiO₂ in der Kristallmodifikation Anatas beträgt etwa 3,2 eV, was einer Anregungswellenlänge von 387 nm entspricht und damit dem UV-A Spektrum zugeordnet wird. Erst durch die Zufuhr entsprechender Energie – beispielsweise durch UV-A Strahlung – kann ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband überführt werden [89]. Die zugrundeliegende Beziehung zwischen Energie und Wellenlänge des einfallenden Lichts lässt sich über die Einstein-Planck-Gleichung (1) beschreiben:

$$E_{\text{photon}} = h * \nu = \frac{h * c_0}{\lambda} = E_{\text{Gap}} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet h das Planck'sche Wirkungsquantum ($4,1357 \cdot 10^{-15}$ eV), c_0 die Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8$ m*s⁻¹), λ die Wellenlänge und ν die Frequenz des Photons [87].

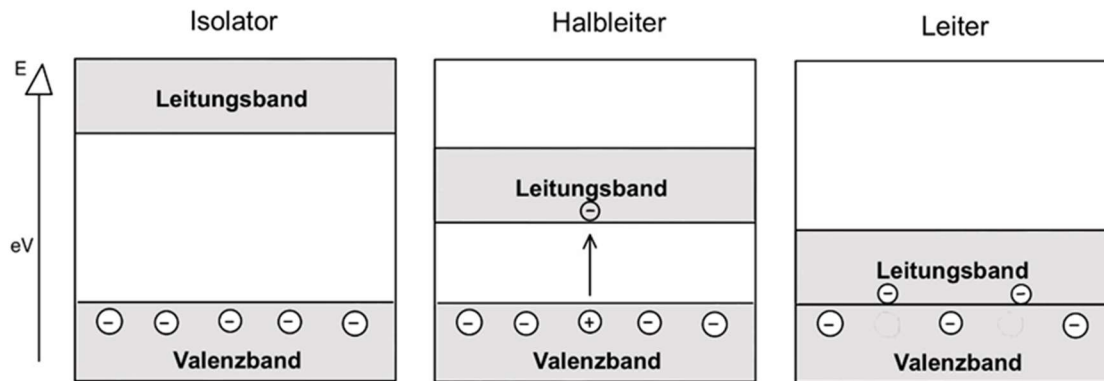


Abbildung 8. Bändermodell zur Veranschaulichung der Bandlücke von Isolatoren, Halbleitern und Leitern. Eigene Darstellung nach [87].

2.3.1.2 Heterogene Photokatalyse von TiO₂

Anders als bei klassischen Katalysereaktionen, die bei Umgebungstemperatur ohne den Einsatz von Licht ablaufen, und der Photochemie, bei der das Licht direkt von den Reaktanten absorbiert wird, fungiert der Photokatalysator als Vermittler, indem er die absorbierte Lichtenergie in eine für die Reaktion nutzbare Form bringt. Der Photokatalysator überträgt die Lichtenergie auf die Reaktanten und ermöglicht dadurch Redoxreaktionen, die andernfalls nicht ablaufen würden oder höhere Energiezufuhren benötigen würden. Dieser Effekt wurde durch die Experimente zur photoelektrochemischen Wasserspaltung erstmalig von Fujishima und Honda (1972) für Titanoxid veröffentlicht [90]. Die heterogene Photokatalyse ist ein besonderer Bereich der Photokatalyse, der auf der Wechselwirkung zwischen einem festen Katalysator und Reaktanten in einer flüssigen oder gasförmigen Phase beruht. Im Gegensatz zur homogenen Photokatalyse, bei der der Katalysator in derselben Phase wie die Reaktanten vorliegt, bietet die heterogene Photokatalyse eine leichtere Trennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten und eine höhere Stabilität.

Der Mechanismus der Photokatalyse basiert auf der Lichtabsorption und der darauffolgenden Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren innerhalb eines Halbleiterkatalysators. Dieser Prozess verläuft in mehreren Schritten: (1) Lichtabsorption und Anregung, (2) Elektron-Loch-Erzeugung, (3) Migration und Trennung der Ladungsträger, (4) Oberflächenreaktionen und Redoxprozesse, dargestellt in Abbildung 9. Bei Anregung des TiO₂ Photokatalysator mit UV-A Licht ($h\nu$) kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden. Dadurch entstehen im Kristallgitter Elektron-Loch-Paare (Ladungsträger), die aus einem Elektron, das sich im energiehöheren Leitungsband befindet, und einem Loch, das im energieärmeren Valenzband zurückbleibt, siehe Gleichung (2).



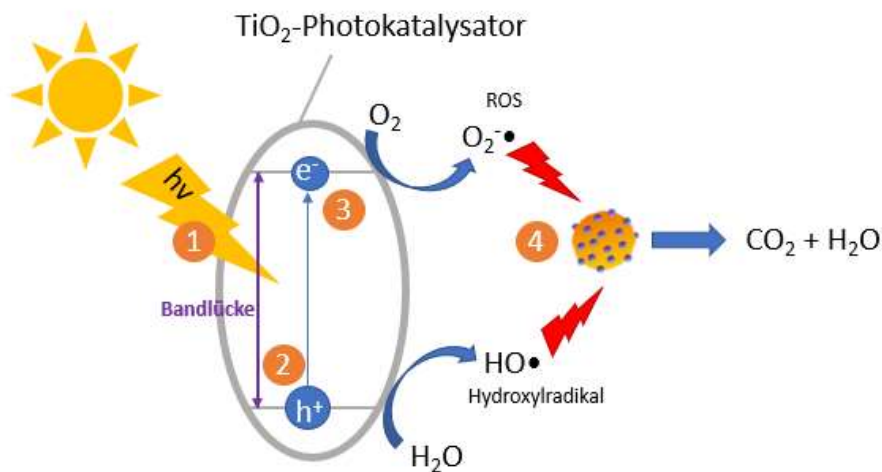


Abbildung 9. Veranschaulichung der Anregung eines TiO_2 Partikels durch UV-A Licht. Eigene Darstellung nach [44].

Das Elektron im Leitungsband (e_{CB}^-) weist reduktive Eigenschaften auf, während das Loch im Valenzband (h_{VB}^+) oxidative Eigenschaften besitzt. Nach Bildung der Elektron-Loch-Paare wandern die Elektronen und Löcher durch den Kristall des Halbleiters zur Oberfläche des Partikels. Da Elektronen und Löcher entgegengesetzte Ladungen besitzen, neigen sie zur Rekombination, was zur Freisetzung der absorbierten Energie in Form von Wärme führt, siehe Gleichung (3). Alternativ können die Elektronen-Loch-Paare an der Oberfläche des Partikels Redoxreaktionen mit adsorbierten Molekülen eingehen. In wässriger Umgebung können positive Löcher, als Oxidationsmittel, mit Wasser oder Hydroxidionen (OH^-) reagieren und dabei Hydroxylradikale ($\bullet\text{OH}$) bilden, siehe Gleichung (4). Die Elektronen im Leitungsband übernehmen die Funktion eines Reduktionsmittels und reagieren mit gelöstem Sauerstoff (O_2) zum Superoxid-Anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$), welches als reaktive Sauerstoffspezies (ROS) starkes Abbauverhalten zeigt, siehe Gleichung (5). Diese können mit Protonen (H^+) zu Hydroperoxylradikalen ($\bullet\text{OOH}$) weiterreagieren, siehe Gleichung (6), und durch nachfolgende elektrochemische Reduktion zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) reagieren (7) [41, 91, 92].



Die gebildeten Hydroxylradikale, die Superoxid-Anionen und Wasserstoffperoxid sind starke Oxidationsmittel und hochreaktiv. Sie reagieren metabolitfrei mit organischen Molekülen zu Wasser und CO_2 , siehe Gleichung (8), (9) und (10). Wie in Tabelle 3 dargestellt besitzen Hydroxylradikale im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln die höchste Oxidationsstärke, aufgrund ihres ungepaarten Valenzelektrons [93].

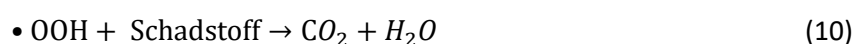
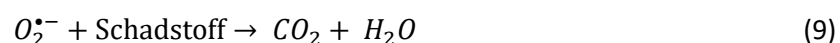
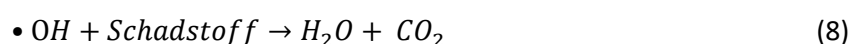


Tabelle 3. Standard-Redoxpotentiale der bei der Photokatalyse entstehenden Oxidationsmittel und ROS, sowie Chlor zum Vergleich [93].

Oxidationsmittel	Redoxpotential [V]
Hydroxylradikal	2,8
Atomarer Sauerstoff	2,42
Ozon	2,08
Wasserstoffperoxid	1,78
Hydroperoxylradikal	1,7
Molekulares Chlor	1,23

2.3.2 Materialeigenschaften und photokatalytische Aktivität von TiO_2

Titandioxid ist ein anorganisches Oxid und gehört zur Gruppe der Übergangsmetalloxide. Es besitzt eine hohe chemische und thermische Stabilität sowie einer geringe Leifähigkeit, ist gegenüber vielen chemischen Angriffen inert und zeigt eine gute Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung. Die drei Hauptkristallmodifikationen sind Anatas, Rutil und Brookit. Diese Phasen unterscheiden sich in ihrer Kristallstruktur, Dichte, thermischen Stabilität und optischen Eigenschaften. Während Rutil die thermodynamisch stabilste Phase ist, sind Anatas und Brookit metastabil und können durch thermische Behandlung in Rutil überführt werden. Brookit kommt in der Natur kaum vor und ist schwer zu synthetisieren, daher wird es für technische Anwendungen nicht betrachtet. Die spezifische Oberfläche der TiO_2 Partikeln ist bei nanoskaligem TiO_2 sehr viel höher als bei mikroskaligem hängt aber stark vom Herstellungsprozess ab, vgl. Kapitel 2.3.3.2. Die unterschiedlichen Eigenschaften sind der Anatas und Rutilphase sind in Tabelle 4 übersichtlich dargestellt.

Tabelle 4. Eigenschaften von TiO_2 für die beiden Kristallmodifikationen Anatas und Rutil.

Eigenschaften	Anatas [94]	Rutil [95]	Einheit
Kristallstruktur	Tetragonal	Tetragonal	[-]
Dichte	3,89	4,23	[g/cm ³]
Ti Atome pro Zelle	4	2	
Gitterparameter	a=0,3785 c=0,9514	a=0,4594 c=0,2958	[nm]
Indirekte Bandlücke	~ 3,2	~ 3,0	[eV]
Anregungswellenlänge	~387	~413	[nm]
Schmelzpunkt	~1843	~1843	[°C]

Die Gitterstrukturen von Anatas und Rutil bestehen aus TiO_6 Oktaedern, in denen jeweils ein Titanion von sechs Sauerstoffionen koordiniert wird. Die Unterschiede der Phasen ergeben sich hauptsächlich aus der Art der Verknüpfung dieser Oktaeder. Wie in Abbildung 10 veranschaulicht, sind die TiO_6 Oktaeder in der Rutil-Modifikation über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, während in den Modifikationen Anatas und Brookit eine Verbindung über gemeinsame Ecken erfolgt. In den Kristallstrukturen von Anatas und Rutil sind die Oktaeder in einem tetragonalen System angeordnet,

wohingegen Brookit eine orthorhombische Gitterstruktur aufweist. Aufgrund der dichteren Packung der TiO_6 Baueinheiten in der Rutil-Modifikation gilt diese als thermodynamisch stabilste Phase unter variablen Temperatur- und Druckbedingungen. Unter bestimmten Bedingungen erfolgt eine Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil. Diese Transformation findet nicht bei einer festen Temperatur, sondern innerhalb eines temperaturabhängigen Bereichs zwischen etwa 500 °C und 1100 °C statt. Die genaue Umwandlungstemperatur hängt dabei von verschiedenen Einflussfaktoren wie Verunreinigungen, Partikelgröße und Atmosphärenbedingungen ab [96].

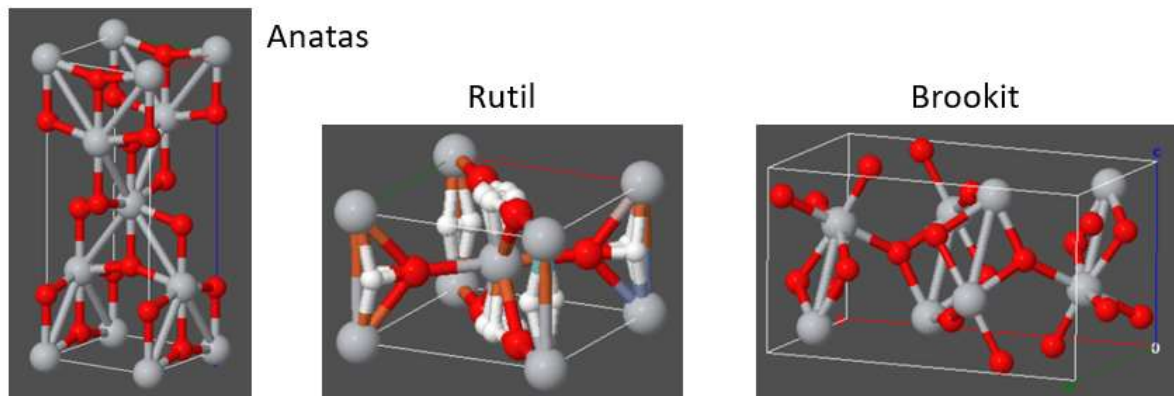


Abbildung 10. Elementarzellen der Kristallstrukturen von TiO_2 Anatas [94], Rutil [95] und Brookit [97]. Dabei sind in rot die Sauerstoff Anionen und in grau die Titan Kationen dargestellt.

Die photokatalytische Aktivität von TiO_2 wird durch eine Vielzahl von Materialeigenschaften beeinflusst, wobei die folgenden Fünf eine wichtige Rolle spielen: Das Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil, die Primärpartikelgröße, der Agglomerationsgrad (Sekundärpartikelgröße), die Anzahl und Verteilung von Gitterfehlern und die spezifische Oberfläche. Dabei beeinflussen sich die Eigenschaften untereinander, wodurch es nicht möglich ist, nur eine Eigenschaft gezielt zu verändern und eine Aussage über deren Anteil an der photokatalytischen Aktivität zu treffen [98]. Es gibt jedoch einige Hinweise in der Literatur, welche Kombinationen sich vorteilhaft auswirken.

Die Primärpartikelgröße des Photokatalysators stellt einen wesentlichen Parameter für dessen Aktivität dar, da eine größere spezifische Oberfläche eine höhere Anzahl an aktiven Reaktionszentren für photokatalytische Prozesse bereitstellt. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie neigen nanoskalige Primärpartikel zur Agglomeration, wodurch die zugängliche Reaktionsoberfläche reduziert wird und die Aktivität abnimmt. Diese Korrelation zwischen zunehmender Agglomeratgröße und abnehmender photokatalytischer Leistung wurde in verschiedenen Studien experimentell bestätigt [99].

Vergleichende Studien der Kristallmodifikationen zeigen, dass Anatas – trotz seiner im Vergleich zu Rutil etwas höheren Bandlückenenergie – in vielen Fällen eine signifikant höhere photokatalytische Aktivität aufweist. Reine Rutilphasen werden in der Literatur übereinstimmend als photokatalytisch inaktiv beschrieben [96, 100]. Auch reine Anatasphasen erreichen nicht die maximale Aktivität. Vielmehr hat sich der von der Evonik AG hergestellte P25- TiO_2 Katalysator in zahlreichen Studien als besonders leistungsfähig erwiesen. Aufgrund seiner hervorragenden photokatalytischen Eigenschaften gilt er als Referenzmaterial („Benchmark“) in der Forschung auf diesem Gebiet [101, 102]. Die überdurchschnittliche Aktivität von P25 wird vor allem auf seine phasengemischte Zusammensetzung zurückgeführt. P25 besteht typischerweise aus etwa 75–80 % Anatas und 20–25 % Rutil. Diese Kombination führt zu einer effektiveren Trennung der bei der Photonenanregung entstehenden Elektron-Loch-Paare. Während Anatas eine höhere Photoreaktivität aufweist, fungiert Rutil aufgrund seiner kleineren Bandlücke als Elektronenfänger. An der Grenzfläche zwischen beiden Phasen kommt

es zu einer sogenannten Heterojunktion, durch die Elektronen bevorzugt in die Rutilphase und Löcher in der Anatasphase verbleiben [103]. Diese räumliche Trennung der Ladungsträger reduziert die Rekombinationsrate signifikant und erhöht dadurch die photokatalytische Effizienz des Materials [104–106].

2.3.3 Dotierung von TiO_2 zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität

Trotz der Vorteile von TiO_2 als Photokatalysator, wie chemischer Stabilität, Nicht-Toxizität und Kosteneffizienz, weist das Material eine entscheidende Einschränkung auf: Die effektive photokatalytische Aktivität ist aufgrund der Bandlücke von Anatas (vgl. Kapitel 2.3.1.1) auf den UV-Bereich des Lichtspektrums begrenzt. Dies entspricht einer Wellenlänge von unter 390 nm, was nur etwa 4–5 % der natürlichen Sonneneinstrahlung ausmacht, vgl. Kapitel 2.4.3. Um das für die Photokatalyse nutzbare Spektrum auf sichtbares Licht auszudehnen und gleichzeitig die Effizienz durch reduzierte Rekombinationsraten von Elektron-Loch-Paaren zu steigern, wurde die gezielte Dotierung von TiO_2 mit Fremdatomen entwickelt. Dabei werden gezielt Fremdatome in das Kristallgitter eingebracht, um Defektniveaus einzuführen, die Bandlückenenergie zu verändern oder die Ladungsträgermobilität zu verbessern. Ziel ist es den TiO_2 Photokatalysator schon mithilfe von energieärmerem Blaulicht anzuregen ($\sim 400\text{--}500$ nm) um die Photokatalyse energetisch effizienter zu gestalten und für technische Anwendungen konkurrenzfähig zu machen [92].

2.3.3.1 Grundlagen und Mechanismen der TiO_2 Dotierung

Unter Dotierung wird die gezielte Einführung von Fremdatomen in ein Wirtsgitter verstanden, um spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften des Basismaterials zu modifizieren. Je nach Art und Position der eingebrachten Fremdatome lassen sich unterschiedliche elektronische Zustände innerhalb des Bandabstands erzeugen, die als Zwischenbandniveaus wirken und die Absorption von Licht im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen [107].

Ein grundlegender Unterschied in der Dotierung betrifft die Art der eingebrachten Ladungsträger. Bei TiO_2 geschieht dies typischerweise durch Substitution von Gitteratomen oder durch Einlagerung von Atomen in Zwischengitterpositionen. Dabei wird grundsätzlich zwischen der Dotierung des Kationengitters (Ti^{4+} -Positionen) und des Anionengitters (O^{2-} -Positionen) unterschieden. Bei der Dotierung des Kationengitters werden Titanionen (Ti^{4+}) durch Fremdatome mit abweichender Ladung ersetzt, etwa durch Übergangsmetalle wie Nb^{5+} , W^{6+} (n-Typ) oder Cr^{3+} , Al^{3+} (p-Typ). Bei der Dotierung des Anionengitters werden dagegen Sauerstoffionen (O^{2-}) durch Nichtmetalle wie N^- , S^{2-} oder C ersetzt. Zusätzlich wird die Art der Dotierung nach erzeugten Ladungsträgern in n-Typ- und p-Typ-Dotierung klassifiziert. Bei einer n-Typ-Dotierung (Donatordotierung) werden Fremdatome mit einer höheren Valenzelektronenzahl als Ti^{4+} eingebracht (z. B. Nb^{5+} , W^{6+}). Diese führen zu einem Elektronenüberschuss und zu ungebundenen Elektronen im Gitter. Diese benötigen viel weniger Energie, um vom Valenzband ins Leitungsband gehoben zu werden als die gebundenen Elektronen. Bei der p-Typ-Dotierung (Akzeptordotierung) dagegen werden Elemente mit einer geringeren Valenzelektronenzahl als Ti^{4+} eingebracht (z. B. Cr^{3+} , Al^{3+}). Dadurch werden Elektronen beweglich und es entstehen Elektronenlöcher, die sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Beide Dotierungsarten verändern die elektronische Struktur von TiO_2 und können Zwischenbandniveaus innerhalb der Bandlücke erzeugen. Diese fördern die Absorption von Photonen im sichtbaren Spektralbereich und verbessern dadurch die photokatalytische Aktivität [87]. Eine schematische Darstellung der Effekte auf die Bandstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt.

Metallische Dotierungen stellen eine der häufigsten Modifikationen von TiO_2 zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität dar. Typische Dotiermetalle sind Eisen (Fe) [108], Kupfer (Cu) [109], Silber (Ag) [110], Wolfram (W) [111], Zink (Zn) [112] oder Vanadium (V) [113]. Diese Metalle werden bevorzugt substitutiv auf Ti^{4+} -Positionen (Dotierung des Kationengitters) eingebaut und führen zu

einem elektronischen Zwischenzustand innerhalb der Bandlücke von TiO_2 , der eine Absorption von Licht im sichtbaren Spektralbereich ermöglicht. Zusätzlich verbessern metallische Dotierungen die Trennung von Elektronen und Löchern, indem sie als temporäre Ladungsspeicher fungieren und so die Rekombination unterdrücken. Risiken dabei sind die Rekombinationswirkung von Übergangsmetallen wie Fe oder Cu bei zu hoher Konzentration und chemische Instabilität oder Toxizität bestimmter Metalle, die die Umweltverträglichkeit einschränken.

Nichtmetallische Dotierungen zielen auf eine Modifikation des Valenzbandes um die Lichtabsorption in den sichtbaren Bereich zu verschieben. Typische Dotierstoffe sind Stickstoff (N) [114], Kohlenstoff (C) [115], Schwefel (S) [116] oder Bor (B) [117], die O^{2-} im Anionengitter ersetzen. Für die Dotierung mit Nichtmetallen gibt es drei verschiedene Möglichkeiten: 1. die Absenkung der Bandlücke, wie für metallische Dotanten, 2. Die Einführung eines verunreinigten Energieniveaus, welches sich oberhalb des Valenzbandes bildet, siehe Abbildung 11 ($h\nu_3$) oder 3. die Einbringung von Sauerstoffleerstellen, die an den Korngrenzen entstehen und zudem als Blocker zur Rekombination gelten, ebenfalls Abbildung 11 ($h\nu_3$). Ein zentraler Vorteil nichtmetallischer Dotierungen ist ihre im Vergleich zu metallischen Dotierstoffen geringere Toxizität. Allerdings sind die erzeugten elektronischen Zustände häufig nicht über lange Zeiträume stabil, was sich negativ auf die Langzeitleistung der Katalysatoren auswirkt [107].

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung ist die sogenannte Co-Dotierung, bei der sowohl metallische als auch nichtmetallische Elemente simultan eingebracht werden. Ziel ist es, Synergieeffekte zu nutzen, bei denen metallische Dotierungen die Trennung der Ladungsträger verbessern, während nichtmetallische Dotierungen die Lichtabsorption erweitern. Co-Dotierungen können beispielsweise durch Kombination von N und Fe oder C und W realisiert werden. Diese Strategie erlaubt eine gezielte Feineinstellung der Bandstruktur sowie eine Balance zwischen Lichtabsorption, Trägerdynamik und Reaktivität [118, 119].

Die Effizienz metallisch dotierter TiO_2 Systeme im sichtbaren Spektralbereich ist stark abhängig von der jeweils eingesetzten Synthesemethode. In verschiedenen Studien konnte keine signifikante Photoreaktivität unter sichtbarer Strahlung festgestellt werden; teilweise zeigten dotierte Materialien sogar eine verminderte Aktivität im UV-Bereich im Vergleich zu undotiertem TiO_2 . Diese Reduktion der Effizienz wird primär auf erhöhte Ladungsträger-Rekombinationsraten zurückgeführt, welche durch die Einführung metallinduzierter Defektniveaus innerhalb der Bandlücke begünstigt werden. Nichtmetallisch dotierte TiO_2 Photokatalysatoren weisen hingegen eine andere Problematik auf: Trotz gezielter Modifikation der Bandstruktur bleibt die photoaktive Leistung unter sichtbarer Strahlung bislang deutlich hinter der unter UV-Bestrahlung zurück. Vor diesem Hintergrund ist die Entwicklung und Optimierung fortschrittlicher Photokatalysatoren, die eine gesteigerte Aktivität im sichtbaren Wellenlängenbereich mit einer hohen chemischen und thermischen Stabilität kombinieren, von zentraler Bedeutung. Nur durch solche materialtechnischen Fortschritte kann eine langfristige und großskalige Implementierung photokatalytischer Systeme in umwelttechnischen Anwendungen realisiert werden [107].

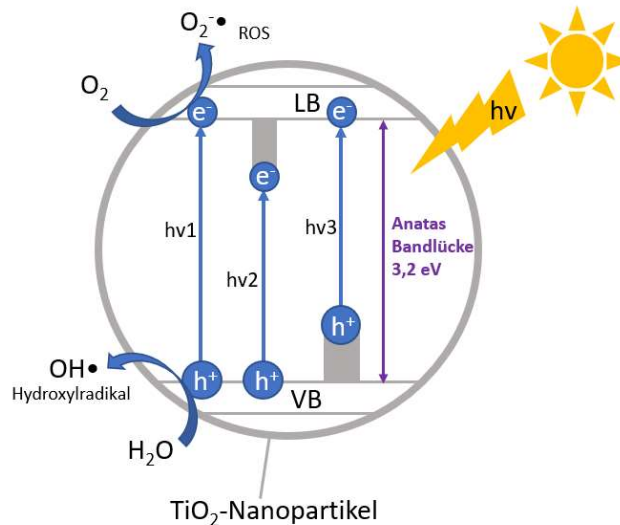


Abbildung 11. Bandstruktur von dotiertem TiO₂ mit metallischer p-Dotierung (hv2) und nicht metallischer n-Dotierung (hv3), sowie reines TiO₂ Anatas zum Vergleich (hv1). Eigene Darstellung nach [120].

2.3.3.2 Syntheseverfahren zur Dotierung von TiO₂

Abhängig vom eingesetzten Dotierstoff, dem gewünschten Einbauort im Gitter sowie von der angestrebten Anwendung kommen unterschiedliche Verfahren zur Anwendung. Die am weitesten verbreiteten Dotierungsmethoden für TiO₂ im Kontext photokatalytischer Anwendungen umfassen das Sol-Gel-Verfahren, die Imprägnierung sowie hydrothermale Syntheseverfahren. Diese Techniken zeichnen sich durch ihre vergleichsweise einfache Handhabung, niedrige Prozesskosten und moderate Temperaturbedingungen aus. Da die Synthesen typischerweise bei Temperaturen unterhalb von 600 °C durchgeführt werden, lässt sich eine unerwünschte Phasentransformation der metastabilen, photokatalytisch aktiven Anatas-Modifikation in die thermodynamisch stabilere, jedoch weniger reaktive Rutil-Phase wirksam vermeiden. Aus diesem Grund sind Festkörperreaktionen zur Dotierung von TiO₂ für umwelttechnische Anwendungen weniger geeignet, da sie hohe Temperaturen über 700 °C erfordern und somit die Stabilität der gewünschten Kristallstruktur gefährden. Demgegenüber stehen technologisch aufwendigere Verfahren wie ionenunterstütztes Sputtern, Ionenaustausch bzw. -implantation oder plasmagestützte Prozesse, welche zwar präzise Dotierungsprofile ermöglichen, jedoch mit hohem apparativem Aufwand, erhöhten Kosten und eingeschränkter Skalierbarkeit verbunden sind. Für großtechnische oder umwelttechnische Anwendungen, wie die Wasser- oder Luftreinigung, sind diese Verfahren daher in der Regel nicht wirtschaftlich oder praktikabel. Jedes dieser Verfahren bringt spezifische Vor- und Nachteile hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Aufwand, Skalierbarkeit und industrieller Anwendbarkeit mit sich. Einige Beispiele wurden in Kapitel 2.3.3.1 bereits referenziert [107].

Der Sol-Gel-Prozess ist eine der am häufigsten eingesetzten und vielseitigsten Methoden zur Dotierung von nanoskaligem TiO₂. Hierbei wird ein Sol durch Hydrolyse und Kondensation eines Titandioxid-Vorläufers (z. B. Titantetraethanolat) erzeugt. Der Dotierstoff wird der Lösung direkt zugesetzt und während der Gel-Bildung homogen eingebaut. Nach Trocknung und Kalzinierung entsteht ein hochdisperses, dotiertes Pulver. Das Verfahren erlaubt eine präzise Steuerung der Dotierstoffverteilung und läuft bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ab. Allerdings ist es in der Handhabung vergleichsweise aufwändig, die Skalierung auf industriellen Maßstab gestaltet sich schwierig, und bei unkontrollierter Kalzinierung kann es zur Dotierstoffausdiffusion kommen [121].

Die Imprägnierung mit anschließender Kalzinierung stellt eine besonders praxisnahe und industriell etablierte Methode dar mit einer Lösung des Dotierstoffs benetzt, getrocknet und anschließend

thermisch behandelt. Während der Kalzinierung diffundiert der Dotierstoff in das TiO_2 Gitter und kann dort substitutiv eingebaut werden. Die Methode zeichnet sich durch geringe Kosten und hohe Skalierbarkeit aus, ist jedoch anfällig für inhomogene Dotierverteilung und die Bildung unerwünschter Oberflächenkomplexe. Zudem ist die Reproduzierbarkeit stark vom gewählten Temperaturprofil abhängig [122].

Hydrothermale Verfahren erfolgen in geschlossenen Reaktoren (Autoklaven) unter erhöhtem Druck und moderaten Temperaturen von 100–250 °C. Der Dotierstoff wird in die wässrige Reaktionslösung eingebracht und während des Kristallwachstums in die TiO_2 Struktur eingebaut. Diese Methode ermöglicht eine exzellente Kontrolle über die Dotierstoffverteilung und Kristallmorphologie bei vergleichsweise geringem Energieeinsatz. Allerdings sind die Reaktionszeiten lang, und der apparative Aufwand hoch, was die industrielle Umsetzung einschränkt [101].

2.3.4 Vorkommen und Produktionsprozess von TiO_2

Titan(IV)-oxid (TiO_2) zählt zu den bedeutendsten industriell eingesetzten Oxiden weltweit. Es wird sowohl natürlich als Mineral gefunden als auch in großen Mengen synthetisch hergestellt. In der Natur tritt TiO_2 in den drei kristallinen Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit auf. Die weltweite Reserve beträgt schätzungsweise 650 Millionen Tonnen und kommt weltweit in primären Lagerstätten vor, insbesondere in Australien, Südafrika, den USA, der Ukraine, Kanada und Norwegen. Darüber hinaus ist Ilmenit (FeTiO_3) das wichtigste titanhaltige Erz für die industrielle Verarbeitung, obwohl es kein reines TiO_2 enthält. Der TiO_2 -Gehalt in Ilmenit liegt typischerweise zwischen 35 und 60 %. Es dient als primäre Rohstoffquelle für das Sulfatverfahren, kann aber auch für die Chloridroute aufbereitet werden. China besitzt produziert weltweit die größten Mengen TiO_2 auf Basis von Ilmenit [123].

Die industrielle Relevanz des Materials ergibt sich aus deren Eigenschaften, wie seiner chemischen Stabilität, Ungiftigkeit, Lichtstreuungseigenschaft und seiner Fähigkeit, UV-Strahlung zu absorbieren, die es zu einem vielseitig einsetzbaren Material machen [44]. Die globale Produktionsmenge von TiO_2 lag im Jahr 2022 bei 9,47 Millionen Tonnen [124]. Für die technische Herstellung von TiO_2 Pigmenten existieren zwei großtechnisch etablierte Verfahren: das Sulfatverfahren und das Chloridverfahren. Beide Verfahren basieren auf der Umwandlung titanhaltiger Rohstoffe – hauptsächlich Ilmenit (FeTiO_3) oder Rutil (TiO_2) – in reines Titandioxid. Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Dabei entsteht Titanylsulfat, das nach der Abtrennung der Eisenverbindungen durch Hydrolyse in ein amorphes Titandioxid-Hydrat überführt wird. Dieses Zwischenprodukt wird anschließend kalziniert, um kristallines TiO_2 in der Anatas- oder Rutil-Modifikation zu erhalten. Das Verfahren hat den Vorteil, auch niedrigwertige Rohstoffe verarbeiten zu können, ist jedoch mit einem hohen Säureverbrauch und entsprechender Abfallproblematik verbunden. Das Chloridverfahren hingegen nutzt reinen Rutil oder aufbereitete Ilmenit-Schlacke als Ausgangsmaterial. Dieses wird mit elementarem Chlor und Koks bei hohen Temperaturen zu Titantetrachlorid (TiCl_4) umgesetzt. Nach Reinigung durch Destillation wird TiCl_4 in einer oxidativen Flamme bei etwa 1000 °C zu TiO_2 oxidiert. Dieses Verfahren liefert besonders reine Produkte, ist jedoch auf hochwertige Rohstoffe angewiesen und technisch anspruchsvoller. Aufgrund geringerer Umweltbelastung und höherer Effizienz gilt es heute als das modernere Verfahren [125].

2.3.5 Anwendungen von TiO_2

Der überwiegende Anteil des produzierten TiO_2 wird in Pigmentqualität hergestellt und in der Farb-, Kunststoff-, Medizin- und Kosmetikindustrie eingesetzt. Aufgrund seines hohen Brechungsindex wird es vor allem als Weißpigment in Farben und Lacken verwendet aber auch in Kunststoffen, Textilien, bei der Papierproduktion sowie als UV-Blocker in Sonnencreme [126]. Ein wachsender Marktanteil entfällt auf nanoskaliges TiO_2 , das vor allem in technischen Anwendungen wie der Photokatalyse, der Sensorik

oder in UV-Schutzformulierungen zum Einsatz kommt [124]. Im Umweltbereich eignet sich Titanoxid neben seiner hohen photokatalytischen Aktivität besonders aufgrund seiner weiteren vorteilhaften Eigenschaften wie Biokompatibilität, niedriger Materialpreise und guter Verfügbarkeit, Ungiftigkeit, Korrosionsbeständigkeit sowie Photostabilität für den Einsatz zur Schadstoffentfernung als Katalysator [42, 127–129]. Neben dem Einsatz in der Wasseraufbereitung gibt es Anwendungen als selbstreinigende Schichten für Fassaden, Fenster oder Solarzellen, die durch Sonnenstrahlung aktiviert werden [130].

Die Sicherheit von Titandioxid als Lebensmittelzusatzstoff (E171) wird seit 2010 in Fachkreisen diskutiert und hat in den letzten Jahren zu regulatorischen Konsequenzen geführt. Mit der Änderung der EU Verordnung für Lebensmittelzusatzstoffe [131] dürfen seit dem 7. August 2022 keine Lebensmittel in der EU mehr in den Handel gebracht werden, die Titandioxid enthalten [132]. Die Lebensmittelsicherheit (EFSA) hatte nach Auswertung von insgesamt 12.000 Studien festgestellt, dass die Sicherheit von Titandioxid als Lebensmittelzusatzstoff nicht mehr gewährleistet ist. Dies betrifft insbesondere Bedenken bezüglich möglicher genotoxischer Wirkungen, die jedoch nicht in Humanstudien nachgewiesen, sondern lediglich nicht ausgeschlossen werden konnten. Es besteht daher keine unmittelbare akute Gefahr für die Gesundheit [133]. Ein Teil dieser Maßnahmen wurde von der Chemieindustrie vor dem Europäischen Gerichtshof (EuGH) erfolgreich angefochten, was jedoch die Unbedenklichkeit von Titandioxid nicht beweist. Das Gericht stellte fest, dass die umstrittene Klassifizierung und Kennzeichnung gegen das Kriterium verstoßen, wonach die Einordnung eines Stoffes als karzinogen nur auf einen Stoff mit intrinsischer Eigenschaft zur Krebserzeugung bezogen werden darf. Die Gefahr der Karzinogenität besteht nur in Verbindung mit spezifischen, lungengängigen Titandioxidpartikeln, die in einem bestimmten Aggregatzustand, einer spezifischen Form, einer festgelegten Größe und einer definierten Menge vorliegen. Diese Gefahr manifestiert sich ausschließlich bei einer Überlastung der Lunge und entspricht einer Toxizität auf Partikelebene [134]. Die Europäische Arzneimittelbehörde EMA plante bis April 2024 eine erneute Bewertung von Titandioxid, die den Fortschritt bei der Entwicklung von Alternativen von Arzneimitteln berücksichtigen sollte. Allerdings liegen bislang keine öffentlich zugänglichen Informationen darüber vor, ob die EMA diese Neubewertung bereits abgeschlossen oder veröffentlicht hat.

2.4 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Die direkte Bestimmung der photokatalytischen Aktivität stellt eine methodische Herausforderung dar. Zwar ermöglichen moderne Analyseverfahren, wie beispielsweise die Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR), die Messung von Elektronenrekombinationszeiten – eine unmittelbar übertragbare Korrelation zur Bildung reaktiver Spezies, ist daraus jedoch nicht direkt ableitbar [105]. Neben der quantitativen Bildung dieser Radikale ist auch die stoffliche Beschaffenheit der abzubauenen Verbindungen von Bedeutung. Der photokatalytische Abbau hängt nicht nur von den erzeugten Radikalen ab, sondern wird auch durch substanzspezifische Eigenschaften beeinflusst. Hierzu zählen die Molekülstruktur, die elektrische Ladung, die Polarität sowie die Affinität zur Adsorption an der Katalysatoroberfläche. Die Oberflächenchemie der Photokatalysatorschicht, etwa deren Ladungsverteilung und Hydrophilie, beeinflusst dabei die Effektivität der Substratbindung und somit die Reaktionskinetik [44].

Um die photokatalytische Effizienz vergleichbar zu evaluieren, werden in der Literatur standardisierte Modellsubstanzen eingesetzt, die als Indikatoren für die Abbaubarkeit unter definierten Versuchsbedingungen dienen. Das vorliegende Kapitel behandelt zunächst die grundlegenden Vorgänge im Rahmen der Photokatalyse und anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Modellsubstanzen vorgestellt.

2.4.1 Adsorption und Desorption

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen aus einer Flüssigkeit oder einem Gas an der Oberfläche eines Festkörpers. Im Gegensatz zur Absorption handelt es sich bei der Adsorption um ein oberflächengebundenes Phänomen. Die Adsorptionsprozesse sind entscheidend für eine Vielzahl heterogener Katalyseprozesse, da sie die Grundlage der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Zielsubstanzen bilden. Adsorption kann grundsätzlich in zwei Mechanismen unterteilt werden, die Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption erfolgt die Anlagerung der Moleküle durch schwache intermolekulare Kräfte, insbesondere van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dieser Prozess ist in der Regel reversibel, benötigt nur geringe Aktivierungsenergie und tritt bereits bei niedrigen Temperaturen auf. Die Bindung ist relativ schwach, wodurch adsorbierte Moleküle nach einer Reaktion leicht wieder von der Oberfläche des Katalysators desorbieren können. Im Gegensatz dazu basiert die Chemisorption auf der Bildung starker chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Oberfläche, häufig in Form kovalenter oder ionischer Bindungen. Diese ist meist irreversibel und mit einer Aktivierungsbarriere verbunden. Durch die starke Wechselwirkung verbleiben die Moleküle länger oder dauerhaft auf der Oberfläche [135].

Im Kontext der photokatalytischen Wasserreinigung mit immobilisierten TiO_2 Schichten ist vor allem die Physisorption von Bedeutung. Ziel ist es, dass organische oder anorganische Schadstoffe temporär an der Katalysatoroberfläche adsorbieren, dort über reaktive Sauerstoffspezies oxidativ abgebaut und anschließend die Abbauprodukte wieder in die Flüssigphase des Reaktors freigesetzt werden. Die Reversibilität ist hierfür essenziell, da nur so eine kontinuierliche Katalysatorfunktion gewährleistet werden kann. Eine zu starke Bindung würde hingegen zur Belegung aktiver Zentren führen und die Katalysatoroberfläche im Laufe der Zeit deaktivieren [136]. Dieses Prinzip wird Sabatier-Prinzip genannt und wird oft durch einen sogenannten Volcanoplot veranschaulicht, bei dem die katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Adsorptionsenergie eine vulkanartige Kurve zeigt. Der maximale Punkt markiert die optimale Wechselwirkung. Die Adsorption von erfolgt über mehrere aufeinanderfolgende Teilschritte, die die gesamte Kinetik des Adsorptions- und Reaktionsprozesses bestimmen:

1. Konvektion bzw. Transport des Adsorptivs an den Rand der Grenzschicht
2. Molekularer Transport durch die Grenzfilmmembran (diffusionslimitierter Schritt)
3. Adsorption an der Partikeloberfläche und Transport zu den aktiven Zentren
4. Energetische Wechselwirkung und Reaktion am aktiven Zentrum
5. Desorption der Reaktionsprodukte

Zunächst wird das Adsorptiv (z. B. ein organisches Molekül) durch Konvektion oder Diffusion aus der flüssigen Phase an den Rand der Grenzschicht transportiert, die das suspendierte TiO_2 Partikel umgibt. Dieser Schritt hängt maßgeblich von der Turbulenz, Partikelgröße und dem hydrodynamischen Verhalten im Reaktor ab. In der Grenzschicht, einem dünnen, laminaren Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche des Partikels, erfolgt der molekulare Diffusionstransport. Dieser stellt häufig die geschwindigkeitsbestimmende Phase dar, insbesondere bei geringer Turbulenz oder viskosen Medien. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist abhängig vom Konzentrationsgradienten, der Temperatur sowie der Dicke der Grenzschicht. Nach Überwindung der Grenzschicht trifft das Molekül auf die Oberfläche des TiO_2 Partikels, wo die Anlagerung an adsorptive Zentren erfolgt. Die Diffusion entlang der Partikeloberfläche (Oberflächendiffusion) kann bei hohen Bedeckungsgraden eine Rolle spielen, bis das Molekül ein aktives Reaktionszentrum erreicht. Am katalytisch aktiven Zentrum kommt es zur Wechselwirkung mit Photonen-induzierten Ladungsträgern. Hierbei erfolgt die eigentliche oxidative Reaktion, die zur Zersetzung des Adsorptivs führt. Nach der Reaktion werden die gebildeten Abbauprodukte durch thermodynamisch begünstigte Desorption wieder in die Flüssigphase abgegeben und die aktiven Zentren werden für nachfolgende Adsorptions- und Reaktionszyklen frei

[137]. Die beschriebenen Effekte und Mechanismen gelten auch für immobilisierte Partikel und sind in Abbildung 12 dargestellt.

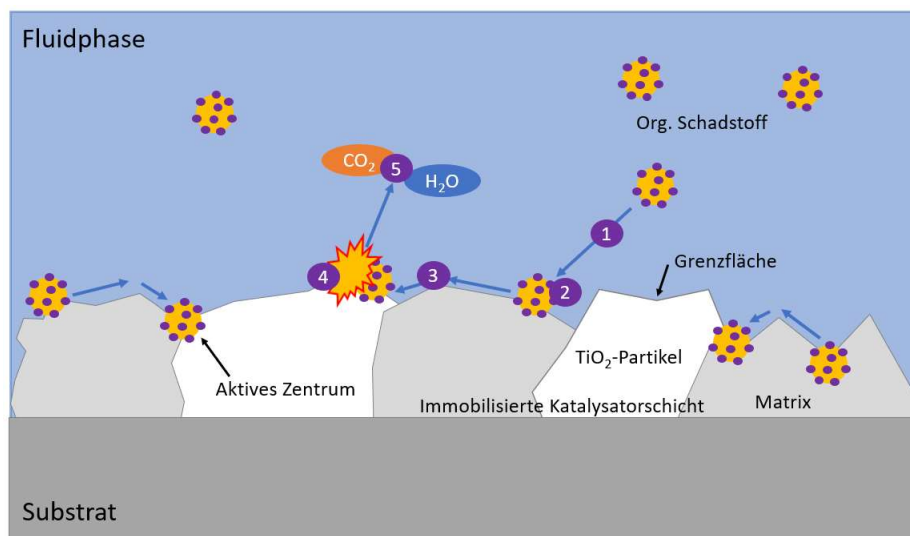


Abbildung 12. Adsorptionsvorgänge an einer Schicht mit immobilisiertem TiO_2 Partikeln.

2.4.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionsordnung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der an einer chemischen Reaktion beteiligten Reaktanten. Sie ergibt sich aus der empirischen Form des Geschwindigkeitsgesetzes und muss experimentell bestimmt werden. Unterschieden werden dabei insbesondere Reaktionen nullter, erster, zweiter und dritter Ordnung. Die Reaktionskinetik photokatalytischer Prozesse beschreibt die Geschwindigkeiten, mit denen Schadstoffe durch reaktive Sauerstoffspezies oxidativ abgebaut werden. Grundsätzlich lässt sich die Geschwindigkeit einer Reaktion als Funktion der Konzentration des Reaktanden beschreiben, nach Gleichung (11) [138]:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k * c^n \quad (11)$$

Dabei ist: r die Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]; k die Geschwindigkeitskonstante [konzentrations- und temperaturabhängig]; c die Konzentration des Reaktanden [mol L^{-1}] und n die Reaktionsordnung. Die Lösung dieser Differentialgleichung für verschiedene Reaktionsordnungen liefert das Zeitgesetz, dargestellt in Tabelle 5 [138].

Tabelle 5. Geschwindigkeits- und Zeitgesetze für Reaktionen von 0ter bis 3ter Ordnung.

Reaktionsordnung n	Reaktionsgeschwindigkeit r	Integriertes Zeitgesetz
0	$-\frac{dc}{dt} = k$	$c = c_0 - k * t$
1	$-\frac{dc}{dt} = k * c$	$c = c_0 * \exp(-k * t)$
2	$-\frac{dc}{dt} = k * c^2$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k * t$
3	$-\frac{dc}{dt} = k * c^3$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k * t$

Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Reaktanden. Dies tritt bei gesättigter Adsorption an der Katalysatoroberfläche auf, wenn alle aktiven Zentren belegt sind. Solche Kinetiken können bei hohen Schadstoffkonzentrationen beobachtet werden. Der Abbau erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit, bis die Konzentration so weit gesunken ist, dass aktive Zentren wieder frei werden. Bei Reaktionen 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Reaktanden, insbesondere bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen, bei denen nur ein Bruchteil der aktiven Zentren besetzt ist. Dies ist die häufigste Reaktionsordnung bei einfachen Zerfalls- oder Umwandlungsreaktionen. Die Halbwertszeit ist unabhängig von der Anfangskonzentration. Bei Reaktionen zweiter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat der Konzentration eines Reaktanden oder zum Produkt der Konzentrationen zweier Reaktanden. Drittordnungsreaktionen sind selten, da das gleichzeitige Zusammenstoßen von drei Molekülen ein unwahrscheinlicher Prozess ist [138].

Photokatalytische Abbauprozesse werden häufig modelliert, um die zugrunde liegenden Mechanismen besser zu verstehen und die Effektivität unterschiedlicher Systeme miteinander zu vergleichen. Diese Modelle werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst, darunter die eingesetzte Testsubstanz, das experimentelle Design, die Versuchsdurchführung sowie die Integration zusätzlicher Verfahren, wie beispielsweise der Einsatz von Wasserstoffperoxid oder der Photo-Fenton-Reaktion. Die zur Beschreibung der Abbaukinetik verwendeten Reaktionsordnungen variieren je nach Studie. Eine Kinetik nullter Ordnung wird typischerweise dann beobachtet, wenn die Konzentration des Reaktanden hoch oder die katalytisch aktive Oberfläche begrenzt ist [139, 140]. Kinetiken erster Ordnung werden häufig bei der photokatalytischen Zersetzung organischer Schadstoffe in stark verdünnten wässrigen Lösungen angewandt, wobei angenommen wird, dass sowohl die Katalysatorkonzentration als auch die Lichtintensität konstant bleiben [141]. Darüber hinaus werden in der Literatur oft Pseudo-Erstordnungsreaktionen beschrieben, die ein Verhalten zwischen nullter und erster Ordnung abbilden [142–145]. Auch Reaktionen höherer Ordnung, wie beispielsweise Reaktionen zweiter Ordnung [146] oder Pseudo-Zweitordnungsreaktionen [147], wurden dokumentiert. Für Systeme mit immobilisierten Katalysatorschichten beinhalten die Modellansätze in der Regel neben der Reaktionskinetik auch Adsorptionseffekte. Wenn die Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet wird, kommt häufig der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zur Anwendung [145, 148, 149], ebenso wie der Eley-Rideal-Mechanismus [150–152].

2.4.3 Solarstrahlung und künstliche Strahlungsquellen

Die Effizienz photokatalytischer Prozesse wird maßgeblich durch die Wellenlänge und Intensität der eingesetzten Strahlungsquelle bestimmt, da die Aktivierung des Katalysators ausschließlich durch Photonen mit ausreichender Energie erfolgt. Für undotiertes TiO_2 ist die Anregung von Elektronen über die Bandlücke hinweg erforderlich, wofür Strahlung im ultravioletten Bereich notwendig ist (siehe Kapitel 2.3.1.1). Sowohl Sonnenstrahlung als auch künstliche Lichtquellen können diese Anregung bewirken, unterscheiden sich jedoch in ihrer spektralen Zusammensetzung, Intensität und Verfügbarkeit erheblich. In der Anwendung stellt die Nutzung natürlicher Sonnenstrahlung eine nachhaltige und ressourcenschonende Option dar, welche auf der ganzen Welt verfügbar ist [41]. Die spektrale Zusammensetzung des Sonnenlichts ist in Abbildung 13 dargestellt.

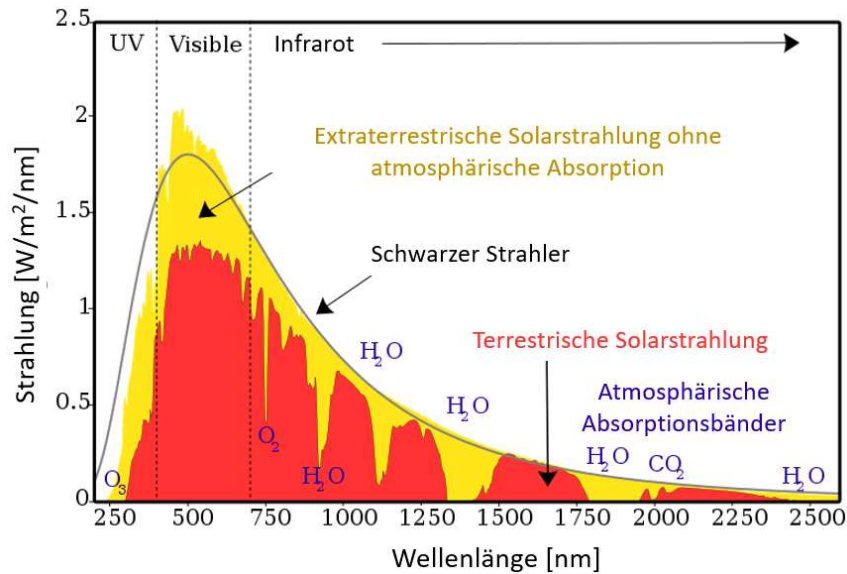


Abbildung 13. Solares Spektrum von extraterrestrischer und terrestrischer Solarstrahlung [153].

Die von der Sonne emittierte Strahlung erstreckt sich über das gesamte elektromagnetische Spektrum. Aufgrund von Absorptions-, Streu- und Reflexionsprozessen in der Erdatmosphäre erreicht jedoch nur ein begrenzter Anteil dieser extraterrestrischen Strahlungsleistung die Erdoberfläche. Die sogenannte Solarkonstante beträgt durchschnittlich $1321\text{--}1412 \text{ W/m}^2$ aufgrund der unterschiedlichen Entfernung der Erde zur Sonne [154]. Davon entfallen etwa 43 % auf sichtbares Licht ($400\text{--}700 \text{ nm}$), rund 50 % auf Infrarotstrahlung ($>700 \text{ nm}$) und lediglich etwa 4–5 % auf den UV-Bereich ($100\text{--}400 \text{ nm}$) [155]. Die tatsächlich am Boden verfügbare Strahlungsleistung variiert in erheblichem Maße in Abhängigkeit zahlreicher Standortfaktoren wie dem Sonnenstand in Abhängigkeit des Breitengrades (Azimut), der Strahlungsdynamik im Tages- und Jahresverlauf, der Atmosphärenzusammensetzung sowie Wetterbedingungen abhängig ist.

Besonders vorteilhafte Bedingungen für solare Anwendungen finden sich in den sogenannten Sonnengürtelregionen zwischen $\pm 35^\circ$ geographischer Breite, wo die Globalstrahlung über weite Teile des Jahres regelmäßig Werte über 500 W/m^2 UV-A Strahlung überschreitet. Für das SODIS Verfahren, siehe Kapitel 2.1.2.4, wurde dafür ein extra Parameter eingeführt, das sogenannten SODIS Potential. Es beschreibt die geografische und klimatische Eignung eines Standorts für die Anwendung des SODIS Verfahrens zur Trinkwasserdesinfektion und quantifiziert, wie viele Tage im Jahr in einer bestimmten Region ausreichend solare Strahlung zur effektiven Inaktivierung von Mikroorganismen zur Verfügung steht – eine 4 Log Reduktion von E.coli in 6 Stunden [45]. Abbildung 14 zeigt die Ergebnisse der Studie nach Weltregionen.

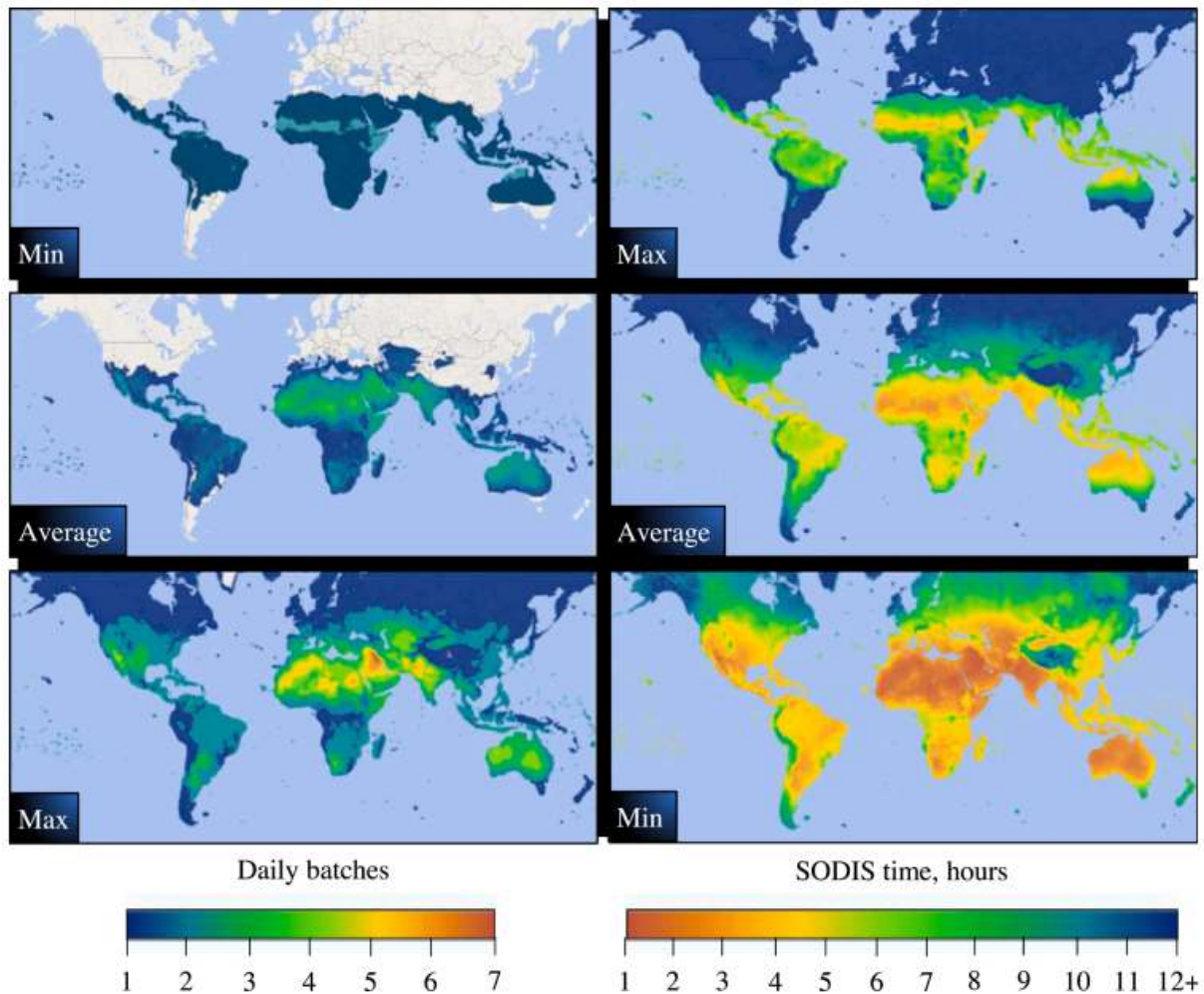


Abbildung 14. Übersicht des SODIS Desinfektionspotentials in der Welt. Tägliche Anzahl an SODIS Batches mit 4-Log Desinfektionen (links) und minimale Zeit für einen Batch mit 4-Log Desinfektion (rechts) nach [45].

Im Gegensatz dazu ermöglichen künstliche UV Lichtquellen standardisierte Versuchsbedingungen und reproduzierbare Photonenflüsse, weshalb sie vorwiegend in Laborversuchen und bei der Charakterisierung von Photokatalysatoren eingesetzt werden. Sie erlauben eine konstante Bestrahlungsintensität, spektrale Stabilität sowie definierte geometrische Anordnungen, wodurch systematische Parameterstudien möglich sind. Die Auswahl der geeigneten UV-Strahlungsquelle ist stark abhängig von der Zielanwendung, der verfügbaren Infrastruktur, den Umwelтанforderungen sowie den Anforderungen an die Wellenlängencharakteristik.

Zu den am häufigsten eingesetzten Strahlungsquellen zählen Quecksilberdampflampen, und Gasentladungslampen, sowie moderne Leuchtdioden (LEDs). Für klassische UV-Desinfektion wird energieintensive UV-C Strahlung (<280 nm) benötigt, wie sie von Quecksilberdampflampen erzeugt wird, insbesondere im Niederdruckbereich mit monochromatischer UV-C Strahlung mit einem Maximum bei 254 nm. Sie bieten eine hohe Strahlungsleistung und langjährige Praxiserprobung, erfordern jedoch aufwendige Entsorgungsmechanismen aufgrund ihres Quecksilbergehalts [156]. Gasentladungslampen, wie beispielsweise mit Edelgasen oder Quecksilber gefüllte Niederdruckröhren, bieten eine hohe Strahlungsintensität bei definierten Wellenlängen. Aufgrund ihrer standardisierten Bauformen und der geringen Investitionskosten werden sie nach wie vor häufig in zentralen Wasseraufbereitungssystemen eingesetzt. Sie zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad und eine etablierte Betriebstechnik aus, sind jedoch in Bezug auf Energieeffizienz und Umweltverträglichkeit limitiert, insbesondere wegen des enthaltenen Quecksilbers. Zudem sind im Dauerbetrieb

Instabilitäten aufgrund von Überhitzung keine Seltenheit [157]. UV-LEDs stellen eine moderne und zunehmend relevante Alternative zur UV-Erzeugung dar. Durch ihre hohe Energieeffizienz, lange Lebensdauer und die Vermeidung von Quecksilber erfüllen sie hohe Umwelt- und Nachhaltigkeitsanforderungen. Zudem erlauben sie eine gezielte Auswahl der Emissionswellenlänge, wodurch sie sich hervorragend zur Anregung von UV-A aktiven Photokatalysatoren wie TiO_2 eignen. Ihre kompakte Bauweise und hohe mechanische Robustheit ermöglichen die Integration in mobile, netzunabhängige Systeme. Limitierend ist derzeit noch die vergleichsweise geringe Strahlungsleistung bei kürzeren UV Wellenlängen ($<280\text{ nm}$), was ihren Einsatz für UV-C basierte Desinfektion einschränkt [156, 158].

Für die quantitative Bewertung und den Vergleich photokatalytischer Systeme unter definierten Bedingungen stellt die Quantenausbeute ϕ eine zentrale Kenngröße dar. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der durch photokatalytische Reaktionen umgesetzten Moleküle und der Zahl der eingestrahnten Photonen und erlaubt somit eine normierte Aussage über die Effizienz eines Photokatalysators. Zur Berechnung dieser Größe sind zwei Parameter nötig: die Bestrahlungsstärke sowie die spektrale Photonenabsorption. Die Bestrahlungsstärke, angegeben in W/m^2 , beschreibt den Energieeintrag pro Flächeneinheit und kann experimentell, beispielsweise mittels Radiometrie, erfasst werden. Die spektrale Photonenabsorption – auch Photonenflussdichte genannt – gibt die Anzahl der Photonen pro Zeit- und Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Wellenlänge an und wird nach Gleichung (12) berechnet:

$$\Phi = \frac{I * \lambda}{h * c * N_A} \quad (12)$$

mit I = Bestrahlungsstärke [W/m^2], λ = Wellenlänge, h = Planck'sche Wirkungsquantum ($4,1357 \cdot 10^{-15}\text{ eV}$) und N_A = Avogadro-Konstante ($6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$).

Alternativ lässt sich auch die photokatalytische Umsatzrate r ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) angeben, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatorfläche oder -masse ausdrückt und mit der Photonenflussdichte korreliert werden kann [44].

2.4.4 Entfärbung von Farbstoffen

Farbstoffe im Abwasser stellen ein bedeutendes umwelttechnisches Problem dar, insbesondere in Regionen mit stark textil-, leder- oder papierverarbeitender Industrie. Die synthetischen Farbstoffe, die dabei zum Einsatz kommen, zeichnen sich häufig durch komplexe aromatische Strukturen, hohe chemische Stabilität sowie Resistenz gegenüber biologischem Abbau aus. Diese Eigenschaften, die sie in industriellen Prozessen so attraktiv machen, erschweren zugleich ihre Eliminierung in konventionellen Abwasserreinigungssystemen. Ein Großteil der Farbstoffe wird durch biologische Klärverfahren nicht ausreichend entfernt und gelangt so unbehandelt in Oberflächengewässer. Bereits geringe Konzentrationen reichen aus, um eine sichtbare Einfärbung von Flüssen und Seen hervorzurufen. Diese Farbveränderung mindert nicht nur die ästhetische Wasserqualität, sondern wirkt sich auch negativ auf das ökologische Gleichgewicht aus, da ihre Abbauprodukte toxisch, mutagen oder sogar karzinogen wirken können. Aufgrund ihrer Persistenz und ihres kontinuierlichen Eintrags stellen Farbstoffe eine langlebige Belastung dar, die in vielen Regionen durch fehlende gesetzliche Grenzwerte oder unzureichende Behandlungstechnologien noch verschärft wird [159, 160].

Für die effektive Entfernung von Farbstoffen aus Abwässern sind fortgeschrittene Wasserbehandlungsverfahren erforderlich [161]. Im Rahmen der Entwicklung und Bewertung solcher Verfahren hat sich insbesondere Methylenblau (MB) als eine der am häufigsten eingesetzten Modellsubstanzen zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität etabliert. Aufgrund seiner

charakteristischen Eigenschaften eignet sich MB für standardisierte Laboruntersuchungen und findet breite Anwendung in der Literatur zur Photokatalyse [162]. MB weist eine intensive blaue Farbe mit einem ausgeprägten Absorptionsmaximum bei etwa 664 nm im sichtbaren Spektralbereich auf, sodass selbst geringe Konzentrationsänderungen präzise und nicht-invasiv mittels UV-VIS Spektroskopie detektiert werden können (siehe Kapitel 3.6.1). Aufgrund seiner anionischen, tensidischen Eigenschaften [163] eignet sich MB zur Simulation realer Umweltkontaminationen, da diese charakteristisch für viele Schadstoffe aus industriellen Abwässern sind [164–166]. Der photokatalytische Abbau von MB ist zudem visuell gut nachvollziehbar, da er mit einer deutlich sichtbaren Entfärbung der Lösung einhergeht. Darüber hinaus ist MB gut wasserlöslich, chemisch stabil und verhält sich unter Standardbedingungen gegenüber Licht und Luft relativ reaktionsträge, wodurch reproduzierbare Versuchsdurchführungen möglich sind [159]. Allerdings existieren Studien, die unter Solarstrahlung ohne Katalysator einen hohen Abbau von MB festgestellt haben und die starken photolytischen Eigenschaften von MB zeigen [167].

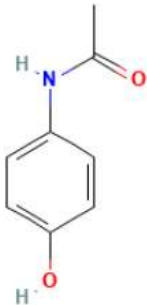
Aufgrund seiner molekularen Struktur reagiert MB empfindlich auf oxidative Spezies. Der photochemische Abbau von MB wurde bereits in verschiedenen Studien ausführlich beschrieben [166]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Angriff photonenerzeugter Hydroxylradikale auf das Schwefelatom der funktionellen Gruppe $C-S^+=C$ erfolgt. Dabei wird das Schwefelatom zu Sulfoxid oxidiert und der heterozyklische Ring geöffnet. In der Folge wird das konjugierte Tetraen-System zerstört, wodurch die für MB charakteristische Eigenfärbung, die durch den bathochromen Wellenlängen-Shift hervorgerufen wird, verloren geht.

2.4.5 Abbau von Spurenstoffen

Die zunehmende Belastung aquatischer Ökosysteme durch anthropogene Spurenstoffe stellt ein zentrales Problem im Bereich der Umweltwissenschaften und der Wassertechnik dar, siehe Kapitel 2.2.1.4. Diese Stoffe werden unter dem Begriff Contaminants of Emerging Concern (CECs) zusammengefasst – eine wachsende Substanzklasse, die bislang nicht vollständig reguliert ist, jedoch ein erhebliches Risiko für Umwelt und menschliche Gesundheit birgt. Zu den CECs zählen diverse chemische Verbindungen, darunter pharmazeutische Wirkstoffe, Körperpflegeprodukte, Pestizide, Industriechemikalien sowie Lebensmittelzusatzstoffe [13]. Sie wurden in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Oberflächen- und Grundwasser sowie Böden nachgewiesen. Aufgrund ihrer hohen Persistenz, geringen biologischen Abbaubarkeit und ihres potenziellen ökotoxikologischen Gefährdungspotenzials haben sie in den vergangenen Jahren sowohl in der Forschung als auch in der Umweltgesetzgebung zunehmend an Bedeutung gewonnen, siehe Kapitel 2.2.1.4. Die umweltrelevanten Auswirkungen dieser Stoffe sind von mehreren Faktoren abhängig, insbesondere von deren Konzentration, der Expositionsdauer sowie der ökologischen Sensitivität der betroffenen Organismen [27].

Zur Bewertung der Wirksamkeit photokatalytischer Verfahren in der Wasserreinigung wurden in dieser Arbeit drei häufig detektierte und ökologisch relevante CECs ausgewählt: Paracetamol (PCT), Sulfamethazin (SM) und Koffein (CAF). Diese repräsentieren unterschiedliche Schadstoffkategorien – Humanarzneimittel, veterinärmedizinische Antibiotika sowie anthropogene Konsumindikatoren – und weisen eine vergleichsweise hohe photochemische Stabilität unter Sonnenlicht auf. Diese Eigenschaft macht sie besonders geeignet für die Untersuchung photokatalytischer Abbauprozesse in Experimenten unter natürlichen Bedingungen, um das Potenzial solarbasierter Photokatalyse zur Entfernung solcher Schadstoffe zu evaluieren [168–171]. Die Eigenschaften der Verbindungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6. Übersichtliche Darstellung der Stoffeigenschaften von Paracetamol, Koffeine und Sulafmethazin.

Stoffeigenschaft	Paracetamol	Koffeine	Sulfamethazin
Abkürzung	PCT	CAF	SM
Wasserlöslichkeit [g/mol]	14,0	21,6	2,7
Molare Masse [g/mol]	151,16	194,19	278,33
Summenformel	$C_8H_9NO_2$	$C_8H_{10}N_4O_2$	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$
Strukturformel			
Quelle: PubChem CID	1983	2519	5327

2.4.5.1 Paracetamol (PCT)

Paracetamol (PCT) ist eines der weltweit am häufigsten verwendeten Analgetika und Antipyretika und wird sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin eingesetzt. Aufgrund seiner schmerzlindernden und fiebersenkenden Wirkung wird es in großen Mengen konsumiert, wobei es nach der Einnahme nur teilweise metabolisiert und ein signifikanter Anteil unverändert oder als Metabolit über den Urin ausgeschieden wird. Paracetamol ist gut wasserlöslich und weist eine vergleichsweise kurze Halbwertszeit in der Umwelt auf, da es sowohl durch photochemische Prozesse als auch durch mikrobiellen Abbau relativ schnell degradiert wird [172]. Dennoch kann es in Oberflächengewässern in Konzentrationen im Mikrogrammbereich nachgewiesen werden, insbesondere in Gebieten mit hohen Einträgen aus kommunalen Abwässern [173]. Obwohl Paracetamol als relativ wenig toxisch für Wasserorganismen gilt, können hohe Konzentrationen zu oxidativem Stress und DNA-Schäden in Fischen und Wirbellosen führen. Zudem dient Paracetamol als Indikatorsubstanz für anthropogene Verschmutzungen in Gewässern, da sein Nachweis auf unzureichende Abwasserbehandlung oder hohe Verbrauchsmengen in bestimmten Regionen hindeutet [174]. Mehrere Studien belegen das Vorkommen in unterschiedlichen aquatischen Umweltkompartimenten sowie die damit verbundenen Herausforderungen hinsichtlich seiner Entfernung. Insbesondere fortschrittliche Verfahren wie Adsorptions- und Oxidationsprozesse haben sich hierbei als vielversprechend erwiesen [175].

2.4.5.2 Koffein (CAF)

Koffein ist eine psychoaktive Substanz, die als Stimulans auf das zentrale Nervensystem wirkt und weltweit in Kaffee, Tee, Energy-Drinks sowie in bestimmten Medikamenten enthalten ist. Es gehört zu den am häufigsten konsumierten Substanzen und wird nach der Aufnahme teilweise metabolisiert, während ein erheblicher Anteil unverändert oder als Metabolit über den Urin ausgeschieden wird. Aufgrund seines weit verbreiteten Gebrauchs ist Koffein einer der am häufigsten nachgewiesenen

Spurenstoffe in Oberflächengewässern. Typische Konzentrationen in Flüssen und Seen liegen im Bereich von wenigen Nano- bis einigen Mikrogramm in stark belasteten Gebieten. Obwohl Koffein als biologisch abbaubar gilt und in Kläranlagen zu einem großen Teil entfernt wird, können kontinuierliche Einträge aus Abwassereinleitungen und Regenüberläufen zu einer Persistenz in bestimmten Gewässern führen. Untersuchungen zeigen, dass Koffein in höheren Konzentrationen neurophysiologische Effekte auf Wasserorganismen hat und das Schwimmverhalten sowie den Metabolismus von Fischen und Wirbellosen beeinflussen kann. Zudem gibt es Hinweise auf hormonelle Effekte, die sich auf Wachstum und Fortpflanzung bestimmter Spezies auswirken könnten. Koffein wird häufig als Marker für anthropogene Einflüsse in aquatischen Systemen genutzt, da sein Vorkommen primär auf menschliche Aktivität bei unzureichender Reinigung zurückzuführen ist [169, 176].

2.4.5.3 Sulfamethazin (SM)

SM gehört zur Gruppe der Sulfonamid-Antibiotika und wird primär in der Veterinärmedizin zur Behandlung bakterieller Infektionen bei Nutztieren eingesetzt. Es gelangt hauptsächlich durch die Ausbringung von Gülle auf landwirtschaftlichen Flächen in die Umwelt, da es nach der Verabreichung zu einem großen Teil unverändert oder als aktiver Metabolit ausgeschieden wird. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit kann Sulfamethazin aus Böden in Oberflächengewässer ausgewaschen werden und ist dort in Konzentrationen von wenigen Nano- bis einigen Mikrogramm nachweisbar. In kommunalen und landwirtschaftlichen Kläranlagen wird Sulfamethazin nur unzureichend entfernt, sodass es über Kläranlagenabläufe in Flüsse und Seen gelangt. Eine der größten umweltrelevanten Gefahren von Sulfamethazin besteht in der Förderung von Antibiotikaresistenzen, da bereits geringe Konzentrationen selektiv auf bakterielle Gemeinschaften wirken und resistente Keime begünstigen können. Zudem kann Sulfamethazin die natürliche mikrobielle Zusammensetzung in Gewässern verändern, was sich auf Stoffkreisläufe und ökologische Gleichgewichte auswirkt. Toxikologische Untersuchungen zeigen, dass Sulfamethazin das Wachstum und die Enzymaktivität von Algen, Bakterien sowie aquatischen Wirbellosen beeinflussen kann, während langfristige Expositionen bei Fischen zu Entwicklungs- und Fortpflanzungsstörungen führen können [170].

2.4.6 Abbau von Bakterien und Viren

Versuche mit realen Bakterienkulturen sind von Bedeutung zur Bewertung der Wirksamkeit von Wasseraufbereitungsverfahren, da sie praxisnahe Aussagen zur Desinfektionsleistung ermöglichen. Im Gegensatz zu Modellsubstanzen spiegeln lebende Mikroorganismen die tatsächlichen hygienischen Risiken wider, die durch pathogene Keime im Trinkwasser entstehen können. Ihre Verwendung erlaubt eine realitätsnahe Prüfung der Keimreduktion unter verschiedenen Prozessbedingungen.

Alle für die Trinkwasserhygiene relevanten Mikroorganismen – einschließlich vegetativer Bakterienzellen, bakterieller Endosporen und Viren – stammen überwiegend aus fäkalen Kontaminationen. Die Desinfektion dieser pathogenen Keime mittels UV-Strahlung erfolgt primär über zwei unterschiedliche Wirkmechanismen. Der direkte photochemische Mechanismus, ausgelöst durch energiereiche UV-B Strahlung, führt zu unmittelbaren Schäden an essenziellen Zellbestandteilen wie DNA und Proteinen. Überschreiten die durch Photonen induzierten molekularen Schäden die zelleigenen Reparaturkapazitäten, resultiert dies in der Inaktivierung der Mikroorganismen, wodurch ihre Infektiosität und Reproduktionsfähigkeit verloren geht. Im Gegensatz dazu basiert der indirekte photodynamische Mechanismus, der vorrangig durch UV-A Strahlung initiiert wird, auf der Anregung von sogenannten Chromophoren. Diese lichtabsorbierenden Moleküle – z. B. Nukleinsäuren, Proteine oder externe organische Substanzen – absorbieren Photonen und gehen in einen angeregten Zustand über. Infolgedessen kann die Bildung von Reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) katalysiert werden, die wiederum oxidativen Stress verursachen und durch nicht-spezifische Schädigung von Zellstrukturen ebenfalls zur Inaktivierung führen. Im direkten Mechanismus wird die Strahlung direkt durch ein

zelluläres Chromophor absorbiert und führt unmittelbar zur Schädigung. Beim indirekten Mechanismus hingegen fungiert ein Sensitizer – ein exogener oder endogener ROS erzeugender Stoff – als Vermittler der Lichtenergie, wobei die Schädigung an einer anderen molekularen Zielstruktur erfolgt [177]. Photokatalyse kann durch die gezielte Förderung der ROS Bildung eine signifikante Verstärkung des indirekten Mechanismus bewirken [178].

Einige Mikroorganismen verfügen über spezifische DNA-Reparaturmechanismen, die sogenannte Photolyase-Aktivität, mit der sie durch UV-induzierte Schäden entstandene Pyrimidindimere gezielt rückgängig machen können. Diese Photoreaktivierung stellt eine potenzielle Einschränkung für UV-basierte Desinfektionsverfahren dar, da geschädigte DNA-Strukturen durch Lichtaktivierung enzymatisch repariert werden können. Darüber hinaus weisen bestimmte Mikroorganismen – beispielsweise Gram-positive Bakterien oder endosporenbildende Spezies – aufgrund ihrer robusten Zellwandstruktur eine erhöhte natürliche Resistenz gegenüber UV-Strahlung auf [65, 179, 180]. Zudem existieren pathogene Mikroorganismen und persistente organische Verbindungen, die ausschließlich durch oxidative Prozesse inaktiviert oder abgebaut werden können [181]. Hierzu zählen etwa Protozoen wie *Cryptosporidium parvum* und *Giardia lamblia*, Sporenbildner wie *Clostridium perfringens*, *Fusarium* oder *Bacillus subtilis*, sowie Viren und Phagen wie Echovirus, Norovirus und das MS2-Phage-Modell [41]. Die durch Photokatalyse erzeugten ROS besitzen ein starkes oxidatives Potenzial, welches die Zellwände von Bakterien oder die Proteinhüllen (Capside) von Viren irreversibel zerstören kann [178]. Während Viren aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften und der Fähigkeit zur Adsorption an Feststoffoberflächen in wasserführenden Systemen wie Grundwasseraquiferen über Monate hinweg überleben können [182], zeigen vegetative Bakterienzellen im Vergleich eine deutlich höhere Anfälligkeit gegenüber UV- und ROS-induzierter Inaktivierung [183, 184]. Dennoch werden Bakterien bevorzugt als mikrobiologische Indikatoren in der Trinkwasseranalytik eingesetzt, da sie unter Laborbedingungen einfacher kultivierbar und quantifizierbar sind. Ein prominentes Beispiel stellt *Escherichia coli* dar, das weltweit als etablierter fäkaler Indikatorkeim gilt [60, 185]. Für anspruchsvollere Anforderungen, insbesondere im Hinblick auf UV-Resistenz, wird *Bacillus subtilis* herangezogen, dessen endosporenbildende Eigenschaft ihn als Modellorganismus für resistente Pathogene qualifiziert [186–188]. Daneben eignet sich *Pseudomonas fluorescens* als nicht-pathogenes Surrogatmodell für *Pseudomonas aeruginosa*, einen opportunistischen Erreger mit bekannter Multiresistenzproblematik [188–190]. Die gezielte Auswahl solcher Testorganismen ermöglicht eine differenzierte Bewertung der Desinfektionsleistung unter realitätsnahen Bedingungen.

2.5 Verfahren zur Immobilisierung von TiO₂ Pulver

In diesem Kapitel werden die Vor- und Nachteile photokatalytischer Wasseraufbereitungssysteme unter Verwendung von suspendierten sowie immobilisierten TiO₂ Katalysatoren systematisch dargestellt. Darüber hinaus werden etablierte Verfahren zur Immobilisierung von TiO₂ auf festen Trägermaterialien hinsichtlich ihrer technischen Umsetzung, Anwendungsbreite und Skalierbarkeit erläutert.

2.5.1 Suspendierte vs. immobilisierte TiO₂ Katalysatoren

Prinzipiell existieren zwei Ansätze zur Anwendung in der Wasseraufbereitung eines TiO₂ Photokatalysators in der Literatur: in suspendierter Form als fein dispergiertes Pulver [191, 192] oder in immobilisierter Form z. B. als Schicht auf einem Trägermaterial [193–197]. Beide Konzepte weisen spezifische Vor- und Nachteile hinsichtlich Reaktorbauweise, Lichtausbeute, Katalysatorrückgewinnung und technischer Skalierbarkeit auf.

Suspendierte TiO_2 Systeme bieten durch ihre hohe spezifische Oberfläche und Stoffdurchmischung eine besonders hohe photokatalytische Reaktivität. Gleichzeitig gestaltet sich jedoch die Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion aufwendig, da ein weiterer Prozess dafür notwendig ist, wie z.B. eine Membranfiltration, die langsam und teuer ist [194], und daher einen wirtschaftlichen und technischen Nachteil für den Dauerbetrieb darstellt. Demgegenüber ermöglichen immobilisierte Photokatalysatoren einen kontinuierlichen Betrieb ohne nachgeschaltete Fest-Flüssig-Trennung. Allerdings ist die katalytisch aktive Oberfläche durch die Fixierung eingeschränkt, und Massentransportprozesse sowie Lichtausbeute können durch Schichtdicke, Morphologie und optische Eigenschaften der Trägermaterialien limitiert werden. Eine Übersichtliche Zusammenfassung über die Vor- und Nachteile der beiden Methoden ist in folgender Tabelle ausführlich dargestellt [41].

Tabelle 7. Übersicht der Vor- und Nachteile von suspendierten und immobilisierten Katalysatoranwendungen [41].

	Suspendierter Photokatalysator	Immobilisierter Photokatalysator
Vorteile	• Hohes Verhältnis zwischen bestrahlter Oberfläche und effektivem Reaktorvolumen • Homogenere Katalysatorverteilung • Geringe Stoff-Transport Hemmung	• Geringere Kosten, da keine Abscheidungsverfahren notwendig sind • Einfach integrierbar in durchströmten Anlagen
Nachteile	• Teure Abscheidung der suspendierten Partikel durch Membranfiltration • Agglomeration der suspendierten Partikel bei hohen Konzentrationen • Schwierig in bestehende durchströmte Anlagen zu integrieren	• Geringere Nutzung der verfügbaren Strahlung • Signifikante Stoff-Transport Hemmung bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten • Mögliche Ablösung von Katalysatorpulver aus Schicht

2.5.2 Beschichtungsmethoden für TiO_2

Die Immobilisierung von TiO_2 Photokatalysatoren stellt einen zentralen Forschungsschwerpunkt in der technischen Umsetzung photokatalytischer Verfahren zur Wasserreinigung dar. Während suspendierte TiO_2 Systeme in Laborexperimenten eine hohe Reaktivität aufweisen, bringen sie im praktischen Einsatz einige Probleme mit sich, vgl. Kapitel 2.5.1. Daher zielt die Forschung verstärkt auf die Entwicklung immobilisierter TiO_2 Systeme, bei denen der Katalysator fest auf geeigneten Trägermaterialien verankert wird. Ziel ist es, stabile, photokatalytisch aktive und mechanisch haftfeste Beschichtungen herzustellen, die eine dauerhafte Anwendung unter realen Einsatzbedingungen erlauben.

Die Auswahl geeigneter Substrate und die gezielte Kontrolle der Schichtstruktur spielen hierbei eine wichtige Rolle, um eine effiziente Lichtausnutzung und Reaktivität zu gewährleisten. In typischen Festbett-Photokatalysatorreaktoren erfolgt die Immobilisierung des Katalysators durch Beschichtung der Reaktorinnenwände (meist Aluminium oder Stahl), eines Substrates welches im Reaktor verbaut wird oder durch gezielte Ablagerung in unmittelbarer Nähe zur Lichtquelle [43]. Zur Verbesserung der Reaktorgeometrie und Lichtausnutzung wurden zudem verschiedene Trägermaterialien evaluiert, darunter Glas, Quarz, Siliciumdioxid, Aktivkohle sowie Zeolithe [195].

Für eine erfolgreiche Anwendung immobilisierter TiO_2 Schichten sollten folgende technische und funktionelle Anforderungen erfüllt werden:

- Haftfestigkeit auf Substratmaterial: Die Beschichtungen müssen eine dauerhafte und mechanisch stabile Haftung auf Trägerwerkstoffen um Delamination unter Betriebsbedingungen zu vermeiden.
- Erhalt hoher photokatalytischer Aktivität nach der Immobilisierung: Die Reaktivität des Katalysators darf durch den Immobilisierungsprozess nicht signifikant verringert werden. Hierzu müssen die elektronische Struktur sowie die spezifische Oberfläche des Materials gezielt erhalten oder durch geeignete Modifikation verbessert werden.
- Mechanische und chemische Stabilität: Die TiO_2 -Schichten müssen über längere Einsatzzeiträume hinweg beständig gegenüber Abrieb, chemischen Angriffen sowie thermischen Belastungen sein.
- Homogene Schichtmorphologie und kontrollierte Schichtdicke: Eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators sowie eine definierte Schichtdicke sind essenziell für reproduzierbare Abbauprozesse.
- Wirtschaftlichkeit und Skalierbarkeit: Für eine breite technische Umsetzung müssen die eingesetzten Verfahren kosteneffizient und skalierbar sein. Idealerweise erlauben sie die Beschichtung großer Flächen oder komplexer Geometrien unter Einsatz industriell verfügbarer Materialien und Prozesse.

Da TiO_2 nicht nur als Photokatalysator eingesetzt wird, sondern auch Anwendung in vielen hoch technischen Bereichen oder der Bauindustrie findet (vgl. Kapitel 2.3.5), existieren zahlreiche Beschichtungsmethoden, um TiO_2 Pulver zu immobilisieren. Diese reichen von äußerst komplex und teuren bis zu relativ einfachen und günstigen Verfahren, die alle Vor- und Nachteile besitzen. Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens hängt von verschiedenen Faktoren ab, darunter die Art des Substrats, die gewünschte Schichtmorphologie, die thermische und mechanische Stabilität der Schicht sowie die Anforderungen an die Photokatalyse. Die Herstellung kann prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Der erste Ansatz basiert auf der Abscheidung bereits vorab synthetisierter nanostrukturierter TiO_2 Materialien auf einem geeigneten Substrat. In diesem Fall werden die gewünschten Nanopartikel unabhängig vom Trägermaterial ausgewählt oder hergestellt. Darauf folgt die Applikation auf die Substratoberfläche durch physikalische Verfahren wie Dip-Coating, oder Spray-Coating. Vorteilhaft ist hierbei die hohe Flexibilität hinsichtlich der Partikeleigenschaften und der eingesetzten Substrate. Darüber hinaus lassen sich durch eine vorgelagerte Partikelsynthese reproduzierbare, standardisierte Katalysatormaterialien herstellen und bewerten. Demgegenüber steht die direkte Synthese von TiO_2 Nanostrukturen auf der Substratoberfläche. Hierbei erfolgt die Kristallisation des Katalysators direkt auf dem Trägermaterial, beispielsweise durch In-situ-Synthesen im Rahmen von Sol-Gel-Prozessen mit anschließender Kalzinierung, durch hydrothermale Verfahren oder thermische Abscheidungstechniken. Die TiO_2 Bildung findet dabei gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Aufbringen des Präkursors auf das Substrat statt. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist die in der Regel ausgezeichnete Haftung der gebildeten Schicht auf dem Trägermaterial sowie die Möglichkeit zur Herstellung homogener und dichten Schichten. Darüber hinaus lässt sich dieses Verfahren auch für strukturierte oder poröse Substrate anwenden, was die Anwendungsmöglichkeiten erweitert. In folgender Tabelle 8 werden die wichtigsten Verfahren systematisch vorgestellt sowie deren Vor- und Nachteile aufgeführt.

Tabelle 8. Übersicht der Herstellungsverfahren von nanostrukturierten TiO_2 Beschichtungen über die direkte Synthese auf der Oberfläche oder der Beschichtung zuvor bereits präpariertem TiO_2 Pulver [198].

Direkte Synthese von nanostrukturiertem TiO ₂ auf einer Oberfläche		
Verfahren	Vorteile	Nachteile
Sol-Gel	Vielseitig einsetzbar; Kosteneffizient; Niedrige Ausrüstungskosten; Einfache Handhabung; Strukturkontrolle über Partikelgröße, Morphologie und Kristallinität möglich	Thermische Nachbehandlung nötig bei relativ hohen Temperaturen (400 – 600 °C); Rissbildung bei Trocknung oder Kalzinierung; Begrenzte Skalierbarkeit
Hydrothermal	Hohe Kontrolle über Partikelgröße, -form und Kristallinität; Keine thermische Nachbehandlung nötig; Einfache Prozessführung; Gute Haftung	Reaktionszeiten von mehreren Stunden; Druckbehälter notwendig; Begrenzte Skalierbarkeit für große Oberflächen oder komplexe Geometrien
Solvothermal	Hohe Kontrolle über Partikelgröße, -form und Kristallinität; Breite Materialkompatibilität; Synergieeffekte durch Heterostrukturen	Erhöhter apparativer Aufwand; Begrenzte Skalierbarkeit; Gefährliche Lösungsmittel möglich
PVD (physikalische Gasphasenabscheidung)	Geeignet für große Materialvielfalt; Gute Kontrolle dünner Schichten; Keine Lösungsmittel; Für temperatur-empfindliche Substrate kein Problem	Hoher apparativer Aufwand; Hohe Investitions- und Betriebskosten; Begrenzte Skalierbarkeit; Schwierig für komplexe Geometrien
CVD (Chemische Gasphasenabscheidung)	Homogene, hochreine Schichten; Gute Haftung; Geeignet für komplexe Geometrien und Serienprozesse; Vielfältige Substratwahl	Hoher Temperatur- und Druckbedarf (300 – 800 °C); Potenziell toxische Reagenzien; Hohe Investitionskosten und hoher Energiebedarf
Beschichtungsverfahren von TiO ₂ Nanopulvern auf eine Oberfläche		
Verfahren	Vorteile	Nachteile
Tauchbeschichtung (Dip coating)	Einfache und kostengünstige Durchführung; Keine komplexe Anlagentechnik notwendig; Leicht skalierbar; geeignet für verschiedene Substrate; hohe Reproduzierbarkeit	Risiko der Rissbildung bei Trocknung; Häufig thermische Nachbehandlung erforderlich bei Temperaturen bis 550 °C;
Imprägnierung	Einfache und kostengünstige Technik; Skalierbar; Vielfältig anwendbar auf poröse und nicht-poröse Substrate; Kombinierbar mit weiteren Modifikationen	Schichtdicke und Homogenität schwer kontrollierbar; Geringe Reproduzierbarkeit; Thermische Nachbehandlung für gute Haftung nötig
Schleuderbeschichtung (Spin Coating)	Hohe Kontrolle über Schichtdicke und Gleichmäßigkeit; Schnelle Trocknung und einfacher Prozessablauf; Niedriger Materialverbrauch	Nur für flache und plane Substrate geeignet; Begrenzte Skalierbarkeit für großflächige Anwendungen; Nicht geeignet zur Beschichtung innerer Oberflächen
Doctor Blade	Einfache, schnelle und effiziente Abscheidung auf großen Flächen; gute Kontrolle über Dicke; Gute Reproduzierbarkeit	Schlechtere Reproduzierbarkeit durch Scherkräfte; Stabile Dispersion erforderlich; Nicht geeignet für komplexe Geometrien; Thermische Nachbehandlung nötig
Farben und Lacke	Beschichtung großer Flächen möglich; automatisierbar; Kostengünstig; Anpassbare Schichtdicke	Dünne Schichten schwer herstellbar, Stabile Dispersion nötig; Versprödung
Thermisches Spritzen	Großes Materialspektrum; Große Flächen beschichtbar; Hohe Haftfestigkeiten; Schnelle Prozessführung; Bei Umgebungsdruck möglich	Hoher Energie- und Temperaturbedarf; Hohe Investitionskosten; Begrenzte Kontrolle für Partikel und Kristallstrukturen
MAPLE (Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation)	Geeignet für gleichmäßige Dünnschichten; großes Materialspektrum inkl. biologischer Stoffe; Hohe Reproduzierbarkeit und Homogenität	Begrenzte Auswahl sicherer Lösungsmittel; Aufwendige Prozessführung und teure Anlagentechnik; Begrenzte Substratgröße und Skalierbarkeit
Elektro Spinning	Einfaches Verfahren; Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten; Kontrollierbare Morphologie; Herstellung ultradünner Fasern	Hoher Energiebedarf; Hoher Materialverbrauch; geringe Ausbeute; Nachbehandlung erforderlich bei Temperaturen von über 400 °C; Schwer skalierbar

Einige dieser Verfahren sind mit hohen Kosten verbunden, da sie entweder einen energieintensiven Prozess oder eine aufwendige Anlagentechnik erfordern – wie beispielsweise das Thermische Spritzen oder die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Andere, einfachere Methoden wie das Sol-Gel-Verfahren benötigen dennoch eine beträchtliche Energiemenge, da sie in der Regel eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen von bis zu 600 °C über mehrere Stunden erfordern. Alle Prozesse, die eine heiße Prozessführung besitzen oder eine thermische Nachbehandlung von über 600 °C einschließen, bergen zudem das Risiko, dass ein Teil der photokatalytisch aktiven Anatas-Phase in die thermodynamisch stabilere, aber nicht reaktive Rutil-Phase umgewandelt wird [96].

2.5.3 Geopolymere

Als Geopolymere wird eine Klasse anorganischer, zementartiger Werkstoffe bezeichnet, die durch eine polykondensative Reaktion aus silikatischen und aluminatischen Rohmaterialien – beispielsweise Flugasche oder Metakaolin – mit einer hochalkalischen Aktivatorlösung synthetisiert werden. Diese Materialien zeichnen sich durch ihre Herstellung aus kostengünstigen und weit verbreiteten Ausgangsstoffen sowie durch ihre vergleichsweise energiearme Prozessführung aus. Der erhärtete Werkstoff entsteht durch eine komplexe Aktivierungsreaktion, die unter kontrollierten Bedingungen zu einer strukturellen Vernetzung der Reaktionspartner führt. Die elementare Baustruktur von Geopolymeren basiert auf einem Netzwerk aus tetraedrisch koordinierten Silikat- (SiO_4) und Aluminat- (AlO_4) Einheiten. Diese sind über gemeinsame Sauerstoffatome kovalent verbunden und bilden ein dreidimensionales, amorphes bis teilkristallines Netzwerk. Die resultierende negative Ladung der AlO_4^- -Tetraeder wird durch die Einlagerung von Alkalimetallkationen wie Li^+ , Na^+ oder K^+ kompensiert, die gleichzeitig die Stabilität des Netzwerks erhöhen. Die mechanische Festigkeit dieser Materialien resultiert aus der Ausbildung von Si–O–Al- und Si–O–Si-Bindungen im Rahmen der Geopolymerkondensation, die formal analog zu organischen Polymerisationsprozessen erfolgt. Dieser Prozess führt zur Ausbildung einer dichten, vernetzten Matrix, deren mikroskopische Struktur schematisch in Abbildung 15 dargestellt ist [199–204].

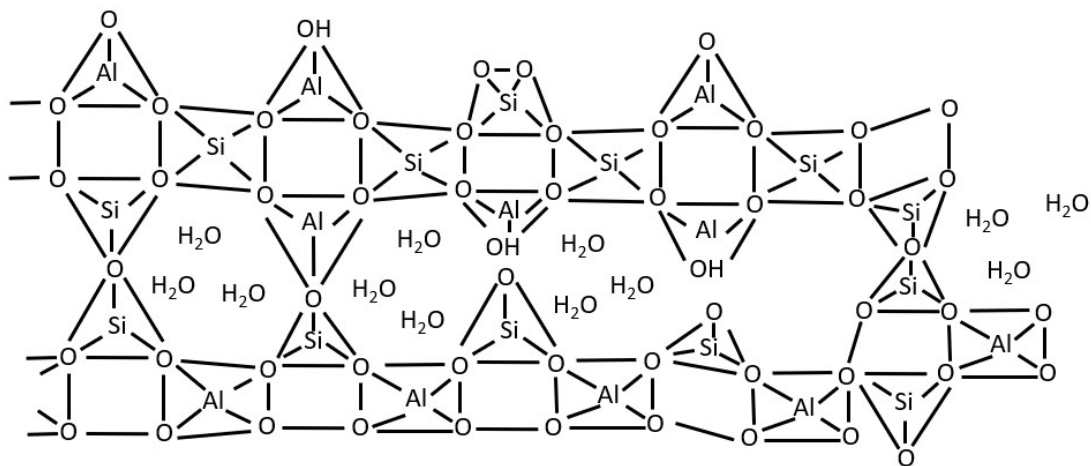


Abbildung 15. Vernetztes Geopolymer nach [205]

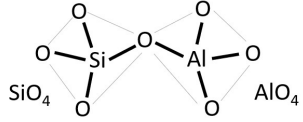
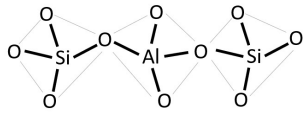
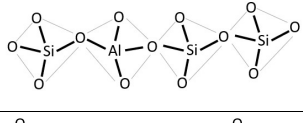
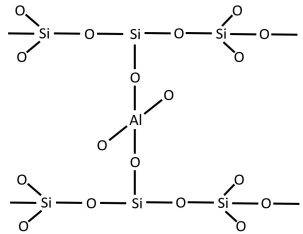
Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften lassen sich Geopolymere mit keramischen Werkstoffen vergleichen. Sie zeichnen sich durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit (0,24–0,38 W/m·K), eine geringe Dichte (2,2–2,7 g/cm³), eine hohe thermische Beständigkeit bis zu 1200 °C sowie eine ausgeprägte Korrosions- und Strahlungsresistenz aus [206]. Das Konzept der Geopolymere wurde erstmals in den 1970er-Jahren von Joseph Davidovits unter dem Begriff „Geopolymer“ eingeführt und hat seither insbesondere in den Bereichen der Baustofftechnik, Metallurgie sowie der Immobilisierung

gefährlicher Substanzen große Aufmerksamkeit erlangt [205]. In den letzten Jahren haben sich Geopolymere zunehmend als innovative Werkstoffklasse etabliert, die durch vorteilhafte Eigenschaften wie niedrige Verarbeitungstemperaturen, kosteneffiziente Herstellung, thermische und chemische Beständigkeit sowie Umweltverträglichkeit überzeugt [207, 208].

In Abhängigkeit vom verwendeten Aktivierungsmittel lassen sich Geopolymere grundsätzlich in zwei Typen untergliedern: (1) alkalisch aktivierte Systeme – unter Einsatz von Aktivatoren wie NaOH, Na_2SiO_3 , KOH oder K_2SiO_3 – sowie (2) phosphataktivierte Systeme, basierend auf Aluminiumphosphat oder Phosphorsäure [208]. Laut Stand der Literatur ist das alkalisch aktivierte System am weitesten verbreitet und lässt sich anhand der folgenden drei Klassifikationskriterien differenzieren [205].

1. Nach Art der Ausgangsstoffe: Geopolymere können aus natürlichen Mineralien sowie industriellen Nebenprodukten wie Metakaolin, Illit, Quarz, Flugasche oder Hochofenschlacke hergestellt werden. Entsprechend der Rohstoffbasis wird beispielsweise von Metakaolin-basierten Geopolymeren gesprochen. Aufgrund ihrer definierten chemischen Zusammensetzung und geringen Verunreinigung werden Metakaolin-Pulver bevorzugt zur Erforschung der Geopolymerisationsmechanismen eingesetzt. Zudem weisen Metakaolin-basierte Geopolymere in der Regel eine dichtere Mikrostruktur sowie überlegene mechanische und thermische Eigenschaften gegenüber anderen Varianten auf.
2. Nach dem Si/Al-Verhältnis (Mengenverhältnis von SiO_4 - zu AlO_4 -Bausteinen): In Anlehnung an die Klassifikation nach Davidovits lassen sich Geopolymere anhand ihres Si/Al-Verhältnisses in vier Gruppen einteilen (vgl. Tabelle 9). Mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis verbessert sich typischerweise die mechanische Festigkeit des Geopolymers, wohingegen die chemische Beständigkeit und thermische Resistenz abnehmen.
3. Nach Art der Aktivationsionen: Geopolymere können weiterhin nach den eingesetzten Alkalikationen klassifiziert werden, wie beispielsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ sowie zweiwertige Ionen wie Ca^{2+} oder Ba^{2+} , ebenso wie deren Kombinationen. Je nach Ionentyp variiert die resultierende Materialstruktur und -leistung signifikant. Dabei gilt, dass mit zunehmendem Ionenradius der Alkalimetallkationen eine Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften des resultierenden Geopolymersystems einhergehen kann.

Tabelle 9: Übersicht Klassifizierung der alkalisch-aktivierten Geopolymere nach Si/Al Verhältnis. Eigene Darstellung nach [201, 202]

Name	Abkürzung	Si/Al Verhältnis	Strukturmerkmale	Struktur
Poly(sialat)	PS	1	[-Si-O-Al-O-]	
Poly(sialat-siloxo)	PSS	2	[-Si-O-Al-O-Si-O]	
Poly(sialat-disiloxo)	PSDS	3	[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O]	
Poly(sialat-multisiloxo)	PSMS	4	höherer SiO ₂ -Anteil, geringerer Al-Anteil	

Die Geopolymerisationsreaktion ist ein exothermer Dehydratisierungsprozess, bei dem Wasser als Reaktionsmedium fungiert und nach Abschluss der Reaktion wieder entfernt wird. Bei der Polymerisation handelt es sich um einen chemischen Gleichgewichtsprozess, in dem verschiedene Alumosilikate mit einer hochalkalischen Silikatlösung reagieren. Zu Beginn der Reaktion werden die chemischen Bindungen der anorganischen Ausgangsstoffe aufgebrochen, woraufhin eine Neuordnung und Aggregation der Reaktionsprodukte erfolgt. Die Hauptbestandteile Aluminiumat, Silikat sowie Alumosilikat reagieren zu einem dreidimensional vernetzten Geopolymer. Im Verlauf der Reaktion ändern sich die Koordinationszustände der beteiligten Elemente. Instabilere chemische Zustände wandeln sich dabei in energetisch günstigere, stabilere Konfigurationen[205]. Basierend auf den Untersuchungen von Davidovits lässt sich die Geopolymerbildung in vier aufeinanderfolgende Reaktionsstufen gliedern [202].

1. Lösung: Im ersten Schritt erfolgt unter dem Einfluss des alkalischen Aktivators die Depolymerisation der Alumosilikatstruktur. Dabei werden die Bestandteile, insbesondere Aluminium- und Siliziumeinheiten, aus dem Feststoffgerüst gelöst. Die Reaktion kann exemplarisch wie folgt beschrieben werden:



2. Diffusion: Die freigesetzten Silizium- und Aluminium-Sauerstoff-Tetraeder diffundieren von der Oberfläche der Feststoffpartikel in die Flüssigphase.
3. Polymerisation (Gelbildung): Die in Lösung befindlichen Reaktionsspezies reagieren mit dem zugesetzten Alkalimetallsilikat zu einer amorphen Gelphase. Dabei kommt es zur Ausbildung

von Si–O–Al- und Si–O–Si-Bindungen, die die Grundlage für das dreidimensionale Netzwerk des Geopolymers bilden.

4. Aushärten: In der abschließenden Reaktionsphase erfolgt eine fortschreitende Gelstrukturverdichtung. Über die in der Gelmatrix bestehenden Kapillarsysteme diffundieren verbliebene Reaktanden nach, wodurch die Polymerisation vollständig abgeschlossen wird. Gleichzeitig verdunstet das überschüssige Wasser, wodurch das Geopolymer aushärtet.

Im Kontext der Trocknung wässriger Wasserglaslösungen beginnt der Prozess mit der physikalischen Verdunstung von Wasser. Im Anschluss erfolgt die irreversible Verrieselung, d. h. die Bildung wasserunlöslicher Kieselsäureverbindungen. Ein einmal ausgehärtetes Geopolymer kann selbst durch erneute Wasserzugabe nicht wieder in Lösung gebracht werden. Es zeichnet sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber basischen und sauren Medien sowie durch eine hohe mechanische Abriebfestigkeit [209].

Ein wesentlicher Vorteil von Geopolymeren im Hinblick auf die Immobilisierung funktioneller Additive liegt in der Möglichkeit des Aushärtens bei niedrigen Temperaturen. Diese Eigenschaft erlaubt die Einbindung temperaturempfindlicher Materialien, wie beispielsweise Titandioxidpulver, ohne deren strukturelle oder funktionelle Integrität zu beeinträchtigen. Da die Aushärtung bereits bei Raumtemperatur erfolgen kann, bleiben die optoelektronischen und katalytischen Eigenschaften der Additive weitgehend erhalten [120, 210]. Die Zugabe von Additiven kann jedoch die rheologischen und mechanischen Eigenschaften des Geopolymerversatzes beeinflussen. Insbesondere im Bauwesen, wo Geopolymere vorrangig als alternative Bindemittel zum Einsatz kommen, wird intensiv an Lösungen geforscht, die die strukturelle Integrität des Baustoffs trotz Modifikation durch Additive gewährleisten [211]. Im Kontext der Photokatalyse liegt der Anwendungsfokus nicht auf massiven Geopolymerstrukturen, sondern auf funktionellen Beschichtungen, beispielsweise auf Fassadenoberflächen, die unter Lichteinwirkung luftreinigende Effekte erzielen sollen [212]. Zur Erzielung solcher Effekte wurde in mehreren Studien die Einbindung oder Beschichtung von Geopolymeren mit TiO_2 untersucht. Chen et al. [121] nutzen einen Sol-Gel-Prozess zur Applikation eines photokatalytisch aktiven Films auf einer geopolymeren Substratoberfläche. Eine weitere Untersuchung zeigte, dass die Beimischung von bis zu 10 % TiO_2 zu metakaolinbasierten Geopolymeren die mechanischen Eigenschaften nicht signifikant beeinflusste, jedoch eine Erhöhung der Viskosität sowie eine Verlängerung der Abbindezeit verursachte [213]. Stirini et al. [214] konnten durch die Dotierung verschiedener geopolymerer Substrate mit TiO_2 eine photokatalytisch bedingte Zersetzung von Stickstoffmonoxid (NO) unter Umgebungsbedingungen nachweisen. Eine Studie von Mao et al. [215] verdeutlichte hingegen, dass eine nachgeschaltete thermische Behandlung nach der Beschichtung zu einer Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften führen kann. Zudem wurde festgestellt, dass Aluminiumsubstrate unerwünschte Wechselwirkungen mit der silikathaltigen Lösung eingehen, während Stahlsubstrate eine deutlich höhere chemische Stabilität aufweisen.

2.6 Reaktoranwendung der solaren Photokatalyse zur Wasseraufbereitung

Dieses Teilkapitel bietet eine systematische Übersicht über grundlegende Reaktortypen und deren Betriebsweisen, die in der chemischen Verfahrenstechnik von zentraler Bedeutung sind. Die Darstellung basiert auf einer Auswertung der Standardwerke der chemischen Reaktionstechnik von Emig und Klemm, Müller-Erlwein sowie Reschetilowski [138, 216, 217]. Die Abbildungen wurden eigenständig erstellt und lehnen sich inhaltlich an die in der genannten Literatur dargestellten Konzepte an. Im Anschluss werden die drei gängigsten Reaktorkonzepte für die photokatalytische Wasserdessinfektion vorgestellt. Hierbei handelt es sich um den konzentrierenden Kollektor, den nicht-

konzentrierenden Kollektor sowie den zusammengesetzten Parabolkollektor. Diese Reaktortypen repräsentieren die derzeit gebräuchlichsten Technologien zur effizienten Nutzung von Solarstrahlung.

2.6.1 Reaktoren, Betriebsweisen und Reaktionssysteme

Ein Reaktor ist ein technisches System mit einem definierten Volumen, das die Rahmenbedingungen für den kontrollierten Ablauf einer chemischen oder physikalischen Reaktion vorgibt. Innerhalb dieses Apparates werden Ausgangsstoffe, bezeichnet als Edukte oder Reaktanten, in Produkte umgewandelt. Zu den entscheidenden Kenngrößen eines Reaktors zählen das Reaktionsvolumen V , die Konzentrationen der beteiligten Komponenten c , sowie die Temperatur T . Diese Parameter beeinflussen sowohl die Zustände innerhalb des Reaktors als auch die Eigenschaften der Zu- und Ablaufströme. Der Zulaufstrom dient der kontrollierten Zuführung von Edukten in den Reaktor, während der Ablaufstrom dazu genutzt wird, Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe aus dem System zu entfernen. Abhängig von der Betriebsweise des Reaktors können sich stationäre oder instationäre Zustände einstellen. Im stationären Betrieb bleiben die genannten Kenngrößen zeitlich konstant, was bedeutet, dass das System einen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Im Gegensatz dazu weist der instationäre Betrieb mindestens eine zeitlich veränderliche Kenngröße auf, was typischerweise auf dynamische Änderungen im Reaktionsverlauf oder im Zu- bzw. Ablauf hinweist.

Reaktoren können grundsätzlich im Satzbetrieb, Fließbetrieb oder einer Kombination dieser Betriebsweisen betrieben werden. Satzbetriebene Reaktoren, auch als Batch-Reaktoren bezeichnet, arbeiten absatzweise und zeichnen sich dadurch aus, dass alle Reaktionskomponenten zu Beginn des Prozesses Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor eingebracht werden. Die Reaktionsbedingungen sind während des gesamten Prozesses konstant, bis die Reaktion abgeschlossen ist. Abbildung 16 veranschaulicht diese Betriebsweise grafisch. Ein charakteristisches Merkmal des Batch-Reaktors ist das Fehlen von Zu- und Ablaufströmen, wodurch eine direkte Korrelation zwischen der Reaktionszeit und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches entsteht. In nicht-isothermen Prozessen ist zusätzlich eine zeitliche Abhängigkeit der Temperatur gegeben, was insgesamt zu einem instationären Verhalten führt. Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Batch-Betriebs ist der Produktionszyklus, der aus mehreren aufeinanderfolgenden Prozessschritten besteht, darunter das Befüllen des Reaktors, das Aufheizen, die Durchführung der Reaktion, das Abkühlen, sowie das Entleeren und Reinigen. Die abschließenden Schritte setzen den Reaktor in seinen ursprünglichen Zustand zurück, sodass er für den nächsten Produktionszyklus bereit ist. Diese Betriebsweise bietet eine hohe Flexibilität in Bezug auf die Produktvielfalt, die Auswahl der Reaktionen und die Verfahrensgestaltung, wodurch Batch-Reaktoren besonders für die Herstellung kleiner Chargen, lange Reaktionszeiten oder wechselnde Produkte geeignet sind.

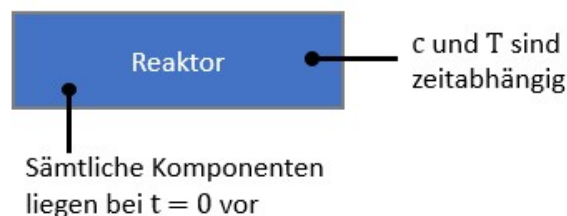


Abbildung 16. Schematische Darstellung eines instationären, satzbetriebenen Reaktors. Eigene Darstellung nach [216].

Im Gegensatz dazu zeichnen sich kontinuierlich betriebene Reaktoren, auch als Fließreaktoren bekannt, durch permanente Zu- und Ablaufströme aus. Abbildung 17 (A) zeigt das schematische Funktionsprinzip eines Fließreaktors. Diese Reaktoren können sowohl stationär als auch instationär

betrieben werden. Während des stationären Betriebs wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, der die Produktion großer Produktmengen bei gleichbleibender Qualität ermöglicht. Instationäre Betriebsphasen treten hingegen beim Anfahren, Abschalten oder bei Leistungsänderungen sowie Störungen auf. Eine Mischform zwischen Batch- und Fließbetrieb stellt der Semi-Batch-Reaktor dar, der in der Literatur auch als Teilfließbetrieb oder Semi-Batch-Reaktor bezeichnet wird. Abbildung 17 (B) zeigt den schematischen Ablauf dieses Betriebsmodus. In einem Semi-Batch-Reaktor liegen einige Reaktanten zu Beginn des Prozesses im Reaktor vor, während andere Komponenten während des Reaktionsverlaufs kontinuierlich oder intermittierend zugeführt oder abgeführt werden können. Diese Betriebsweise erlaubt eine individuelle Anpassung des Konzentrationsverhältnisses und führt, wie beim Batch-Reaktor, zu einem grundsätzlich instationären Verhalten. Neben der chemischen Reaktion tragen die Zu- oder Ablaufströme zur Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei. Die Flexibilität und Vielseitigkeit dieser Betriebsweise machen Semi-Batch-Reaktoren insbesondere für Anwendungen mit variierenden Reaktionsanforderungen geeignet.

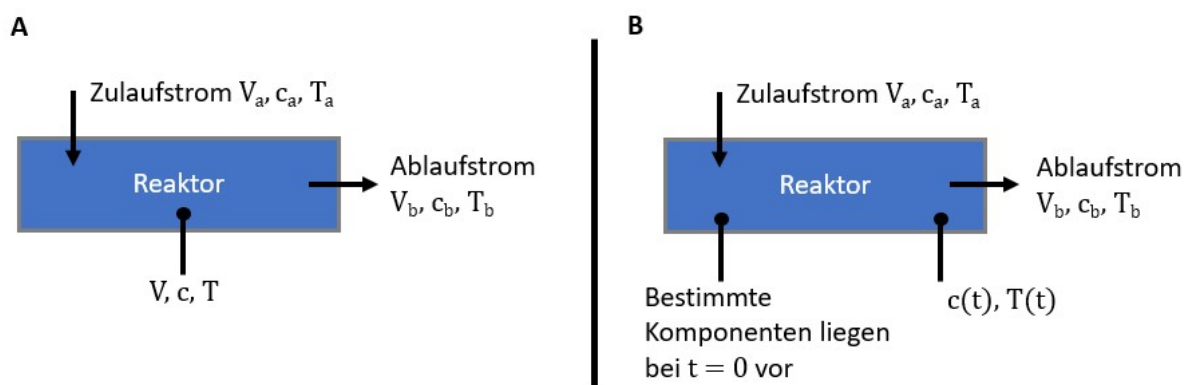


Abbildung 17. Schematische Darstellung eines stationären, fließbetriebenen Reaktors (A) und im instationären Teilfließbetrieb (B). Eigene Darstellung nach [216].

Reaktionssysteme können aus einer unterschiedlichen Anzahl von Phasen bestehen. Abhängig von der Anzahl der beteiligten Phasen wird ein Reaktionssystem in homogene und heterogene Systeme unterteilt. Ein Reaktionssystem, das aus lediglich einer Phase besteht, wird als homogen bezeichnet. Zu den häufigsten Reaktortypen für einphasige Reaktionssysteme zählen der Rührkessel und das Strömungsrohr, wie in Abbildung 18 dargestellt. Der Rührkessel kann im kontinuierlichen, halbkontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb geführt werden. Seine zentrale Aufgabe besteht in der Homogenisierung des Reaktorinhalts, um Konzentrations- und Temperaturgradienten zu minimieren. Dies gewährleistet ein stabiles Reaktionsverhalten sowie eine konstante Produktqualität und Produktausbeute. Neben der Homogenisierung übernimmt der Rührkessel auch den Wärmeaustausch. Dieser wird in der Regel durch integrierte Wärmetauscher realisiert, die zur Kühlung, Beheizung oder zum Abführen und Aufnehmen der Reaktionswärme genutzt werden. Ein weiteres wichtiges Reaktorkonzept für homogene Systeme ist das Strömungsrohr. Es handelt sich hierbei um einen Rohrreaktor, durch den ein Komponentenstrom kontinuierlich transportiert wird. Am Eingang des Strömungsrohrs wird der sogenannte Eduktstrom, bestehend aus den Ausgangsstoffen, in den Reaktor eingebracht. Während des Durchflusses durch das Rohr erfolgt die chemische Umsetzung, wodurch ein Ausgangsstrom entsteht, der Hauptprodukte, Nebenprodukte und nicht umgesetzte Edukte enthält. Der Wärmeaustausch erfolgt bei diesem Reaktortyp durch ein äußeres Mantelrohr, das ein Heiz- oder Kühlmedium führt. Dieses Medium kann entweder im Gleich- oder Gegenstrom zum Reaktionsstrom geführt werden, wodurch ein effektiver Wärmeübergang ermöglicht wird. Aufgrund der großen spezifischen Wärmeaustauschfläche ist der Rohrreaktor besonders für stark exo- oder

endotherme Reaktionen geeignet. Seine Fähigkeit, hohe Reaktionswärmen effizient abzuführen oder zuzuführen, macht ihn zu einer bevorzugten Wahl für thermisch anspruchsvolle Prozesse.

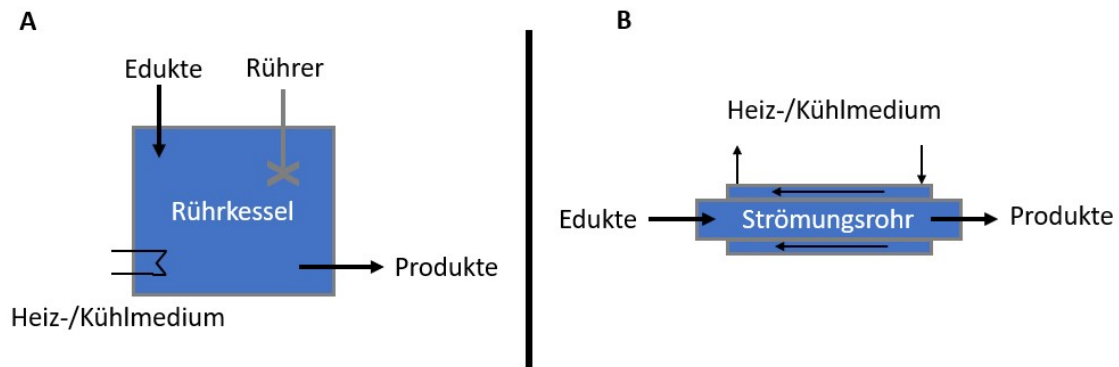


Abbildung 18. Prinzipieller Aufbau eines Rührkessels (A) und eines Strömungsrohrs (B). Eigene Darstellung nach [216].

2.6.2 Reaktortypen zur Anwendung der solaren Photokatalyse

Die in der Fachliteratur beschriebenen Reaktoren für solar-photokatalytische Anwendungen orientieren sich an den Konstruktionsprinzipien konventioneller solarthermischer Kollektoren, insbesondere der Parabolrinnenkollektoren (Parabolic Trough Collectors, PTC). Diese Systeme zielen darauf ab, die Sonnenstrahlung zu sammeln und auf eine spezifische Reaktionsfläche zu konzentrieren, um eine effiziente Energienutzung zu gewährleisten [218]. Da jedoch die Anforderungen in der Photokatalyse von denjenigen konventioneller solarthermischer Anwendungen abweichen, hinsichtlich der Transmission von Materialien gegenüber UV-Strahlung und der Betriebstemperaturen zwischen 30 bis 50 °C, wurden speziell angepasste Reaktordesigns entwickelt. Diese lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen: Nicht-konzentrierende Reaktoren und zusammengesetzte Parabolkollektoren (compound parabolic collector, CPC) [219, 220].

Nicht-konzentrierende Reaktoren, auch als Flachbettreaktoren bezeichnet, stellen die einfachste und robusteste Ausführung eines Reaktors für die solare Photokatalyse dar. Ihre schlichte Konstruktion ermöglicht eine kosteneffiziente und wartungsarme Implementierung. Zu den typischen Designs zählen flache Plattenreaktoren, bei denen die Oberfläche mit einem Photokatalysator wie TiO_2 beschichtet ist, sowie Röhrenreaktoren, bei denen der Katalysator entweder auf der Innen- oder Außenseite der Röhre appliziert wird (siehe Abbildung 19). Dabei wird das Sonnenlicht ohne zusätzliche optische Elemente wie Spiegel oder Linsen direkt genutzt und verteilt sich gleichmäßig über die Oberfläche. Dies ermöglicht die Nutzung sowohl direkter als auch diffuser Strahlung, wodurch die Systeme in Regionen mit wechselnden Wetterbedingungen eingesetzt werden können. Darüber hinaus ermöglichen sie eine skalierbare und flexible Anpassung an verschiedene Anwendungen. Im Gegensatz zu konzentrierenden Reaktoren, die Licht bündeln, bleibt die Intensität auf der Photokatalysatoroberfläche bei nicht-konzentrierenden Systemen vergleichsweise niedrig. Zudem erfordern sie aufgrund der geringeren Energiedichte größere Flächen, um eine vergleichbare Leistung zu erzielen [218]. Daher wurden sie bisher nur für sehr spezialisierte Anwendungen in Entwicklungsländern eingesetzt, wo kostspielige Wasseraufbereitungsanlagen keine Option waren. Ein Anwendungsbeispiel zeigt die Studie von Khan et. al. [48], bei der ein Flachbettreaktor (Thin-film fixed-bed reactor) zur Deaktivierung von *Aeromonas Hydrophila* (Aquakultur-Pathogene) in der Fischindustrie zum Einsatz kommt. Weiter Anwendungsfelder sind die Pestizidreduktion beim Weinanbau [221] und in der Landwirtschaft, sowie die Entfärbung von Farbstoffen in Textilabwässern [222, 223] und organischen Verbindungen [224–226].

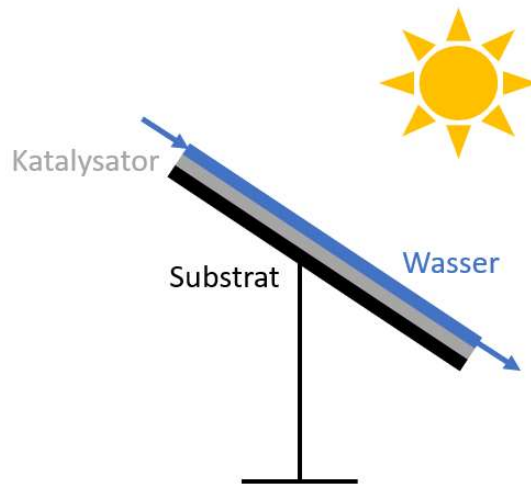


Abbildung 19. Prinzipieller Aufbau eines Nicht-konzentrierenden Reaktors. Um Verdunstungsverlusten vorzubeugen, kann das offene Design durch einen durchsichtigen und UV-durchlässigen Deckel geschlossen werden. Eigene Darstellung nach [48].

Der zusammengesetzte CPC Reaktor, ist so konzipiert, dass sowohl direkter als auch diffuse Solarstrahlung genutzt wird. Die Parabolspiegel konzentrieren die Sonnenstrahlung linienförmig und homogen auf die Reaktoröhrn und ermöglichen dadurch eine bis zu 33 % höhere Nutzung von UV-Strahlung an unbewölkten Tagen im Vergleich zu nicht konzentrierenden Systemen [227]. Der CPC Reaktor besteht aus einer Anordnung mehrerer Glasöhrn aus Borosilikatglas, welche eine UV-Transmission von über 90% erreichen und nacheinander durchströmt werden. Wie in Abbildung 20 dargestellt, sind die Absorberröhrn von W-förmig angeordneten Parabolspiegeln aus Aluminium umgeben. Diese Reflektoren maximieren die Nutzung diffuser Strahlung, indem sie das Licht effizient auf die Reaktionsfläche fokussieren. Durch den einfachen und modularen Aufbau sind sie wesentlich günstiger als die PTC Reaktoren und benötigen keine Sonnennachführung. Die korrekte Positionierung des CPC Reaktors ist entscheidend für eine maximal jährliche Energieausbeute. Dazu zählen die Wahl eines geeigneten Neigungswinkels, der dem geografischen Breitengrad des Installationsortes entspricht, sowie die exakte Ausrichtung nach Süden in der nördlichen bzw. nach Norden in der südlichen Hemisphäre. Studien zur Leistungsfähigkeit von batch-betriebenen CPC Reaktoren belegen deren Wirksamkeit. So konnte in einer Versuchsreihe von Vidal et.al [228] eine Reduktion bis zu 5-log Stufen der E. Coli Konzentration im Wasser erzielt werden. Neben der Deaktivierung von Mikroorganismen ohne oder mit Katalysator [229–232] eignen sich CPCs auch für die Entfernung von Chlorphenolen und Farbstoffen sowie weiterer Spurenstoffe aus dem Kläranlagenablauf [233]. Die Effizienz eines Photokatalyse-Reaktors wird von einer Vielzahl an Faktoren bestimmt, die sich teilweise gegenüberstehen und sowohl die Desinfektionsleistung als auch die Praktikabilität der Anwendung beeinflussen. Ein entscheidender Aspekt ist die kontinuierliche Bestrahlung mit UV-Strahlung des gesamten Reaktionsvolumens, um sicherzustellen, dass Mikroorganismen vollständig deaktiviert werden und eine Regeneration ausgeschlossen ist [234]. Intermittierende Beleuchtung und Dunkelzonen im Reaktor verringern die Desinfektion [235, 236]. Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor ist die Art der Integration des Photokatalysators in das System, wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, als Suspension fein dispergiert oder immobil auf einem festen Substrat fixiert. Je nach Reaktoraufbau und Betrieb erreichen die Festbettreaktoren ähnlich hohe Abbauraten gegenüber dem Suspendierten TiO_2 Partikel und sind für einen kontinuierlichen Betrieb den suspendierten Systemen vorzuziehen [237]. Ein weiterer kritischer Parameter ist der Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Wasser, der mit steigender Temperatur fällt. Eine höhere Konzentration an gelöstem Sauerstoff fördert die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies und somit die Desinfektion, wie in 2.3.1.2 beschrieben. Durch hohe Wassertemperaturen bei langen Verweilzeiten im Reaktor, die bis zu 55°C betragen können, sinkt die Sauerstoffkapazität des Wassers und führt zu einer kritischen Sauerstoffkonzentration. Erhöhte

Strömungsgeschwindigkeiten begünstigen die Sauerstoffaufnahme durch die erhöhte Wasserumwälzung, reduzieren aber die Verweilzeit im Reaktor und damit Kontaktzeit zwischen Mikroorganismen und Katalysator [71, 238].

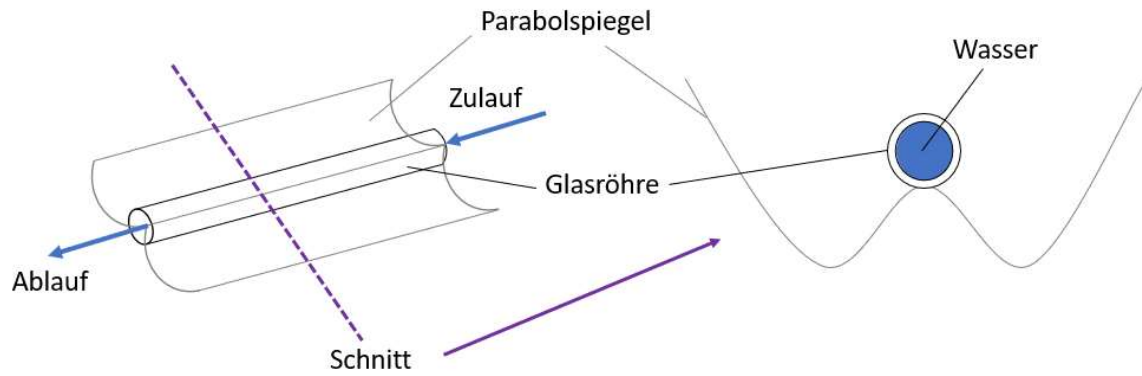


Abbildung 20. Schematischer Aufbau eines CPC Reaktormoduls (links) und dessen Querschnitt (rechts). Eigene Darstellung nach [239].

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden sämtliche verwendeten Materialien, Methoden sowie die angewandten Prozesse und Verfahren detailliert beschrieben und erläutert, um die Reproduzierbarkeit der in den folgenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse zu gewährleisten. Bei Standardverfahren wird an den entsprechenden Stellen auf die einschlägige Literatur verwiesen.

3.1 Auswahl kommerzieller TiO₂ Pulver

Zur Schaffung einer fundierten Grundlage für die Diskussion der photokatalytischen Eigenschaften wurden sechs kommerziell erhältliche TiO₂ Pulver mit unterschiedlichen Materialeigenschaften ausgewählt. Diese stammen von den Unternehmen Evonik Industries AG (Essen) und Kronos Titan GmbH (Leverkusen) und werden im Folgenden mit „Evonik“ bzw. „Kronos“ und der jeweiligen Produktbezeichnung abgekürzt (vgl. Tabelle 10). Die Titanoxide der beiden Hersteller unterscheiden sich wesentlich in ihrer Synthese: Während Evonik die Flammssynthese auf Basis von TiCl₄ einsetzt, verwendet Kronos einen Fällungsprozess, die beide ausführlich in Kapitel 2.3.4 ausführlich beschrieben werden. Infolgedessen liegt das Titanoxid von Evonik zweiphasig vor, bestehend aus einer Mischung aus Anatas und Rutil, wohingegen Kronos einphasige reine Anataspulver herstellt. Um eine breite Palette verschiedener Eigenschaften zu berücksichtigen, wurden neben Pulvern mit hoher photokatalytischer Aktivität auch solche mit spezifischen Merkmalen ausgewählt, darunter feine und grobkörnige, einphasige und mehrphasige sowie dotierte Pulver. Die Evonik Pulver P25 und P90 liegen zweiphasig zu 75–85% Anatas und 15–25 % Rutil in Abhängigkeit des Batches vor. Bei P25/20 handelt es sich lediglich um eine granulierten Version von P25. Die Pulver werden über das Chloridverfahren synthetisiert (vgl. Kapitel 2.3.3.2) im Vergleich zu den Kronos Pulvern, die mithilfe des Sulfatverfahrens hergestellt werden. Diese sind einphasige Anataspulver, wobei K7050 und K7000 nanoskalig und K1002 mikroskalig vorliegen. Eine Übersicht der ausgewählten Pulver und ihrer Herstellerangaben findet sich in Tabelle 10. Die detaillierte Charakterisierung dieser Pulver wird im folgenden Kapitel dargestellt.

Tabelle 10. Übersicht und Herstellereigenschaften ausgewählter TiO₂ Pulver

Produkt	Abkürzung	Batch	Firma
Aeroxide® TiO ₂ P25	P25	6151110398 (F8)	Evonik Industries AG
VP Aeroperl® P25/20	P25/20	CAS-No. 13463-67-7 Lot. 126021591	
Aeroxide® TiO ₂ P90	P90	4167062698	
KRONOS® 1002	K1002	Probe	Kronos Titan GmbH
KRONOClean 7000	K7000	Probe	
KRONOClean 7050	K7050	Probe	

3.2 Herstellung dotierter TiO₂ Pulver

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Methoden zur Dotierung von TiO₂, wie in Kapitel 2.3.3 ausführlich dargestellt. Die Einbringung von Fremdatomen in die Kristallstruktur von TiO₂ gestaltet sich jedoch komplex, kostenintensiv und aufwendig, was die Herstellungskosten der dotierten Pulver entsprechend erhöht. In dieser Arbeit werden daher einfache, bislang in der Literatur kaum dokumentierte Ansätze verfolgt. Im Wesentlichen werden zwei Verfahren untersucht: die

unvollständige thermische Oxidation von Titanverbindungen (Titancarbid, -nitrid und -carbonitrid) zu Titanoxid sowie nasschemische Verfahren zur Fällung von Wolframoxid und Eisenoxid auf industriell verfügbare TiO₂ Pulver. Die genaue Vorgehensweise wird im Folgenden beschrieben.

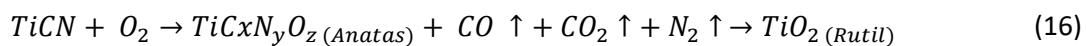
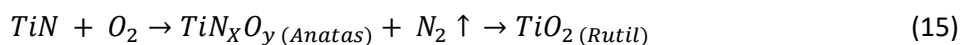
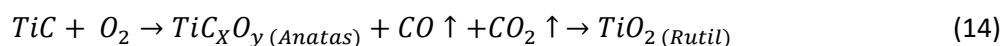
3.2.1 Thermische Oxidation von Titancarbid, Titannitrid und Titancarbonitrid

Ausgehend von oxidierbaren Titanverbindungen wurden durch gezielte thermische Oxidation im Ofen unterschiedliche Dotierungsgrade an Fremdelementen im TiO₂ Kristallgitter eingestellt. Als Ausgangsstoffe dienen die Verbindungen Titancarbid (TiC), Titannitrid (TiN) und Titancarbonitrid (TiCN), die aufgrund ihrer Eigenschaften als keramische Hartstoffe für Zerspanungsanwendungen eine weit verbreitet sind [240]. Diese Materialien sind daher in großen Mengen zu geringen Kosten verfügbar, was ihre Eignung als Dotierungsstoffe für die Entwicklung umweltfreundlicher Katalysatoren unterstützt. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Pulver ist in Tabelle 11 dargestellt. Titancarbonitrid (TiCN) kann in verschiedenen Zusammensetzungen auftreten, die von der Verteilung der Kohlenstoff- und Stickstoffanteile abhängen. Das in dieser Arbeit verwendete TiC_{0,5}N_{0,5} weist ein stöchiometrisches Verhältnis auf, in dem die Anteile von Kohlenstoff und Stickstoff jeweils 50 wt.% betragen und wird vereinfacht mit TiCN abgekürzt.

Tabelle 11. Spezifikation der durchschnittlichen Korngröße nach Herstellerangaben sowie Produktname und Lotnummer der ausgewählten TiC, TiN und TiCN Pulver, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Pulver	Produktname / Lotnummer	Durchschnittliche Partikelgrößen [µm]	Hersteller
TiC	Titanium carbide Grade STD 120, lot. 80780	1,0 – 3,0	Höganäs Germany GmbH, Goslar
TiN	Titanium nitride Grade C, lot. 81927	1,0 – 2,0	
TiCN	Titancarbonitrid 50/50 Grade C, lot. 86622	1,0 – 2,0	

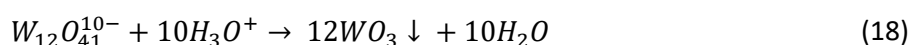
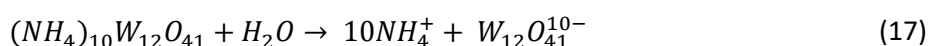
Die Dotierung erfolgt durch eine unvollständige Oxidation von TiC, TiN und TiCN zu TiO₂. Dabei verbleiben Reste an C und N im TiO₂ Kristallgitter, die als Dotierungselemente fungieren und Zielkonzentrationen von 1 wt.%, 5 wt.% und 10 wt.% erreichen sollen. Da die Ausgangsstoffe unterschiedliche Materialeigenschaften aufweisen [241], wird die für die Dotierung erforderliche Oxidationstemperatur mittels Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) ermittelt (vgl. Kapitel 3.5.1). Der Prozess wurde so ausgelegt, dass die Oxidation in 6 h abgeschlossen ist. Bei der Oxidationsbehandlung darf die Temperatur die Phasengrenze von Anatas zu Rutil bei etwa 600 °C nicht überschreiten, da andernfalls verstärkt photokatalytisch inaktives Rutil entsteht [96]. In allen Fällen bildet sich durch die Oxidation von TiC, TiN und TiCN Titanoxid. Kohlenstoff wird an der Phasengrenze zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, während Stickstoff zu elementarem Stickstoff umgesetzt wird (vgl. Gleichung (14)(15)(16)) [242]. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass der Dotant bereits im Kristallgitter von TiO₂ integriert ist.



3.2.2 Nasschemische TiO₂ Dotierung mit Wolfram

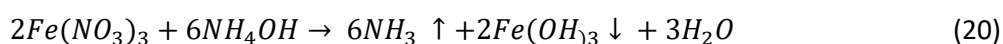
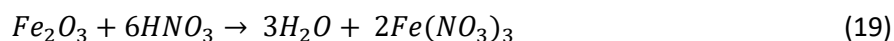
Für die Wolfram-Dotierung wurde das Verfahren der nasschemischen Beschichtung mit Wolframoxid gewählt. Zur Untersuchung der Unterschiede zwischen einem einphasigen und einem zweiphasigen Titanoxidpulver wurden die beiden industriell erhältlichen Standard-Titanoxide K7050 von Kronos und P25 von Evonik eingesetzt. Zunächst wurden 95 g TiO₂ zusammen mit Isopropanol und 200 g Mahlkugeln (yttriumstabilisiertes Zirkonoxid; Durchmesser 2 mm) im Attritor suspendiert. Anschließend wurden 5 g Ammoniumparawolframat ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁, 99+ %, CAS-Nr. 11120-25, Batch 000421, chemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe), zuvor in 20 ml demineralisiertem Wasser gelöst, vgl. Gleichung (17), zugegeben und die Mischung über 2 Stunden homogenisiert. Danach wurde die Suspension mit 5-molarer Salpetersäure (HNO₃) angesäuert und für weitere 2 Stunden im Attritor verarbeitet. Durch das Ansäuern werden die in der Suspension gelösten Wolframoxid-Spezies protoniert und auf das umgebende TiO₂ ausgefällt, vgl. Gleichung (18).

Nach dem Absieben der Mahlkugeln wurde das Lösemittel im Trockenschrank bei 60 °C verdampft, und das Pulver anschließend für 2 Stunden bei 350 °C kalziniert, um verbleibendes Wasser und Ammoniumnitrat zu entfernen. Abschließend wurde das Material erneut im Attritor verarbeitet, getrocknet und im Mörser gemahlen. Größere Agglomerate wurden durch Siebung mit einem 200-µm-Sieb zurückgehalten. Das Endprodukt besteht aus jeweils 100 g Wolframoxid dotiertem P25 und K7050.



3.2.3 Nasschemische Dotierung von Eisen auf Titanoxid

Für die Dotierung mit Eisen wurde das Verfahren der nasschemischen Fällung auf dem industriell verfügbaren Standard TiO₂ P25 angewendet. Zur Fällung wurden zunächst 5 g Eisenoxid (Fe₂O₃, Gamma-Eisen(III)-oxid-Nanopulver, Batch CCF-NP025, chemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf, Karlsruhe) in 30 ml 5-molarer Salpetersäure (HNO₃) unter kontinuierlichem Rühren über Nacht gelöst und in Eisennitrat überführt, vgl. Gleichung (19). Anschließend wurde der Attritor mit 95 g P25, 200 g Mahlkugeln (yttriumstabilisiertes Zirkonoxid; Durchmesser 2 mm) und Isopropanol befüllt. Nach einer Vorbehandlung von 5 Minuten bei 1000 U/min wurde die Eisenhydroxidlösung zugegeben und für eine weitere Stunde im Attritor verarbeitet. Anschließend wurden 20 ml 10%-Ammoniaklösung (NH₃) hinzugegeben, um das Eisen in Form von Eisenhydroxid auf dem P25 auszufällen, vgl. Gleichung (20), und die Mischung wurde für eine weitere Stunde attritiert. Nach dem Absieben der Mahlkugeln wurde die Suspension im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und anschließend im Ofen bei 350 °C für 2 Stunden kalziniert, um das Eisenhydroxid zu Eisenoxid zu oxidieren, vgl. Gleichung (21). Abschließend wurde das Material erneut im Attritor verarbeitet, getrocknet und im Mörser gemahlen. Durch Siebung mit einem 200 µm Sieb wurden größere Agglomerate zurückgehalten. Das Endprodukt besteht aus 100 g Eisenoxid dotiertes P25.



3.3 Herstellung immobilisierter TiO₂ Photokatalysatorschichten

Wie in Kapitel 2.5.1 ausführlich dargelegt, lassen sich Photokatalysatoren für technische Anwendungen grundsätzlich in zwei Hauptgruppen unterteilen: als suspendiertes Katalysatorpulver oder als immobilisierte Schichten. Aufgrund des hohen technischen Aufwands zur Abscheidung der

suspendierten Nanopartikel aus dem gereinigten Wasser werden in dieser Arbeit ausschließlich immobilisierte Photokatalysatorschichten hergestellt und charakterisiert. Im Hinblick auf Anwendungen im Low-Tech-Bereich wird die geringere Aktivität der immobilisierten Partikel in Kauf genommen, da durch den Verzicht auf eine Abscheidestufe erhebliche Kosteneinsparungen erzielt werden können. Um dennoch eine hohe photokatalytische Aktivität zu erreichen, sind die Reaktoren für den Einsatz von Sonnenlicht ausgelegt, das im Vergleich zu reinem UV-Licht ein breiteres Wellenlängenspektrum abdeckt und kostenlos zur Verfügung steht.

3.3.1 Probensubstrate und Haftvermittlerschichten

In der vorliegenden Arbeit wurden Aluminium und Polylactide (PLA, Polymilchsäure) als Substratmaterialien ausgewählt. Aluminium bietet gegenüber anderen metallischen Substraten signifikante Vorteile hinsichtlich Kosten und Gewicht und ist somit für den praktischen Einsatz besonders geeignet. Zudem findet es häufig Anwendung in der TiO₂ Beschichtungstechnik, da zahlreiche Beschichtungsverfahren dafür verfügbar (siehe Kapitel 2.5.2). In dieser Arbeit werden Aluminiumbleche (EN AW 5754 (AlMg₃) H22; Rapa GmbH, Selb) mit einer Dicke von 3 bzw. 4 mm eingesetzt, die auf 10 x 10 cm² zugeschnitten und poliert wurden. Die PLA-Substrate werden unter Verwendung eines 3D-Druckers (Modell: Original Prusa i3 MK3S; Prusa Research a.s., Prag, Tschechien) und den Standardeinstellungen für PLA (215 °C Extrudertemperatur, 60 °C Druckbetttemperatur) hergestellt. Die Abmessungen der PLA Substrate entsprechen denen der Aluminiumsubstrate, jedoch beträgt die Materialdicke nur 1 mm. Die unterschiedlichen Substratstärken beeinflussen die Schichtcharakterisierung nicht, da die photokatalytische Reaktion ausschließlich an der Oberfläche stattfindet und somit unabhängig von der Substratstärke ist. Die Höhe der überströmenden Wasserschicht am Prüfstand ist variabel einstellbar. Die PLA Filamente (niceshops GmbH, Saaz, Österreich) gehören zu den Standardmaterialien des Fused Filament Fabrication (FFF)-Verfahrens und gelten als umweltfreundliche Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen, da sie biologisch abbaubar sind. Sie werden auf Basis von Stärke (häufig Maisstärke) hergestellt, die durch Mikroorganismen zu Polymilchsäure polymerisiert wird [243]. Aufgrund der unpolaren Eigenschaften der Polymersubstrate ist eine Haftvermittlerschicht erforderlich, die die unpolare PLA Oberfläche mit der mineralischen Geopolymermatrix verbindet. Haftvermittler enthalten reaktive Gruppen, die chemische Bindungen sowohl mit der mineralischen als auch mit der Kunststoffoberfläche eingehen können [244]. Für die Vorversuche wurden verschiedene Materialien auf Basis von Betolin® K 28 (Wöllner GmbH, Ludwigshafen) sowie acrylbasierte Bindemittel (Alberdingk® SC 4400 und Alberdingk® AS 6800 von Alberdingk Boley GmbH, Krefeld und Acronal® S 559 von BASF SE, Ludwigshafen) und ein handelsüblicher Plastic Primer (European Aerosols GmbH, Hassmersheim) verglichen. Der Handelsname Betolin steht für eine Reihe von Silikatmodifikatoren, die entwickelt wurden, um anorganische Materialien wie Beton mit organischen Schichten (z.B. Kunststoffen oder Farben) zu beschichten, und findet als Grundierung oder Additiv Verwendung [245]. Acrylbasierte Haftvermittler zeichnen sich durch ihre gute Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen aus und eignen sich somit besonders für Außenanwendungen [246–248].

Die drei acrylbasierten Bindemittel wurden jeweils im Volumenverhältnis 1:7:3 mit Wasser und Betolin gemischt und mit einem handelsüblichen Borstenpinsel auf die PLA Oberflächen aufgetragen; der Plastic Primer wurde direkt auf die Substrate aufgesprüht. Nach einer Aushärtezeit von 24 Stunden können die Substrate mit der Katalysatorschicht beschichtet werden.

Um die Haftqualität der verschiedenen Haftvermittler auf PLA sowie die Immobilisierung der Pulver auf PLA- und Aluminiumsubstraten zu bewerten, wurde der Gitterschnitttest gemäß DIN EN ISO 2409 durchgeführt [249]. Diese Methode erlaubt eine standardisierte und vergleichbare Beurteilung der Haftung von Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten, ist jedoch nicht als direkte Methode zur

quantitativen Bestimmung der Haftfestigkeit geeignet. Vor der Durchführung des Tests wurden die Oberflächen der getesteten Proben sorgfältig gereinigt, um sicherzustellen, dass sie sauber, trocken und frei von Verunreinigungen waren. Zur Durchführung des Tests wurde eine Gitterschablone, welche den Anforderungen der DIN EN ISO 2409 entspricht, konzipiert und mithilfe des 3D-Druckers (Modell: Original Prusa i3 MK3S; Prusa Research a.s., Prag, Tschechien) gefertigt. Mithilfe derer und einem Skalpell lässt sich ein Gittermuster in die zu testende Schicht einritzen, wobei darauf geachtet wird, dass die Schnitte gleichmäßig und durchgehend ausgeführt werden. Dieses Vorgehen gewährleistete eine hohe Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Schnitte. Anschließend wurde ein Stück Klebeband fest über den geschnittenen Bereich aufgebracht und nach kurzer Einwirkzeit ruckartig entfernt. Die Haftqualität wurde durch visuelle Inspektion des Gitterschnittbereichs nach dem Entfernen des Klebebands beurteilt. Gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 wird die Haftung auf einer Skala von 0 bis 5 bewertet, wobei 0 für keine Ablösung der Beschichtung und 5 für eine Ablösung von mehr als 65 % der Beschichtung im Bereich der Schnitte steht. Diese Bewertung liefert eine klare Aussage über die Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat. Der Gitterschnitttest wurde für jede Probe mehrfach wiederholt, um die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

3.3.2 Geopolymere Bindermatrix zur Immobilisierung von TiO_2 Pulver

Zur Immobilisierung der photokatalytisch aktiven TiO_2 Pulver wird eine Geopolymer-Bindematrix verwendet, die durch eine Geopolymerisation aus natrium- oder kaliumbasierten Silikat und einem geeigneten Aktivator gebildet wird (siehe Kapitel 2.5.3.). In der Suspension werden die TiO_2 Partikel homogen verteilt und somit an der Oberfläche des Geopolymers exponiert. Hierfür kommen speziell abgestimmte Produkte der Firma Woellner GmbH (Ludwigshafen) zum Einsatz, welche sowohl Alumosilikate als Bindemittel als auch geeignete Aktivatoren für alkalisch aktivierbare Systeme zur Geopolymerisation anbieten. Zur Entwicklung der Beschichtungen wurden zwei alkalische Aktivatoren auf Basis von Kaliumsilikat (Geosil 34417) und Natriumsilikat (Geosil 14517) ausgewählt. Diese liegen in wässriger Lösung vor und sind daher auch unter der Bezeichnung „Wasserglas“ bekannt, wobei die Wässrigkeit für die Geopolymerisation entscheidend ist. Lithium-Silikat wurde aufgrund höherer Kosten und ökologischer Verfügbarkeitsproblematiken nicht berücksichtigt [250]. Bei den verwendeten Silikaten handelt es sich um modifizierte Natrium- bzw. Kaliumsilikate, deren exakte Zusammensetzung aus Gründen der Rezepturgeheimhaltung durch die Firma Woellner GmbH nicht veröffentlicht ist [251, 252]. Beide Silikate zeichnen sich durch ein hohes Aktivierungspotential aus, das eine effektive Aushärtung und Festigkeit des Geopolymers gewährleistet, und besitzen starke Bindemeiteigenschaften. Ihre Bindeeigenschaften sind vergleichbar mit denen von Metakaolin, dem am häufigsten genutzten Rohstoff für die Herstellung von Geopolymeren. Als Härter wird pulverförmiges Alumosilikat verwendet, welches speziell für den Einsatz in Alkalisilikatsystemen entwickelt wurde und unter dem Namen Stabasil40 vertrieben wird [253]. Nach Einteilung der Geopolymere gemäß J. Davidovits [200, 202], lässt sich das verwendete Geopolymer als ein Poly(sialat) bzw. Poly(sialate-siloxo) beschreiben. Dieses basiert auf einem Alumosilikat-Gerüst, das durch Kalium- bzw. Natriumionen stabilisiert wird (vgl. Kapitel 2.5.3).

3.3.3 Entwicklung der Geopolymer Rezeptur für verschiedene Beschichtungstechniken

Für die photokatalytische Beschichtung der Aluminium- und PLA Substrate wurde ein vierstufiges Verfahren entwickelt, das in Abbildung 21 dargestellt ist. Die Ausgangsmaterialien zur Geopolymerisation, Wasserglas (Geosil 14517 oder Geosil 34417) und Aktivator (Stabasil40), werden in definierten Mengen abgewogen, mit Wasser und TiO_2 gemischt und zur Suspension verarbeitet. Zunächst wird das TiO_2 Pulver in Geosil suspendiert; nach gründlichem Rühren wird der Aktivator zugegeben und die Mischung für 10 Minuten mithilfe eines Standrührers mit Flügelmixer homogenisiert. Je nach Beschichtungstechnik wird demineralisiertes Wasser kontinuierlich zugegeben,

um die Suspension auf die erforderliche Viskosität zu bringen und so eine gleichmäßige Auftragung auf das Trägersubstrat zu ermöglichen. Für die Sprühbeschichtung wird eine niedrigere Viskosität eingestellt als für die Walz- und Pinselbeschichtung. Um konstante Viskositäten für die Verarbeitung der Suspensionen mit unterschiedlichen Geopolymerzusammensetzungen zu erreichen, wird die Viskosität ebenfalls mithilfe der kontrollierten Zugabe von Wasser angepasst.

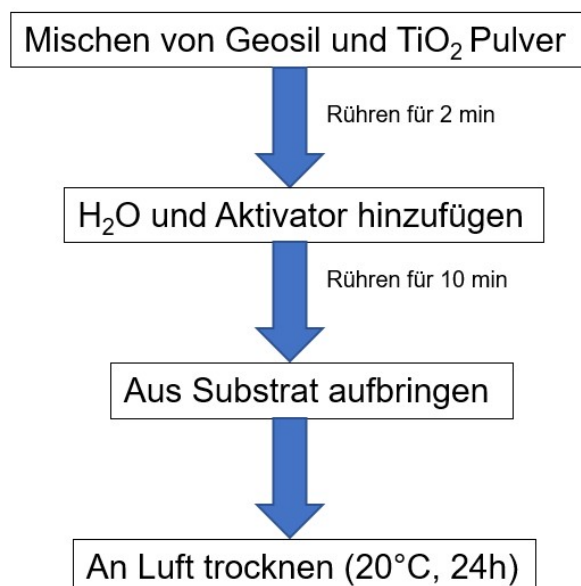


Abbildung 21. Verfahrensschritte des entwickelten Verfahrens zur Immobilisierung von TiO_2 Pulver mithilfe einer Geopolymermatrix.

In dieser Arbeit werden drei Beschichtungstechniken untersucht, welche vor dem Hintergrund des Einsatzes im Umweltbereich einfach, kostengünstig und nachhaltig sein sollte. Dabei handelt es sich um die Beschichtung mit einem handelsüblichen Borstenpinsel, einer handelsüblichen Lackierwalze und einer Lackierpistole (Binks 95 Manual Spray Gun, Carlisle Fluid Technologies, Scottsdale, USA). Für jede hergestellte Rezeptur werden mindestens zwei Substrate beschichtet, eins zur zerstörungsfreien Bestimmung der photokatalytischen Aktivität und das andere zu Charakterisierung der Schichteigenschaften.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens bei der Geopolymerisation und des Einflusses von kalium- und natriumbasierten Wassergläsern auf Aluminiumsubstrate wurde ein Vorversuch mit erhöhtem Anteil an Natrium- bzw. Kaliumsilikat durchgeführt. Die Silikate wurden im Verhältnis von 2 Teilen Geosil zu 1 Teil Aktivator gemischt und entweder ohne oder mit TiO_2 auf polierte Aluminiumsubstrate aufgetragen. Die Schichten wurden mit einem handelsüblichen Borstenpinsel appliziert und anschließend für 24 Stunden getrocknet. Die Proben sind in Tabelle 12 übersichtlich dargestellt.

Tabelle 12. Vorversuche zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Geosile auf Aluminiumsubstrat. Ausgangsmaterialien und Probenamen.

Geosil	TiO_2 – P25	Probenname
34417, Kaliumsilikat	Nein	Ka_0
34417, Kaliumsilikat	Ja	Ka_5,4
14517, Natriumsilikat	Nein	Na_0
14517, Natriumsilikat	Ja	Na_5,4

Für die folgende Versuchsreihe (siehe Tabelle 13), wurde das Geopolymer in einer Grundrezeptur konstant hergestellt, wobei lediglich der TiO_2 Anteil (P25) und die Wassermenge (destilliertes Wasser) variiert wurden, um unterschiedliche photokatalytische Beschichtungen zu erzeugen. Aufgrund der starken Reaktivität von Natriumsilikat mit Aluminiumsubstraten und der besseren Verarbeitbarkeit von Kaliumsilikat wurde in dieser Versuchsreihe auf Natriumsilikat verzichtet. Für die Grundrezeptur wurde Kaliumsilikat als alkalischer Aktivator vorgelegt, der gewünschte TiO_2 Anteil hinzugefügt und schließlich der festgelegte Anteil an Aktivator zugegeben. Die Mischung wurde anschließend für 10 Minuten mit dem Standrührer homogenisiert, wobei das Verhältnis von Kaliumsilikat zu Aktivator konstant bei 2:1 gehalten wurde. Da es sich um ein thixotropes Gemisch handelt, erscheint die Suspension anfangs sehr trocken, verflüssigt sich jedoch bei weiterem Rühren. Nach Abschluss des Mischvorgangs entsteht eine graue, zähflüssige Masse. Während der Reaktion mit dem Aktivator erhöht sich zunächst die Viskosität des Gemisches, sodass es trocken erscheint. Da die Geopolymerisation eine ausreichende Fließfähigkeit des Gemisches erfordert, um eine homogene Reaktion zu ermöglichen, wird kontinuierlich destilliertes Wasser zugesetzt, um die im Vorversuch ermittelte Viskosität zu erreichen und den Auftrag mittels Walzprozess zu ermöglichen. Während der anschließenden Geopolymerisation verdampft das Wasser und scheidet aus dem Schichtsystem aus. In dieser Versuchsreihe wurde neben dem TiO_2 Anteil auch der Einfluss der Schichtdicke auf die photokatalytische Aktivität untersucht. Zu diesem Zweck wurden bis zu vier Schichten auf ein Substrat aufgetragen; jede Schicht wurde vollständig ausgehärtet, bevor die nächste appliziert wurde. Des Weiteren wurde der TiO_2 Gehalt in den Schichten schrittweise erhöht, um den Einfluss auf die Haftung und die photokatalytische Aktivität zu untersuchen. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die verschiedenen Schichten, die Probenamen und die variierenden Parameter. Die Probenbezeichnungen folgen der Logik, dass zunächst die Anzahl der aufgetragenen Schichten und anschließend der prozentuale TiO_2 Massenanteil angegeben wird. So steht „4S_12,5“ beispielsweise für eine Probe mit vier Schichtaufträgen und einem TiO_2 Massenanteil von 12,5 % in der Suspension.

Nach dem vollständigen Aushärten wurden alle Proben für eine Stunde in ein Wasserbad gelegt und anschließend mit einer handelsüblichen Bürste auf ihre Haftfestigkeit geprüft. Proben, deren Beschichtung auch nach intensivem Schrubben mit der Bürste nicht abgelöst wurde, wurden im Anschluss auf ihre photokatalytische Aktivität getestet (vgl. Kapitel 3.6.1). Im Low-Tech-Bereich ist eine hohe Haftfestigkeit der Schichten von großer Bedeutung, um ein Ablösen der Schicht bei leichtem Kontakt während des Aufbaus oder der Reinigung zu verhindern.

Tabelle 13. Probenbenennung zur Schichtentwicklung von Geopolymerschichten mit 1, 2 oder 4 Übergängen und verschiedenen TiO_2 Anteilen.

TiO_2 Anteil [%]	1 Schicht	2 Schichten	4 Schichten
2,8	1S_2,8	2S_2,8	4S_2,8
5,4	1S_5,4	2S_5,4	4S_5,4
7,9	1S_7,9	2S_7,9	4S_7,9
10,3	1S_10,3	2S_10,3	4S_10,3
12,5	1S_12,5	2S_12,5	4S_12,5
14,6	1S_14,6	2S_14,6	4S_14,6
16,7	1S_16,7	2S_16,7	4S_16,7

Für die Durchführung der Sprühbeschichtungen wurde die Rezeptur der Geopolymer-TiO₂-Suspension gezielt modifiziert, um eine geeignete Viskosität für die Verarbeitung mit einer Lackierpistole zu erreichen. Im Vergleich zur Walz- und Pinselapplikation, deren Rezepturen eine deutlich höhere Viskosität aufweisen, wurde der Wasseranteil der Suspension um den Faktor 5 bis 7 erhöht. Gleichzeitig wurden die Mengenverhältnisse der Komponenten konstant gehalten, um die Ergebnisse der verschiedenen Beschichtungsverfahren direkt miteinander vergleichen zu können. Als Applikationsgerät kam eine Fließbecherpistole vom Typ Binks Modell 95G Manual Spray Gun (Carlisle Fluid Technologies, Scottsdale, AZ, USA) zum Einsatz. Bei diesem Pistolenmodell erfolgt die Materialzufuhr über den obenliegenden Fließbecher, wobei die Beschichtungssuspension aufgrund ihres Eigengewichts der Pistole kontinuierlich zugeführt wird. Die zuvor abgewogene und zusammengemischte Suspension wurde mithilfe eines Standrührwerks homogenisiert (Rührdauer: mindestens 10 Minuten) und unmittelbar im Anschluss appliziert, um einer vorzeitigen Aushärtung des Geopolymers vorzubeugen. Die Applikation erfolgte unter kontrollierten Bedingungen aus einer konstanten Distanz von ca. 30 cm zwischen Düse und Substrat und zwischen 1,5 – 2 bar Spritzdruck. Der Schichtauftrag wurde in mehreren Arbeitsgängen durchgeführt. Nach jeder Einzelschicht erfolgte eine Zwischentrocknung mittels Druckluft, bevor die nächste Lage appliziert wurde. Ziel war die Erzeugung einer gleichmäßigen, flächendeckenden und optisch homogenen TiO₂ Beschichtung ohne sichtbare Fehlstellen auf der Substratoberfläche.

3.4 Herstellung solar autarken Photokatalyse Reaktoren

Der Entwicklungsprozess für die in dieser Arbeit konzipierten Prototypenreaktoren basiert auf der VDI-Richtlinie 2221 „Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme“ [254]. Dieser systematische Ansatz gliedert sich in vier Hauptphasen: Planung, Konzeption, Entwurf und Ausarbeitung. Der methodische Entwicklungsprozess beginnt mit der Planungsphase, deren primäre Aufgabe die Konkretisierung der Aufgabenstellung ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Konstruktion funktionsfähiger Reaktoren und die Bestimmung der Variante, die sich am besten für die photokatalytische Desinfektion eignet. In der anschließenden Konzeptionsphase werden die Gesamt- und Hauptfunktionen des Produkts definiert und eine Funktionsstruktur abgeleitet. Ein wesentlicher Bestandteil der Konzeptphase ist die Aufgabenanalyse, die auf den Ergebnissen der Planungsphase aufbaut. Sie zielt auf die Erstellung eines Pflichtenheftes ab, das alle Anforderungen und Wünsche präzise dokumentiert. Dieses Dokument dient der eindeutigen Produktdefinition und der Identifikation potenzieller Schwachstellen. Während Anforderungen zwingend erfüllt werden müssen, besteht für Wünsche keine Erfüllungspflicht, sie stellen jedoch einen optionalen Mehrwert dar. Die Konzeptionsphase umfasst außerdem die Entwicklung verschiedener Lösungsvorschläge, deren Bewertung und die Auswahl der optimalen Lösung. Als methodisches Werkzeug wird der morphologische Kasten verwendet. Diese Methode gliedert das Problem in Merkmale oder Teilprobleme, für die jeweils unterschiedliche Lösungsansätze aufgezeigt werden. Anforderungslisten, Blackboxes und Funktionsstrukturen bieten eine fundierte Grundlage zur Erstellung eines morphologischen Kastens. Auf diese Weise wird ein strukturiertes und nachvollziehbares Vorgehen zur Generierung und Bewertung von Lösungsprinzipien sichergestellt.

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Reaktortypen entwickelt, die sich durch das jeweils verwendete Beschichtungsverfahren unterscheiden. Auf der einen Seite wurden Aluminium-U-Profile (EN AW 5754 (AlMg3) H22; Rapa GmbH, Selb) beschichtet und unter Verwendung handelsüblichen Silikons (Sanitärsilikon, Probau Eco, Bauhaus GmbH, Mannheim) mit 3D-gedruckten Verbindungsstücken zu einem Reaktor zusammengesetzt. Zum anderen werden vollständig 3D-gedruckte Reaktoren entwickelt, die nach dem Druck mit einer Haftvermittlerschicht (vgl. Kapitel 3.3.1) versehen und anschließend beschichtet werden. Für die 3D gedruckten Elemente und Reaktoren,

ebenso wie für die 3D-gedruckten Substrate (vgl. Kapitel 3.3.1), kommt der Original Prusa i3 MK3S (Prusa Research a.s., Prag, Tschechien) zum Einsatz, der mit nachhaltigen PLA-Filamenten (niceshops GmbH, Saaz, Österreich) arbeitet.

Die Prototypenreaktoren basierend auf Aluminium U-Profilen wurden im Zuge einer Studienarbeit [255] mithilfe der oben genannten Methodik entwickelt. Der finale Reaktor bestehend aus 18 U-Profilen wird im Ergebnisteil (vgl. Kapitel 8.2) vorgestellt und es wird kurz auf die Entwicklung eingegangen. Die ausführliche Dokumentation zur Erarbeitung findet sich in der Studienarbeit mit dem Titel „Konstruktion eines Photokatalyse-Reaktors zur Trinkwasseraufbereitung mithilfe des Sonnenlichts von Alessia Riccio (2021), die in der Institutsbibliothek erhältlich ist. Die Reaktoren basierend auf PLA wurden anhand der Ergebnisse und Erfahrungen der Aluminium U-Profilen entwickelt und sind im Ergebnisteil dieser Arbeit dokumentiert. Sie folgen den Konstruktionskriterien für moderne Photokatalysereaktoren [219, 256].

3.5 Charakterisierung Pulver & Beschichtungen

3.5.1 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) gehören zu den Verfahren der thermischen Analyse, mit denen thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Ein- oder Mehrstoffgemischen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit untersucht werden. Die Proben werden dabei einem definierten Temperaturregime (z. B. einer Aufheizrate von 10 K/min) unterzogen und mit einem zur Umgebung chemisch inertem und über den Temperaturbereich von 25 °C bis 1500 °C stabilen Referenzmaterial aus Al_2O_3 (Korund) verglichen. Die Messungen können sowohl in inerter Atmosphäre (z. B. Stickstoff, Argon) als auch in Luft oder reinem Sauerstoff durchgeführt werden, wobei inerte Gase Stabilitätsprüfungen unterstützen und oxidative Atmosphären zur Untersuchung von Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Aus den DTA Ergebnissen lassen sich thermische Effekte der Probe im Vergleich zur Referenzsubstanz ableiten. Dabei wird der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz bestimmt und über den Temperaturbereich aufgezeichnet. Die Kurve zeigt an, ob die Probe Wärme aufnimmt (endothermer Effekt) oder Wärme abgibt (exothermer Effekt). Auf dieser Grundlage können die Aktivierungsenergien der im Temperaturbereich ablaufenden Reaktionen berechnet werden, wobei spezifische Modelle wie die Kissinger-Methode erforderlich sind. Im Gegensatz zur DTA wird bei der TG die Massenänderung der Probe über den Temperaturbereich mithilfe einer Thermowaage erfasst. Die TG Messung kann mit der DTA kombiniert werden und liefert wichtige Informationen zur thermischen Stabilität und zu den Zersetzungstemperaturen der Proben. Eine Erweiterung der TG stellt die differenzielle Thermogravimetrie (dTG) dar, die die Ableitung der Massenänderung nach der Temperatur (dm/dT) oder der Zeit (dm/dt) erfasst. Die dTG Kurve zeigt Peaks an den Temperaturen, bei denen die Massenverlusten am größten sind, was auf bestimmte Prozesse wie Zersetzungsreaktionen, Verdampfung oder Dehydrierung hinweist. Die dTG ermöglicht eine präzisere Bestimmung der Start- und Endtemperaturen von Reaktionen sowie der Temperaturen, bei denen Reaktionen am intensivsten ablaufen, und unterstützt somit die Differenzierung überlagerter Prozesse, die in der TG Kurve möglicherweise schwer erkennbar sind. Detaillierte Erläuterungen zu diesen Methoden finden sich im Standardwerk von Hemminger und Cammenga [257] und können dort nachgelesen werden. Die DTA und TG Messungen wurden mithilfe des Gerätes STA 409C von Netzsch (Selb, Bayern) unter oben genannten Parametern statisch in Luft-Atmosphäre bestimmt.

3.5.2 Röntgendiffraktometrie

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD, englisch für X-ray Diffraction) können kristalline Strukturen von Materialien untersucht werden. Diese Methode basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an

den regelmäßig angeordneten Atomen innerhalb eines Kristalls. Trifft ein Röntgenstrahl auf ein kristallines Material, wird er an den Gitterebenen des Kristalls in spezifische Richtungen gebeugt. Die Beugung von Röntgenstrahlen verläuft analog zur Beugung anderer elektromagnetischer Wellen und kann mithilfe des Bragg'schen Gesetzes beschrieben werden, siehe Gleichung (22). Dieses Gesetz besagt, dass eine konstruktive Interferenz und damit eine intensive Beugung nur dann auftritt, wenn die Strahlen in einer bestimmten Weise mit den Gitterebenen des Kristalls interagieren.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (22)$$

Dabei steht n für die Beugungsordnung, λ für die Wellenlänge des Röntgenstrahls, d für den Abstand zwischen den Netzebenen im Kristall und θ für den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene. Durch Messung der Intensität der gebeugten Strahlen in Abhängigkeit vom Winkel 2θ kann ein charakteristisches Beugungsmuster erstellt werden, das zur Identifizierung der kristallinen Struktur eines Materials dient. Dieses Beugungsmuster zeigt charakteristische Peaks, die Informationen über die Gitterstruktur, die Kristallitgröße, Spannungen im Kristallgitter sowie das Vorhandensein verschiedener Phasen liefern können. Das Verfahren ist in verschiedenen Standardwerken ausführlich beschrieben [258, 259].

Die XRD-Messungen der in dieser Arbeit verwendeten Pulver und Schichten wurden mithilfe des Geräts X'Pert MPD (Malvern Panalytical Ltd., UK) durchgeführt, wobei Kupfer (Cu) als Anodenmaterial der Röntgenröhre, die charakteristische Röntgenstrahlenlinie $K\alpha_1$ und ein Germanium-Monochromator zur Auswahl der gewünschten Wellenlänge im Bragg-Brentano-Aufbau mit Accelerator-Detektor verwendet wurden. Um die charakteristischen Peaks einzelner Substanzen und Beschichtungen zu identifizieren, wurden Übersichtsscans über ein Spektrum von $20\text{--}70^\circ 2\theta$ (bzw. $60^\circ 2\theta$) durchgeführt. Für TiO_2 wurde zusätzlich der Fingerabdruckbereich von $22\text{--}32^\circ 2\theta$ geröntgt, in dem sich die charakteristischen Peaks der Modifikationen Anatas und Rutil befinden [260, 261].

Die Auswertung der XRD-Daten zur Bestimmung der Kristallitgröße und der Phasenanteile erfolgte nach etablierten Modellen. Zur Berechnung der Anatas- und Rutilanteile wurden die Flächen der charakteristischen Peaks von Anatas bei $25,3^\circ 2\theta$ [261] und Rutil bei $27,4^\circ 2\theta$ [260] integriert und mithilfe der Kalibriergeraden von Vu et al. [262] ausgewertet. Die Kristallitgröße der Pulver wurde mittels Scherrer-Analyse bestimmt, wobei die Abwesenheit von Restspannungen angenommen wurde. Die Analyse basierte auf der Peakbreite, gemessen auf der Hälfte der maximalen Höhe, des charakteristischen Peaks (Halbwertsbreite) der Anatas und Rutil Peaks, die mit der X-Pert MPD Software HighScore Plus 3.0e ausgewertet wurden [263]. Um mithilfe des XRDs die Höhe der Dotierung von TiO_2 anteilig zu bestimmen, werden für die Versuche zur partiellen Oxidation von TiC, TiN und TiCN zu TiO_2 , Kalibriergeraden erstellt. Zur Erstellung der Kalibriergerade werden zunächst Mischungen zwischen dem Ausgangstitanoxidpulver (P25) und dem Dotanten TiC, TiN bzw. TiCN in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen erstellt. Beginnend bei 100 wt.% P25 werden in 20 % Schritten mit dem jeweiligen Pulver dotiert, bis zur vollständig aus TiC, TiN bzw. TiCN bestehenden Probe. Die charakteristischen Peaks liegen bei $41,7^\circ 2\theta$ für TiC [264], $42,6^\circ 2\theta$ für TiN [265] und $42,2^\circ 2\theta$ für TiCN [266]. Über die Peakflächenverhältnisse aus Anatas und Dotant kann die prozentuale Höhe des Dotierungsanteils in der unvollständig oxidierten Probe berechnet werden. Die Rutilanteile von P25 und etwaige entstehende Rutilanteile bei der Oxidation werden über die Kalibriergerade von Vu et. al. [262] bestimmt.

3.5.3 UV-VIS Spektroskopie zur Bestimmung der Bandlückenenergie

Die UV-VIS Spektroskopie ist im Bereich der Photokatalyse vielseitig einsetzbar und eignet sich besonders, um die optischen Eigenschaften von Pulvern zu bestimmen. Dafür wurde das UV-VIS-Zweistrahlenspektrometer SPECORD 210 PLUS der Firma Analytik Jena (Jena) verwendet.

Durch die Messung der optischen Eigenschaften lässt sich die Bandlücke der TiO₂ Photokatalysatoren bestimmen [267]. Die Bandlücke bezeichnet die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband zu heben, und ist entscheidend für den photokatalytischen Effekt (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Zur Bestimmung der Bandlücke wird eine Integrationskugel verwendet, die das diffus reflektierte Licht der Probe sammelt und gebündelt zum Detektor leitet, wodurch die diffuse Reflexion R der Pulverproben gemessen wird. Das Spektrum wurde im Bereich von 320–1100 nm bei einer maximalen Spaltbreite von 4 mm und einer Scan-Geschwindigkeit von 50 nm/s aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient α kann aus der diffusen Reflexion nach der Theorie von Kubelka-Munk [268] berechnet werden, wie in Gleichung (23) gezeigt. Dabei bezeichnet K die Kubelka-Munk-Absorptionskonstante, S die Kubelka-Munk-Streukomponente und R die Reflektanz eines optisch unendlich dicken Mediums. Diese Theorie beschreibt die Lichtabsorptions- und Lichtstreuungseigenschaften in optisch dicken Medien und wird insbesondere für pigmentierte Systeme im Bereich matter und heller Farben angewendet [269].

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (23)$$

Die Bestimmung der direkten und indirekten Bandlücke wird mithilfe des Tauc-Plots [270] durchgeführt. Dafür wird für die direkte Bandlücke das Produkt aus Photonenenergie ($h\nu$) und Absorptionskoeffizient (α) zum Quadrat $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie aufgetragen und bei der indirekten die Wurzel $(\alpha h\nu)^{1/2}$. Der Schnittpunkt der jeweiligen Wendetangente mit der horizontalen $h\nu$ -Achse liefert den Wert für die direkte oder indirekte Bandlücke. Praktisch ist es möglich beide Bandlücken zu berechnen aber da es sich um eine Stoffeigenschaft handelt und TiO₂ eine indirekte Bandlücke besitzt (vgl. Kapitel 2.3.1.2) ist in dieser Arbeit, wenn von Bandlücken gesprochen wird, immer die Indirekte gemeint. Detaillierte Erläuterungen der Methoden können in dem Standardwerk von Kortüm [271] und Perkampus [272] nachgelesen werden.

3.5.4 Rheologie Charakterisierung

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der hergestellten Suspensionen wurde ein Platten-Platten-Rheometer eingesetzt (MCR 302, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich). Dabei handelt es sich um ein rotatorisches Rheometer, bei dem die Probe zwischen zwei parallelen Platten aufgebracht wird – eine stationär, die andere rotierend. In dieser Konfiguration können sowohl Scherviskosität als auch viskoelastische Parameter wie Speichermodul und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bzw. -spannung bestimmt werden. Die Probe wird zentral auf die untere Platte appliziert, woraufhin die obere Platte in Kontakt gebracht und auf einen definierten Spaltabstand (typischerweise 0,5–1 mm) eingestellt wird. Überschüssiges Material wird dabei entfernt, um eine gleichmäßige Benetzung der Messfläche sicherzustellen. Während der Messung wird die obere Platte in Drehung versetzt, wobei das aufgebrachte Drehmoment und die resultierende Deformation gemessen werden. Die Scherung erfolgt dabei entweder in einem stetigen oder oszillierenden Modus. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein integriertes Thermoelement oder eine Peltier-Element-Basis, wodurch reproduzierbare Messbedingungen gewährleistet sind. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden die Viskositätsverläufe in Abhängigkeit der Scherrate aufgenommen, um die Fließeigenschaften der Suspensionen im Hinblick auf deren Verarbeitung und die Aushärtung der Geopolymermatrix zu bewerten. Die Platten-Platten-Geometrie ist besonders geeignet für niedrig- bis mittelviskose Systeme [273].

3.5.5 Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung

Zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Pulver wurde ein Lasergranulometer vom Typ Mastersizer 3000 mit der Hydro LV Nassdispargiereinheit (beide von

Malvern Panalytical, UK) eingesetzt. Die Messung basiert auf dem physikalischen Prinzip der Laserbeugung, bei dem ein monochromatischer Laserstrahl durch eine dispergierte Partikelsuspension geleitet wird. Abhängig von ihrer Größe beugen die Partikel das einfallende Licht in unterschiedlichen Winkeln: größere Partikel verursachen kleine Beugungswinkel, kleinere Partikel größere. Die entstehende Streuintensitätsverteilung wird durch ein Detektorsystem erfasst und unter Verwendung der Mie-Streuung ausgewertet. Diese ist insbesondere für Partikel im Mikro- und Submikrometerbereich geeignet und erfordert keine exakte Kenntnis des Brechungsindex der Materialien [274].

Für die Messung wurden die Proben in deionisiertem Wasser dispergiert (Brechungsindex 1,33). Zur Untersuchung des Agglomerationsverhalten in Wasser wurde die Probe vor der Messung nicht ultraschallbehandelt und während der Messung kontinuierlich gerührt (2400 U/min). Die Dispergiereinheit Hydro LV gewährleistete dabei eine gleichmäßige Flüssigkeitszirkulation ohne Sedimentation. Die Messdauer betrug ca. 10 s für Rot- und anschließend Blaulicht pro Einzelmessung; es wurden fünf Wiederholungen pro Probe durchgeführt und anschließend gemittelt. Für TiO_2 wurde einen Brechungsindex von 2,55; für TiC 2,07; für TiN 1,35 und für TiCN 2,045 verwendet. Die Ergebnisse werden in Form einer volumenbasierten Partikelgrößenverteilung angegeben.

3.5.6 Mikroskopie

Für die optische Analyse der Ausgangspulver, dotierten Pulver und Beschichtungen werden verschiedene Mikroskopieverfahren eingesetzt. Die Ergebnisse liefern qualitative Informationen der Schichtdicken, Mikrostrukturen, Porosität, Mikrorisse oder Homogenität der Beschichtungen, sowie Kristallitgrößen und Morphologie der Pulver. Folgend werden im Wesentlichen die verwendeten Mikroskope dieser Arbeit und die Probenpräparation beschreiben. Die Funktionsprinzipien der Mikroskope sowie Standardverfahren zur Probenpräparation in der Metallographie, von denen in dieser Arbeit nicht abgewichen wurde, sind in entsprechenden Standardwerken umfassend dokumentiert [275, 276].

3.5.6.1 Optische Mikroskopie

Zur schnellen und einfachen Charakterisierung der Beschichtungen werden diese qualitativ mithilfe eines Lichtmikroskops untersucht. Die Oberflächen beschichteter Substrate können ohne weitere Präparation direkt unter dem Mikroskop analysiert werden. Für die Untersuchung des Schichtaufbaus werden aus den beschichteten Substraten gemäß Standardvorgehen Querschliffe angefertigt. Dazu werden Proben mit einer Größe von 2 cm x 2 cm mithilfe einer Trennmaschine zugeschnitten und anschließend in Epoxidharz (EpoThin 2, Buehler United Kingdom, Leinfelden-Echterdingen) eingebettet. Nach dem Einbetten werden die Proben auf einer Schleifmaschine (Struers GmbH, Willich) geschliffen und poliert.

Die in dieser Arbeit dargestellten optischen Aufnahmen der Schichtoberflächen und Querschliffe wurden mit dem Mikroskop Leica MeF4 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar) erstellt.

3.5.6.2 Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird im Gegensatz zur optischen Mikroskopie ein Elektronenstrahl verwendet. Elektronen aus einer Elektronenquelle werden beim Durchlaufen einer hohen Spannung auf einen feinen Strahl gebündelt. Dieser Elektronenstrahl wird durch elektrostatische oder magnetische Linsen eng, auf wenige Nanometer, fokussiert und durch präzise, zeilenweise (rasterartig) über die Oberfläche der Probe geführt. Beim Abtasten der Oberfläche treten mehrere Effekte auf, die detektiert und ausgewertet werden. Die Sekundärelektronen sind hauptsächlich für den Bildaufbau verantwortlich, da sie besonders empfindlich auf Oberflächen und Topographie sind. Sie entstehen beim Herausschlagen von Elektronen aus den Atomen der Probe durch den Elektronenstrahl.

Rückstreuелеktronen, rückgestreute Elektronen an den Atomkernen des Probenmaterials, geben Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe, da schwerere Elemente mehr Elektronen rückstreuen. Röntgenstrahlung entsteht, wenn Elektronen aus inneren Schalen durch den Elektronenstrahl entfernt werden, dabei fallen aus den äußeren Schalen Elektronen nach Innen und gehen damit in einen tieferen Energiezustand. Die Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung frei und ist materialspezifisch. Dieser Effekt wird für die EDX Analyse ausgenutzt, welche aus dem Spektrum der Röntgenstrahlung die chemische Zusammensetzung der Probe liefert, in Eggert und Frank [277] ausführlich nachzulesen.

Die vier in dieser Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskope sind REM (1): JCM 5000 (JEOL Ltd., Akishima, Japan); REM (2): TM4000Plus II (Hitachi Ltd., Chiyoda, Japan); REM (3): JSM-6490LV (JEOL Ltd., Akishima, Japan); REM (4): Gemini 500 (Carl Zeiss GmbH, Oberkochen). Mit einer Auflösung bis in den Nanometerbereich eignen sich die Aufnahmen zur Schichtanalyse und optischen Charakterisierung grober Pulver. Die Probenpräparation erfolgt wie im vorigen Absatz bei der optischen Mikroskopie beschrieben und wird um einen weiteren Schritt ergänzt. Sowohl die Proben für die Analyse der Oberflächen als auch die Querschliffe werden mit Gold oder Platin gesputtert um die Leitfähigkeit und damit die Schärfe der Aufnahmen zu erhöhen. Die untersuchten Pulver wurden nicht weiter behandelt.

Für die EDX Aufnahmen wurde REM (2) mit dem EDX Spektroskop von Oxford Instruments Aztec EDS (Abingdon, England) genutzt. Dazu ist keine abweichende Probenpräparation notwendig. Gesputtert wurde mit Kohlenstoff, um die freiwerdende Röntgenstrahlung nicht zu beeinflussen.

3.5.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein leistungsstarkes Mikroskop, das in der Lage ist, Bilder von extrem dünnen Proben mit atomarer Auflösung zu erzeugen. Die Funktionsweise ähnelt der des Rasterelektronenmikroskops (REM): Ein Elektronenstrahl wird erzeugt, gebündelt und mithilfe elektromagnetischer Kondensorlinsen auf die Probe fokussiert. Im Unterschied zum REM durchdringt der Elektronenstrahl jedoch die Probe. Die Bildgebung erfolgt durch die transmittierten Elektronen, die nicht gestreut wurden und daher Informationen über die innere Struktur der Probe liefern. Diese Elektronen werden durch eine Serie von Linsen auf einen Detektor fokussiert. Das TEM erreicht Auflösungsgrenzen von unter 0,2 nm.

Die beiden TEMs, die in dieser Arbeit verwendet wurden sind TEM (1): CM-200 FEG (200 kV) (Philips, The Netherlands) und TEM (2): Zeiss Libra120 (120 kV) (Carl Zeiss GmbH, Oberkochen). Die Proben werden in Ethanol dispergiert und für TEM (1) auf ein Kupfergitter mit Lacey-Kohlenstoff-Folie S166-4 (Plano GmbH, Wetzlar) platziert, für TEM (2) auf einen Kohlenstoff support Film Cu400 Mesh grids (Quantifoil Micro Tools GmbH). In dieser Arbeit werden ausschließlich Nanopulver untersucht. Beschichtungsproben (2 cm x 2cm) wie für REM Untersuchungen sind aufgrund ihrer Größe nicht geeignet für TEM Untersuchungen.

3.6 Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität von TiO₂ Beschichtungen mithilfe von Modellsubstanzen

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe Modellsubstanzen mit deren Hilfe die photokatalytische Aktivität indirekt bestimmt werden kann. Die Auswahl der Modellsubstanzen richtet sich nach der jeweiligen Anwendung und ist für diese Arbeit in Tabelle 14 zusammengefasst. Der Umgang mit diesen Substanzen und die erforderliche Messtechnik werden im Folgenden beschrieben.

Tabelle 14. Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Modellsubstanzen und deren Messmethoden zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität.

Modellsubstanz	Abkürzung	Stoffklasse	Messmethode
Methylenblau	MB	Organischer Farbstoff	UV-VIS Spektrometer
Paracetamol	PCT	Schmerzmittel	HPLC
Koffein	CAF	Aufputzmittel	HPLC
Sulfamethazin	SM	Antibiotikum	HPLC
E. Coli	E. Coli	Einzeller	Kultivierung, Auszählen
Bacillus Subtilis	B.S.	Bakterium	Kultivierung, Auszählen
Pseudomonas Flourescens	Ps. Fl.	Bakterium	Kultivierung, Auszählen
Bakterienkultur aus Ablauf Nachklärbecken (Kläranlage)	MK	Gemischte Bakterien und Viren Kultur	Kultivierung, Auszählen

3.6.1 UV-VIS Spektroskopie zur Bestimmung der Methylenblau Konzentration

Zur quantitativen Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der beschichteten Proben wird das UV-VIS-Spektrometer SPECORD 210 PLUS (Analytik Jena, Jena) gemäß Kapitel 3.6.1) eingesetzt. Im Gegensatz zur Adsorptionsmessung von Pulvern, bei der eine Integrationskugel zum Einsatz kommt, werden hier die spektralen Eigenschaften von Methylenblau direkt über das Spektrum von 190–1100 nm aufgezeichnet. Das polychromatische Licht der verwendeten Lichtquelle wird im Spektrometer durch einen Gittermonochromator in die einzelnen Wellenlängen aufgespalten und anschließend durch eine Küvette im Probenhalter geleitet, die die zu untersuchende Lösung mit der Konzentration c enthält. Ein Teil der einfallenden Strahlung I_0 wird von der Methylenblaulösung absorbiert, sodass nur die transmittierte Strahlung I_t den Detektor erreicht. Ein schematisches Diagramm der Funktionsweise ist in Abbildung 22 dargestellt.

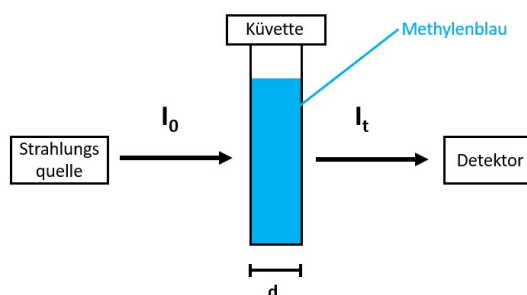


Abbildung 22. Funktionsweise UV-VIS Spektrometer zur Ermittlung der Entfärbung von Methylenblau.

Die Strahlung wird durch die Konzentration (c), die Breite der Küvette (d) und dem stoffabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ , der wiederum abhängig von der Wellenlänge ist, beeinflusst. Der charakteristische Peak von Methylenblau liegt bei 664 nm. Die Beziehung der genannten Parameter lässt sich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz und dem Absorptionskoeffizienten ϵ beschreiben, siehe Gleichung (24), nachdem die Konzentration direkt proportional zur gemessenen Extinktion ist, siehe Gleichung (25) (26) [278–280].

$$E = \ln \left(\frac{l_0}{l_t} \right) = \varepsilon_\lambda * c * d \quad (24)$$

$$\frac{E_t}{E_0} = \frac{\varepsilon_\lambda * c_t * d}{\varepsilon_\lambda * c_0 * d} \quad (25)$$

$$\frac{E_t}{E_0} = \frac{C_t}{C_0} \quad (26)$$

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der aufgetragenen Katalysatorbeschichtungen wird nach DIN52980 [280] vorgegangen (vgl. Kapitel 3.6.5). Methylenblaulösung mit 10 – 15 µmol/l werden angesetzt um eine Absorption von ungefähr 1 [-] zu erreichen.

3.6.2 Methodik zum Abbau verschiedener Bakterienkulturen

Um die Desinfektionsleistung der photokatalytischen Beschichtung in den Prototypenreaktoren zu ermitteln, werden Versuche mit lebenden Bakterien durchgeführt. Für die Versuche wurden drei Bakterienstämme ausgewählt, die aus der Stammsammlung des Arbeitsbereichs Biologische Abluftreinigung des Instituts für Siedlungswasser-, Wassergute- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart stammen. Die verwendeten Stämme und ihre DSMZ – Nummer (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen) sind in Tabelle 15 aufgelistet. E. coli und Ps. fluorescens wurden als Vertreter der Gram-negativen Bakterien ausgewählt. Spezieller wurden beide Bakteriengattungen aufgrund ihrer Rolle als Indikatororganismen in der Trinkwasserverordnung ausgewählt [281]. Die Gattung Pseudomonas ist dort zwar mit Ps. aeruginosa vertreten, jedoch wurde aufgrund der Pathogenität die ungefährlichere verwandte Art Ps. fluorescens ausgewählt. B. subtilis wurde als Gram-positiver Vertreter ausgewählt, der zusätzlich die Eigenschaft besitzt Sporen zu bilden und deshalb besonders resistent gegenüber oxidativem Stress ist.

Tabelle 15. Ausgewählte Bakterienstämme für die Desinfektionsexperimente

Bakterium	DSM-Nummer
Escherichia coli B	613
Bacillus subtilis	10, Type strain
Pseudomonas fluorescens	50090, Type strain

Zur Kultivierung der Bakterien wurde das Luria-Broth (LB) Medium als Vollmedium verwendet. Da die Bakterien zu Beginn der Versuchsreihe vereinzelt werden, wird auf Selektivmedien verzichtet. Für die Vereinzelung der Bakterien, die Stammhaltung und die Keimzahlbestimmung wurden LB-Agarplatten mit der folgenden Zusammensetzung ausgewählt: Typton 10 g/L, Hefeextrakt 5 g/L, Natriumchlorid 10 g/L, Agar-Agar 15 g/L. Die Lösung wird in einer Schottflasche autoklaviert und anschließend zum Abkühlen auf einen Magnetrührer gestellt. Bei handwarmer Temperatur wurde die Flüssigkeit in einer Sterilbank in leere Petrischalen befüllt. Nach zwei Tagen werden die Agarplatten verwendet. Für die Anzucht der Bakterien in Flüssigkulturen wird das LB Medium als Flüssigmedium mit folgender Zusammensetzung verwendet: Typton 10 g/L, Hefeextrakt 5 g/L, Natriumchlorid 10 g/L. Anschließend werden je nach Versuchsaufbau verschiedene Volumen in Schikanekolben gefüllt und autoklaviert. Die Schikanekolben sind mit 20 % ihrer Kapazität befüllt. Nach Abkühlung konnten die Kolben verwendet werden. Zur Verdünnung von Flüssigkulturen wie auch zur Erstellung von Verdünnungsreihen wird 0,9%ige Saline verwendet, die vor der ersten Verwendung autoklaviert wurde [282].

Die Kultivierung wird eingeleitet, indem Aliquots der gefrorenen Kulturen aller drei Bakterienstämme auf LB-Agar-Platten ausgebracht und für eine Woche bei 30 °C inkubiert wurden. Die anschließende Stammpflege erfolgte durch zweimal wöchentliches Ausstreichen einzelner gewachsener Kolonien auf frischem Medium. Zur Vorbereitung der Testreihen wurden Kolonien von den Agarplatten entnommen und in Kolben mit 50 mL sterilem LB-Miller-Medium überführt. Diese wurden über Nacht in einem Rotationsschüttler bei 121 U/min und 30 °C kultiviert. Die über Nacht gewachsenen Kulturen wurden jeweils zu 10 L einer 0,9%igen Kochsalzlösung hinzugefügt, was zu einer endgültigen Zelldichte von etwa 10^6 KBE/mL führte. Aufgrund des hohen Verdünnungsfaktors von 1:200 wurde auf ein Vorwaschen der gewachsenen Kulturen verzichtet. Während der photokatalytischen Testreihen wurden die Proben sofort auf 4 °C heruntergekühlt und innerhalb von 3 Stunden weiterverarbeitet. Serielle Verdünnungen der Proben mit Kochsalzlösung wurden hergestellt und mittels Tropfplattenmethode [283–285] auf LB-Agar ausplattiert. Nach einer Inkubation über Nacht bei 30 °C wurden Verdünnungen mit 3 bis 30 sichtbaren Kolonien für die Auszählung ausgewählt. Die Bakterienkonzentrationen wurden entsprechend der zur Auszählung verwendeten Verdünnung berechnet.

3.6.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Bestimmung der Konzentration von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist eine analytische Methode zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung von Verbindungen in komplexen Proben. Das Prinzip der HPLC basiert auf der Trennung von Analyten durch eine stationäre und eine mobile Phase. Die Probe wird in die mobile Phase, ein flüssiges Lösungsmittel, injiziert und durch eine Hochdruckpumpe in die chromatographische Säule transportiert. Die Säule enthält die stationäre Phase, die aus feinkörnigem, meist chemisch modifiziertem Material besteht und für die selektive Wechselwirkung mit den Analyten sorgt. Während die mobile Phase die Analyten durch die Säule transportiert, interagieren diese mit der stationären Phase abhängig von ihren chemischen Eigenschaften, wie Polarität oder Molekülgröße. Analyten, die stärker mit der stationären Phase interagieren, bewegen sich langsamer durch die Säule, während weniger stark interagierende Analyten schneller aus der Säule austreten. Durch diese unterschiedliche Verweildauer (Retention) entstehen separate Peaks, die in einem Detektor, oft ein UV-VIS- oder Massenspektrometer, gemessen und als chromatographisches Signal aufgezeichnet werden [286].

Die Konzentrationen von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin in wässriger Lösung werden mit Hilfe eines HPLC-Systems von Agilent Technologies (Santa Clara, USA) analysiert. Das Agilent 1200 Series System besteht aus mehreren Komponenten: dem Entgaser (PN: G1322A, SN: JP73069517), einem Pumpenmodul (Quat-Pumpe: PN: G1311A, SN: DE6299893) und einem thermostatisierten Säulenfach (TCC: PN: G1311A, SN: DE90374675), das mit der Säule Eclipse XDB-C18 (85 µm, 4,6 x 150 mm, PN: 993967-902, SN: USKH052607) ausgestattet ist. Die Probenerkennung erfolgte mit einem Diodenarray-Detektor (DAD: PN: G1315D, SN: DE64260763). Die Probeninjektion (Rheodyne 7725i 7-port sample injection valve PN: G1328B, SN: DE60560582) wird manuell mit einer 50-µl-Spritze über ein Probeninjektionsventil durchgeführt. Die für die Trennung der zu untersuchenden Stoffe verantwortliche stationäre Phase besteht zu 60 % aus Methanol und 40 % aus Reinstwasser. Die Kolonne wird bei 35 °C und 100 bar Druck betrieben. Die mobile Phase wird mit einer Geschwindigkeit von 0,8 ml/min durch die Kolonne getrieben.

Zur Detektion wurde PCT bei einer Wellenlänge von 243,4 nm gemessen, während CAF und SM bei 265,16 nm nachgewiesen wurden. Die Retentionszeiten für PCT, CAF und SM wurden mit 2,25 Minuten, 2,94 Minuten bzw. 2,97 Minuten bestimmt und ermöglichen eine effiziente Trennung der Substanzen

und der nachfolgenden Abbauprodukte innerhalb eines Messzeitraums von 5 Minuten. Abbildung 23 zeigt ein Chromatogramm mit den Peaks von PCT, CAF und SM bei einer Konzentration von 20 mg/L.

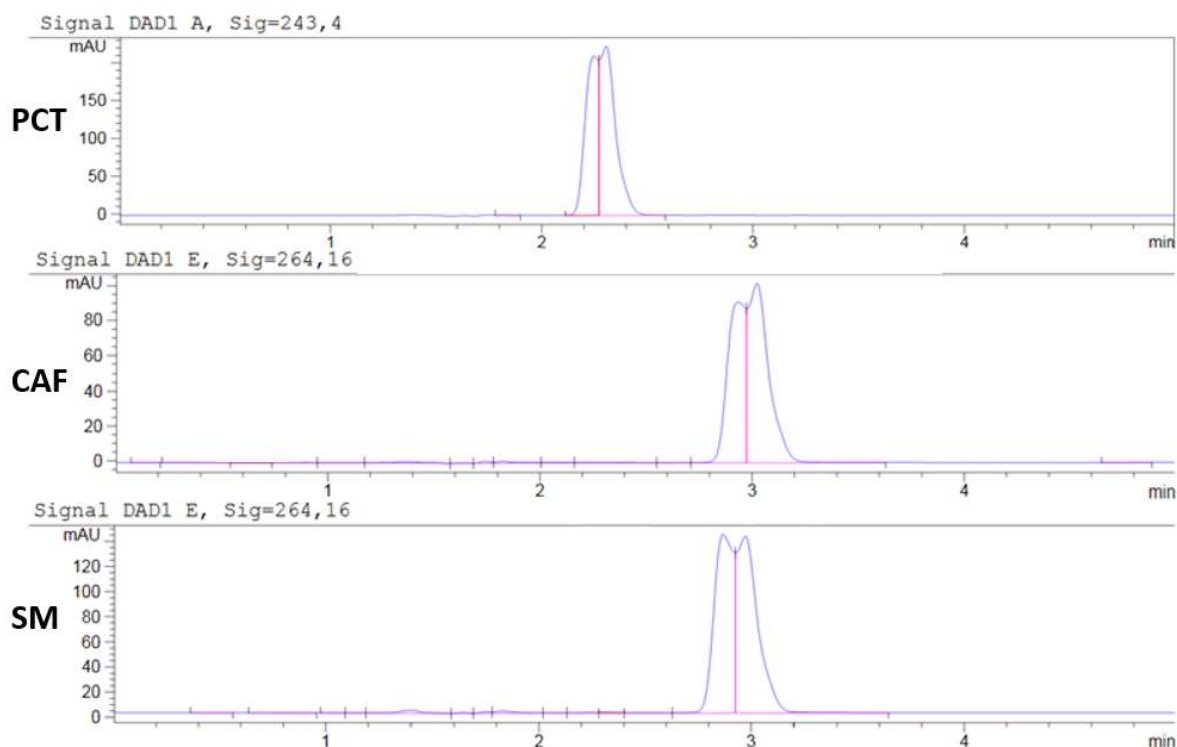


Abbildung 23. Chromatogramme von PCT bei einer Wellenlänge von 243,3 nm, Coffein bei 264,16 nm und Sulfamethanzin bei 264,16 nm.

Zur Bestimmung der Konzentrationen in den geplanten Experimenten wurde eine Kalibriergerade erstellt und mit vorbereiteten Lösungen von PCT, CAF und SM in demineralisiertem Wasser für Konzentrationen von 2,5, 5, 10, 20 und 40 mg/L durchgeführt. Die Peakflächen verhalten sich direkt proportional zur Konzentration, daher konnten lineare Kalibrierkurven erstellt werden.

3.6.4 Analyse des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts (Total Organic Carbon, TOC) ist eine etablierte Methode zur Analyse organischer Kohlenstoffverbindungen in wässrigen Proben und liefert wichtige Informationen über den Grad der organischen Verschmutzung. Die TOC Messungen werden in dieser Arbeit mit dem TOC-L CSH (Seriennummer: H54426001648, Shimadzu, Japan) durchgeführt. Das Verfahren basiert auf der thermisch-katalytischen Verbrennungstechnik bei 680 °C mit Detektion über einen nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR). Vor der Messung wird die Probe zunächst mit Säure behandelt, um alle anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Total Inorganic Carbon, TIC) zu CO₂ umzuwandeln. Der freigesetzte TIC Gehalt wird gemessen und anschließend subtrahiert, sodass nur der organische Kohlenstoffanteil (TOC) bestimmt wird. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden zunächst zwei TOC Messungen durchgeführt. Liegt die Standardabweichung (SD) ≤ 0,1 mg/L und der Variationskoeffizient (CV) der Ergebnisse ≤ 2,0 %, wird der Mittelwert dieser beiden Messungen als Endergebnis verwendet. Sollten diese Kriterien nicht erfüllt sein, wird eine dritte Messung vorgenommen, und der Durchschnitt der beiden nächstliegenden Werte wird als Endergebnis berechnet. Zur Kalibrierung des Geräts wird eine Standardlösung von Kaliumhydrogenphthalat (C₈H₅KO₄) in den Konzentrationen 5, 10 und 50 mg/L eingesetzt [287].

3.6.5 Versuchsreaktor zur Schichtcharakterisierung

Für die Untersuchung und Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der entwickelten TiO_2 Beschichtungen sowie zum Vergleich der unterschiedlichen Schichtvarianten wurden diese mithilfe eines Labortestreaktors über einen festgelegten Zeitraum unter Bestrahlung durch künstliches Licht charakterisiert. Zusätzlich wurden Versuche zur Charakterisierung der entwickelten Prototypenreaktoren durchgeführt. Diese Prototypen basieren auf demselben Funktionsprinzip wie der Testreaktor, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich des Volumens (1 L oder 10 L) und Lichtquelle (künstliches Licht vs. Sonnenlicht). An den entsprechenden Stellen wird auf die Unterschiede detailliert eingegangen.

Für die Schichtcharakterisierung kommt ein bereits vorhandener photokatalytischer Testreaktor zum Einsatz, der Proben mit einer Grundfläche von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aufnehmen kann, dargestellt in Abbildung 24. Die Schichtdicke der Proben spielt hierbei keine Rolle, da die Höhe der überströmenden Wassersäule variabel einstellbar. Die beschichteten Proben werden in die mittlere Ebene des Reaktors eingelegt, welcher mit 500 ml Testlösung befüllt wird. Die Testlösung umfasst in dieser Arbeit die Substanzen Methylenblau, Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin. Versuche mit Bakterien wurden ausschließlich in den Prototypenreaktoren durchgeführt und nicht in diesem Aufbau. Der Ausfluss des Reaktors wurde in einem Sammelbehälter aufgefangen, der über eine Peristaltikpumpe mit dem Vorlagebehälter des Reaktoreinlasses verbunden ist. Die Testlösung wird mit einer Durchflussrate von 40 – 50 ml/min in den Reaktor eingeleitet und für eine Dauer von 150 oder 300 Minuten durch verschiedene Lichtquellen bestrahlt. Für die Bestrahlung mit UV-A Licht wurde eine Lampe (VL-215.BL, Vilber Lourmat GmbH, Eberhardzell) mit 2 x 15 W, die Strahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm emittiert, in einem Abstand von 100 mm über der Beschichtung positioniert (siehe Abbildung 25). Bei den Versuchen mit Blaulicht wurde ein UV-Filter (Vilber Lourmat) zwischen Lampe und Schicht installiert, der alle Wellenlängen unter 400 nm filtert (siehe Abbildung 26). Um ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Testlösung und den Reaktoroberflächen zu erreichen, wurde die Lösung vor Aktivierung der Lichtquelle mindestens 15 Minuten lang im Dunkeln zirkuliert. Proben wurden zu folgenden Zeitpunkten entnommen: zu Beginn ($t = -15/-30$), beim Einschalten der Beleuchtung ($t = 0$) sowie im Halb- bzw. Stundentakt.

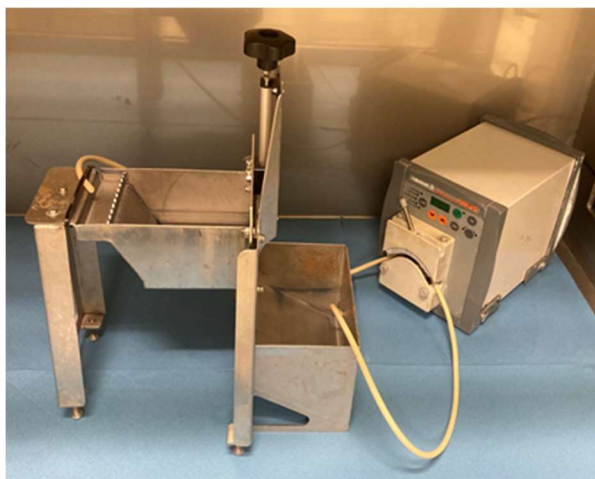


Abbildung 24. Versuchsaufbau photokatalytischer Testreaktor für Substrate von $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ zum Einlegen in das mittlere Becken.

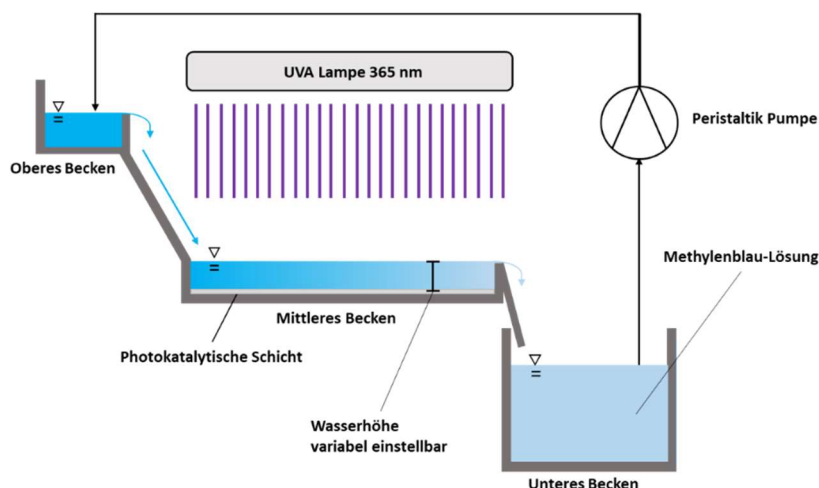


Abbildung 25. Verfahrensschema des Versuchsreaktor zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der beschichteten Substrate anhand der Entfärbung von Methyleneblau mit UV-A Licht (365 nm).

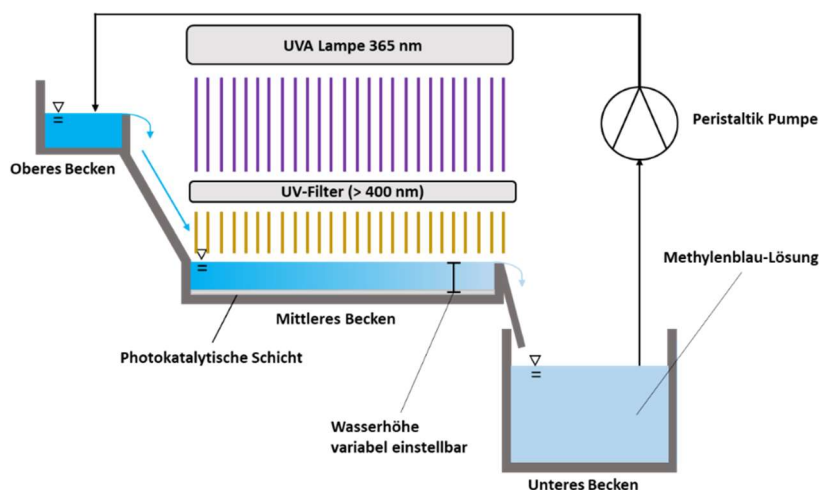


Abbildung 26. Verfahrensschema des Versuchsreaktor zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der beschichteten Substrate anhand der Entfärbung von Methyleneblau mit Blaulicht (>400 nm).

3.6.6 Versuchsaufbau und Durchführung zum Abbau von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin

Die photokatalytische Aktivität wird durch die Reduktion der Konzentration der Modellsubstanzen Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) in demineralisiertem Wasser quantifiziert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben. Der Abbaugrad wird über das Verhältnis der verbleibenden Konzentration zur Ausgangskonzentration (C/C_0) berechnet. Zur Unterscheidung zwischen photokatalytisch induziertem Abbau und rein photolytischer Zersetzung durch UV-Strahlung wurden Kontrollversuche mit einem baugleichen Reaktor ohne Katalysatorschicht (Kontrollreaktor, KR) für jeden Versuch durchgeführt.

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurde ein Loop-Reaktorsystem mit einem Testvolumen von 1 L Modelllösung variierender Konzentration eingesetzt (siehe Versuchspläne Tabelle 16 und Tabelle 17). Das Reaktor-Ablaufvolumen wurde in einem Vorratsbehälter gesammelt, welcher über eine peristaltische Pumpe mit dem Reaktoreinlauf verbunden ist. Zur Durchmischung wurde der Vorratsbehälter kontinuierlich mit einem Rührwerk (> 100 rpm) homogenisiert. Die Lösung wurde über

einen Zeitraum von 180 Minuten mit Sonnenlicht bestrahlt, welche mithilfe eines Radiometers vom Typ PMA2200 der Firma Solar Light Company LLC (Glenside, USA) sekundlich aufgezeichnet wurde. Der Sensor wurde unmittelbar neben dem Versuchsaufbau positioniert, um die lokal einfallende UV-A Strahlung im Wellenlängenbereich von 320–400 nm mit hoher Genauigkeit in mW/cm^2 zu erfassen. Die über die Versuchszeit kumulierte Strahlungsenergie wurde durch Integration der Bestrahlungsstärke berechnet. Alle 15 Minuten wurde eine Probe ($V = 0,5 \text{ mL}$) aus dem Vorratsbehälter entnommen und zur Analyse aufbewahrt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 27 dargestellt.

Der Versuchsstandort befand sich auf dem Campus Diagonal Besòs der Universitat Politècnica de Catalunya, BarcelonaTech, in Barcelona (Breitengrad 41° N , Längengrad 2° E), Spanien. Die Experimente wurden unter natürlicher solarer Bestrahlung im Herbst und im Frühling durchgeführt und fanden zwischen 11:00 Uhr und 17:00 Uhr statt, um die maximale solare Einstrahlung des Tages auszunutzen. Die Wasserparameter wie Temperatur und pH Wert wurden überwacht, jedoch nicht weiter diskutiert, da sie im typischen Bereich für Trinkwasser lagen (pH 6–7). Die Temperatur des Versuchswassers betrug zwischen 16° C und 24° C .

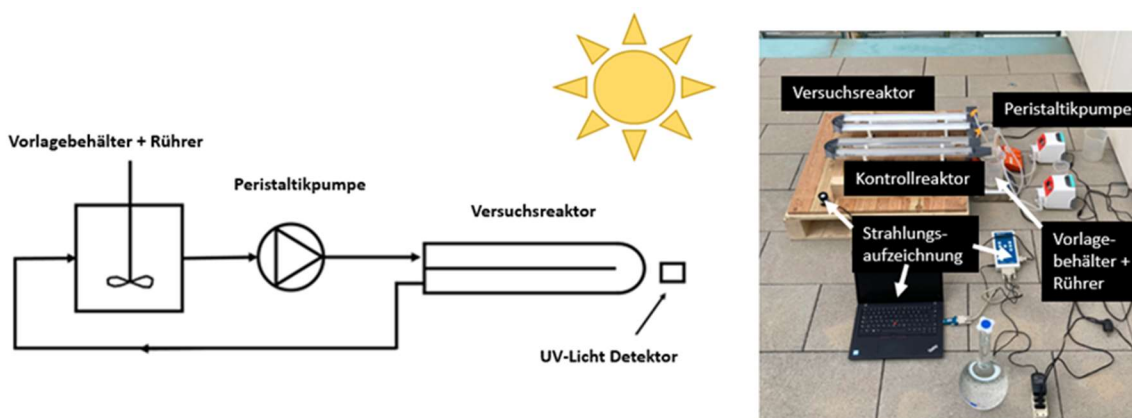


Abbildung 27. Versuchsaufbau für den Abbau von Paracetamol, Koffeine und Sulfamethazin Lösungen unter Solarstrahlung

Die Experimente zum Abbau der Modellsbstanzten in den PLA-Reaktoren wurden analog zum zuvor beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Anstelle der 2-Profil Aluminiumreaktoren (R2) kamen die PLA Reaktoren zum Einsatz – einer mit photokatalytischer Beschichtung und einer als unbeschichtete Kontrollvariante.

Zur Untersuchung der des Einflusses der Durchflussrate und der Anfangskonzentration sowie der Photostabilität wurden Versuche mit Paracetamol durchgeführt, dargestellt in Tabelle 16. Für jeden der Versuche wurde ein Kontrollversuch ohne Katalysator durchgeführt. Alle Versuche in diesem Kapitel sind nach folgendem Schema benannt: (C_N), wobei C die Anfangskonzentration der Modelllösung in mg/L und N die Anzahl der Versuchswiederholung angibt. Beispielsweise bezeichnet „10_3“ den dritten Versuch mit einer Anfangskonzentration von $10 \text{ mg}/\text{L}$. Der Versuchsplan umfasst insgesamt sieben Experimente auf drei verschiedenen Konzentrationsniveaus: niedrig ($6 \text{ mg}/\text{L}$), mittel ($10 \text{ mg}/\text{L}$) und hoch ($14 \text{ mg}/\text{L}$). Das zentrale Triplikat bei $10 \text{ mg}/\text{L}$ wurde dreifach bei unterschiedlicher Durchflussrate (100 , 120 und $200 \text{ ml}/\text{min}$) durchgeführt, die Experimente bei den höheren und niedrigeren Konzentrationen jeweils zweimal. Die Durchführung der Versuche erfolgte in zufälliger Reihenfolge.

Zur Untersuchung der photokatalytischen Abbaubarkeit der Kontaminanten Paracetamol (PCT), Sulfamethazin (SM) und Koffein (CAF) wurde ein Versuchsplan mit insgesamt 20 Versuchstagen ausgearbeitet, dargestellt in Tabelle 17. Für jede Zielsbstanz stand ein Reaktor zur Verfügung: PCT wurde in Versuchsreaktor 1 (VR1), CAF in Versuchsreaktor 2 (VR2) und SM in Versuchsreaktor 3 (VR3) behandelt. An jedem Versuchstag wurde für alle drei Reaktoren eine identische Anfangskonzentration

gewählt (5, 10, 15 oder 20 mg/L), wobei jede Konzentrationsstufe fünfmal wiederholt wurde. Zusätzlich kam ein Kontrollreaktor (KR) zum Einsatz, der jeweils mit einer der drei Substanzen und in derselben Konzentration wie die der Versuchsreaktoren betrieben wurde. Die Zuweisung des Kontaminanten zum Kontrollreaktor erfolgte zufällig, wobei über den gesamten Versuchszeitraum darauf geachtet wurde, alle Kombinationen aus Substanz und Konzentration gleichmäßig zu berücksichtigen. Durch die fünf Wiederholungen je Konzentrationsstufe und Substanz ergab sich eine Gesamtanzahl von 80 Einzelversuchen. Jeder Versuch hatte eine Laufzeit von 180 Minuten, was insgesamt 60 Betriebsstunden je Reaktor entspricht. Zur Ermittlung des Mineralisierungsgrads wurden zu Beginn und am Ende jedes Experiments jeweils zwei Proben à 20 ml entnommen und der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) bestimmt.

Tabelle 16. Versuchsplan für die Experimente mit PCT zur Bestimmung des Einflusses der Durchflussrate und der Anfangskonzentration, geordnet nach Anfangskonzentration aufsteigend.

Experiment	PCT Konzentration [mg/L]	Kontrollreaktor (KR)
06_1	6	PCT
06_2	6	PCT
10_1	10	PCT
10_2	10	PCT
10_3	10	PCT
14_1	14	PCT
14_2	14	PCT

Tabelle 17. Versuchsplan für die Experimente mit PCT, CAF und SM mit variierender Konzentration zur Bestimmung der photokatalytischen Abbaubarkeit der Substanzen unter Solarstrahlung.

Versuchstag	Experiment	c [mg/L]	PCT	CAF	SM	Kontrollreaktor (KR)
1	20_01	20	VR1	VR2	VR3	PCT
2	10_01	10	VR1	VR2	VR3	CAF
3	15_01	15	VR1	VR2	VR3	SM
4	05_01	5	VR1	VR2	VR3	PCT
5	20_02	20	VR1	VR2	VR3	SM
6	15_02	15	VR1	VR2	VR3	PCT
7	10_02	10	VR1	VR2	VR3	SM
8	05_02	5	VR1	VR2	VR3	CAF
9	20_03	20	VR1	VR2	VR3	CAF
10	15_03	15	VR1	VR2	VR3	CAF
11	10_03	10	VR1	VR2	VR3	PCT
12	05_03	5	VR1	VR2	VR3	SM
13	20_04	20	VR1	VR2	VR3	PCT
14	15_04	15	VR1	VR2	VR3	PCT
15	10_04	10	VR1	VR2	VR3	PCT
16	05_04	5	VR1	VR2	VR3	PCT
17	20_05	20	VR1	VR2	VR3	SM
18	15_05	15	VR1	VR2	VR3	SM
19	10_05	10	VR1	VR2	VR3	SM
20	05_05	5	VR1	VR2	VR3	SM

3.6.7 Versuchsaufbau und Durchführung zum Abbau von Bakterien und Viren

Für die Untersuchungen zur photokatalytischen Inaktivierung von Mikroorganismen wurden die Reaktorsysteme R2 und R18 eingesetzt (vgl. Kapitel 8). Beide Systeme wurden in unterschiedlichen Betriebsmodi betrieben. Zur Abgrenzung der tatsächlichen photokatalytischen Wirksamkeit von der reinen UV-induzierten Desinfektionswirkung unter solarer Einstrahlung wurde jeweils ein baugleicher aber unbeschichteter Kontrollreaktor parallel betrieben. Es wurden sowohl Versuche mit künstlicher UV-A Strahlung mit R2, als auch Versuche mit beiden Reaktorsystemen im Freien bei direkter Sonnenbestrahlung durchgeführt (vgl. Tabelle 18). Die Versuchsdauer variierte in Abhängigkeit der Einstrahlungsquelle: Im Außenbereich unter natürlicher Sonnenstrahlung wurden Experimente über 180 Minuten durchgeführt, unter kontrollierter Laborbestrahlung mit UV-A Licht betrug die Versuchsdauer bis zu 300 Minuten. Zum Vergleich beider Strahlungsarten wurden ergänzende Experimente mit Methylenblau (MB) analog zu Kapitel 3.6.5 durchgeführt. Dabei wurde das Volumen im Reaktor R2 auf 1 Liter erhöht. Die Auswahl und Kultivierung der eingesetzten Bakterienstämme sowie die Auswertung der mikrobiologischen Proben erfolgten entsprechend Kapitel 2.4.6. Die quantitativen Ergebnisse der Desinfektionswirkung wurden auf Basis der Plattierung und Koloniauszählung gemäß etablierter mikrobiologischer Methoden ermittelt. Der Versuchsstandort befand sich auf dem Campus Vaihingen der Universität Stuttgart (Breitengrad 48° 44' N, Längengrad 9° 05' O). Die Versuche wurden im Zeitraum von 10:00 bis 16:00 Uhr unter freiem Himmel durchgeführt, um die maximale tägliche Strahlungsintensität auszunutzen. Die Wassertemperatur erreichte im Verlauf der Experimente maximal 33 °C. Diese Temperaturen lagen unterhalb der kritischen Schwelle für thermische Inaktivierung und hatten keinen relevanten Einfluss auf die mikrobiologische Vitalität oder chemische Stabilität der Kontaminanten. Die solaren Einstrahlungsdaten wurden von der nahegelegenen meteorologischen Station „Lauchäcker“ (Entfernung ca. 560 m) bereitgestellt. Zur Strahlungsmessung wurde ein CNR1-Netzradiometer (Kipp & Zonen, Delft, Niederlande) mit einem Spektralbereich von 305 bis 2800 nm eingesetzt.

Der Reaktor R2 wurde als geschlossener Loop-Reaktor betrieben. Als Testmedien dienten entweder bakterielle Suspensionen oder wässrige Lösungen von MB mit einem Gesamtvolumen von 1 Liter. Das zirkulierende Medium wurde über eine Peristaltikpumpe mit einer Förderrate von 40 mL/min aus dem Vorratsbehälter dem Reaktoreinlass zugeführt (vgl. Abbildung 27). Für die Bestrahlung mit künstlicher UV-A Strahlung wurden eine 30 W UV-A Lampe (Wellenlänge 365 nm; Modell VL-215.BL, Vilber, Frankreich) in einem Abstand von 100 mm oberhalb des Reaktors positioniert. Zur Etablierung eines Adsorptionsgleichgewichts wurde die Lösung initial für 15 Minuten ohne Bestrahlung im Umlauf gehalten. Anschließend erfolgte die Probenahme in 30-Minuten-Intervallen.

Die Versuchsdurchführung mit Reaktor R18 erfolgte ebenfalls im Batchbetrieb, jedoch ohne Rezirkulation. Pro Versuch wurden jeweils 10 Liter einer mit Bakterien versetzten Salzlösung oder einer MB-Lösung eingesetzt. Die Lösungen wurden lichtdicht abgedeckt und kontinuierlich mit einem Magnetrührer bei 300 rpm homogenisiert, um Sedimentation zu vermeiden. Über eine Peristaltikpumpe wurde die Testlösung mit 40 mL/min dem Reaktoreinlass zugeführt. Die erste Probennahme fand 30 min nach vollständigem Durchlauf (120 min) der Modellösungen durch den Reaktor statt und wurde anschließend in 30-minütigen Intervallen an den Auslässen der Profile Nr. 1, 3, 6, 12 und 18 wiederholt. Pro Entnahmestelle wurden jeweils 2 ml entnommen. Die Bestimmung der bakteriellen Konzentration erfolgte gemäß Kapitel 2.4.6. Die Temperatur des Testmediums wurde unmittelbar vor der Probenahme erfasst, um einen möglichen Einfluss thermischer Desinfektion ausschließen zu können.

Tabelle 18. Versuchsplan für die Experimente mit Methylenblau, Bakterien und Viren zum Vergleich der künstlichen mit der Solarstrahlung und unterschiedlichen Indikatororganismen.

Experiment	Reaktor	Strahlungsquelle	Modellsubstanz / Indikatororganismus	Kontrollreaktor ohne Beschichtung
R2_UVA_MB	R2	Künstliche UV-A Strahlung	Methylenblau	Nein
R2_SUN_MB1	R2	Solarstrahlung	Methylenblau	Nein
R2_SUN_MB2	R2	Solarstrahlung	Methylenblau	Nein
R2_SUN_MB3*	R2	Solarstrahlung	Methylenblau	Ja
R2_SUN_Ecoli	R2	Solarstrahlung	E. coli	Nein
R18_SUN_MB	R18	Solarstrahlung	Methylenblau	Nein
R18_SUN_Ecoli*	R18	Solarstrahlung	E. coli	Ja
R18_SUN_BaSu*	R18	Solarstrahlung	Bacillus subtilis	Ja
R18_SUN_PsFI*	R18	Solarstrahlung	Pseudomonas fluorescens	Ja
R18_SUN_Mix*	R18	Solarstrahlung	Mischkultur	Ja

4 Eigenschaften und Charakterisierung von industriell verfügbaren TiO₂ Photokatalysatoren

Die Herstellung solar-autarker Reaktoren mit photokatalytischen Beschichtungen erfordert Katalysatorschichten mit hoher photokatalytischer Aktivität. Der Photokatalysator liegt üblicherweise im Ausgangszustand in Pulverform vor und wird durch ein geeignetes Beschichtungsverfahren auf einem Substrat immobilisiert, das anschließend im Reaktorraum installiert wird, oder direkt innerhalb des Reaktorraums aufgebracht. Für die Entwicklung eines solchen Beschichtungsverfahrens ist es essenziell, die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten TiO₂ Pulver zu kennen.

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit ausgewählten TiO₂ Pulver der beiden weltweit größten Hersteller untersucht und ihre spezifischen Eigenschaften charakterisiert. Diese Pulver wurden als sogenannte „Benchmark Pulver“ ausgewählt, um darauf basierend die Eigenschaften der eigens entwickelten dotierten TiO₂ Pulver (siehe Kapitel 5) zu vergleichen und anschließend die photokatalytische Aktivität der immobilisierten Schichten zu bewerten (siehe Kapitel 6 und 7). Das hier vorgestellte Kapitel bildet eine fundierte Grundlage für die präzise Diskussion der Ergebnisse (siehe Kapitel 9), da hierbei nicht ausschließlich auf Literaturwerte zurückgegriffen wird, die unter abweichenden Bedingungen oder durch andere Messmethoden erhoben wurden und dadurch den Vergleich potenziell verzerren könnten.

4.1 Phasenverteilung von Anatas und Rutil mittels Röntgenbeugung (XRD)

Die XRD Spektren der sechs ausgewählten industriell verfügbaren TiO₂ Pulver im Bereich von 20– 70° 2 θ zeigen die Anatas- bzw. Rutil-Reflexe, wie in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 3.5.2), dargestellt in Abbildung 28. Der charakteristische Anatas-Peak liegt bei 25,3° 2 θ , der für Rutil bei 27,4° 2 θ . Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren (vgl. Kapitel 2.3.4), liegen die Pulver von Evonik (P25, P25/20, P90) in einer Mischphase aus Anatas und Rutil vor, während die Kronos Pulver (K1002, K7000, K7050) ausschließlich eine reine Anatas-Phase aufweisen, was im Spektrum deutlich sichtbar ist. Der Anatas-Reflex ist in allen Pulvern ausgeprägt erkennbar, der Rutil-Reflex hingegen nur bei den Evonik-Pulvern. Da die beiden charakteristischen Peaks von Anatas und Rutil zur quantitativen Bestimmung des Phasenanteil ausreichen (vgl. Scherrer-Analyse Kapitel 3.5.2), ist es ausreichend das Spektrum lediglich im Fingerprintbereich von 22–30° 2 θ zu erfassen, welcher eine höhere Auflösung ermöglicht, dargestellt in Abbildung 28.

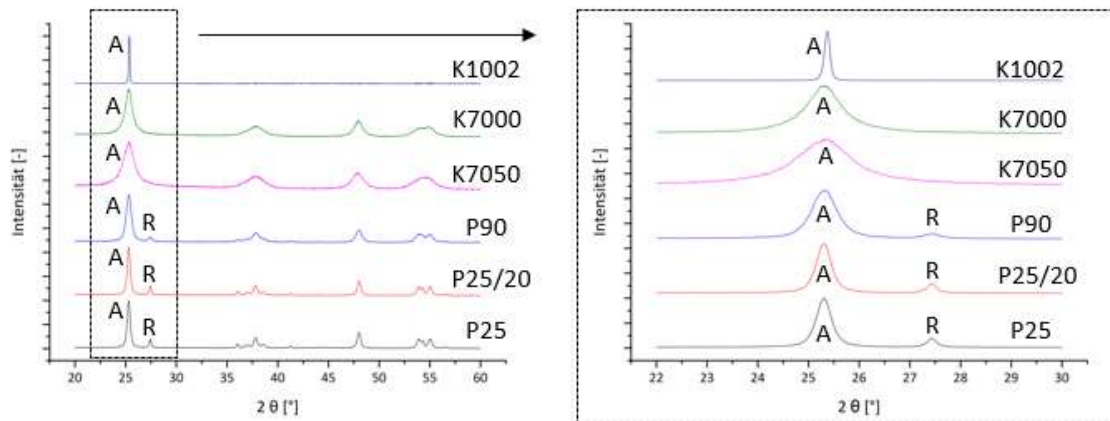


Abbildung 28. XRD-Spektren über den Bereich von 20–60° 2θ (links) und im Fingerprintbereich zwischen 22–30° 2θ (rechts) der ausgewählten TiO₂ Pulver. Der charakteristische Peak für die Anatas- und Rutilphase ist mit A bzw. R markiert.

Die Phasenverteilung bei P25 und dem granulierten P25 (P25/20) ist sehr ähnlich und beträgt etwa 85 % Anatas zu 15 % Rutil. Auch die Kristallitgröße beider Proben weist vergleichbare Werte auf, mit Anatas-Kristalliten von etwa 20 nm und Rutil-Kristalliten zwischen 40 und 45 nm. Dies entspricht den Erwartungen, da der Granulierungsprozess keinen Einfluss auf die Phasenanteile hat, sofern er bei unterkritischen Temperaturen (< 600 °C) durchgeführt wird. P90, das feinste der Evonik-Pulver, weist hingegen einen höheren Anatas-Anteil von 94,7 % auf. Die Kronos-Pulver bestehen vollständig aus Anatas-Phase (100 %) und sind – mit Ausnahme des grobkörnigen K1002 – deutlich feinkörniger als das feinste Evonik-Pulver P90. Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Berechnete Phasenanteile und Kristallitgrößen der ausgewählten TiO₂ Pulver.

Pulver	Kristallitgröße [nm]		Phasenanteil [%]	
	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil
P25	21,9	41,0	87,4	12,6
P25/20	22,5	44,0	86,8	13,2
P90	13,3	25,0	94,7	5,28
K1002	97,6	-	100	0
K7000	6,8	-	100	0
K7050	6,4	-	100	0

4.2 Optische Analyse: Morphologie und Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Partikelmorphologie wurden mithilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) mehrere Aufnahmen der ausgewählten Pulver angefertigt. In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist erkennbar, dass es sich bei den untersuchten Pulvern um nanoskalige Materialien handelt, wobei sich die Morphologie der Evonik-Pulver deutlich von jener der Kronos-Pulver unterscheidet. Das P25 und das granulierten P25/20 zeigen in den TEM Aufnahmen keine signifikanten Unterschiede; das P90 erscheint jedoch feiner, da in den Aufnahmen bei gleichem Bildausschnitt mehr und kleinere Partikel sichtbar sind. Die Kronos-Pulver K7000 und K7050 unterscheiden sich optisch nicht voneinander, zeigen

jedoch im Gegensatz zu den Evonik-Pulvern eine stärkere Agglomeration und verteilen sich weniger gleichmäßig über den Bildausschnitt der Probe. Das K1002 stellt mit Abstand das größte Pulver dar und weist die geringste Partikelanzahl im Bildausschnitt auf. Die Partikel sind leicht agglomeriert und liegen in unmittelbarer Nähe zueinander.

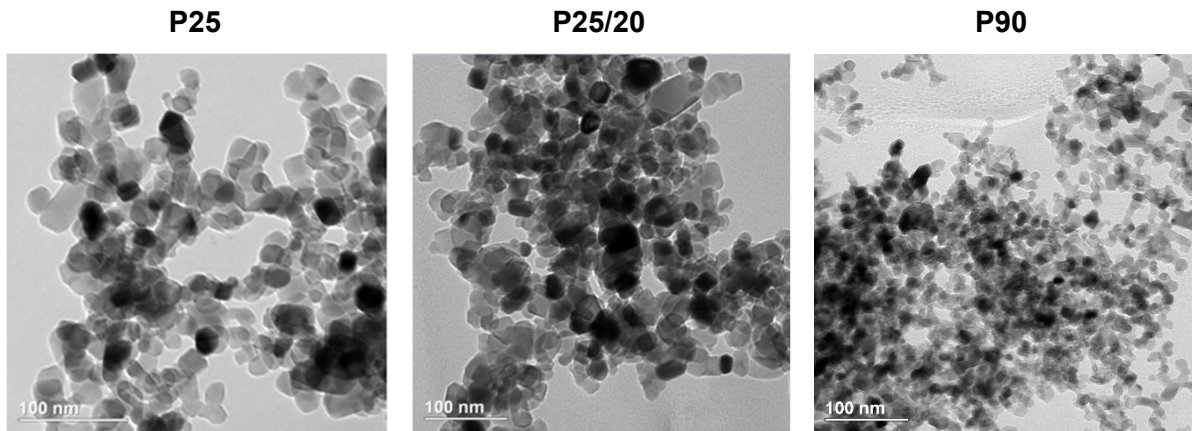


Abbildung 29. TEM-Aufnahmen der TiO₂ Pulver P25, P25/20 und P90 von Evonik, hergestellt über das Flamm synthese-Verfahren, zur optischen Bestimmung der Partikelgröße.

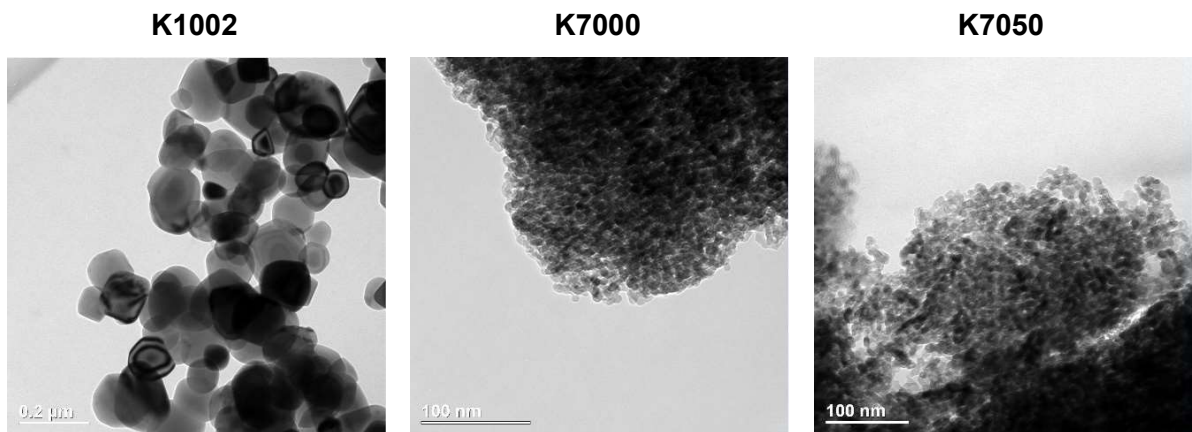


Abbildung 30. TEM Aufnahmen der TiO₂ Pulver K1002, K7000 und K7050 von Kronos, hergestellt durch Fällung im Sulfatprozess, zur optischen Bestimmung der Partikelgröße.

Zusätzlich zur Bestimmung der Partikelgröße mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde die Partikelgröße optisch anhand der TEM Aufnahmen ausgewertet. Hierzu wurden mehrere Aufnahmen pro Pulver erstellt, und die einzelnen Partikel wurden mit der Software ImageJ (Freeware) manuell vermessen. Für jedes Pulver standen mehr als 100 Partikel zur Verfügung. Bei dieser Methode kann jedoch keine Unterscheidung zwischen Anatas- und Rutilphasen vorgenommen werden, sodass sich für die Evonik-Pulver ein gemittelter Partikelgrößenwert ergibt. Die Kronos-Pulver liegen hingegen reinphasig als Anatas vor, sodass deren Partikelgröße direkt mit den XRD Ergebnissen vergleichbar ist. Geringfügige Abweichungen ergeben sich aus den Messunsicherheiten der beiden Methoden. Die Partikel werden bei der Bildanalyse manuell ausgewählt und vermessen, was insbesondere bei nanoskaligen Pulvern gewisse Toleranzen aufweist. Die Kombination beider Verfahren liefert jedoch einen fundierten Überblick zur Bestimmung der Partikelgröße. Die durchschnittliche Partikelgröße der untersuchten Pulver ist in Tabelle 20 zusammengefasst dargestellt. Bei der Standardabweichung fällt auf, dass die kleineren nanoskaligen Pulver wie K700 und K7050 eine sehr geringe Abweichung von nur 3 nm haben, gefolgt von den zweiphasigen Pulvern von Evonik. Dagegen zeigt das mikroskalige K1002 eine relative große Abweichung von 51 nm.

Tabelle 20. Durchschnittliche Partikelgröße aus ausgewerteten TEM Bildern: Durchschnitt aus mindestens 100 Partikel pro Pulver.

TiO ₂	Kristallitgröße [nm]					
Pulver	P25	P25/20	P90	K1002	K7050	K7000
Partikelgröße [nm]	25	28	18	149	11	10
Standard-abweichung [nm]	8	9	6	51	3	3

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie ergab ein differenziertes Bild für die untersuchten TiO₂ Pulver. Für die Evonik Pulver (P25, P25/20, P90) zeigt sich jeweils eine eher monomodale Größenverteilung. Bei P25 ist die nanoskalige Fraktion zwar nachweisbar, jedoch von geringer Intensität, während bei P90 die gröbere, agglomerierte Fraktion nur schwach ausgeprägt ist. Beide Pulver weisen ihren Hauptgrößenpeak im Bereich von 1 bis 10 µm auf, wobei dieser klar dominiert. Das granulierten P25/20 unterscheidet sich deutlich von P25 und P90: Hier liegt der Hauptpeak im Bereich von 10 bis 100 µm. Diese signifikant größeren Partikelgrößen sind auf eine verstärkte Agglomeration in der wässrigen Dispersion zurückzuführen, in der die Messung durchgeführt wurde. Da weder die XRD noch die TEM Analysen eine derart große Primärpartikelgröße anzeigen konnten, ist davon auszugehen, dass die beobachteten Unterschiede durch die granulartige Morphologie des P25/20 verursacht werden, welche in den anderen Verfahren nicht erfasst wurde. Für die Pulver des Herstellers Kronos ergibt sich ein vergleichbares Bild. Die nanoskaligen Pulver K7050 und K7000 zeigen ebenfalls eine ausgeprägte Tendenz zur Agglomeration in Wasser und weisen eine eher bimodale Verteilung. Der dominierende Größenbereich dieser Agglomerate liegt ebenfalls zwischen 0,3 und 10 µm. Das mikroskalige K1002 hingegen zeigt eine nahezu gleichmäßige bimodale Verteilung mit Peaks bei ca. 0,05 µm und 0,3 µm. Das unerwartet hohe Vorkommen der Feinfraktion könnte auf Dispergierungseffekte oder Messartefakte zurückzuführen sein.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die per Lasergranulometrie ermittelten Partikelgrößenverteilungen im Gegensatz zu den Ergebnissen der XRD und TEM Analysen stark von der Agglomeration der Pulver in der wässrigen Phase beeinflusst werden. Diese Ergebnisse sind insbesondere im Hinblick auf die Weiterverarbeitung in wasserbasierten Suspensionen von Bedeutung.

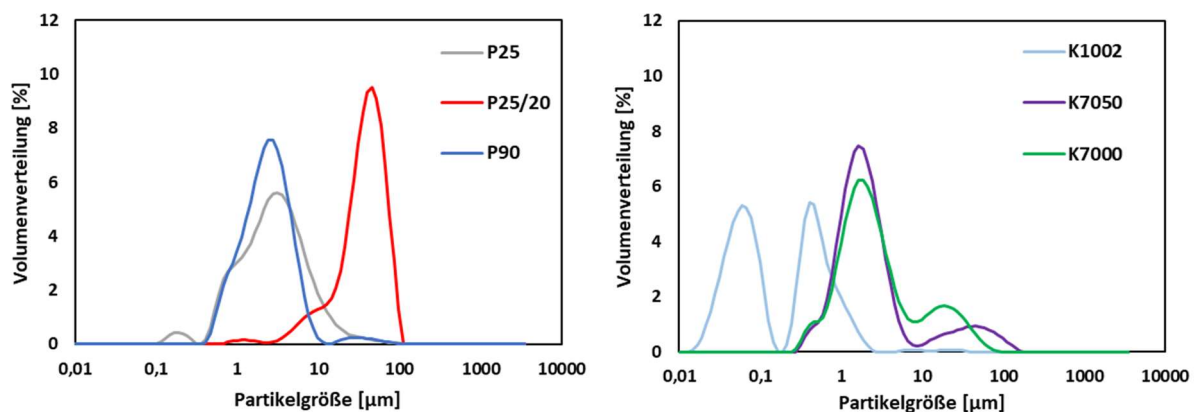


Abbildung 31. Partikelgrößenverteilung der Evonik Pulver (P25, P25/20, P90) und der Kronos Pulver (K1002, K7050, K7000) dispergiert in Wasser, ermittelt über Röntgenbeugung im Lasergranulometer ohne Dispergator und Ultraschall.

4.3 Absorptionskante und Bandlückenbestimmung (UV-VIS)

Die Bestimmung der Absorptionskante und der Bandlücken erfolgt gemäß der Kubelka-Munk Theorie wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben. Da die Absorption aus der gemessenen diffusen Reflexion berechnet wird, ist diese für alle industriellen TiO₂ Pulver in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Abbildung 32 dargestellt. Die Absorptionskante, die den abrupten Anstieg der Absorption in einem schmalen Wellenlängenbereich beschreibt, ist bei den ausgewählten Pulvern deutlich erkennbar. Für die reinen Anatas-Pulver von Kronos (K1002, K7050) liegt die Absorptionskante bei etwa 390 nm, knapp unterhalb von 400 nm. Bei den zweiphasigen Anatas-Rutil-Pulvern von Evonik (P25, P90) verschiebt sich die Absorptionskante hingegen auf etwa 410 nm, knapp oberhalb von 400 nm. Diese Verschiebung um etwa 10 nm lässt sich auf den Rutilanteil zurückführen. Das granuliertes P25/20 weist eine Absorptionskante bei etwa 415 nm auf, was auf die größere Partikelgröße zurückzuführen sein könnte; ein solcher Effekt ist jedoch beim gröberen K1002 (vgl. vorheriges Kapitel) nicht zu beobachten. Die Absorptionskante von K7000 liegt bei über 600 nm im sichtbaren (VIS) Bereich des Lichtspektrums, was auf die Kohlenstoffdotierung zurückzuführen ist.

Die indirekten Bandlücken der untersuchten TiO₂ Pulver sind in Form des Tauc-Plots [270] in Abbildung 32 (rechts) dargestellt. Für die zweiphasigen Anatas-Rutil-Pulver wurden Bandlücken von 3,00 eV (P25/20) über 3,07 eV (P90) bis 3,08 eV (P25) ermittelt. Die Anatas-Pulver von Kronos zeigen Bandlücken von 3,20 eV (K7000) über 3,23 eV (K1002) bis 3,26 eV (K7050), wobei die Kurve des K7000 aufgrund der Kohlenstoffdotierung eine veränderte Form aufweist.

Die Methode zur Bestimmung der Bandlücke mithilfe des Tauc-Plots ist aufgrund ihrer Anfälligkeit gegenüber subjektiven Einflussfaktoren und experimentellen Unsicherheiten eingeschränkt, wobei der subjektive Einfluss die größere Rolle spielt, da die Tangente für die Bestimmung der Bandlücke manuell an die Messkurve angelegt wird und die Messkurve selbst auf realen, nicht idealen Messwerten basiert, ist die Genauigkeit dieser Methode begrenzt. Kleinere Abweichungen von 1/100 eV sind daher nicht eindeutig nachzuweisen, da sie sich innerhalb des Fehlertoleranzbereichs bewegen. Jedoch lässt sich ein klarer Unterschied zwischen den Pulvertypen erkennen: Die Kronos-Pulver zeigen konsistent Bandlücken im Bereich von ca. 3,20 eV, während die Evonik-Pulver eher im Bereich um 3,05 eV liegen. Dies ermöglicht trotz der methodischen Einschränkungen eine zuverlässige qualitative Unterscheidung zwischen den Proben und ist vermutlich auf den Rutil-Anteil der Evonik-Proben zurückzuführen, da dieser im Vergleich zu Anatas eine um 0,2 eV reduzierte Bandlücke besitzt (vgl. Kapitel 2.3.1.1).

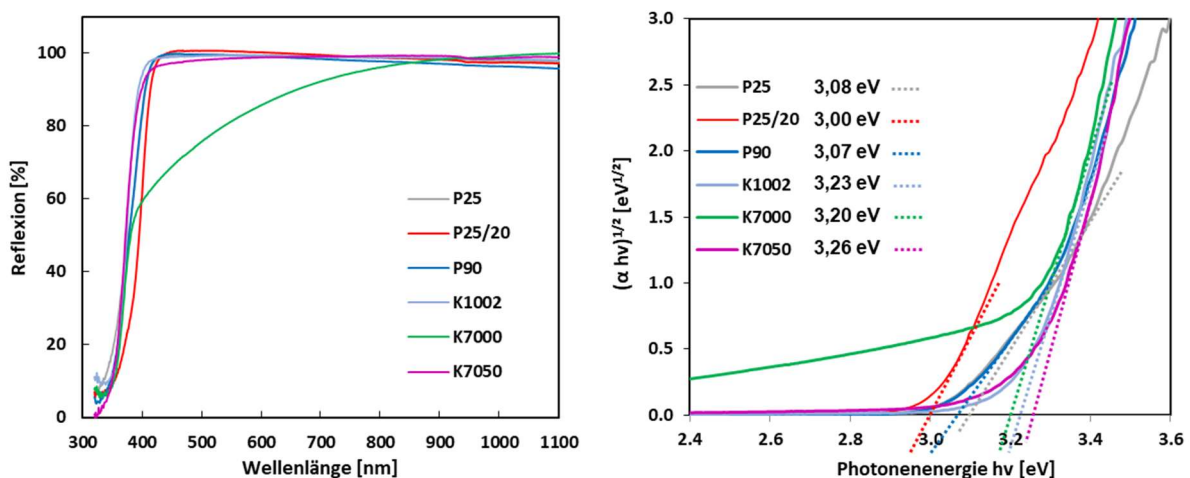


Abbildung 32. Diffuse Reflexion (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der industriell verfügbaren TiO₂ Katalysatorpulver.

5 Herstellung von dotierten TiO₂ Pulvern zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität

In der Fachliteratur sind zahlreiche Methoden und Variationen zur Dotierung von TiO₂ Pulvern für unterschiedliche Anwendungen beschrieben. Insbesondere im Bereich der Photokatalyse wird durch die Dotierung eine gesteigerte photokatalytische Aktivität angestrebt, die durch die Einführung von Fremdatomen in das Kristallgitter erreicht wird. Hierdurch wird unter anderem die Bandlückenenergie verringert, wodurch sich das anregbare Wellenlängenspektrum des Katalysators in den sichtbaren Bereich erweitert. Dadurch kann der Katalysator bereits durch kurzwelliges blaues Licht aktiviert werden und ist somit nicht mehr ausschließlich auf energieintensive UV-Strahlung angewiesen. Die Standardverfahren zur Dotierung von TiO₂ erfordern jedoch komplexe Prozessschritte und aufwendige Verfahrenstechnik, die präzise Steuerung der Prozessparameter sowie spezifische Reaktionsbedingungen voraussetzt, wie in Kapitel 2.3.3 bereits ausführlich beschrieben.

Zur effizienten Entfernung von Spurenstoffen in Abwässern sowie belasteten Grund- und Oberflächengewässern besteht ein großes Interesse an der Entwicklung eines kostengünstigen und wirkungsvollen Verfahrens, das eine hohe Reinigungsleistung bietet und gleichzeitig die Betriebskosten reduziert, siehe Kapitel 2.2.1.4. Der Einsatz photokatalytischer Reaktoren für diese Zwecke scheitert bislang häufig an den hohen Energiekosten, die mit der Verwendung von künstlicher UV-Strahlung verbunden sind. Daher sind konventionelle Verfahren wie Ozonung und Aktivkohleadsorption derzeit wirtschaftlicher. Um die Photokatalyse für technische Anwendungen kosteneffizienter zu gestalten, besteht der Ansatz darin, die TiO₂ Pulver gezielt zu dotieren, sodass der Photokatalysator durch günstiges blaues Licht anstatt energieintensivem UV-Licht angeregt werden kann.

In diesem Kapitel werden daher zwei verschiedene Dotierungsverfahren angewendet um industriell verfügbares TiO₂ Pulver zu dotieren als auch welches zu synthetisieren. Die Pulver P25 und K7050 werden nasschemisch mit Wolfram- und Eisenoxid dotiert und die mit Kohlenstoff und Stickstoff dotierten Photokatalysatoren werden über eine Oxidation von Titancarbid (TiC), Titannitrid (TiN) und Titancarbonitrid (TiCN) hergestellt. Anschließend wird eine Charakterisierung durchgeführt und die Ergebnisse mit den Benchmark-Pulvern aus dem vorangegangenen Kapitel diskutiert (siehe Kapitel 9.2).

5.1 Vorversuche zur Oxidation von TiC, TiN und TiCN

Das Dotierungsverfahren über das Oxidationsverfahren ist ein neuartiger Ansatz zur Herstellung photokatalytischer TiO₂ Katalysatoren mit hoher Effizienz, der in der wissenschaftlichen Literatur bislang kaum beschrieben wurde, siehe Kapitel 2.3.3. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, die oft komplexe chemische Syntheseschritte und teure Ausgangsstoffe erfordern, nutzt dieses Verfahren kostengünstige, in großen Mengen verfügbare Titanverbindungen wie Titancarbid (TiC), Titannitrid (TiN) und Titancarbonitrid (TiCN) als Ausgangsstoffe. Die Dotierung erfolgt durch eine gezielte, unvollständige thermische Oxidation der Ausgangsverbindungen im Ofen. Dabei wird der Oxidationsprozess so gesteuert, dass Reste der Fremdelemente Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) im TiO₂ Kristallgitter verbleiben und somit als Dotierungselemente fungieren. Die Zielkonzentrationen der Dotierungselemente werden auf 1 wt.%, 5 wt.% und 10 wt.% eingestellt, um eine möglichst breite Spanne an photokatalytischen Aktivitäten zu untersuchen. Ein zentraler Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Dotierungselemente bereits während der Oxidation fest im TiO₂ Kristallgitter integriert werden, anstatt nur an der Oberfläche zu haften.

Wie in Kapitel 3.2.1 bereits erläutert waren zur Festlegung des Versuchsplan einige Vorversuche notwendig. Die Ergebnisse werden folgend kurz beschreiben, da sie einige interessante

Zusammenhänge aufzeigen und notwendig sind, um die Randbedingungen des Versuchsplans nachzuvollziehen.

5.1.1 Bestimmung der Oxidationstemperatur

Zur Bestimmung geeigneter Prozesstemperaturen für die partielle Oxidation der Ausgangsmaterialien TiC, TiN und TiCN wurden thermogravimetrische Analysen in Kombination mit Differentialthermoanalysen (DTA) durchgeführt. Die Ergebnisse der DTA und deren Ableitung (DTG) sind in Abbildung 33 dargestellt. Der Beginn der Oxidation ist in den TG Kurven durch einen deutlichen Anstieg der Masse erkennbar, der auf den Einbau von Sauerstoff in die kristalline Struktur zurückzuführen ist. Hierbei werden leichtere Elemente wie Kohlenstoff und Stickstoff durch schwerere Sauerstoffatome ersetzt, was zu einer messbaren Massenzunahme führt.

Der Oxidationsbeginn liegt materialabhängig bei unterschiedlichen Temperaturen: Für TiC setzt die Oxidation bereits bei ca. 320 °C ein, während TiCN erst ab etwa 370 °C reagiert und TiN die höchste Oxidationsstabilität mit einem Reaktionsbeginn bei ca. 400 °C aufweist. Das Ende der Oxidation ist für TiN bei etwa 700 °C erreicht, während TiC und TiCN erst knapp unterhalb von 800 °C vollständig oxidiert sind. Als Referenzmaterial dient das kommerzielle P25 (graue Kurve), welches über den gesamten Temperaturbereich eine minimale Massenabnahme aufweist. Diese ist im unteren Temperaturbereich stärker ausgeprägt und kann auf die Verdampfung von oberflächlich adsorbiertem Wasser und organischen Verunreinigungen, insbesondere in der Feinfraktion des Pulvers, zurückgeführt werden.

Die DTG Kurven verdeutlichen die Reaktionsraten der Oxidationsprozesse. Die Maxima markieren die Temperaturbereiche mit der höchsten Massenänderung pro Zeiteinheit, entsprechend der größten Reaktionsaktivität. Für TiC, TiCN und TiN lassen sich klar ausgeprägte Hauptmaxima bei ca. 440 °C, 520 °C und 605 °C identifizieren. Während TiN nur ein Maximum aufweist, zeigen die Kurven von TiC zwei und die von TiCN zwei bis drei lokale Maxima. Die Reihenfolge der Maxima entspricht derjenigen der Oxidationsbeginnstemperaturen in der TG Kurve. Die lokalen Maxima von TiCN liegen erwartungsgemäß zwischen denen von TiC und TiN. Die Reaktionsverläufe lassen darauf schließen, dass die Oxidation in einem engen Temperaturfenster stattfindet und vergleichsweise schnell abgeschlossen ist.

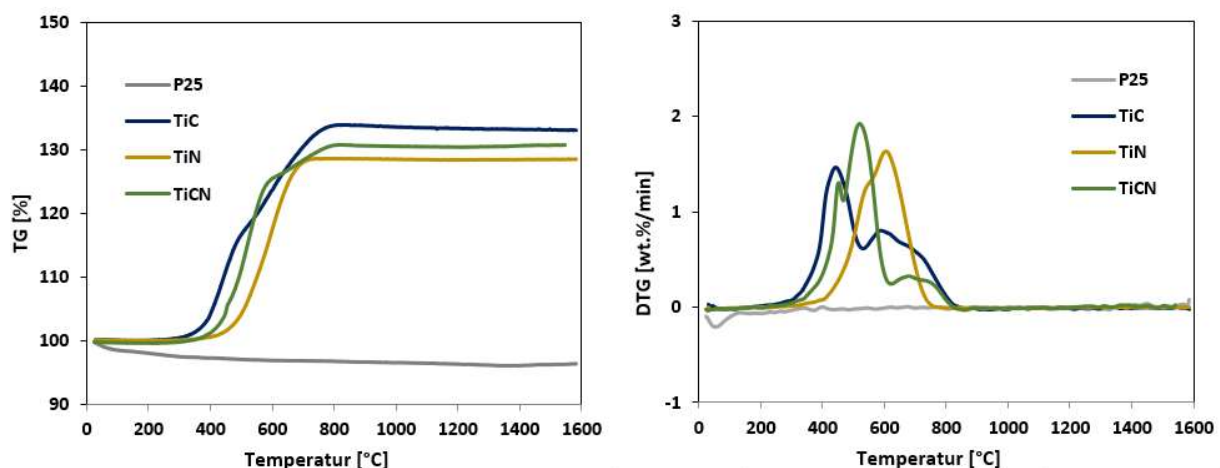


Abbildung 33. Bestimmung der Oxidationstemperatur von TiC, TiN und TiCN mithilfe einer TG Messung (links) und deren Ableitung (DTG).

Ergänzend liefert die DTA, dargestellt in Abbildung 34, Informationen über die thermischen Effekte, die mit den Oxidationsreaktionen einhergehen. Für alle drei dotierbaren Materialien werden deutliche exotherme Reaktionen verzeichnet, was charakteristisch für die Reaktion mit Sauerstoff ist. Die

exothermen Hauptminima sind bei 435 °C (TiC), 520 °C (TiCN) und 610 °C (TiN) lokalisiert. Die Intensität der Peaks erlaubt Rückschlüsse auf den Energieumsatz der Reaktionen: Während TiC und TiCN ähnlich starke exotherme Signale mit vergleichbaren Peakflächen zeigen, fällt die Wärmefreisetzung bei TiN geringer aus. Die Anzahl der Minima lässt zudem auf die Komplexität des Reaktionsverlaufs schließen: TiN reagiert einstufig, während für TiC eine zweistufige und für TiCN eine zwei- bis dreistufige Oxidation angenommen werden kann. Die P25-TiO₂ Referenzprobe zeigt in der DTA einen flachen exothermen Verlauf ohne signifikante Peaks, was ihre chemische Inertheit gegenüber Sauerstoff in diesem Temperaturbereich unterstreicht.

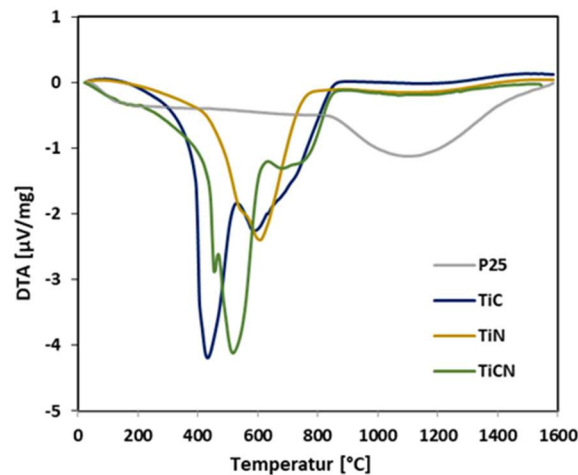


Abbildung 34. Bestimmung Stufigkeit von Reaktionen von TiC, TiN und TiCN mithilfe einer DTA Messung (DTA).

5.1.2 XRD Kalibriergerade zur Bestimmung der Dotierungshöhe

Zur Bestimmung der Dotierungshöhe der unvollständig oxidierten Pulver wurde für jedes Materialsystem (TiC, TiN, TiCN) eine Kalibriergerade erstellt, die den Zusammenhang zwischen dem Peakflächenverhältnis (Verhältnis von Materialsystem zu Anatas- und Rutiläquivalent) und dem Massenanteil des jeweiligen Dotanten im Vergleich zu P25-TiO₂ beschreibt. In Abbildung 35 sind die XRD-Spektren der jeweiligen Dotanten und des P25-TiO₂ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich der charakteristischen Peaks von TiC (41,7° 2 θ), TiN (42,6° 2 θ) und TiCN (42,2° 2 θ) bei P25-TiO₂ kein signifikanter Reflex nachgewiesen wird. Dies bestätigt die Eignung der Methode zur Bestimmung der Dotierungshöhe durch eine Kalibriergerade. Die Kalibriergerade wurde durch Einwaage mehrerer Mischungsverhältnisse erstellt und ist exemplarisch für das TiN System in Abbildung 35 (rechts) dargestellt.

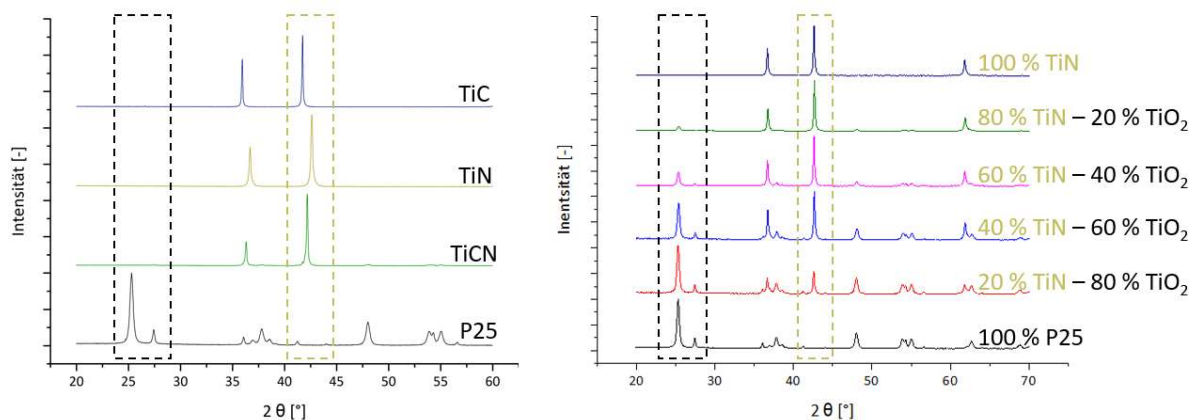


Abbildung 35. XRD Spektren der Dotanten TiC, TiN und TiCN, sowie P25 im Bereich von 20–60° 2 θ . Daneben die XRD Spektren der verschiedenen Mischungen für die Kalibriergerade am Beispiel von TiN.

Die daraus berechnete Kalibriergerade ist in Abbildung 36 (links) ebenfalls am Beispiel von TiN dargestellt. Die gleiche Vorgehensweise wurde für die beiden weiteren Systeme, TiC und TiCN, angewendet; die zugehörigen Kalibriergeraden finden sich in in Abbildung 36 (rechts). Die hohe Korrelation der Kalibriergeraden bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen dem Peakflächenverhältnis und dem Dotierungsanteil.

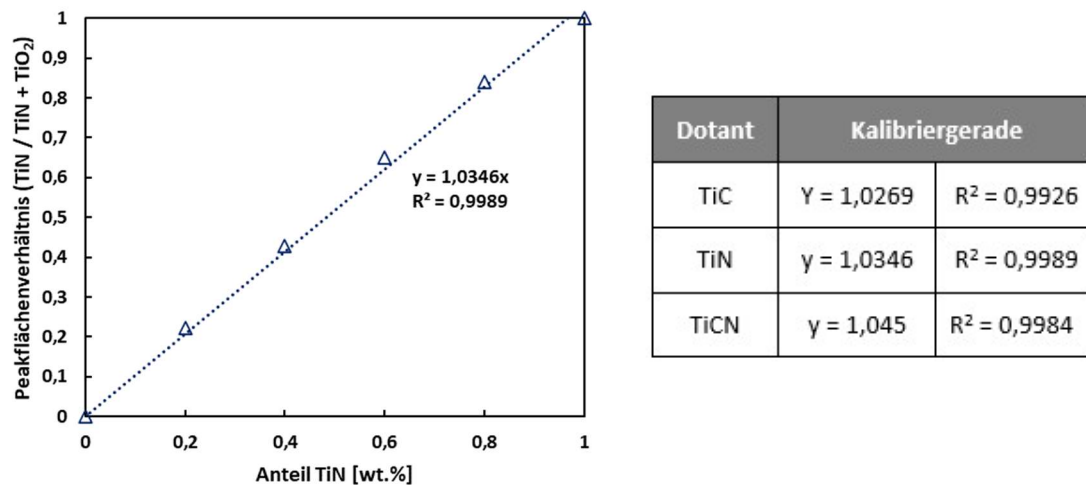


Abbildung 36. Kalibriergerade zur Umrechnung des Peakflächenverhältnisses aus den XRD Daten zur Berechnung der Dotierhöhe beispielhaft dargestellt für TiN. Daneben die Kalibriergeraden für alle drei Dotanten übersichtlich aufgelistet.

5.1.3 Einfluss auf Oxidationsverhalten

Anhand verschiedener Vorversuche zur Oxidation von TiC bei denen die Temperatur, Haltezeit, Unterlage und Schichthöhe variiert wurden, wird vermutet, dass die Schichthöhe und die Wärmeleitung bzw. Ableitung einen maßgeblichen Einfluss auf die homogene Verteilung der oxidierten Partikel haben. In Abbildung 37 (A) deutet der weiße Schimmer im oberen Teil des Becherglases auf eine Oxidation zu TiO₂ hin, während im unteren Bereich keine optische Veränderung festzustellen ist. Zudem zeigt das Pulver im Keramiktiegel unter identischen Versuchsbedingungen (270 °C, 12 h) keine erkennbare Oxidation (B). Bei erhöhten Temperaturen und kürzerer Versuchsdauer (500 °C, 2 h) entstehen hellweiße und schwach graue Bereiche (C), die auf eine differenzierte Oxidation in Abhängigkeit von der Schichtdicke hindeuten könnten.

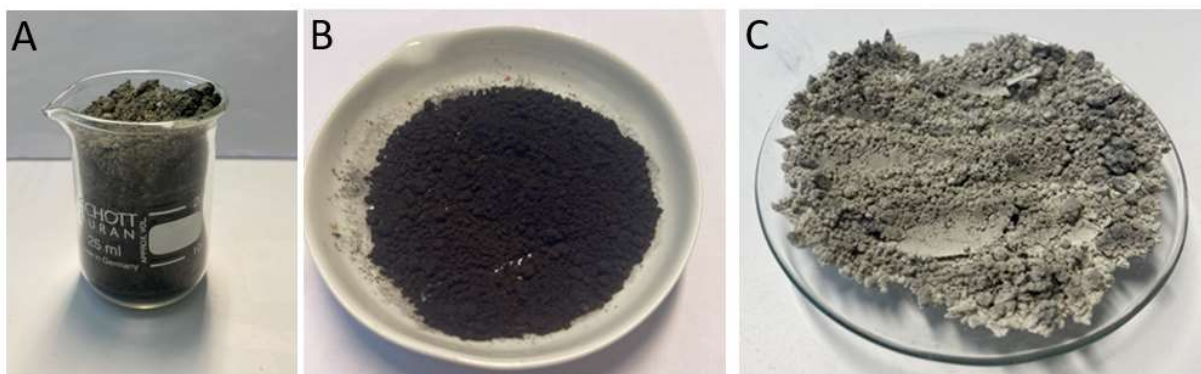


Abbildung 37. Möglichkeiten zur TiC Oxidation im Ofen: (A) gefülltes Becherglas und (B) keramischer Tiegel für 12 h bei 270 °C, (C) Glastiegel für 2 h bei 500 °C.

Zur Überprüfung der Beobachtungen wurde in einem weiteren Vorversuch ein flaches Aluminiumsubstrat verwendet, auf dem das TiC Pulver in kreisförmigen Schichten mit definierten Höhen von 1, 2 und 4 mm aufgetragen wurde. Anschließend wurde die Probe für 6 Stunden bei einer

Temperatur von 370 °C gehalten. In Abbildung 38 sind die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen dargestellt, die mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert wurden. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Schichthöhe der Anteil an Rutil sowie der Restgehalt an TiC steigen, während der Anatasanteil abnimmt. Die Ergebnisse stützen die Vermutung, dass bei größeren Schichthöhen die lokale Temperatur aufgrund der exothermen Oxidation von TiC zu TiO₂ stark ansteigt. Dieser Temperaturanstieg kann zur Umwandlung von Anatas in Rutil führen, da Rutil thermodynamisch erst ab Temperaturen von etwa 600–700 °C stabil ist [96]. Die Oxidation von TiC ist eine exotherme Reaktion, bei der eine bestimmte Aktivierungsenergie erforderlich ist, um den Prozess zu initiieren, was zu einem zusätzlichen Temperaturanstieg in der Reaktionszone führt. Um hohe Anatasanteile bei geringen Restgehalten an TiC zu erzielen, wurde für alle nachfolgenden Versuche eine Schichthöhe von 1 mm festgelegt.

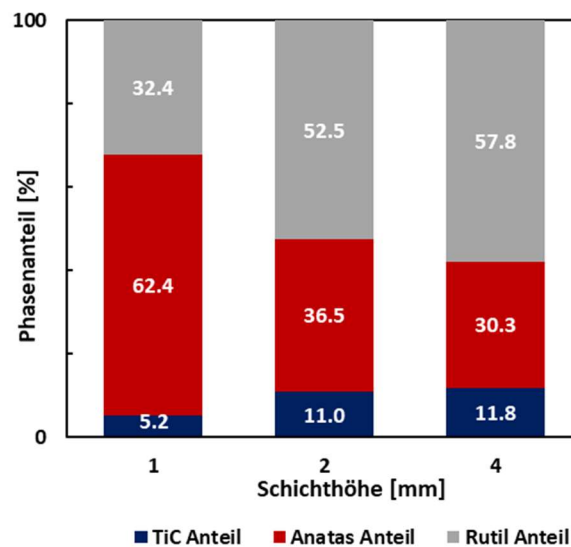


Abbildung 38. Phasenanteile TiC Oxidation bei 6 h und 370 °C bei verschiedenen Schichtlöhnen.

5.2 TiC Oxidation

Die Bestimmung der Dotieranteile erfolgte über die Analyse der Phasenanteile mittels XRD und ist in Abbildung 39 graphisch dargestellt. Im Temperaturbereich von 360 °C bis 380 °C wird der angestrebte Bereich der Dotieranteile (1 – 15 %) erreicht, und gleichzeitig bleibt der Anatasanteil relativ hoch (Anatas > Rutil). Erwartungsgemäß sinkt der Anteil von TiC und Anatas mit steigender Temperatur, was auf die zunehmende Oxidation hinweist. Bei einer Temperatur von 390 °C war die Probe vollständig oxidiert, und es konnte kein TiC Anteil mehr nachgewiesen werden. Für die Proben, die bei 340 °C und 350 °C oxidiert wurden, liegt der TiC Anteil jedoch über den gewünschten Dotieranteilen. Bei 390 °C steigt die Oxidationsrate deutlich an, wodurch die freigesetzte Reaktionswärme zu einer Umwandlung der Anatasphase in Rutil führt; der Rutilanteil erreicht dabei 80,8 %. Da keine Dotieranteile von unter 4,1 % erzielt wurden, wurde die Haltezeit bei 370 °C um 3 Stunden verlängert, um den Dotieranteil bei niedriger Temperatur zu maximieren und den Anatasanteil gleichzeitig hochzuhalten. Nach einer Haltezeit von 9 Stunden konnte der TiC Anteil auf 1,5 % reduziert werden, während der Anatasgehalt bei 64,1 % lag. Trotz der niedrigen Behandlungstemperatur zeigen sich auch hier hohe Rutilanteile, was auf lokal erhöhte Temperaturen an der Partikeloberfläche schließen lässt, die jedoch aufgrund oben genannter Faktoren nicht exakt bestimmbar sind. Für die weiteren Untersuchungen werden die drei Pulver, die am nächsten den Zieldotierungen von 1 %, 5 % und 10 % entsprechen und einen hohen Anatasanteil aufweisen, ausgewählt. Es handelt sich dabei um die Proben 360, 370 und 370(9h) aus

Abbildung 39. Diese werden nachfolgend anhand der Höhe ihrer Dotierung und dem Materialsystem abgekürzt und als TiC 13,2 TiC 5,2 und TiC 1,5.

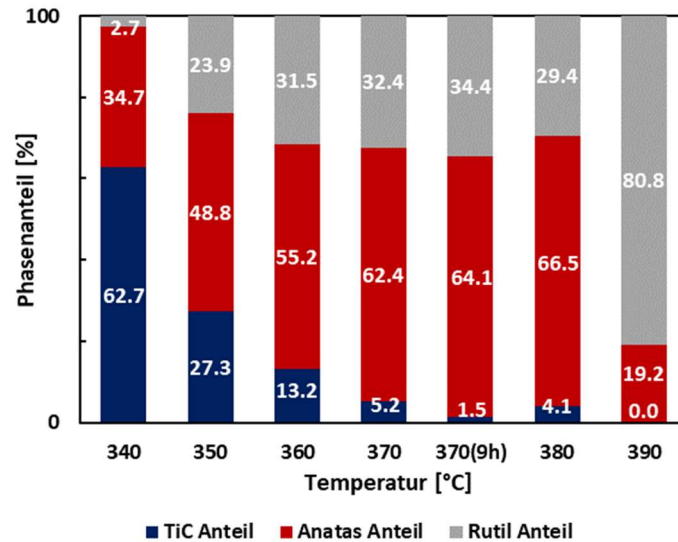


Abbildung 39. Phasenanteile der TiC Oxidation bei 6 h Haltezeit und variabler Temperatur.

Die nach Scherrer [263] ermittelten durchschnittlichen Kristallitgrößen sind in Tabelle 21 angegeben. Für die gebildete Anatasphase zeigen sich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg nur geringe Unterschiede in der Kristallitgröße. Im Gegensatz dazu weist die Rutilphase zunächst (von 340 °C auf 350 °C) eine Abnahme der Kristallitgröße auf. Ab etwa 350 °C verbleibt die Kristallitgröße der Rutilphase weitgehend konstant bei ca. 22 nm, womit sie geringfügig größer ist als die der Anatas-Phase, die zwischen 17 und 18 nm liegt. Die Bestimmung der Kristallitgröße der TiC Proben mittels der Scherrer-Gleichung ist nicht möglich, da die mikroskaligen Partikel des Ausgangspulvers außerhalb des Anwendungsbereichs von bis zu 60 nm Partikelgröße dieser Methode liegen. Diese Aussage wird auch durch die REM Aufnahmen gestützt, siehe Abbildung 40.

Tabelle 21. Kristallitgrößen der entstandenen TiO₂ Partikel bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen.

Temperatur [°C]	Kristallitgröße [nm]							
	0	340	350	360	370	370 (9h)	380	390
Anatas	-	17	18	17	17	18	16	19
Rutil	-	37	25	23	20	21	22	21

Die REM Aufnahmen in Abbildung 40 zeigen das Ausgangspulver sowie exemplarisch eine oxidierte Probe mit verbleibendem TiC Anteil (TiC 5,2). Das Ausgangsmaterial weist eine charakteristische würfelförmige Morphologie auf, typisch für die kubische Struktur des TiC. Im Zuge der Oxidation kommt es zu einer signifikanten Volumenzunahme, welche die größeren Körner mechanisch aufsprengt und dadurch den Zutritt von Sauerstoff auch zu tieferliegenden Partikelbereichen ermöglicht. Aufgrund dieses Zersprengungsmechanismus entsteht keine geschlossene, passivierende Oxidschicht, die eine fortschreitende Oxidation verhindern würde. Da die REM Aufnahmen jedoch keine quantitative Aussage über die Veränderung der Korngrößenverteilung zulassen, wurde eine ergänzende Partikelgrößenanalyse mittels Lasergranulometrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 als Volumenverteilungen der Partikelgrößen auf logarithmisch skaliertem x-Achse dargestellt.

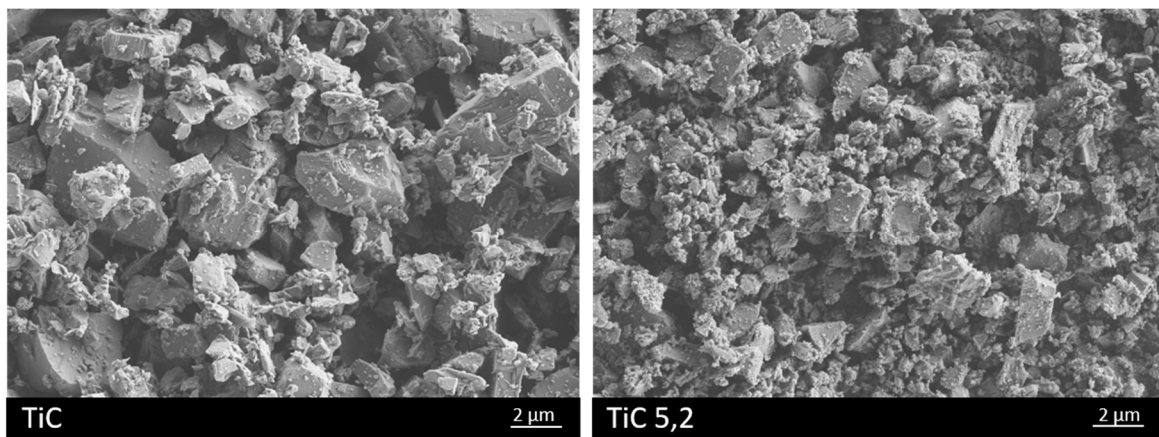


Abbildung 40. REM Aufnahmen des unbehandelten TiC Ausgangspulvers und nach Oxidation (370 °C)

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die thermische Behandlung zu einem signifikanten Wachstum der Korngröße führt. Mit zunehmender Ofentemperatur verschieben sich die Korngrößenverteilungskurven sukzessive nach rechts; gleichzeitig werden die Maxima breiter und ausgeprägter. Während im unbehandelten Ausgangszustand ein bimodales Verteilungsmuster vorliegt, lässt sich nach der thermischen Behandlung ein weitgehend monomodales Verteilungsverhalten beobachten. Das dominante Maximum liegt im Bereich von etwa 0,1–1 µm, während sich im Bereich zwischen 1–10 µm Anzeichen von Agglomerationen erkennen lassen. Diese Entwicklung deutet auf unterschiedliche Agglomerations- und Zersetzungsmechanismen hin, die im Verlauf der Oxidation wirksam werden. Die beobachtete Partikelvergrößerung ist ein Hinweis auf fortschreitende Sinterprozesse, die bei höheren Temperaturen verstärkt ablaufen.

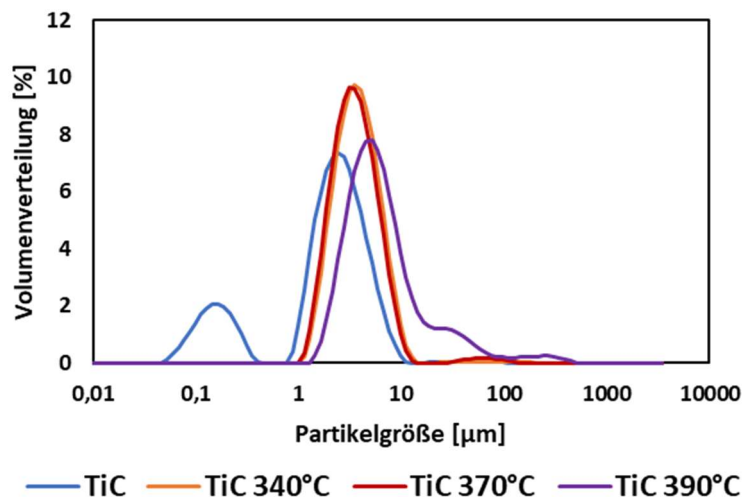


Abbildung 41. Prozentuale Volumenverteilung der Partikelgröße der TiC Proben. Vom Ausgangszustand über zwei Oxidationstemperaturen bis zum durchoxidierten Zustand.

5.3 TiN Oxidation

Für die Oxidation von TiN wurde aufgrund der im Vergleich zu TiC höheren Oxidationsstabilität (vgl. Kapitel 5.1.1) eine um 100 K höhere Starttemperatur von 440 °C gewählt, während die Haltezeit konstant bei 6 h belassen wurde. In Abbildung 42 sind die mittels Rietveld-Analyse ermittelten Phasenanteile von TiN, Anatas und Rutil für die jeweiligen Proben dargestellt. Auch bei diesen Proben ist eine fortschreitende Oxidation eindeutig nachweisbar. Die Umsetzung von TiN verläuft jedoch nahezu ausschließlich zu Rutil. In allen untersuchten Proben übersteigen die Rutilanteile die Anatasanteile mindestens um das Doppelte. Bei 440 °C verbleibt ein signifikanter Restgehalt an TiN von 43,2 %. Im Temperaturbereich zwischen 490 °C und 520 °C liegen die resultierenden TiN Gehalte im gewünschten Dotierbereich, wobei gleichzeitig sehr hohe Rutilanteile zwischen 77,3 % und 93,7 % auftreten. Ab einer Temperatur von 550 °C ist das Ausgangsmaterial vollständig oxidiert; die Probe enthält nur noch 5,5 % Anatas und kein nachweisbares TiN mehr.

Die REM Aufnahme der Probe TiN 11,7 % zeigt – analog zu den Beobachtungen bei TiC – eine deutliche Überziehung der TiN Partikel mit einer Oxidschicht sowie die Bildung einer feinen Fraktion von TiO₂ Partikeln, siehe Abbildung 43. Für weiterführende Untersuchungen wurden drei Pulver ausgewählt, deren TiN Restgehalte den angestrebten Dotierungsbereichen von ca. 1 %, 5 % und 10 % entsprechen. Es handelt sich um die bei 490 °C, 495 °C und 520 °C oxidierten Proben, die im Folgenden entsprechend ihrer Dotierung wie folgt bezeichnet werden: TiN 11,7, TiN 6,8 und TiN 0,9.

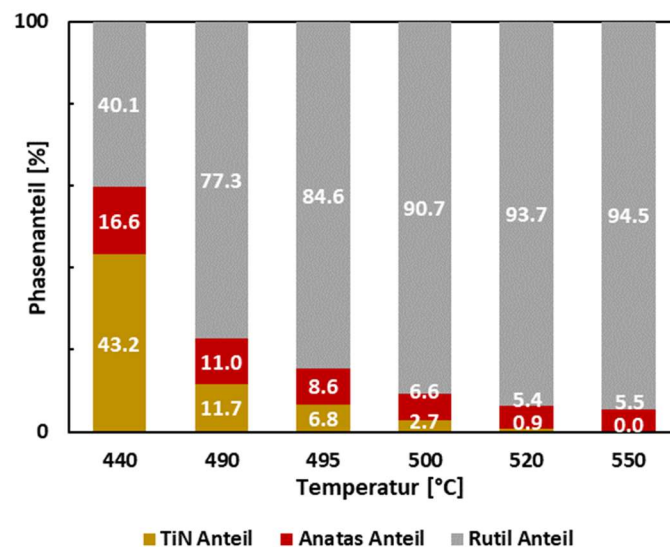


Abbildung 42. Phasenanteile der TiN Oxidation bei 6 h Haltezeit und variabler Temperatur.

Die nach Scherrer [263] ermittelten durchschnittlichen Kristallitgrößen sind in Tabelle 22 angegeben. Während die Kristallitgrößen der gebildeten Anatasphase über den gesamten untersuchten Temperaturbereich weitgehend konstant bleiben, zeigt die Rutilphase eine signifikante Veränderung: Bereits im Anfangsstadium der Oxidation, zwischen 440 °C und 490 °C, kommt es zu einer etwa zweifachen Vergrößerung der Kristallitgröße. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Kristallitgröße kontinuierlich zu und erreicht bei 550 °C einen Maximalwert von 48 nm.

Die Bestimmung der Kristallitgrößen der TiN Proben mittels der Scherrer-Gleichung ist analog zu den TiC Proben aufgrund der zu großen Primärpartikel im mikroskaligen Bereich nicht möglich. Dies wird auch durch die REM Aufnahmen bestätigt, die in ihrer Morphologie starke Ähnlichkeiten mit den TiC Pulvern aufweisen (siehe Kapitel 5.2 und Abbildung 43). Die charakteristisch kubische Morphologie des Ausgangsmaterials wird während des Oxidationsprozesses durch die erhebliche Volumenzunahme stark destabilisiert, was zu einer Fragmentierung der Partikel führt.

Tabelle 22. Kristallitgrößen des TiN dotierten TiO₂ Pulvers bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen

	Kristallitgröße [nm]						
Temperatur [°C]	0	440	490	495	500	520	550
Anatas	-	15	20	25	21	24	25
Rutil	-	13	30	38	42	46	48

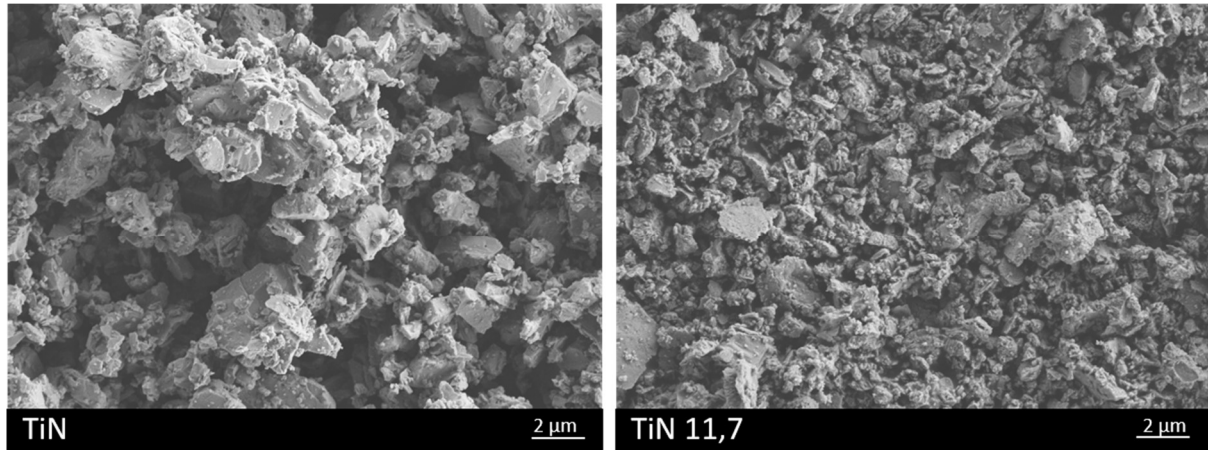


Abbildung 43. REM Aufnahmen des unbehandelten TiN Ausgangspulvers und nach Oxidation (490 °C)

Auch in diesem Fall lassen sich aus den REM Aufnahmen keine quantitativen Aussagen zur Korngrößenverteilung ableiten. Daher wurde die Partikelgrößenverteilung ergänzend mittels Lasergranulometrie ermittelt und die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Messergebnisse zeigen eindeutig, dass die thermische Behandlung zu einem Wachstum der Partikelgröße führt. Mit zunehmender Ofentemperatur verschieben sich die Verteilungskurven sukzessive nach rechts. Gleichzeitig werden die Peak-Maxima im jeweils dominanten Größenbereich breiter und ausgeprägter, was auf zunehmende Agglomerationsprozesse hinweist. Für alle untersuchten Oxidationstemperaturen zeigt sich ein charakteristisches bimodales Verteilungsverhalten, bestehend aus zwei Maxima im Bereich von etwa 0,1–10 µm sowie 10–1000 µm. Im Vergleich zu den TiC Proben sind die gemessenen Partikelgrößen durchweg größer, und zeigen ein bimodale Verteilungsmuster.

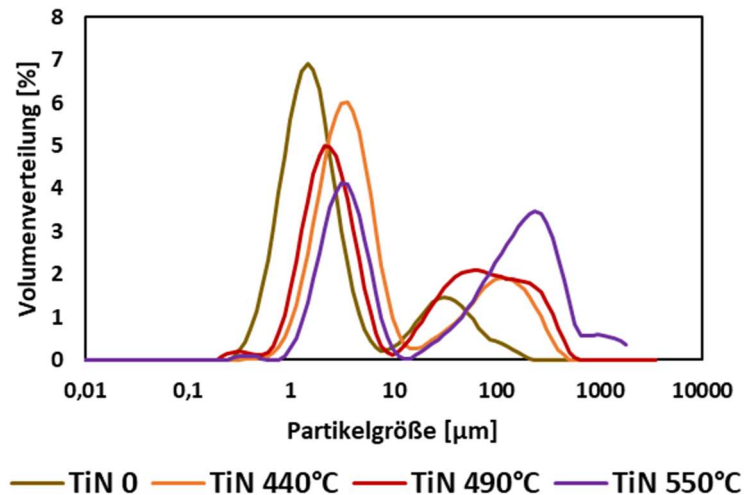


Abbildung 44. Prozentuale Volumenverteilung der Partikelgröße der TiN Proben. Vom Ausgangszustand über zwei Oxidationstemperaturen bis zum durchoxidierten Zustand.

5.4 TiCN Oxidation

Für die Oxidation von TiCN wurde eine Starttemperatur von 370 °C gewählt, welche zwischen den für TiC und TiN ermittelten Starttemperaturen liegt (vgl. Kap 5.1.1), während die Haltezeit unverändert bei 6 Stunden belassen wurde. In Abbildung 45 sind die jeweiligen Phasenanteile von TiCN, Anatas und Rutil für die oxidierten Proben dargestellt. Bei 370 °C verbleibt ein signifikanter Anteil an TiCN von 61,2 %, während sich ausschließlich Anatas als Oxidationsprodukt bildet – ein Verhalten, das für diesen Temperaturbereich zu erwarten war. Im Temperaturintervall von 400 °C bis 460 °C zeigt sich ein deutlicher Trend: Mit zunehmender Temperatur steigt der Rutilanteil kontinuierlich an – ein Phänomen, das bereits bei der Oxidation von TiC und TiN beobachtet wurde. Innerhalb dieses Bereichs (420–460 °C) liegen die Restanteile von TiCN im gewünschten Dotierungsbereich und gehen mit vergleichsweise hohen Anatasanteilen einher (70,0 % bis 84,3 %). Während für die Anteile von Anatas und Rutil kein klarer Zusammenhang mit der Temperaturveränderung festgestellt werden kann, zeigt sich für TiCN ein eindeutiger Trend: Der TiCN Anteil nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, bis bei 520 °C eine vollständige Oxidation erreicht ist.

Für die weiterführende Untersuchung wurden jene drei Proben ausgewählt, deren TiCN Gehalt am besten den angestrebten Dotierungsgraden von 1 %, 5 % und 10 % entspricht und die zugleich einen hohen Anatasanteil aufweisen. Dabei handelt es sich um die bei 420 °C, 430 °C und 435 °C oxidierten Proben. In der Folge werden diese entsprechend ihrer Dotierung und des Ausgangsmaterials wie folgt bezeichnet: TiCN 10,5; TiCN 6,8 sowie TiCN 1,6.

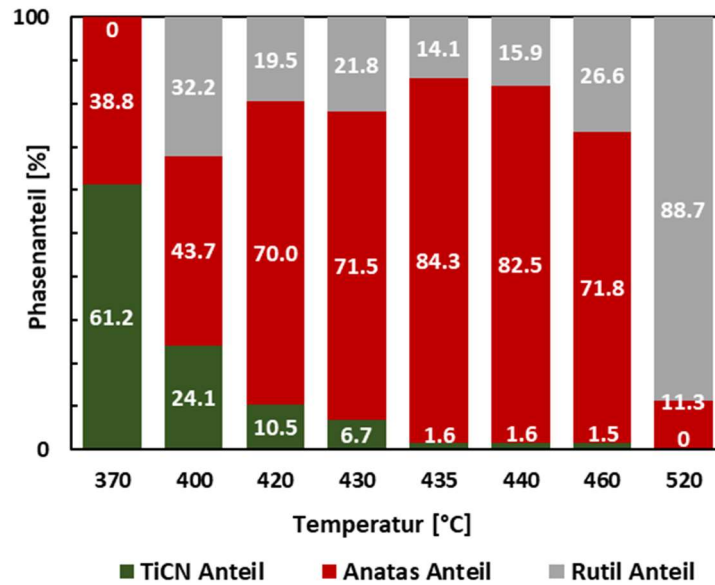


Abbildung 45. Phasenanteile der TiCN Oxidation bei variabler Temperatur.

Die nach Scherrer [263] ermittelten durchschnittlichen Kristallitgrößen sind in Tabelle 23 angegeben. Während sich die Kristallitgrößen der gebildeten Anatas-Phase über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nur geringfügig verändern, zeigt die Rutilphase ein nicht-lineares Verhalten: Zu Beginn der Phasenumwandlung bei 400 °C beträgt die durchschnittliche Kristallitgröße noch 107 nm, nimmt jedoch bis 435 °C deutlich auf 48 nm ab und steigt anschließend bei 520 °C erneut auf 71 nm an. Bei der Starttemperatur von 370 °C konnte noch kein Rutil nachgewiesen werden, da die thermische Energie nicht ausreichte, um die Phasenumwandlung einzuleiten. Die Kristallitgrößen der TiCN Proben im Ausgangszustand lassen sich – wie bereits für TiC und TiN beobachtet – aufgrund ihrer mikroskaligen Partikelstruktur nicht mithilfe der Scherrer-Gleichung bestimmen. Diese Einschätzung wird durch die REM Aufnahmen gestützt, welche eine Morphologie zeigen, die den TiC und TiN Pulvern stark ähnelt (vgl. Kapitel 5.2 und 5.3 sowie Abbildung 46. REM Aufnahmen des unbehandelten TiCN Ausgangspulvers und nach Oxidation (420 °C) Abbildung 46). Die REM Bilder des unbehandelten TiCN Ausgangspulvers sowie einer oxidierten Probe bei 420 °C veranschaulichen, dass die charakteristisch kubische Partikelform des Ausgangsmaterials infolge der Oxidation – verbunden mit einer deutlichen Volumenzunahme – aufgebrochen wird. Diese Zersprengung begünstigt die Sauerstoffdiffusion in tiefere Partikelregionen und verhindert gleichzeitig die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, sodass der Oxidationsprozess ungehindert fortschreiten kann.

Tabelle 23. Kristallitgrößen des TiCN dotierten TiO₂ Pulvers bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen

Temperatur [°C]	Kristallitgröße [nm]								
	0	370	400	420	430	435	440	460	520
Anatas	-	17	25	20	20	20	20	18	24
Rutil	-	-	107	75	78	48	54	76	71

Auch bei den TiCN Proben lässt sich anhand der REM Aufnahmen keine quantitative Aussage über die Unterschiede in der Korngrößenverteilung treffen. Aus diesem Grund wurde die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt. Das gemessene Verteilungsmuster weist starke Parallelen zu den zuvor untersuchten TiN Proben auf und verdeutlicht, dass die thermische Behandlung zu einem signifikanten Wachstum der Partikelgrößen führt. Mit steigender Ofentemperatur verschieben sich die Korngrößenverteilungen systematisch in

Richtung größerer Partikel, während sich die Maxima der Verteilungen verbreitern und zunehmend bauchiger erscheinen. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zeigen alle Proben ein ausgeprägt bimodales Verteilungsmuster, gekennzeichnet durch zwei Hauptmaxima im Bereich von 0,1–10 µm sowie von 10–100 bzw. bis zu 1000 µm.

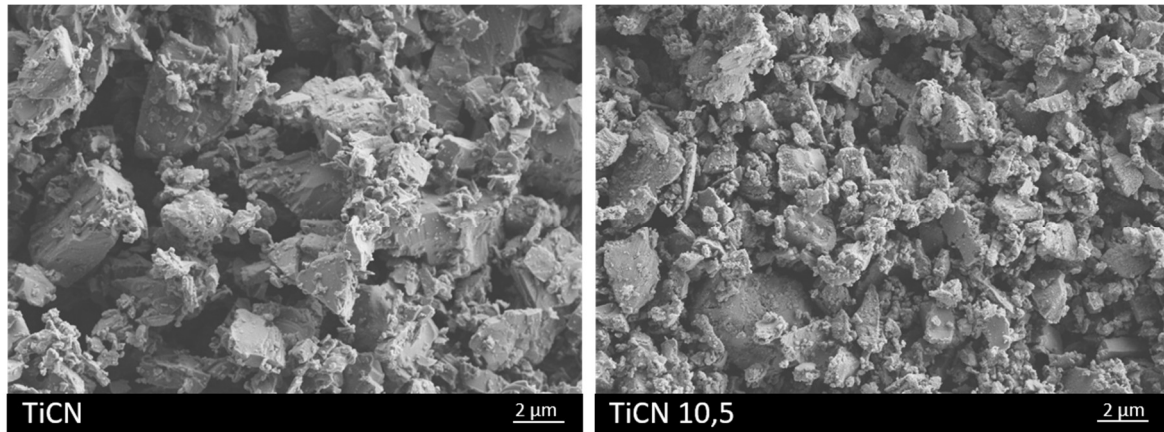


Abbildung 46. REM Aufnahmen des unbehandelten TiCN Ausgangspulvers und nach Oxidation (420 °C)

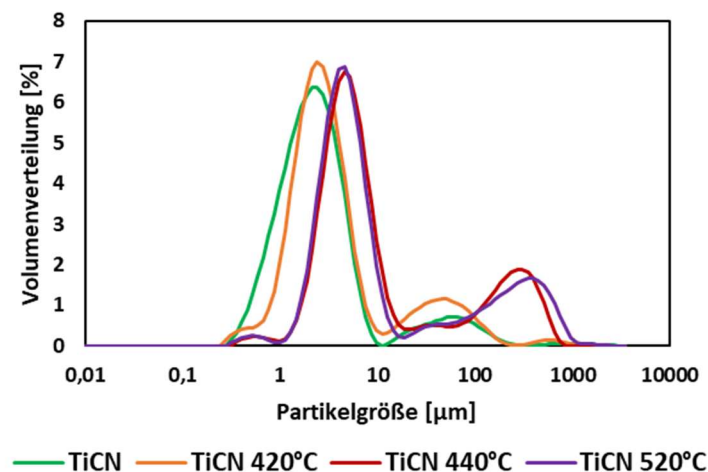


Abbildung 47. Prozentuale Volumenverteilung der Partikelgröße der TiCN Proben. Vom Ausgangszustand über zwei Oxidationstemperaturen bis zum durchoxidierten Zustand.

5.5 Wolframdotierte TiO₂ Photokatalysatoren über nasschemische Vermischung

Die Dotierung des P25-TiO₂ Pulvers mit Wolfram erfolgte gemäß dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehen. Abbildung 48 zeigt die XRD Spektren des gewünschten Dotanten WO₃ sowie der TiO₂ Pulver K7050 und P25 vor und nach der zweistündigen Kalzinierung bei 350 °C. Die Beugungsdaten belegen eindeutig, dass die kristallographischen Eigenschaften der TiO₂ Proben durch die Kalzinierung nicht signifikant verändert wurden. Die charakteristischen Reflexe von Anatas (25,3° 2θ) und Rutil (27,4° 2θ) sind in allen Proben klar identifizierbar und zeigen keine Peakverschiebungen, die auf eine Gitterverzerrung durch die Dotierung hindeuten würden. Ein Nachweis von WO₃ über Röntgendiffraktometrie war nicht möglich: In keinem der Diffraktogramme der kalzinierten Proben konnten die für WO₃ typischen Reflexe bei etwa 23°, 24° sowie im Bereich von 39–42° 2θ detektiert werden [288]. Die Spektren zeigen ausschließlich Beugungsreflexe, die den bekannten TiO₂ Phasen zuzuordnen sind. Dies legt nahe, dass die Menge des abgeschiedenen WO₃ entweder unterhalb der Nachweisgrenze der XRD liegt, oder amorph vorliegt. Auch eine optische Veränderung der Proben infolge der Dotierung, etwa in Form einer Farbänderung, war nicht erkennbar. Die TEM Aufnahmen in

Abbildung 49 zeigen keine morphologischen Unterschiede zu den entsprechenden undotierten Referenzpulvern (vgl. Kapitel 4.2). Die Partikel erscheinen gleichförmig und sphärisch mit vergleichbarer Agglomerationsstruktur. Da keine TEM-EDX Analytik zur Verfügung stand, konnte eine elementare Analyse zur Bestätigung der Dotierung nicht durchgeführt werden. Die Bewertung der Dotierung stützt sich daher ausschließlich auf strukturelle und optische Befunde.

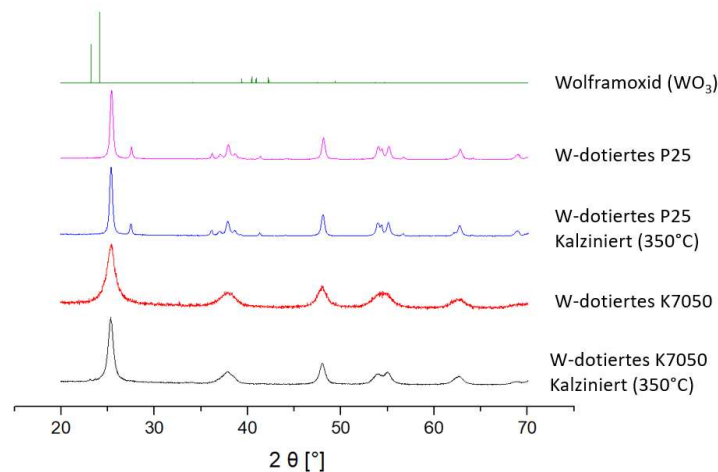


Abbildung 48. XRD Aufnahmen WO₃ dotierter TiO₂ Pulver vor und nach Kalzinierung, sowie Wolframoxid zum Vergleich.

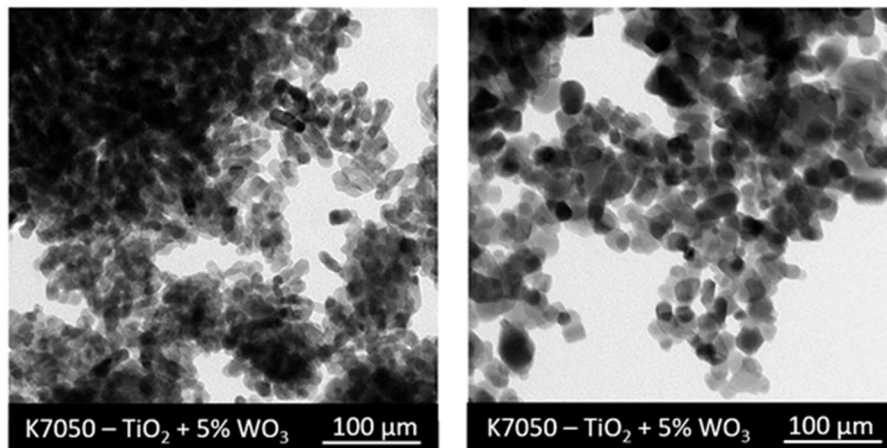


Abbildung 49. TEM Aufnahmen nach Kalzinierung der 5 wt.% WO₃ dotierten TiO₂ Pulver auf Basis von K7050 (links) und P25 (rechts).

Ein möglicher Hinweis auf das Vorhandensein von Wolframoxid in den Proben ergibt sich aus der Kombination der REM Aufnahmen mit den zugehörigen EDX Analysen. In beiden untersuchten Pulvern konnte Wolfram detektiert werden, wobei sich die Signale gleichmäßig über die TiO₂ Agglomerate verteilen, dargestellt in Abbildung 50 dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass keine strukturelle Einbindung des Wolframs in das TiO₂ Kristallgitter nachgewiesen werden konnte, lässt sich jedoch nicht eindeutig klären, ob es sich tatsächlich um eine erfolgreiche Dotierung oder lediglich um eine physikalische Koexistenz von WO₃ und TiO₂ handelt. Die Daten deuten eher auf eine oberflächennahe Ablagerung unter homogener Verteilung hin.

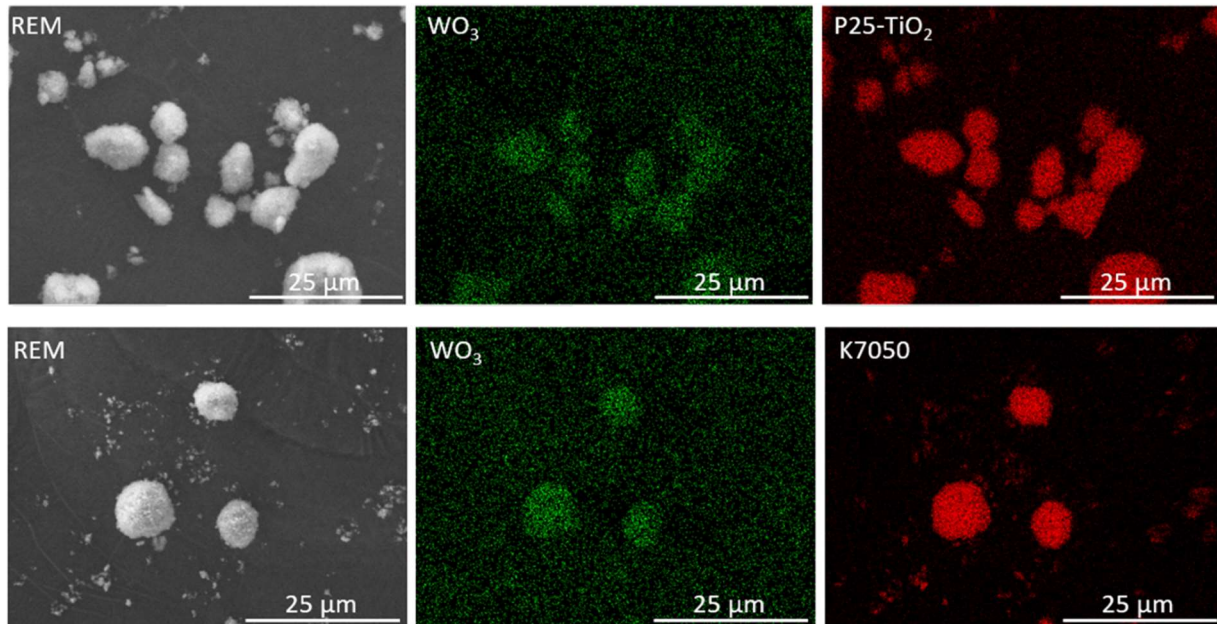


Abbildung 50. REM Aufnahmen agglomerierter TiO₂ Partikel von WO₃ dotierten P25 (oben, links) und K7050 (unten, links), sowie EDX Aufnahmen der Proben für WO₃ (Mitte) und TiO₂ (rechts).

5.6 Eisendotierte TiO₂ Photokatalysatoren mittels Fällung

Die Eisendotierung des P25-TiO₂ Pulvers wurde gemäß Kapitel 3.2.3 durchgeführt. In Abbildung 51 sind die XRD Spektren des Ausgangsmaterials Eisen(III)-oxid, des dotierten P25-TiO₂ Pulvers vor und nach der zweistündigen Kalzinierung bei 350 °C sowie des Zwischenprodukts Ammoniumnitrat dargestellt. Die Spektren zeigen, ähnlich wie bei der WO₃ Dotierung, dass die TiO₂ Phasen sowohl vor als auch nach der Kalzinierung unverändert bleiben. Die charakteristischen Reflexe von Anatas (25,3° 2θ) und Rutil (27,4° 2θ) sind klar identifizierbar, ohne dass Verschiebungen oder neue Phasen beobachtet werden können. Eisenoxid lässt sich im kalzinierten Pulver mittels XRD nicht eindeutig nachweisen, da keiner der typischen Reflexe des Eisen(III)-oxids im Spektrum der dotierten TiO₂ Proben erscheint. Der Peak zwischen 60° und 65° 2θ stammt nach Abgleich mit Kapitel 4.1 vom Ausgangsmaterial P25-TiO₂ selbst. Die im getrockneten Pulver zunächst noch vorhandenen Reflexe im Bereich zwischen 28° und 34° 2θ verschwinden vollständig nach der Kalzinierung (siehe schwarzer Kasten in Abbildung 51). Beide werden dem Zwischenprodukt Ammoniumnitrat zugeordnet, das während des Trocknungsprozesses noch vorhanden ist, jedoch bei der Kalzinierung zersetzt wird [289].

Die TEM Aufnahmen zeigen, analog zu den WO₃ dotierten Proben, keine signifikanten Veränderungen der Partikelmorphologie gegenüber dem undotierten Ausgangsmaterial, wie in Abbildung 52 dargestellt. Allerdings deutet die charakteristische Braunfärbung des kalzinierten Pulvers auf die erfolgreiche Abscheidung von Eisenoxid hin. Ergänzend bestätigt die EDX-Analyse die Anwesenheit von Eisen in den Proben. Das Eisen scheint homogen innerhalb der TiO₂ Agglomerate verteilt zu sein, was in Abbildung 53 deutlich erkennbar ist. Eine eindeutige Aussage darüber, ob eine echte Gitterintegration des Eisens in die TiO₂ Struktur oder lediglich eine oberflächliche Ablagerung vorliegt, kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht getroffen werden.

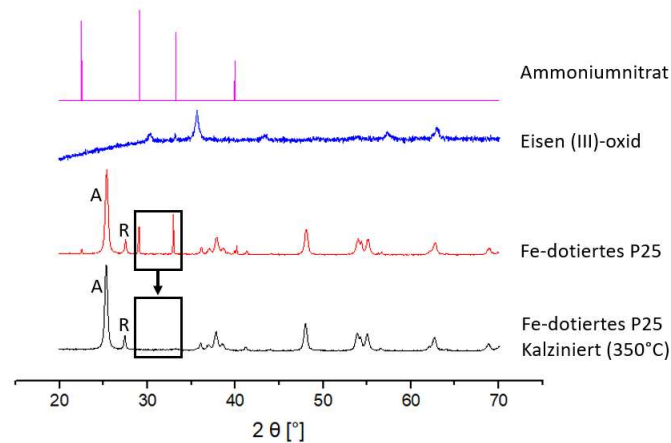


Abbildung 51. XRD Aufnahmen (links) des Dotanten, Eisen-III-oxid, und der 5 wt. % dotierten TiO₂ Pulver jeweils vor und nach der Kalzinierung im Ofen bei 350 °C bei einer Haltezeit von 2 h. Eisen-III-oxid dotiertes TiO₂ nach der Kalzinierung (rechts).

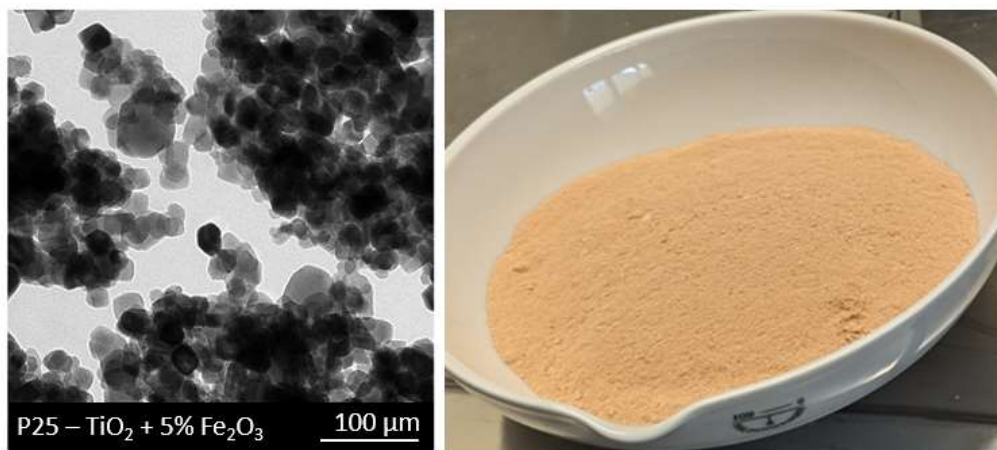


Abbildung 52. TEM-Aufnahme nach Kalzinierung (links) des mit 5 wt.% Eisen-III-oxid dotierten P25-TiO₂, sowie die Kristallitgrößen der Pulver vor und nach Kalzinierung bei 350 °C für 2 h (rechts).

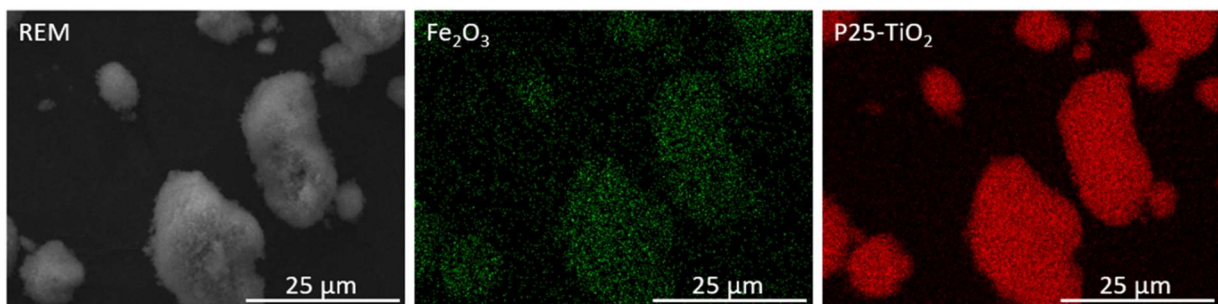


Abbildung 53. REM Aufnahmen agglomerierter P25-TiO₂ Partikel von Fe₂O₃ dotierten P25 (links) und die korrespondierenden EDX Aufnahmen der Probe für von Fe₂O₃ (Mitte) und TiO₂ (rechts).

5.7 Reflexionsspektren und Bandlückenenergien der ausgewählten dotierten TiO₂ Pulver

Aus den Versuchsreihen zur Oxidation von TiC, TiN und TiCN wurden die Pulver gewählt, die den Ziel-Dotieranteilen von 1 %, 5 % und 10 % am nächsten kommen (vgl. Kapitel 5.2; 5.3; 5.4). Für die eisen- bzw. wolframdottierten Pulver wurde verfahrensseitig ein Dotieranteil von 5 % eingestellt (vgl. Kapitel 5.5 und 5.6). Die Reflexionsspektren dieser ausgewählten Proben wurden mittels UV-VIS Spektroskopie aufgenommen und sind in Abbildung 54 dargestellt. Die Absorptionskante, die durch einen

sprunghaften Anstieg der Absorption in einem engen Wellenlängenbereich gekennzeichnet ist, ist für die industriellen, undotierten Pulver (P25, K7050) deutlich erkennbar und liegt bei 390 nm bzw. 410 nm vgl. Kapitel 4.3.

Die 5 %-wolframdotierten TiO₂ Pulver, basierend auf P25 und K7050, folgen dem Reflexionsverhalten ihrer undotierten Ausgangsstoffe, zeigen jedoch eine leichte Verschiebung der Absorptionskante in den Bereich um 450 nm. Bei der 5 %-Fe₂O₃ Dotierung auf Basis von P25 weist das Reflexionsspektrum hingegen eine abweichende Form auf und erreicht nicht annähernd die 100 % Reflexion der übrigen Pulver. Dies ist auf die leichte orange-braune Färbung des Pulvers nach der Dotierung zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.6). Für das industriell kohlenstoffdotierte K7000 verläuft die Absorptionskante flach und liegt bei über 600 nm im sichtbaren Spektralbereich, was auf die Kohlenstoffdotierung zurückzuführen ist. Die Absorptionsspektren der Pulver, die durch Oxidationssynthese von TiC, TiN und TiCN dotiert wurden, zeigen ebenfalls eine Absorptionskante im sichtbaren Bereich, oberhalb von 400 nm. Keines dieser Pulver erreicht eine vollständige Reflexion von 100 %, da sie im ursprünglichen Zustand eine schwarze Farbe aufweisen und auch nach der Oxidation einen erheblichen grauen Schimmer behalten. Für die einzelnen Materialsysteme zeigt sich ein Trend: Je niedriger der Dotieranteil im TiO₂, desto höher ist die Reflexion über das gesamte aufgezeichnete Spektrum hinweg.

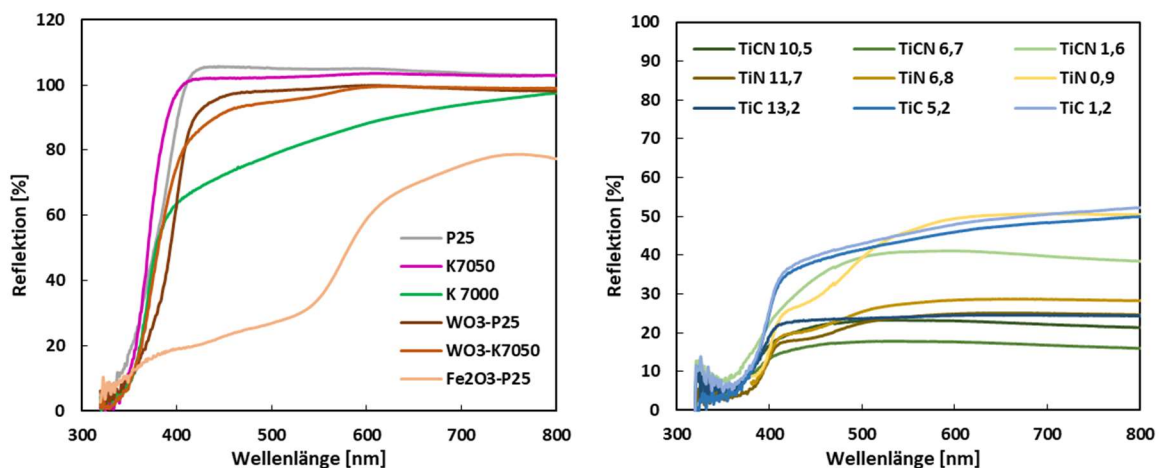


Abbildung 54. Reflexionsspektren aufgenommen mit dem UV-VIS Spektrometer für die dotierten TiO₂ Pulver auf Basis von P25 und K7050 (links) und die der dotierten TiO₂ Pulver via Oxidationssynthese (rechts).

Die indirekten Bandlückenenergien wurden mithilfe des Tauc-Plots bestimmt, wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, und sind in Tabelle 24 und Tabelle 25 zusammengefasst. Die Bandlücken der TiO₂ Proben, dotiert mit TiC, TiN und TiCN, liegen im Bereich von 2,59 bis 2,94 eV. Die niedrigste Bandlücke wurde mit der Probe TiCN 6,8 erreicht, während die höchste Bandlücke bei der Probe TiC 1,2 gemessen wurde. Zum Vergleich sind die Bandlücken der industriell hergestellten Pulver (P25, K7050) ebenfalls angegeben; diese liegen etwa 0,3 bis 0,8 eV höher als die der TiC, TiN und TiCN dotierten Proben. Die Dotierung mit Wolfram auf Basis von P25 und K7050 führt zu einer nur geringfügigen Reduktion der Bandlücke. Eine Bandlückenbestimmung für die Fe₂O₃ Dotierung war nicht möglich, da hierfür eine steile Absorptionskante erforderlich ist. Die Oxidationsroute von TiC, TiN und TiCN zu TiO₂ ermöglicht signifikant niedrigere Bandlücken als die Dotierung industrieller Pulver. Allerdings sollten die Bandlücken der Proben mit hohen Restanteilen an TiC, TiN und TiCN vorsichtig interpretiert werden. Sowohl TiC als auch TiN und TiCN weisen metallische Leitfähigkeiten und entsprechende Reflexionseigenschaften auf, die das Messergebnis beeinflussen können. Zudem ist die Tauc-Plot-Methode ursprünglich für pigmentartige Systeme im Bereich matter und heller Farben entwickelt worden. Die Bestimmung der Bandlücke ist daher ein wertvoller Beitrag zum Verständnis der photokatalytischen Aktivität, sollte jedoch nicht als alleiniger Indikator dafür herangezogen werden.

Tabelle 24. Indirekte Bandlückenenergien der dotierten TiO₂ Pulver hergestellt über die Oxidationssynthese von TiC, TiN und TiCN.

TiC, TiN, TiCN	Bandlückenenergie [eV]								
Probe	TiC 1,2	TiC 5,2	TiC 13,2	TiN 0,9	TiN 6,8	TiN 11,7	TiCN 1,6	TiCN 6,8	TiCN 10,5
Bandlücke	2,94	2,93	2,85	2,84	2,86	2,89	2,75	2,59	2,63

Tabelle 25. Indirekte Bandlücken der dotierten TiO₂ Pulver auf Grundlage von P25 und K7050.

Fe ₂ O ₃ , WO ₃	Bandlückenenergie [eV]				
Probe	5 % WO ₃ P25	5 % WO ₃ K7050	5 % Fe ₂ O ₃ P25	K7050	P25
Bandlücke	3,07	3,20	-	3,32	3,25

6 Immobilisierte Titanoxidschichten auf Basis von Geopolymeren

In der Literatur, wie in Kapitel 2.5.2 bereits beschrieben, sind verschiedene Beschichtungsverfahren dokumentiert, die die Immobilisierung von Titanoxidpulver auf unterschiedliche „Substrate“ adressieren. angewandten Beschichtungstechniken zeigen beträchtliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Komplexität; beispielsweise erfordern die Dünnschichttechnik wie PVD oder das thermische Spritzen hochpreisige Anlagen mit energieintensiven Beschichtungsprozessen. Im Gegensatz dazu stellen Sol-Gel-Verfahren prozessseitig eine kostengünstigere Alternative dar, erfordern jedoch eine Wärmebehandlung bei etwa 500 °C, um die Schichten einzubrennen. Aufgrund dieser Aspekte sind die bisher etablierten Verfahren für die vorgesehene Anwendung zur Trinkwasseraufbereitung in infrastrukturschwachen Gebieten nicht umsetzbar. In dieser Studie wird ein neuartiges Beschichtungsverfahren vorgestellt, womit sich TiO_2 Pulver mit minimalem technischen und energetischen Aufwand beschichten lässt. Das Beschichtungsverfahren wurde zunächst für Aluminiumsubstrate entwickelt und anschließend mithilfe einer geeigneten Haftvermittlerschicht auf PLA Substrate übertragen. Mit der zunehmenden Verfügbarkeit von 3D-Druckern und der Möglichkeit, Reaktoren komplexer Struktur daraus zu fertigen, gewinnt die Beschichtung von Kunststoffsubstraten zunehmend an Bedeutung. Das TiO_2 Pulver wurde im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des entwickelten Beschichtungsverfahrens zunächst mittels einer Walze auf planare Substrate aufgetragen. Für die Beschichtung komplexerer Geometrien wurde das Verfahren angepasst, indem die TiO_2 Suspension mit einer Lackierpistole appliziert wurde. Die aufgetragenen Schichten trockneten anschließend unter Umgebungsbedingungen an der Luft, sodass auf eine energieintensive thermische Nachbehandlung verzichtet werden konnte.

6.1 Vorversuche zu TiO_2 Beschichtungen

Die in diesem Abschnitt dargestellten Vorversuche dienen der vertieften Analyse und der nachvollziehbaren Aufbereitung der Zusammensetzung der Hauptversuchsreihen zur Schichtentwicklung. Ziel ist es, grundlegende Zusammenhänge zu identifizieren, die eine gezielte Optimierung der Beschichtungen ermöglichen. Auf Basis von Natrium- und Kaliumsilikaten werden verschiedene Mischverhältnisse von Härter und TiO_2 Pulver systematisch untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der Maximierung des TiO_2 Gehalts bei gleichzeitiger Sicherstellung einer hohen Schichthaftung sowie einer homogenen Verteilung der TiO_2 Partikel auf der Substratoberfläche.

6.1.1 Rezepturentwicklung und Auftragsmethodik

Zu Beginn wird ein Mischungsverhältnis von 2:1 zwischen dem jeweiligen Natrium- bzw. Kaliumsilikat und dem Härter gewählt, da diese Zusammensetzung gemäß den Datenblättern der Firma Woellner als ideal angegeben wird [251–253]. Die Beschichtung erfolgt mittels eines handelsüblichen Pinsels auf Aluminiumsubstrate mit den Abmessungen 10 cm × 10 cm × 4 cm. Unmittelbar nach dem Auftragen ist bei beiden Formulierungen eine ausgeprägte Blasenbildung auf der Schichtoberfläche zu beobachten. Nach einer Aushärtszeit von 24 Stunden unter Umgebungsbedingungen sind Lufteinschlüsse innerhalb der Beschichtung deutlich sichtbar, wodurch die mechanische Stabilität erheblich beeinträchtigt wird. Bereits bei leichtem Druck durch Berührung kommt es zu Schäden oder teilweise zur Ablösung der Schicht. Die Blasenbildung auf der Schichtoberfläche ist in Abbildung 55 dargestellt und bei der Formulierung basierend auf Natriumsilikat ausgeprägter als bei der auf Kaliumsilikat. Dies äußert sich in einer größeren Blasengröße, die zu einer stärkeren Instabilität führt, während die Blasen in der Kaliumsilikat-basierten Formulierung feiner verteilt sind.

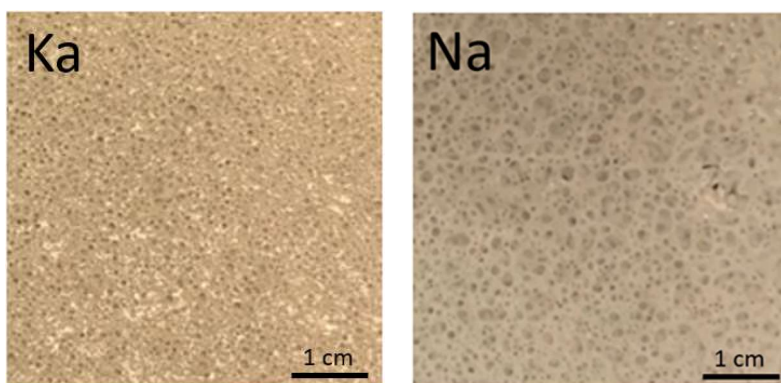


Abbildung 55. Optische Aufnahme der Beschichtung (Schichtoberfläche) auf Aluminiumsubstrat mit den Beschichtungsmatrizen von Kalium- bzw. Natriumsilikat im Verhältnis 2:1 (Silikat:Härter) ohne Zugabe von TiO_2 Pulver.

Anschließend wurde der Versuch unter Zugabe von 5,4 wt.-% Katalysatorpulver (P25-TiO_2), bezogen auf die gesamte Suspension, wiederholt. Auch bei den mit TiO_2 versetzten Proben trat Blasenbildung auf, jedoch in geringerem Ausmaß als bei den rein silikatbasierten Formulierungen. Wie in Abbildung 56 dargestellt, führt die Blasenbildung in der Kaliumsilikat-basierten Beschichtung zu einer ungleichmäßigen Oberflächenstruktur mit stark porösen Bereichen bei erhöhter Schichtdicke sowie zu Rissbildungen, die bei geringem mechanischem Druck zur Ablösung der Schicht führen. Im Vergleich dazu weist die Natriumsilikatschicht eine geringere Anzahl an Blasen und Rissen auf. Die Reaktion der Geopolymerisation in Anwesenheit von TiO_2 Pulver verläuft weniger intensiv als in den Formulierungen aus reinem Silikat und Härter. Die ausgeprägte Blasenbildung bei Kaliumsilikat im Vergleich zu Natriumsilikat ist vermutlich auf die höhere Alkalität zurückzuführen. Beide Silikatlösungen liegen im pH Bereich von 14 und reagieren stark exotherm mit dem Aluminiumsubstrat unter Bildung von Aluminiumsilikat und Wasserstoff, siehe Gleichungen (27) und (28). Der entweichende Wasserstoff ist vermutlich hauptverantwortlich für die beobachtete Blasenbildung. Nach einer 24-stündigen Lagerung im Wasserbad ließen sich sämtliche Beschichtungen mit einer handelsüblichen Bürste vollständig entfernen. Somit erweisen sich die untersuchten Formulierungen als ungeeignet zur Immobilisierung von TiO_2 Pulver, da für Anwendungen im Umweltbereich eine ausreichende mechanische Stabilität erforderlich ist.

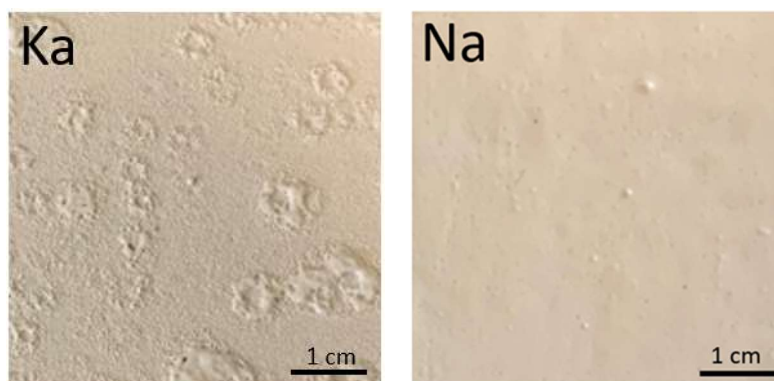
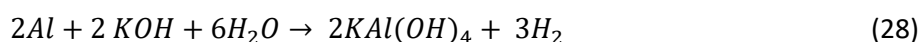


Abbildung 56. Optische Aufnahme der Beschichtung (Schichtoberfläche) auf Aluminiumsubstrat mit den Beschichtungsmatrizen von Kalium- bzw. Natriumsilikat im Verhältnis 2:1 (Silikat:Härter) mit Zugabe von 5,4 wt.-% TiO_2 Pulver.



Die Herstellung und Verarbeitung der auf Natriumsilikat basierenden Beschichtungen unterscheidet sich hinsichtlich der Viskosität erheblich von denen auf Kaliumsilikatbasis. Die höhere Viskosität von Natriumsilikat erfordert eine größere Wasserzugabe, um eine streichfähige Suspension zu erhalten. Dies führt jedoch dazu, dass während des Trocknungsprozesses mehr Wasser wieder ausdampft, wodurch die Schichten instabiler werden als jene auf Basis von Kaliumsilikat. Aufgrund dieser Nachteile wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich Kaliumsilikat zur Herstellung der Beschichtungen untersucht. Die Geopolymerisation selbst wird durch die zusätzliche Wasserzugabe nicht beeinflusst, da die Silikatlösungen bereits in wässriger Form vorliegen.

Auf Grundlage dessen wurde die empfohlene Rezeptur des Herstellers von einem Massenverhältnis von 2:1 auf 2:5 (Kaliumsilikat : Härter) angepasst, vgl. Kapitel 3.3.2 und Datenblättern von Wöllner [251–253]. Dabei wurde der Anteil des Härters signifikant erhöht, um die Reaktivität der Silikatlösung mit dem Aluminiumsubstrat zu reduzieren. Dies führte zu einer geringeren Blasenbildung und trug zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der aufgetragenen Schichten bei. Zur Applikation der Beschichtung wurde eine handelsübliche Lackierwalze eingesetzt, um inhomogene Schichtdicken, wie sie bei der Verwendung eines Borstenpinsels auftreten, zu vermeiden. Dadurch konnten Lufteinschlüsse sowie Rissbildungen effektiv verhindert werden. Zudem wurden die Suspensionen durch gezielte Wasserzugabe verdünnt, bis eine verarbeitbare Viskosität erreicht war, die eine Applikation dünner Schichten ohne Materialanhäufungen ermöglichte. Eine detaillierte Untersuchung der Viskosität wurde für die finale Rezeptur durchgeführt und ist in Kapitel 6.2.3 dokumentiert.

Abbildung 57 zeigt exemplarisch eine Kaliumsilikatbeschichtung mit einem TiO_2 Gehalt von 2,8 wt.%, aufgetragen mit einem Pinsel (A) und einer Lackierwalze (B). Deutlich erkennbar ist, dass durch den Einsatz der Lackierwalze Materialanhäufungen vermieden wurden, da keine Blasenbildung auftritt. Im Gegensatz dazu sind bei der Applikation mittels Borstenpinsel sowohl die vertikale Pinselführung als auch die durch Materialanhäufungen induzierte Blasenbildung klar zu identifizieren

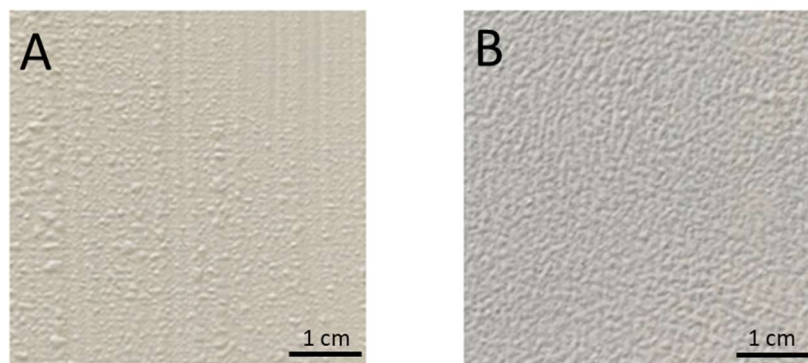


Abbildung 57. Beschichtung mit Rezeptur 2 im Verhältnis von 2:5 (Kaliumsilikat : Härter)) aufgetragen mit Borstenpinsel (A) und mit Lackierwalze (B).

Auch im Querschliff zeigt Rezeptur 2 eine signifikante Verbesserung der Schichten. In Abbildung 58 sind Querschliffe der mit Rezeptur 1 und 2,8 wt.-% TiO_2 und Rezeptur 2 gegenübergestellt. Rezeptur 1 zeigt deutlich eine erhöhte Anzahl an Lufteinschlüssen und Rissen. Im Gegensatz dazu sind bei Rezeptur 2 die Defekte deutlich reduziert. Die Lufteinschlüsse und Risse sind maßgeblich für die unzureichende Haftung der Schichten verantwortlich und führen dazu, dass sich die Beschichtung durch mechanisches Abwaschen mit einer Bürste ablösen lässt. Dies steht im Kontrast zu den mit Rezeptur 2 hergestellten Schichten, die eine signifikant verbesserte Haftung aufweisen und sich nicht abwaschen lassen.

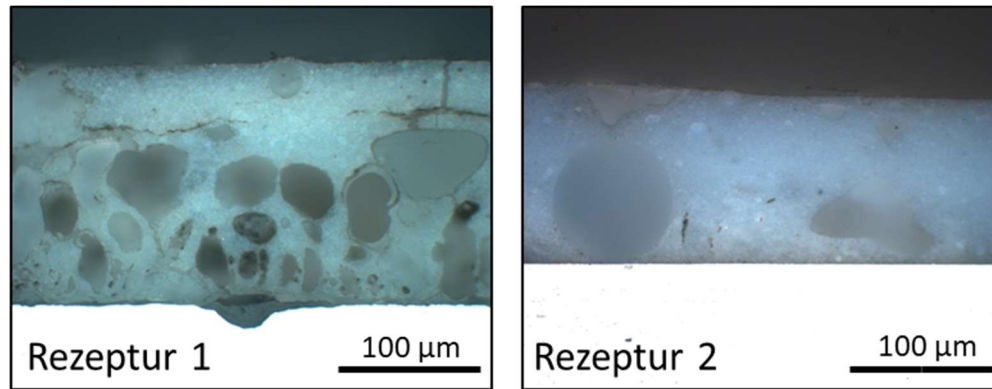


Abbildung 58. Beschichtung mit Rezeptur 1 im Verhältnis 2:1 (Kaliumsilikat : Härter) und Rezeptur 2 im Verhältnis 2:5 sowie 2,8 % P25-TiO₂. Aufgetragen mithilfe einer handelsüblichen Lackierwalze mit zwei Übergängen.

In einem weiteren Vorversuch wurden sandgestrahlte Aluminiumsubstrate (2 bar, Strahlgut: Korund) mit polierten Substraten verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Blasenbildung bei den sandgestrahlten Proben für beide Silikatvarianten signifikant ausgeprägter war, was zu Schichten mit vernachlässigbarer Haftung führte. Die verstärkte Blasenbildung lässt sich durch die erhöhte Rauigkeit aber hauptsächlich durch das Fehlen der passivierenden Oxidschicht erklären, welche verstärkt die exotherme Reaktion des Aluminiumsubstrats mit Kaliumsilikat begünstigt. Dies führt zu einer intensiven Gasentwicklung (H₂) während der Schichtbildung und beeinträchtigt die Haftung der Beschichtung erheblich, vgl. Gleichung (28). Aus diesem Grund werden für die weiteren Untersuchungen die Aluminiumsubstrate nicht sandgestrahlt um die passivierende Oxidschicht zu erhalten. Die Oberfläche wurde durch natürliche Passivierung stabilisiert, indem die Aluminiumplatten nach dem Entfernen der Schutzfolie über einen längeren Zeitraum an der Raumluft exponiert wurden. Dadurch konnte sich durch die Reaktion mit dem Luftsauerstoff eine dünne, natürliche Oxidschicht ausbilden.

6.1.2 Fazit Vorversuche

Die Vorversuche liefern aufschlussreiche Erkenntnisse, aus denen sich folgende Einschränkungen für die Schichtentwicklung ableiten lassen:

- Applikationsmethode: Der Einsatz von Borstenpinseln ist aufgrund der beim Streichen entstehenden Materialanhäufungen ungeeignet, da diese zu porösen und rissbehafteten Schichten führen. Daher werden für die nachfolgenden Versuche Lackierwalzen zur Applikation der Suspensionen verwendet.
- Silikatwahl: Aufgrund der geringeren Viskosität von Kaliumsilikat und der daraus resultierenden verbesserten Verarbeitbarkeit wird auf die Verwendung von Natriumsilikat verzichtet.
- Rezepturauswahl: Rezeptur 2 mit einem Massenverhältnis von 2:5 (Kaliumsilikat : Härter) wird für die weiteren Untersuchungen mit TiO₂ verwendet. Zusätzliche Wasseranteile können hinzugegeben werden, um die für eine homogene Applikation erforderliche Viskosität zu erreichen.
- Substratvorbehandlung: Eine Sandstrahlung des Aluminiumsubstrats wird vermieden, um die stark exotherme Reaktion mit Kaliumsilikat zu reduzieren und somit eine höhere Qualität der aufgetragenen Schichten zu gewährleisten.

6.2 Gewalzte Kaliumsilikat-TiO₂ Beschichtungen

Basierend auf den Erkenntnissen der Vorversuche werden in diesem Abschnitt Katalysatorschichten auf Aluminium- und PLA-Substraten entwickelt. Der Fokus liegt auf der Optimierung des Titanoxidgehalts, d.h. der maximalen Menge an Titandioxidpulver, die in die Geopolymermatrix integriert werden kann, ohne die strukturelle Stabilität zu beeinträchtigen oder eine Ablösung vom Substrat zu verursachen. Des Weiteren wird die erforderliche Schichtanzahl zur Erzielung der maximalen photokatalytischen Aktivität untersucht. Auf Grundlage der Vorversuchsergebnisse wird Rezeptur 2 mit einem Massenverhältnis von 2:5 (Kaliumsilikat : Härter) für die Geopolymermatrix ausgewählt. Die Beschichtungen werden zunächst mit Titanoxid P25 entwickelt, da dieses Pulver in der Literatur als das umfassendste dokumentierte Material im Bereich der Photokatalyse gilt. Anschließend wird die Übertragung der entwickelten Beschichtungsmethode auf die in Kapitel 4 und 5 beschriebenen TiO₂ Pulver dargestellt.

6.2.1 Entwicklung der Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat

Die Beschichtung der Aluminiumsubstratplatten verlief für alle untersuchten Zusammensetzungen und unterschiedlichen Übergängen, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, erfolgreich. Bei sämtlichen Proben konnte eine optisch deckend weiße Schicht aufgebracht werden, ohne dass das darunterliegende Aluminiumsubstrat sichtbar war. Im Anschluss wurde die Haftung der Schichten mittels eines standardisierten Tests überprüft, gefolgt von einer erneuten optischen Inspektion. Hierzu wurden die beschichteten Proben für 1 Stunde in ein Wasserbad eingelegt und anschließend mit einer handelsüblichen Bürste abgebürstet. Für die Beschichtungen mit einem TiO₂ Anteil von 2,8 wt.%, 5,4 wt.% und 7,9 wt.% konnten nach der Wasserlagerung keine sichtbaren Veränderungen festgestellt werden. Auch nach der mechanischen Beanspruchung durch die Bürstenbehandlung blieb die Schicht optisch unverändert. Bei den Beschichtungen mit nur einem Übergang war das Aluminiumsubstrat aufgrund der geringen Schichtdicke und des niedrigen TiO₂ Gehalts leicht durchscheinend, was exemplarisch für die 5,4 wt.% Beschichtung in Abbildung 59 dargestellt ist. Deutlich zu erkennen dagegen ist die flächendeckende homogene Beschichtung ohne den Durchschein auf das Substrat für die Proben mit mehreren Übergängen (2 und 4). Die zugehörigen Bilder für die TiO₂ Gehalte von 2,8 wt.% und 7,9 wt.% sind im Anhang A zu finden.

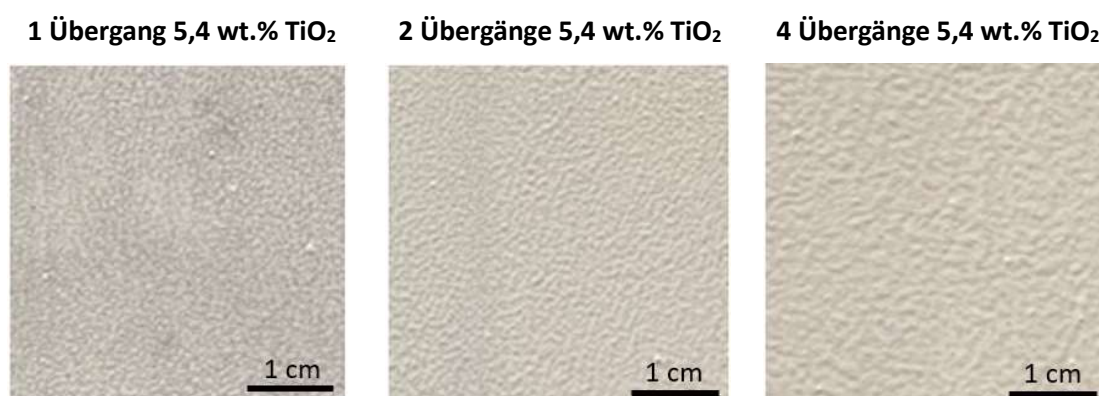


Abbildung 59. Optische Aufnahmen der Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat mit 5,4 wt.% und variierenden Übergängen von 1, 2 und 4.

Bei den Beschichtungen mit einem TiO₂ Gehalt zwischen 10,3 % und 16,7 % kam es nach dem Schichthaftungstest zu Ablösungen einzelner Agglomerate sowie großflächiger Bereiche. Dieser Effekt ist exemplarisch für die 10,3 wt.%- und 16,7 wt.%-Beschichtungen in Abbildung 60 dargestellt. Mit steigendem TiO₂ Anteil vergrößern sich die abgelösten Flächen, insbesondere bei Beschichtungen mit einem Übergang. Die höhere TiO₂ Konzentration erfordert eine zusätzliche Wasserzugabe, um die

Suspension streichfähig zu halten und eine gleichmäßige Applikation zu ermöglichen. Während des Aushärtungsprozesses verdunstet das überschüssige Wasser, wodurch ein erhöhter TiO_2 Gehalt in der verbleibenden Schicht zurückbleibt. Dies kann eine vollständige Vernetzung der Geopolymermatrix verhindern und somit die mechanische Stabilität der Beschichtung negativ beeinflussen. Bei den Proben mit zwei und vier Übergängen ist die Ablösung weniger ausgeprägt, da das darunterliegende Aluminiumsubstrat nicht unmittelbar sichtbar wird. Die zugehörigen Aufnahmen für die 12,5 wt.%- und 14,6 wt.%-Beschichtungen sind im Anhang A zu finden.

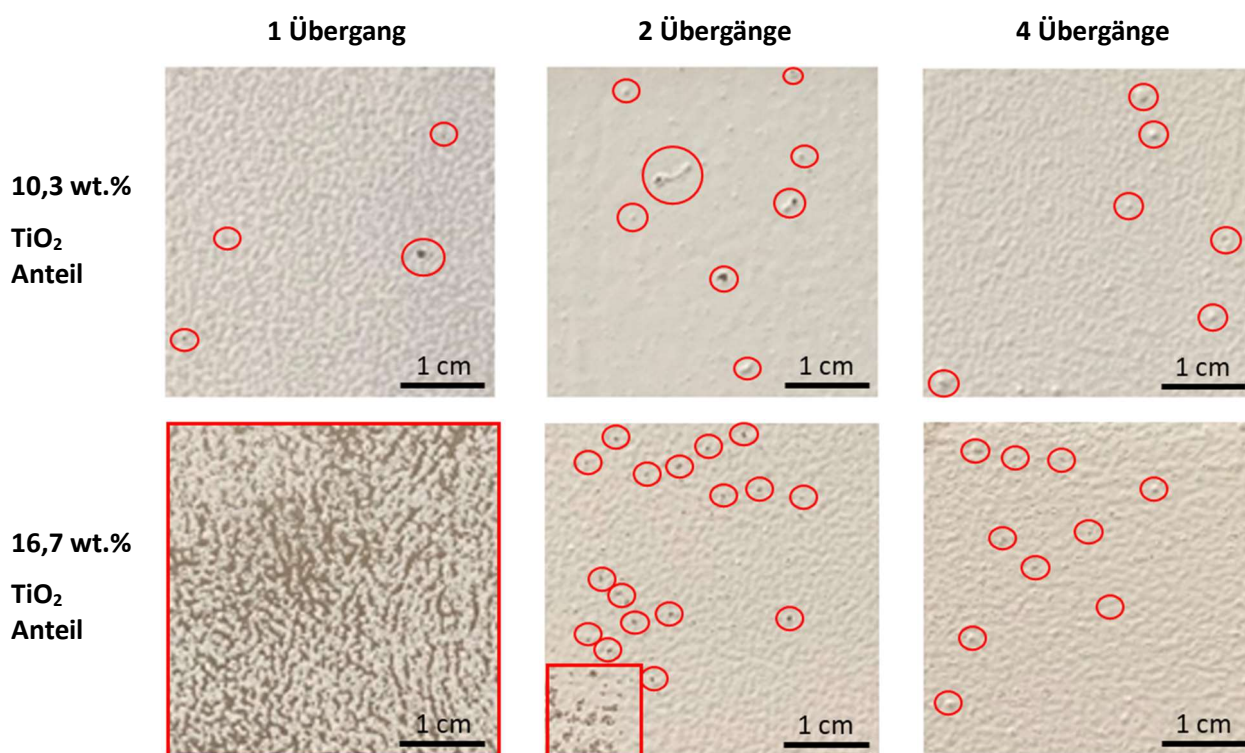


Abbildung 60. Optische Aufnahmen der Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat mit 10,3 wt.% und 16,7 wt.% TiO_2 Anteil bei variierenden Schichtübergängen von 1, 2 und 4. Die Defekte in Form von abgelöster Schicht, herausgebrochenen Agglomeraten oder andere Artefakte sind rot markiert.

Darüber hinaus zeigte sich während der Herstellung der Suspension, dass die Viskosität in einem optimalen Bereich liegen muss. Eine ausreichende Feuchtigkeit ist notwendig, um die vollständige Aushärtung der Schicht zu gewährleisten. Gleichzeitig muss ein zu hoher Flüssigkeitsanteil vermieden werden, da dieser die Konzentration der Alumosilikat-Spezies reduziert und somit die Ausbildung einer stabilen Geopolymerstruktur negativ beeinflussen kann. Aus diesem Grund wird für die in Rezeptur 2 festgelegte Zusammensetzung mit dem finalen TiO_2 Anteil die Viskosität gezielt bestimmt (siehe Kapitel 6.2.3). Nach dem Auftragen der entwickelten Suspension muss die Beschichtung unter Umgebungsbedingungen bei Raumtemperatur für etwa 24 Stunden aushärten. Vor dem Aufbringen weiterer Schichten ist sicherzustellen, dass die darunterliegende vollständig ausgehärtet ist, da es andernfalls zu Ablösungen kommen kann. Dies könnte zu Materialanhaftungen an der Walze führen und die Qualität der Beschichtung negativ beeinflussen.

Die Ergebnisse zeigen, dass Beschichtungen mit TiO_2 Gehalten bis zu 7,9 wt.% stabil bleiben und keine Ablösungen aufweisen. Ab einem Gehalt von 10,3 wt.% kommt es zu partiellen Ablösungen der obersten Schicht, wobei eine weitere Erhöhung des TiO_2 Anteils die Haftung der Beschichtung zunehmend verschlechtert. Vor diesem Hintergrund werden für die weiterführenden Untersuchungen Beschichtungen mit TiO_2 Gehalten zwischen 2,8 wt.% und 7,9 wt.% bevorzugt und hinsichtlich ihrer

photokatalytischen Eigenschaften im nächsten Abschnitt analysiert. Da ein erhöhter TiO_2 Anteil die Schichtstabilität negativ beeinflusst, soll eine Rezeptur ausgewählt werden, die eine maximale photokatalytische Aktivität bei gleichzeitig für eine intakte Schicht hinreichend niedrigem TiO_2 Anteil gewährleistet.

6.2.2 Einfluss der Schichthöhe und des TiO_2 Anteils auf die photokatalytische Aktivität

Die Variation der Schichtdicke und des TiO_2 Gehalts wurde, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, anhand einer Versuchsmatrix untersucht. Dazu wurden die Beschichtungen mit 1, 2 und 4 Übergängen in Kombination mit den ausgewählten TiO_2 Anteile von 2,8 wt.%, 5,4 wt.% und 7,9 wt.% ausgewählt, siehe Kapitel 6.2.1. Die photokatalytische Aktivität der Beschichtungen wurde durch den Abbau von Methylenblau gemäß dem in Kapitel 3.6.5 beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 61 dargestellt, wobei die Daten nach TiO_2 Gehalt gruppiert und durch eine farbliche Kennzeichnung entsprechend der Anzahl der Übergänge differenziert wurden. Die Abbildung zeigt den Methylenblauabbau nach einer Versuchsdauer von 300 Minuten.

Ein eindeutiger Trend ist aus den Ergebnissen nicht ableitbar. Allerdings zeigt sich, dass der Methylenblauabbau mit zunehmender Anzahl an Übergängen ansteigt, wobei dieser Effekt bei 2,8 wt.% und 5,4 wt.% TiO_2 ausgeprägter ist als bei 7,9 wt.% TiO_2 . Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in der 7,9 wt.-%-Suspension bereits eine ausreichende Menge an TiO_2 vorhanden ist, um eine hohe photokatalytische Aktivität zu gewährleisten. In den Gruppen mit niedrigeren TiO_2 Gehalten führt ein zusätzlicher Übergang hingegen zu einer verbesserten Verteilung des Katalysators und somit zu einer erhöhten Aktivität. Bei der gleichen Anzahl an Übergängen und variierendem TiO_2 Gehalt lässt sich kein klarer Zusammenhang zwischen dem TiO_2 Anteil und der photokatalytischen Aktivität erkennen. Auffällig ist, dass bei Beschichtungen mit einem Übergang größere Schwankungen in der Abbaurate auftreten als bei Proben mit zwei oder vier Übergängen.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen wurde ein TiO_2 Gehalt von 5,4 wt.% bei zwei Übergängen als optimale Beschichtungszusammensetzung festgelegt. Drei bzw. vier Übergänge würden den Arbeitsaufwand unverhältnismäßig erhöhen, da die zusätzliche Steigerung der photokatalytischen Aktivität nur gering ausfällt (bei 4 Übergängen; 3 wurden nicht untersucht). Zudem weist die 5,4 wt.-%-Beschichtung eine ausreichend hohe Haftung auf, wodurch die Gefahr der Schichtablösung, die mit steigendem TiO_2 Gehalt zunimmt (vgl. Kapitel 6.2.1), reduziert wird.

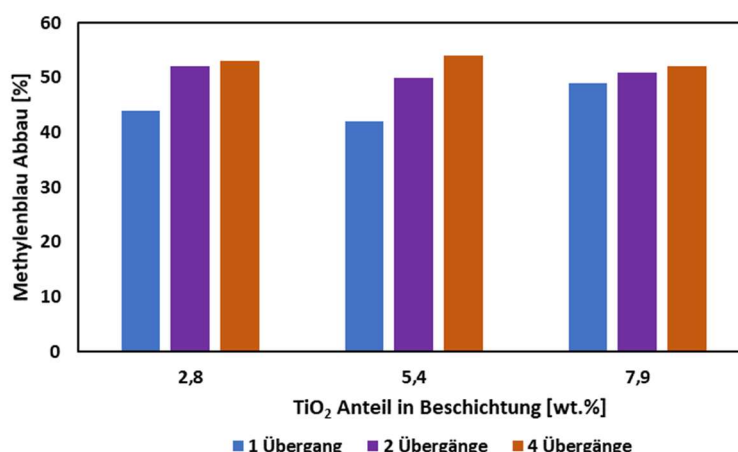


Abbildung 61. Methylenblauabbau nach 300 min Versuchsdauer unter UV-A Licht in Abhängigkeit verschiedener TiO_2 Konzentrationen und 1, 2 oder 4 Übergängen ($n=1$).

6.2.3 Suspensionscharakterisierung

Zur Charakterisierung der Suspension mit dem optimalen Mischungsverhältnis, das auf Basis von P25-TiO₂ in den vorangegangenen Kapiteln entwickelt wurde, wurde eine rheologische Analyse mittels eines Platte-Platte-Messaufbau durchgeführt. Die Messung erfolgte unmittelbar nach der letzten Prozessstufe der Suspensionserstellung, einem zehninütigen Rührschritt. Anschließend wurde die Suspension direkt in das Messgerät überführt, um die Viskosität bei einer initialen Scherrate von 1000 s⁻¹ zu bestimmen. Im ersten Messabschnitt wurde die Scherrate über einen Zeitraum von 440 s kontinuierlich von 1000 s⁻¹ auf 1 s⁻¹ reduziert, während simultan die Viskositätsänderung aufgezeichnet wurde (siehe Abbildung 62 A). Im zweiten Messabschnitt wurde die Scherrate für weitere 300 s konstant bei 1 s⁻¹ gehalten, um das zeitabhängige Fließverhalten der Suspension unter geringen Scherbelastungen zu analysieren (siehe Abbildung 62 B). Die experimentellen Ergebnisse zeigen ein scherverdünnendes Verhalten der Suspension, bei abnehmender Scherrate tritt eine Viskositätszunahme auf. Zu Beginn der Messung beträgt die Viskosität 0,6 Pa·s und steigt mit sinkender Scherrate um mehr als das Fünffache auf 370 Pa·s an (A). Im zweiten Messabschnitt (B) bei konstanter Scherrate von 1 s⁻¹ über 5 Minuten verdoppelt sich die Viskosität nahezu auf 630 Pa·s. Diese Daten zeigen, dass die Suspension grundsätzlich ein scherverdünnendes Verhalten besitzt, welches durch die Ausbildung des Geopolymers überlagert und verstärkt wird. Daher wird empfohlen, die Suspension unmittelbar nach dem finalen Prozessschritt aufzutragen, um eine unerwünschte Agglomeration durch die Verfestigung zu vermeiden. Andernfalls besteht die Gefahr, dass sich die Suspension nicht mehr homogen auftragen lässt.

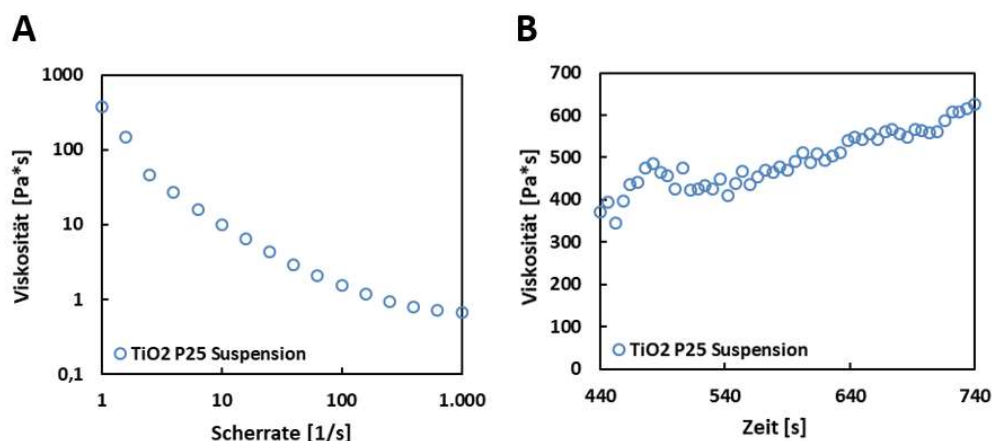


Abbildung 62. Viskosität der finalen P25-TiO₂ Suspension charakterisiert mithilfe des Platte-Platte Rheometers mit variabler Scherrate von 1000 bis 1 s⁻¹ (A) und anschließend mit konstanter Scherrate von 1 s⁻¹ für 300 s (B).

6.2.4 Schichtcharakterisierung (XRD, REM, EDX)

Die hergestellten P25-TiO₂ Schichten mit dem optimierten Mischungsverhältnis wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) sowie durch mikroskopische Untersuchungen von Oberflächen- und Querschliffaufnahmen charakterisiert. Ergänzend wurden Aufnahmen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert, um die chemische Zusammensetzung und Elementverteilung innerhalb der Beschichtung detailliert zu bestimmen.

6.2.4.1 XRD

Röntgenbeugungsanalysen (XRD) wurden durchgeführt, um die in den aufgetragenen Beschichtungen enthaltenen Verbindungen zu identifizieren, das Vorhandensein von eingebettetem TiO₂ nachzuweisen und die Phasenverteilung zwischen Anatas und Rutil zu bestimmen. Abbildung 63 zeigt die XRD-Daten im Bereich von 20–70° 2θ für das Ausgangspulver P25-TiO₂, die Ausgangsmaterialien der Bindematrix, deren Kombination, die finale Beschichtung mit TiO₂ und auf Aluminiumsubstrat. Es ist ersichtlich, dass

die Ausgangsmaterialien der Matrix und deren Kombination mit TiO_2 im Bereich von $20\text{--}35^\circ 2\theta$ eine nicht-lineare Basislinie aufweisen, was auf den Präsenz amorpher Bestandteile hindeutet. Das Kaliumsilikat (Geosil 14517) zeigt eine Vielzahl von Beugungspeaks, was darauf schließen lässt, dass neben Kaliumsilikat (charakteristische Peaks bei 28° , 34° und $37^\circ 2\theta$) weitere kristalline Komponenten enthalten sind [290]. Die Beugungsdaten für den Härter (Stabil40) konnten eindeutig als Aluminium-Calcium-Oxid identifiziert werden, mit charakteristischen Peaks bei $25,407^\circ$ (CaAl_2O_4) und $30,043^\circ$ (CaAl_4O_7). Die Kombination von Kaliumsilikat und Härter wird maßgeblich durch diese beiden Calciumaluminat-Phasen dominiert. In Verbindung mit TiO_2 verstärkt sich das Signal bei $30^\circ 2\theta$, insbesondere jedoch bei $25^\circ 2\theta$, wodurch sich das Intensitätsverhältnis zugunsten des Peaks bei $25^\circ 2\theta$ verschiebt. Diese Verschiebung deutet auf eine Überlagerung des Anatas-Peaks bei $25,328^\circ$ mit dem CaAl_2O_4 -Peak bei $25,407^\circ$ hin. Das Beugungsmuster der finalen Beschichtung auf dem Aluminiumsubstrat wird durch einen dominanten Peak bei $63,7625^\circ$ geprägt, welcher auf das Aluminiumsubstrat zurückzuführen ist. Dies zeigt, dass die Röntgenabsorptionseigenschaft der dünnen Beschichtung nicht ausreicht, um das Substratsignal vollständig abzuschirmen. Zur genaueren Untersuchung wurde eine detaillierte Analyse des Fingerprint-Bereichs zwischen 22° und $32^\circ 2\theta$ mit längeren Messzeiten durchgeführt, um diese Annahmen zu validieren (siehe Abbildung 64).

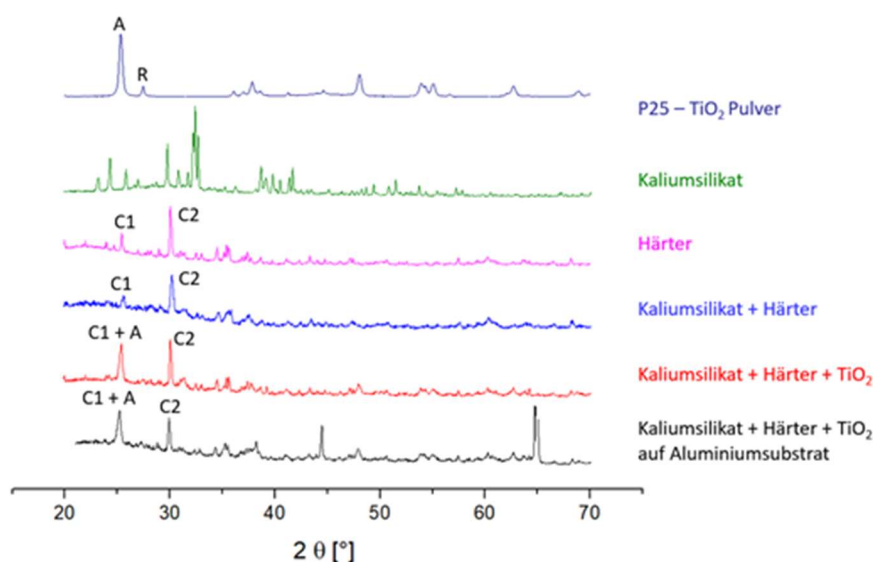


Abbildung 63. Röntgenbeugungsmuster der Ausgangskomponenten der Beschichtung und deren Kombination im Bereich von $20\text{--}70^\circ 2\theta$ mit A = Anatas, R = Rutil, C1 = CaAl_2O_4 und C2 = CaAl_4O_7 .

Die charakteristischen Peaks für die Anatasphase ($25,3232^\circ$) und die Rutilphase ($27,450^\circ$) des reinen TiO_2 Pulvers sind klar erkennbar. Gängige Modelle zur quantitativen Bestimmung der Anatas- und Rutilanteile basieren auf diesen charakteristischen Peaks, analog zum in dieser Arbeit verwendeten Modell nach Vu et al. [291]. Zur Abschätzung der Kristallitgrößen wurde die Scherrer-Gleichung angewandt [263]. Diese betragen für Anatas 21,9 nm bei einem Phasenanteil von 87,4 % und für Rutil 41,0 nm bei einem Phasenanteil von 12,6 % und liegen damit im Bereich des Ausgangspulvers, siehe Kapitel 4.1. Die XRD-Muster der Kaliumsilikat-Härter- TiO_2 Mischungen zeigen keinen sichtbaren Rutil-Peak bei $27,45^\circ$, was auf die nanoskalige Natur des eingesetzten Titandioxids zurückzuführen ist. Aufgrund der Peakverbreiterung ist es nicht überraschend, dass die Rutil-Minderheitsphase, die lediglich etwa 0,6 % der Gesamtzusammensetzung ausmacht, im Grundrauschen der Messung nicht detektiert werden kann. Auch die Anatasphase lässt sich in den kombinierten Materialien nicht eindeutig nachweisen. Die beobachtete Asymmetrie im Bereich von $\sim 25^\circ 2\theta$ deutet auf eine Überlagerung der Anatas- und CaAl_2O_4 -Peaks des Härters hin, während Kaliumsilikat in diesem Bereich keinen signifikanten Peak aufweist.

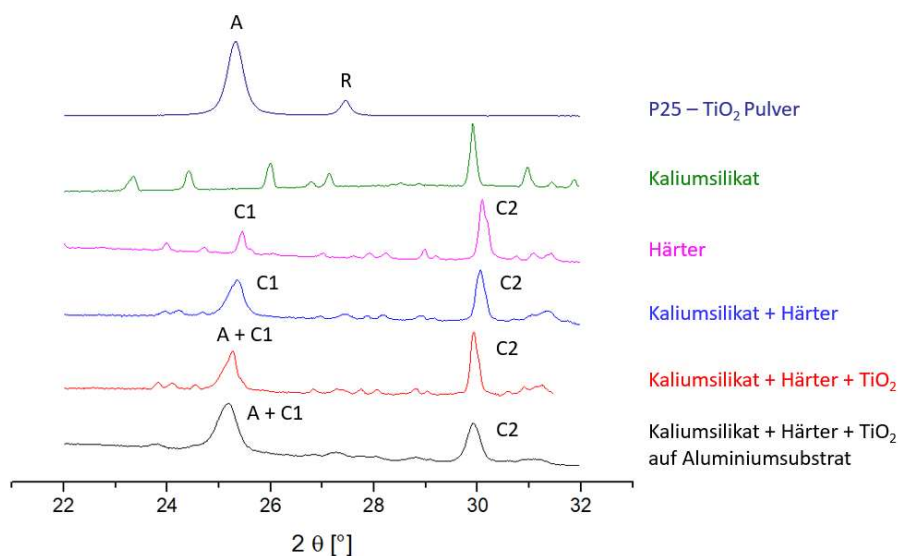


Abbildung 64. Röntgenbeugungsmuster der Ausgangskomponenten der Beschichtung und deren Kombination im Fingerprint Bereich von 22–32° 2 θ mit A = Anatase, R = Rutile, C1 = CaAl_2O_4 und C2 = CaAl_4O_7 .

Diese Ergebnisse legen nahe, dass die XRD Analyse bei der gewählten Katalysatorkonzentration von etwa 5 % nicht über die erforderliche Auflösung verfügt, um die Phasenverteilung von Titandioxid in der finalen Beschichtung quantitativ zu bestimmen.

6.2.4.2 REM

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen eine insgesamt homogene Oberflächenstruktur der Beschichtungen, dargestellt für die Beschichtung mit 5,4 wt.% P25- TiO_2 in drei Vergrößerungen in Abbildung 65. Bei geringeren Vergrößerungen (A) und (B), sind vereinzelt Unregelmäßigkeiten in Form von Rissen oder Artefakten erkennbar (blau markiert). Diese treten jedoch nicht großflächig auf, sodass der überwiegende Teil der Beschichtungsoberfläche ein gleichmäßiges Erscheinungsbild aufweist, wie in (C) dargestellt. Die Beschichtungsmatrix besteht aus gleichmäßig verteilten sphärischen Partikeln, die die Kaliumsilikat-Matrix abbilden, während die nicht-sphärischen TiO_2 Partikel zwischen diesen eingebettet sind. Aufgrund ihrer nicht-sphärischen Form lassen sich die Titandioxid-Partikel eindeutig identifizieren. Diese Struktur ist insbesondere in der höchsten Vergrößerung (siehe Abbildung 66) deutlich zu erkennen. Sie liefert eine detaillierte Betrachtung der Mikrostruktur und zeigt klare Unterschiede zwischen den Bestandteilen der Matrix und den eingebetteten Titandioxidpartikeln. Die sphärischen Partikel (rot markiert) sind miteinander verbunden und bilden die tragende Matrix der Schicht. Die TiO_2 Partikel (blau markiert) setzen sich gezielt zwischen diesen Partikeln und werden durch deren Struktur fixiert.

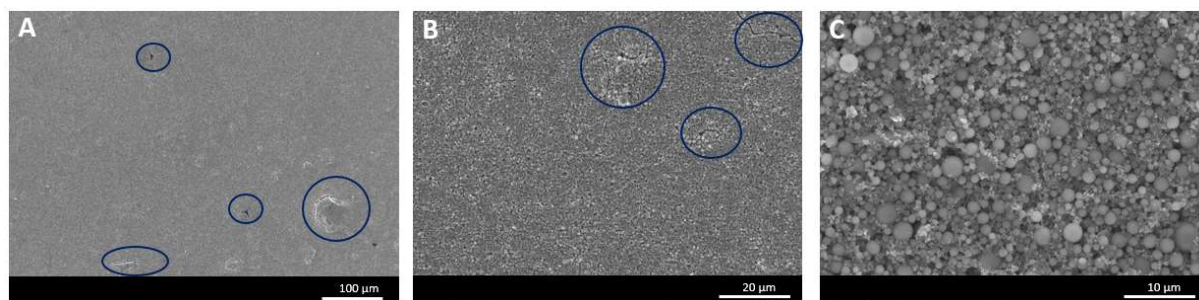


Abbildung 65. REM Aufnahmen der Beschichtungen mithilfe der optimalen Parameter und 5,4 wt. % P25- TiO_2 , verschieden vergrößert. Unregelmäßigkeiten in Form von Rissen oder Artefakten sind blau markiert.

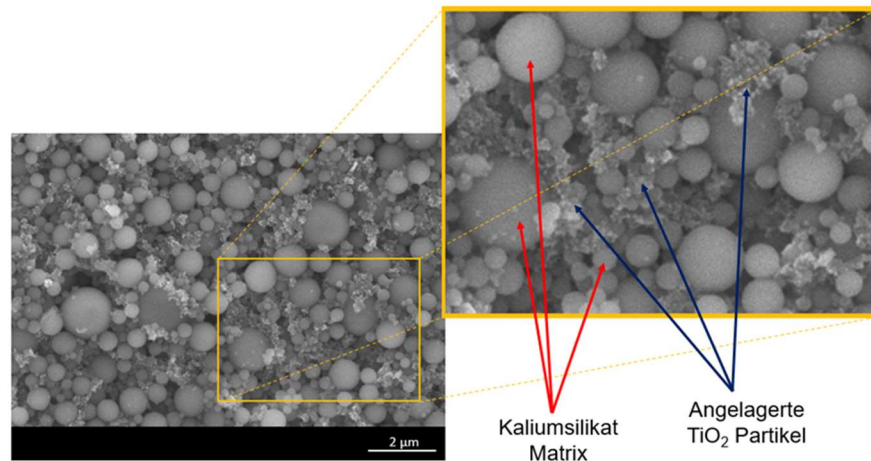


Abbildung 66. REM Aufnahmen der nanostrukturierten Oberfläche der P25-TiO₂ Probe mit 5,4 wt.%.

Zum Vergleich sind die REM Aufnahmen der Beschichtungsmatrix ohne TiO₂ in Abbildung 67 dargestellt. Ähnlich wie bei den Beschichtungen mit TiO₂ (siehe Abbildung 65) weisen diese ebenfalls Artefakte und Risse auf. In (A) ist ein Bereich mit erhöhter Rissbildung gezeigt, die vermutlich durch die Freisetzung von Gas während des Aushärtungsprozesses verursacht wird. Während des Härtungsvorgangs können sich großflächige Schollen bilden, deren Grenzflächen als Risse sichtbar werden. Bei höherer Vergrößerung (B) und (C) sind derartige Artefakte und Risse nicht mehr erkennbar, und die Oberfläche zeigt eine homogene Struktur mit sphärischen Kaliumsilikatpartikeln. Dies bestätigt die zuvor getroffene Zuordnung zwischen sphärischen Matrixpartikeln und nicht-sphärischen TiO₂ Partikeln innerhalb der Beschichtung.

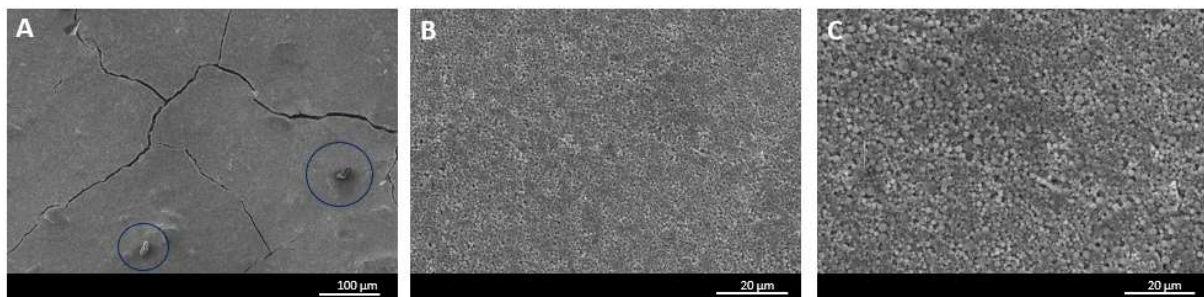


Abbildung 67. REM Aufnahmen der Beschichtungsmatrix mithilfe der optimalen Parameter ohne P25-TiO₂ verschieden vergrößert. Unregelmäßigkeiten in Form von Rissen oder Artefakten sind blau markiert

Abbildung 68 (A) und (B) zeigen P25-TiO₂ Beschichtungen mit einem TiO₂ Massenanteil von 5,4 wt.% und zwei Übergängen im Querschliff, aufgenommen unter dem Lichtmikroskop bei unterschiedlichen Beleuchtungsbedingungen und Vergrößerungen. (C) zeigt die reine Kaliumsilikatmatrix ohne TiO₂. Die mikroskopischen Aufnahmen belegen eindeutig, dass das Aluminiumsubstrat vollflächig mit der Beschichtung versehen wurde. Es sind weder Risse noch Hohlräume innerhalb der Schicht erkennbar, was darauf hinweist, dass die in den Oberflächenaufnahmen (vgl. Abbildung 65 und Abbildung 67) beobachteten Risse und Artefakte lediglich oberflächlicher Natur sind und keinen Einfluss auf die Tiefenstruktur der Beschichtung haben. Darüber hinaus zeigen sich im Querschliff signifikante Unterschiede in der Partikelmorphologie im Vergleich zu den Oberflächenaufnahmen. Die charakteristischen sphärischen und nicht-sphärischen Partikel, die in den Oberflächenbildern deutlich identifizierbar sind, können in dieser Form im Querschliff nicht nachgewiesen werden. Stattdessen treten vereinzelt größere agglomerierte Partikel innerhalb der Schicht auf, die – abgesehen von diesen lokalen Inhomogenitäten – eine weitgehend homogene Struktur aufweist. Eine eindeutige Zuordnung der Partikel zur Matrix oder zum TiO₂ ist auf Basis der mikroskopischen Aufnahmen nicht unmittelbar

möglich, da es sich um Nanopartikel handelt. Zur weiterführenden Charakterisierung werden daher Aufnahmen mit dem REM und eine Elementverteilungsanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

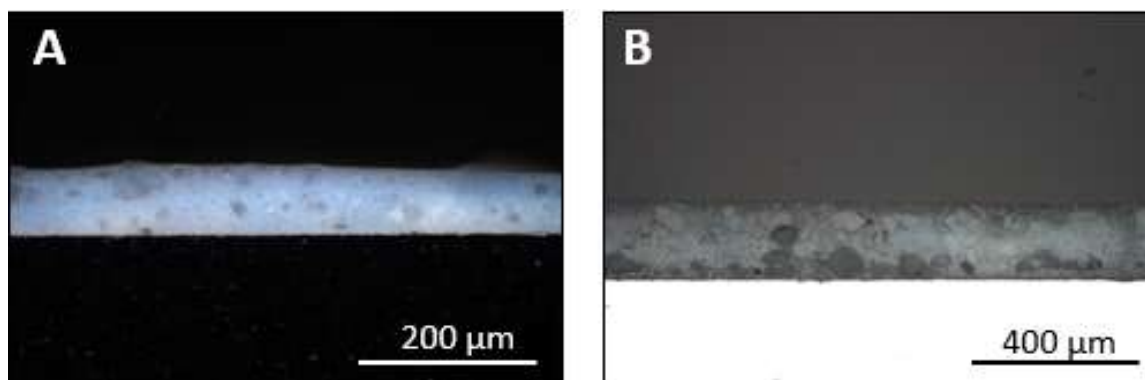


Abbildung 68. Lichtmikroskop Aufnahmen der Beschichtungen mithilfe der optimalen Parameter und 5,4 wt. % P25-TiO₂ (A) und ohne TiO₂ (B) im Querschliff.

6.2.4.3 EDX

Aufgrund der amorphen Signale in den XRD Messungen der Beschichtungen wurden EDX Analysen durchgeführt, um die Verteilung der einzelnen Komponenten zu bestimmen. In den Abbildung 69 und Abbildung 70 sind die EDX Messungen der Oberfläche und der Querschliffs einer Beschichtung dargestellt. Neben den REM Aufnahmen wird derselbe Bereich jeweils in einer Farbe dargestellt, die vom untersuchten Element abhängig ist. Eine intensivere Farbgebung entspricht dabei einer relativen höheren lokalen Elementkonzentration. Im Querschliff lassen sich neben Titan (Ti) auch die Elemente des kaliumhaltigen Wasserglases, darunter Kalium (K), Aluminium (Al), Calcium (Ca) und Silizium (Si) identifizieren. Während Titan und Kalium in der Beschichtung homogen verteilt sind, zeigen Silizium, Aluminium und Calcium eine weniger gleichmäßige Verteilung. Kalium tritt nur in sehr geringen Mengen auf, da die Messwerte kaum über das Hintergrundrauschen der Analyse hinausragen. Die Beschichtung besteht hauptsächlich aus Siliciumdioxid (SiO₂), das in Form feiner Partikel nahezu überall verteilt ist, mit Ausnahme von Bereichen mit größeren, nicht-sphärischen Partikeln. Aluminium und Calcium sind hingegen vorwiegend in voluminösen Partikeln lokalisiert, welche anhand der XRD Aufnahmen dem Härter zugeordnet werden können, siehe Kapitel 6.2.4.1. Aluminium tritt, wie zu erwarten, in hoher Konzentration im Aluminiumsubstrat auf (intensive rote Farbgebung). Titan zeigt eine homogene Verteilung innerhalb der Schicht, ohne hochkonzentrierte Bereiche oder Sedimentationseffekte. Alle farbigen Punkte außerhalb der Beschichtung oder des Substrats sind auf das Hintergrundrauschen der Messung zurückzuführen.

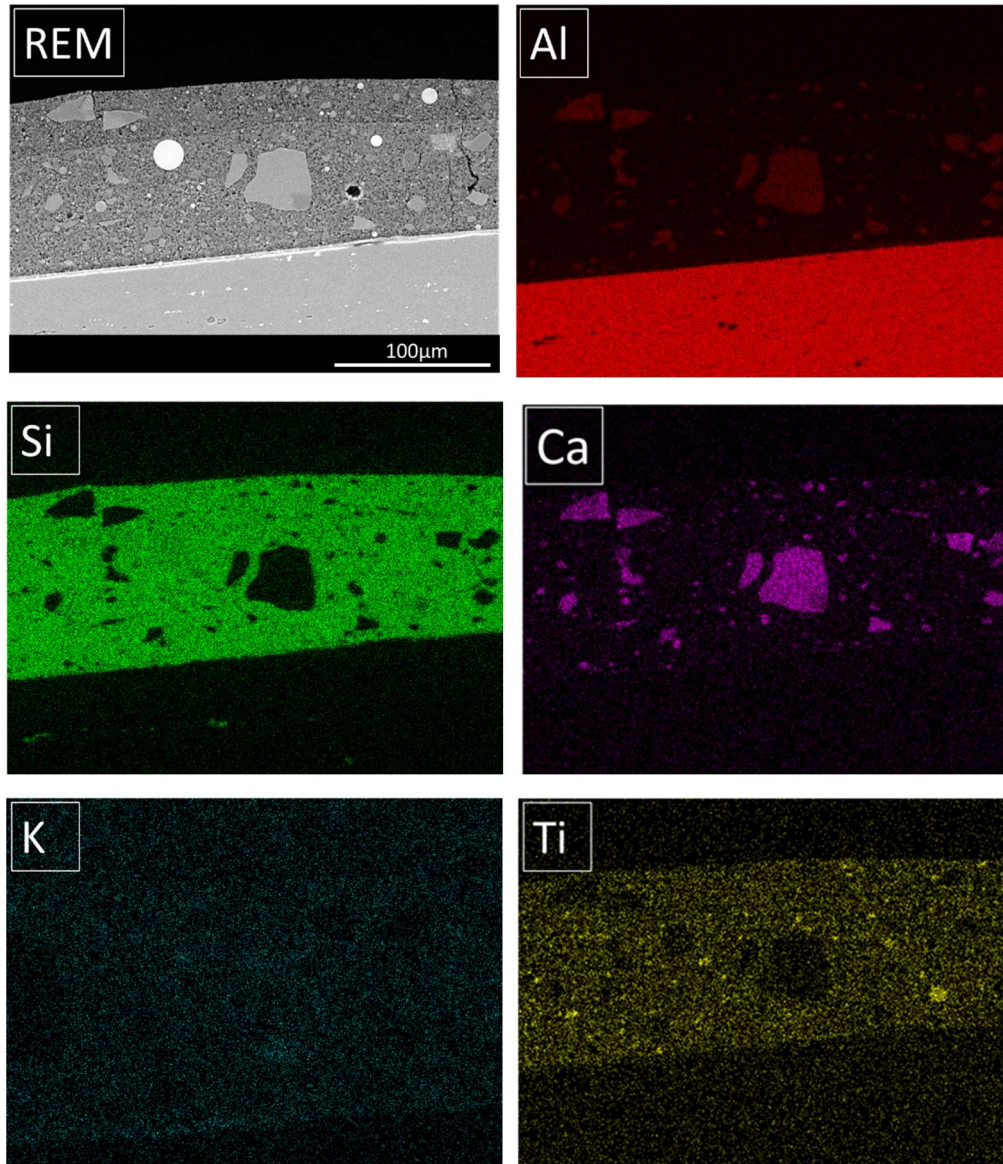


Abbildung 69. REM und die dazugehörigen EDX Aufnahmen für die Beschichtungen anhand eines Querschliffes. Die Intensität der Farbe zeigt die relative Stärke der unterschiedlichen Elemente und deren Verteilung an. Al = Aluminium, Si = Silizium, Ca = Calcium, K = Kalium, Ti = Titan.

Die Verteilung und Konzentration von TiO_2 auf der Beschichtungsoberfläche gelten als zentrale Einflussfaktoren für die photokatalytische Aktivität. Um zu überprüfen, ob Titanoxid auf der Oberfläche der Probe homogen verteilt ist und nicht lokal große Agglomerate bildet, wurden auch für die Oberfläche eine EDX Messung analysiert. Die EDX Analyse der Oberflächenmorphologie ist in Abbildung 70 dargestellt und bestätigt eine gleichmäßige Dispersion sowie eine homogene Verteilung des Titans auf der Oberfläche. Die Ergebnisse belegen, dass Titan innerhalb der sphärischen Matrix gleichmäßig verteilt ist.

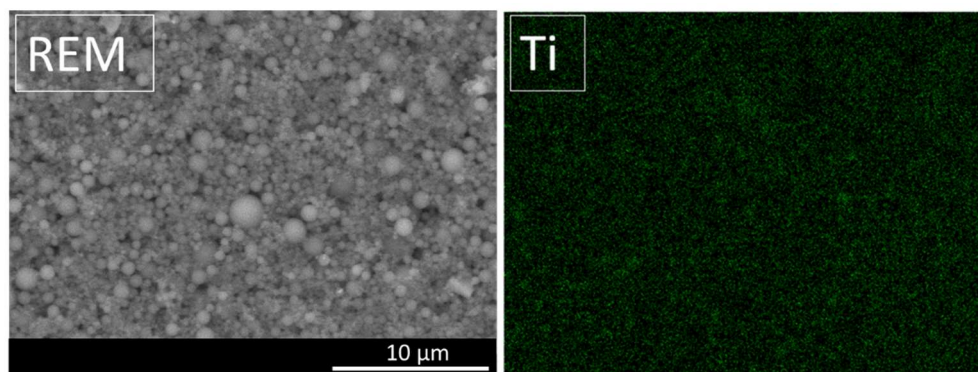


Abbildung 70. REM und die dazugehörigen EDX Aufnahmen für die Beschichtungen anhand eines Querschliffes. Die EDX Aufnahme zur Visualisierung der Titanverteilung ist in der Auflösung schwierig zu erkennen. Die Aufnahme ist in Anhang D vergrößert dargestellt.

6.2.4.4 Alterung der Schichten

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens der photokatalytischen TiO_2 Beschichtungen wurden fünf mit P25- TiO_2 beschichtete Proben über einen Zeitraum von 2 Jahren und 8 Monaten (975 Tagen) im Freien den Umwelteinflüssen ausgesetzt. Während dieser Zeit verloren die Proben durchschnittlich 8,5 % ihres Gewichts, wobei die Verluste hauptsächlich an den Rändern der Beschichtungen auftraten. Dort hatten sich kleinere Partien der zweiten Deckschicht abgelöst – eine Freilegung des Aluminiumsubstrats wurde jedoch an keiner Stelle beobachtet. Die zentralen Bereiche der Beschichtung zeigten sich optisch unverändert, jedoch mit einer dünnen Ablagerungsschicht (Staub) auf der Oberfläche. Nach einer Reinigung wurden die Proben mittels Lichtmikroskopie untersucht (siehe Abbildung 71). Die Bildausschnitte zeigen jeweils denselben Bereich bei identischer Vergrößerung. Es ist deutlich erkennbar, dass sich in Vertiefungen und Unebenheiten der Oberfläche Schmutzpartikel angesammelt haben. Darüber hinaus konnten keine strukturellen Schäden festgestellt werden. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich im Laufe der Zeit vereinzelt Nanopartikel aus der Beschichtung gelöst haben. Zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität vor und nach der Freiluftlagerung wurden die Proben mithilfe des in Kapitel 3.6.5 beschriebenen Testreaktors untersucht. Nach 975 Tagen zeigte sich eine signifikant verringerte Aktivität von rund 20 % im Vergleich zu den Ausgangswerten. Diese Abnahme kann sowohl auf eine veränderte Oberflächenstruktur (z. B. durch Verschmutzung oder Auswaschung aktiver Komponenten) als auch auf eine generelle Alterung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sein. Welcher dieser Effekte den stärkeren Einfluss hat, lässt sich auf Grundlage der vorliegenden Daten jedoch nicht eindeutig bestimmen.

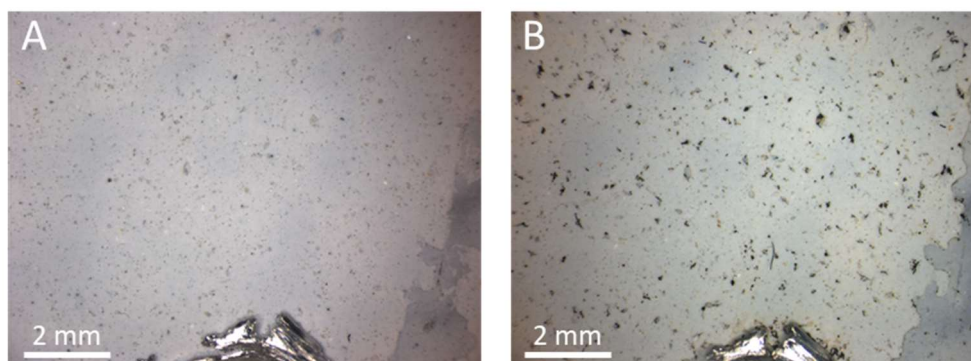


Abbildung 71. Lichtmikroskopische Aufnahmen der P25- TiO_2 Beschichtungen vor dem Alterungsversuch (A) und danach (B).

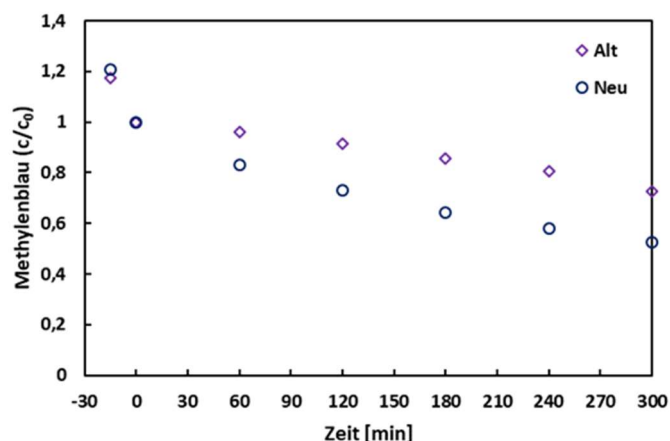


Abbildung 72. Methylenblau Abbau der P25-TiO₂ Beschichtungen vor und nach dem Alterungsversuch.

6.2.5 Herstellung von TiO₂ Schichten auf Basis von dotierten und industriellen TiO₂ Pulvern

Auf Grundlage der in den vorhergehenden Abschnitten entwickelten Methodik zur Schichtbildung auf Kaliumsilikatbasis, die anhand von P25-TiO₂ erarbeitet wurde, werden in dieser Arbeit Beschichtungen für sämtliche zu untersuchenden Pulver hergestellt. Dies umfasst die industriell verfügbaren Titandioxidpulver von Evonik (P25, P25/20, P90) und Kronos (K1002, K7000, K7050), die in Kapitel 4 beschrieben sind, sowie die dotierten Pulver auf Basis. Diese umfassen die Wolfram dotierten P25-TiO₂ und K7050 Pulver und das Eisen dotierte P25, sowie die durch partielle Oxidation dotierten TiO₂ Pulver, siehe Kapitel 5.

Die Beschichtungen wurden auf Aluminiumsubstrate (10 × 10 × 4 mm) aufgetragen. Zur Charakterisierung wurden für alle Proben Oberflächenaufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) angefertigt und Querschliffe unter dem Lichtmikroskop analysiert. Auf eine weiterführende Untersuchung mittels XRD und EDX wurde verzichtet, da die Mischungsverhältnisse und Zusammensetzungen der Beschichtungen gemäß der in diesem Kapitel beschriebenen Entwicklung unverändert blieben. Lediglich das verwendete TiO₂ wurde ausgetauscht, während der Massenanteil konstant gehalten wurde. Da die untersuchten Pulver unterschiedliche spezifische Oberflächen aufweisen, wurde anhand der mikroskopischen Aufnahmen überprüft, ob die entwickelte Rezeptur für alle Pulver anwendbar ist oder ob die Schichtqualität durch die variierenden Materialeigenschaften der TiO₂ Pulver beeinträchtigt wird.

Für die zusätzlichen Pulver von Evonik (P90, P25/20) lassen sich keine signifikanten Unterschiede zu P25 feststellen. Da auch diese Pulver im nanoskaligen Bereich liegen, war dieses Ergebnis zu erwarten. Die entsprechenden Aufnahmen sind im Anhang B enthalten. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich für die beiden nanoskaligen Pulver von Kronos (K7000, K7050), wie exemplarisch in Abbildung 73 für K7000 dargestellt. Allerdings sind die Agglomerate (nicht-sphärische Partikel) bei den Kronos-Pulvern größer als bei den Evonik-Pulvern. Dies ist vermutlich auf die geringere Primärpartikelgröße der Kronos-Pulver zurückzuführen, die zu einer verstärkten Neigung zur Agglomeration führt. Im Gegensatz dazu weist das gröbere K1002 aufgrund seiner größeren Partikel eine weniger homogene Verteilung der TiO₂ Partikel auf der Schichtoberfläche auf, dargestellt in Abbildung 74. Im Querschliff hingegen sind keine Unterschiede zu den Schichten mit nanoskaligen Pulvern erkennbar und die Beschichtung kann weiterhin flächendeckend aufgetragen werden. Insgesamt lassen sich die Evonik-Pulver homogener und mit geringerer Agglomerationsneigung in der Kaliumsilikatmatrix verteilen als die Pulver von Kronos.

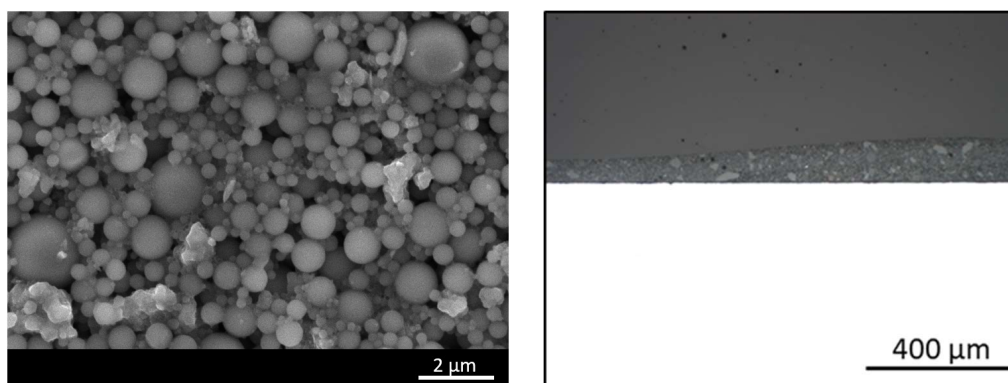


Abbildung 73. REM Aufnahme der Oberfläche der Beschichtung mit K7000 TiO₂ Pulver und Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffes der Probe.

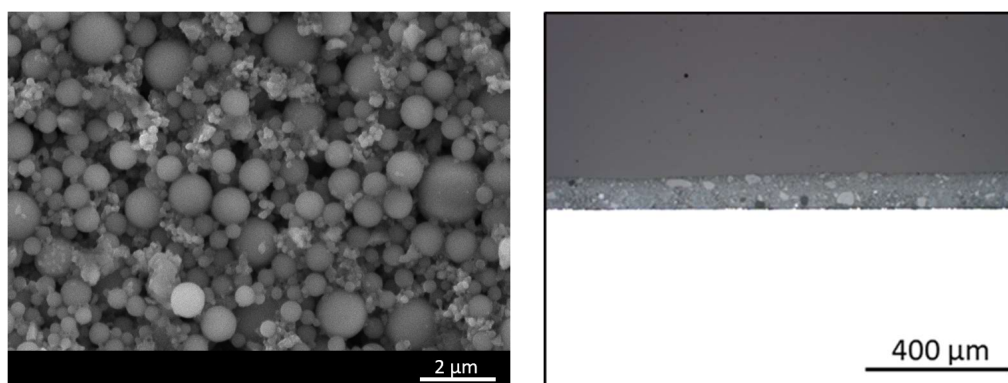


Abbildung 74. REM Aufnahme der Oberfläche der Beschichtung mit K1002 TiO₂ Pulver und Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffes der Probe.

Für die Proben mit den dotierten TiO₂ Pulvern, die mittels Oxidationsverfahren hergestellt wurden, zeigt sich in der höchsten Vergrößerung unter dem REM ein ähnliches Verhalten wie bei den Evonik-Pulvern (P25, P90, P25/20). Der nanoskalige Anteil des Pulvers fügt sich homogen in die Zwischenräume der Silikatmatrix ein, ohne größere Agglomerate zu bilden. Im Querschliff unter dem Lichtmikroskop sind keine Artefakte erkennbar, die eine flächendeckende Applikation der Beschichtung verhindern würden. Allerdings fällt bei einer großflächigen Betrachtung der Oberfläche auf, dass die mikroskaligen Partikel der Pulver zwar zunächst von der Matrix umschlossen waren, jedoch im Verlauf des Prozesses aus dieser herausgebrochen sind, wodurch deutlich erkennbare Kraterstrukturen hinterlassen wurden. Diese Effekte sind exemplarisch in Abbildung 75 und Abbildung 76 für die Proben TiC 0,6 und TiN 7,4 dargestellt. Bei höher dotierten Proben wurden vermehrt Krater beobachtet, während dieser Effekt bei niedriger dotierten Proben weniger ausgeprägt war, siehe Anhang C. Dies ist plausibel, da mit einer geringeren Pulverkonzentration auch eine reduzierte Anzahl mikroskaliger Partikel in die Beschichtung eingebracht wird. Da die Schichtapplikation durch diesen Effekt nicht beeinträchtigt wird, wurden die Proben für die weiterführende Analyse der photokatalytischen Aktivität in Kapitel 7 zugelassen. Dennoch ist dieser Partikelaustritt aus der Matrix für Anwendungen im Trinkwasserbereich potenziell problematisch, da sich Partikel aus der Beschichtung lösen können.

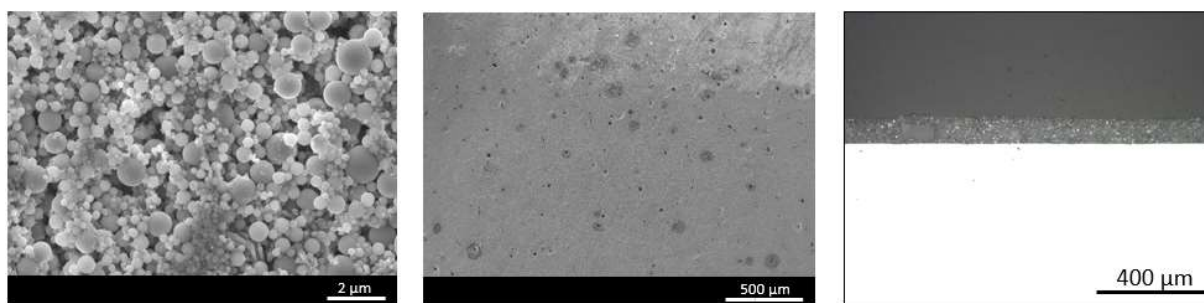


Abbildung 75. REM Aufnahmen der Oberfläche der Beschichtung mit 0,6 % TiC dotiertem TiO_2 und Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffes der Probe.

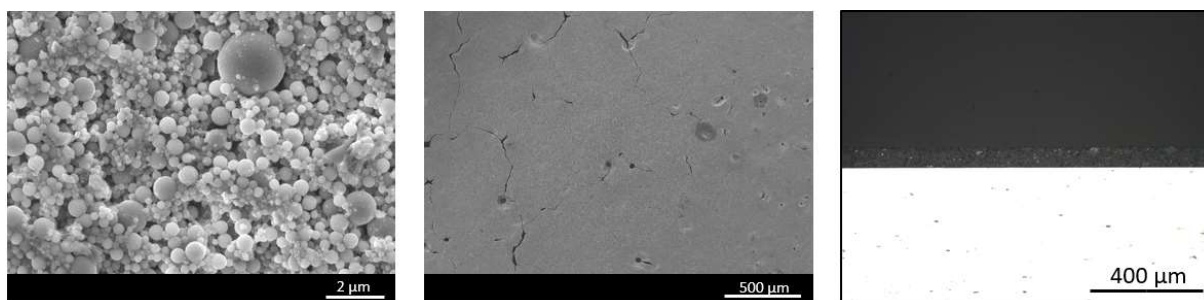


Abbildung 76. REM Aufnahmen der Oberfläche der Beschichtung mit 7,4 % TiN dotiertem TiO_2 und Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffes der Probe.

Für die dotierten Proben, die nasschemisch mit 5 % Wolfram bzw. 5 % Eisen hergestellt wurden ($\text{P25} + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{P25} + 5\% \text{WO}_3$, $\text{K7050} + 5\% \text{WO}_3$), wurden keine zusätzlichen REM- oder Lichtmikroskopaufnahmen angefertigt. Die Beschichtungen zeigten optisch keine signifikanten Unterschiede zu den undotierten Referenzproben, mit Ausnahme der Fe_2O_3 dotierten Variante, die aufgrund des Eisenoxidgehalts eine leichte rötliche Färbung aufweist. Dies entspricht der charakteristischen Farbgebung des Ausgangspulvers (vgl. Kapitel 5.6). Die Beschichtungen ließen sich ohne Schwierigkeiten herstellen, und es wurden keine Unterschiede in der Verarbeitung festgestellt. Aufgrund der fehlenden Verbesserung der photokatalytischen Aktivität im Vergleich zu den undotierten Proben wurden keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt (siehe Kapitel 7.3.1 und 7.3.2).

6.2.6 Entwicklung einer Haftvermittlerschicht für PLA Substrat

Um die in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Beschichtungen auch auf PLA-Substraten applizieren zu können, ist eine Haftvermittlerschicht erforderlich. Diese dient dazu, das organische Substrat mit der mineralischen Beschichtung zu verbinden, wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

Die Haftqualität der Beschichtungen wurde anhand einer visuellen Inspektion des Gitterschnittbereichs nach dem Entfernen des Klebebands beurteilt. Die Bewertung erfolgte gemäß der Norm DIN EN ISO 2409, die eine Klassifizierung der Haftung auf einer Skala von 0 bis 5 vorsieht. Dabei entspricht die Bewertung 0 einer vollständigen Haftung ohne jegliche Ablösung der Beschichtung, während die Bewertung 5 für eine Ablösung von mehr als 65 % der Beschichtung im Bereich der Schnitte steht. Um die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde der Gitterschnitttest für jede Probe insgesamt fünfmal durchgeführt. Dabei wurden pro Haftvermittlermischung drei Tests auf einer Platte und zwei weitere auf einer separaten Platte durchgeführt. Die Ergebnisse des Tests sind in Abbildung 77 zusammengefasst. Die visuelle Auswertung zeigt, dass die Haftvermittlermischung mit Alberdingk AS 6800 die besten Ergebnisse erzielt. Dies wird deutlich, da bei dieser Mischung der geringste Flächenanteil der schwarzen PLA-Platte, die als Substrat dient, sichtbar wird. Die Haftvermittler Alberdingk SC 4400 und Acronal S559 weisen eine etwas

schwächere Haftqualität auf, da mehr Ablösungen zu erkennen sind. Der Plastic Primer schneidet im Vergleich am schlechtesten ab, da hier die größte Fläche des Substrats freigelegt wird.

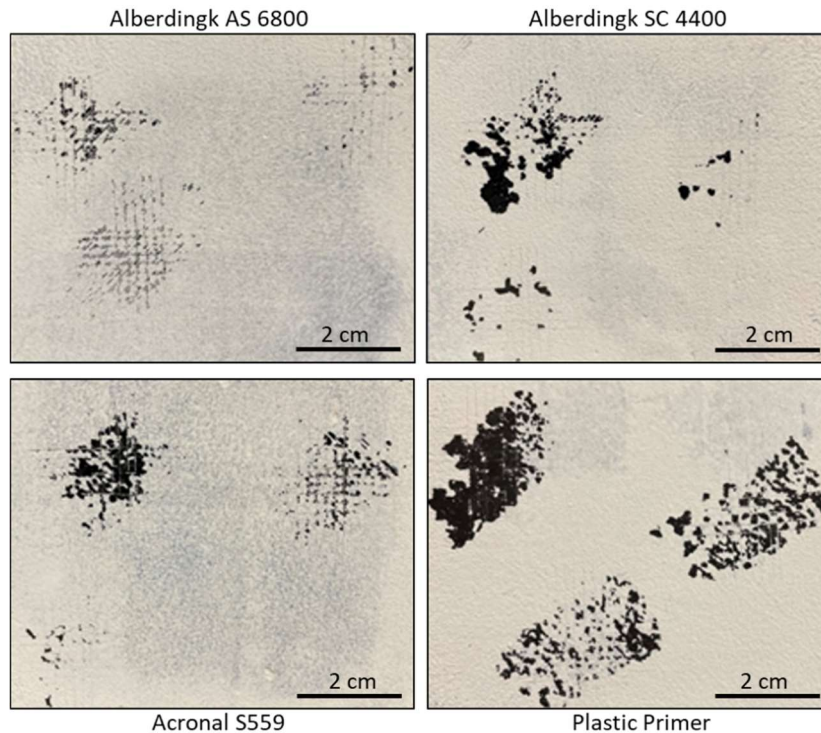


Abbildung 77. Ergebnisse des Gitterschnitts durch die TiO_2 Schicht auf schwarzem PLA Substrat nach ruckartigem Abziehen des Klebebandes.

Zum Vergleich mit dem PLA Substrat wurde der Gitterschnitttest auch auf Aluminiumsubstrat durchgeführt, welches ohne Haftvermittlerschicht beschichtet wurden. Hierbei wurde die P25-TiO_2 Beschichtung direkt auf die polierte Aluminiumoberfläche aufgetragen wurde. Die Ergebnisse der Tests sind in Abbildung 78 dargestellt und zeigen, dass die Haftung der Beschichtung auf Aluminium die Ergebnisse auf PLA deutlich übertrifft. Im Vergleich zu den PLA Substraten mit Haftvermittlerschicht weist das Aluminiumsubstrat eine erheblich geringere Ablösung der Beschichtung auf.

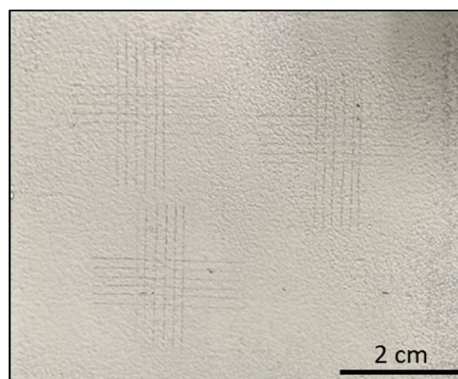


Abbildung 78. Ergebnis des Gitterschnitts auf Aluminiumsubstrat mit TiO_2 Beschichtung ohne Haftvermittler.

Die Ergebnisse der Auswertung gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die PLA Platte, die mit dem Haftvermittler Alberdingk AS 6800 beschichtet wurde, weist eine gute Haftfestigkeit auf und erzielte Bewertungen im Bereich von GT 1 bis GT 2. Im Vergleich dazu erzielte die mit Alberdingk SC 4400 beschichtete PLA Platte Ergebnisse zwischen GT 3 und GT 5, was auf eine

schwache bis sehr schlechte Haftung hinweist. Die mit Acronal S559 behandelte PLA Platte zeigte Bewertungen von GT 0 bis GT 3, was auf eine hervorragende bis ausreichende Haftung schließen lässt. Die PLA Platte, bei der ein handelsüblicher Sprühkleber, Plastic Primer, als Haftvermittler eingesetzt wurde, zeigte eine große Variabilität mit Werten zwischen GT 2 und GT 5, was auf eine mäßige bis sehr schlechte Haftung hindeutet, abhängig von der spezifischen Probenstelle. Im Vergleich dazu erzielte die Aluminiumplatte, die ohne Haftvermittlerschicht direkt beschichtet wurde, durchweg hervorragende Ergebnisse. Wie in Abbildung 23 dargestellt, lagen alle gemessenen Werte im ausgezeichneten Bereich zwischen GT 0 und GT 1.

Tabelle 26. Auswertung Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409

Haftvermittler	Substrat	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Durchschnitt
Alberdingk AS 6800	PLA	GT 1	GT 2	GT 1	GT 1	GT 2	GT 1,4
Alberdingk SC 4400	PLA	GT 5	GT 3	GT 3	GT 4	GT 3	GT 3,4
Acronal S559	PLA	GT 2	GT 0	GT 3	GT 2	GT 4	GT 2,2
Plastic Primer	PLA	GT 5	GT 2	GT 3	GT 4	GT 5	GT 3,8
ohne	Aluminium	GT 0	GT 1	GT 0	GT 1	GT 1	GT 0,6

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Wahl des Haftvermittlers einen signifikanten Einfluss auf die Haftqualität der Beschichtungen auf PLA Substraten hat. Aluminium hingegen zeigt ohne zusätzliche Haftvermittlerschicht eine intrinsisch hohe Haftfestigkeit, die die der PLA Substrate in allen untersuchten Fällen übertrifft, was vermutlich an der polaren Oberfläche im Gegensatz zu den unpolaren Polymerketten von PLA liegt. Für die Beschichtung der PLA Platten erzielte der Haftvermittler ALBERDINGK AS 6800 die besten Ergebnisse und wird daher in dieser Arbeit für die Beschichtung der PLA-Platten oder Reaktoren verwendet.

6.2.7 Gewalzte Kaliumsilikat-TiO₂-Beschichtungen auf PLA Substrat

Für die Beschichtung der PLA Substrate wurde analog zu den Aluminiumsubstraten das entwickelte Walzverfahren unter Anwendung der optimalen Parameter eingesetzt (Kaliumsilikat : Härter = 1:2; P25-TiO₂ 5,4 wt.%; 2 Übergänge). Dazu wurden PLA Substrate mit identischen Abmessungen wie die verwendeten Aluminiumsubstrate mittels 3D-Druck gefertigt (siehe Kapitel 3.3.1) und anschließend mit der entwickelten Haftvermittlerschicht beschichtet (vgl. Kapitel 6.2.6).

Abbildung 79 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Beschichtung mit einem Übergang (A) sowie eine Übersichtsaufnahme ohne Vergrößerung nach zwei Übergängen. Wie bereits bei den Aluminiumsubstraten wird auch hier deutlich, dass mindestens zwei Übergänge erforderlich sind, um eine flächendeckende Schicht zu erzielen, da in (A) noch vereinzelt schwarze PLA Substratbereiche sichtbar sind. Optisch zeigen die Beschichtungen keine Unterschiede zu denen auf Aluminium, mit Ausnahme eines leichten Durchscheins des schwarzen PLA-Substrats nach zwei Übergängen.

Der erfolgreiche Übertrag des Verfahrens auf PLA Substrate konnte somit bestätigt werden. Aufgrund der identischen Beschichtungsparameter und Rezeptur im Vergleich zur Aluminiumvariante wurden keine weiterführenden Analysen mittels REM, XRD oder EDX durchgeführt, da keine abweichenden Ergebnisse zu erwarten sind.

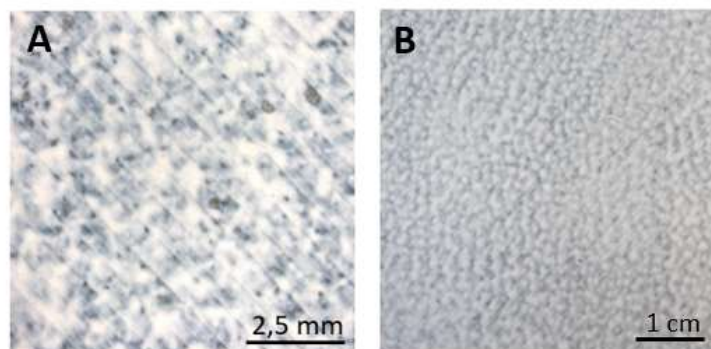


Abbildung 79. Gewalzte P25-TiO₂ Kaliumsilikatschicht mit einem Übergang unter dem Lichtmikroskop 10-fach vergrößert (A) und mit zwei Übergängen ohne Vergrößerung (B).

6.3 Gesprühte Kaliumsilikat-TiO₂-Beschichtungen

Die Entwicklung einer geeigneten Beschichtungsmethode für komplexe Bauteile ist erforderlich, um Reaktorgeometrien zu beschichten, die vollständig mittels 3D-Druck gefertigt werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Kanalreaktoren mit einer Kanalbreite von wenigen Zentimetern, die sich nicht durch das Walzverfahren beschichten lassen. Daher wurde ein Sprühbeschichtungsverfahren gewählt, um die Suspension aufzutragen.

Nach einer Reihe von Vorversuchen, nach dem Vorgehen wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, wurde ein Lackierprozess mit Druckluft bei 2 bar als optimale Beschichtungsmethode ermittelt. Die für das Walzverfahren entwickelte Suspension wurde hierfür im Verhältnis 1:7 mit Wasser verdünnt und in den Fließbecher einer handelsüblichen Lackierpistole gefüllt. Ansonsten waren geringere Verdünnungen nicht möglich, da sich in der Suspension enthaltene Agglomerate in der Düse ablagerten und diese verstopften. Erst bei einer siebenfachen Verdünnung waren die TiO₂ Partikel und die Bestandteile der Kaliumsilikatmatrix ausreichend dispergiert, sodass keine Agglomerate entstanden, die groß genug waren, um die Düse zu blockieren. Durch den hohen Wasseranteil war die Schichtstärke pro Übergang sehr gering, sodass für eine flächendeckende Beschichtung insgesamt 10 Übergänge erforderlich waren. Um den Aushärtungsprozess zu beschleunigen, wurde die Schicht nach jedem Übergang mithilfe von Druckluft getrocknet, bevor der nächste Sprühauftrag erfolgte.

Die in Abbildung 80 dargestellten Oberflächenaufnahmen zeigen eine gesprühte Schicht auf Aluminiumsubstrat. Unter dem Lichtmikroskop (A) ist eine flächendeckende und fein strukturierte Oberfläche erkennbar. Die REM Aufnahmen bestätigen, dass das P25-TiO₂ (nicht sphärische Partikel) in den Zwischenräumen der Kaliumsilikatmatrix (sphärischen Partikel) integriert und an der Oberfläche präsentiert ist. Die homogene Verteilung der TiO₂ Partikel auf der Schichtoberfläche wurde zusätzlich durch eine EDX Analyse verifiziert. Diese Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen der gewalzten Beschichtungen aus Kapitel 6.2.4.3 und befinden sich in Anhang F. Sowohl die chemische Zusammensetzung der Beschichtung als auch Integration der TiO₂ Partikel in die Geopolymermatrix ist bei den gewalzten als auch den gesprühten Proben identisch. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da die Beschichtungen auf Mischungen basieren, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden und sich ausschließlich hinsichtlich des Beschichtungsverfahrens unterscheiden.

Für die PLA Substrate zeigt die Beschichtung ein vergleichbares Verhalten. Diese wurden – analog zum Walzprozess – zunächst mit der in Kapitel 6.2.6 beschriebenen Haftvermittlerschicht vorbehandelt und anschließend mittels Sprühverfahren beschichtet. Abbildung 81 zeigt die Oberflächenstruktur unter dem Lichtmikroskop (A) sowie eine Übersichtsansicht ohne Vergrößerung (B). Beide Aufnahmen belegen, dass die Beschichtung flächendeckend aufgetragen wurde und eine feinere Struktur aufweist

als die gewalzten Schichten. In der Übersichtsaufnahme (B) sind zudem vereinzelt kleine TiO_2 Agglomerate auf der Oberfläche erkennbar.

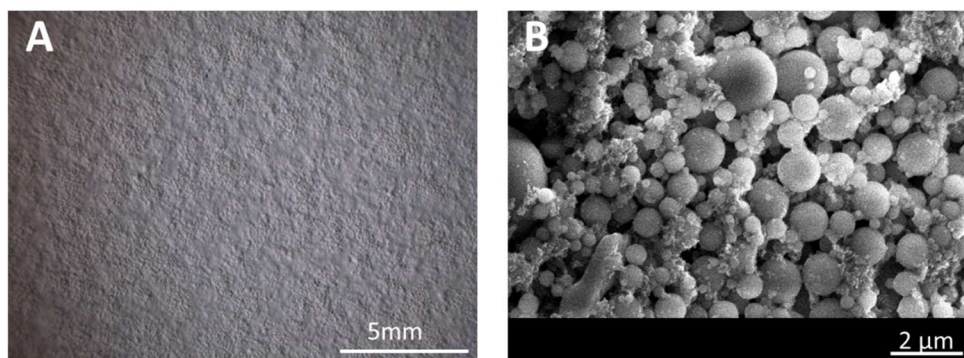


Abbildung 80. Gesprühte P25- TiO_2 -Kaliumsilikatschicht mit 10 Übergängen unter dem Lichtmikroskop (A) und unter dem REM (B).

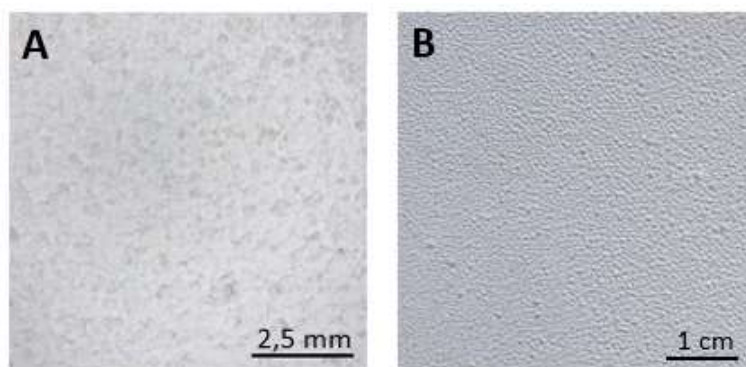


Abbildung 81. Gesprühte P25- TiO_2 Kaliumsilikatschicht mit einem Übergang unter dem Lichtmikroskop 20-fach vergrößert (A) und ohne Vergrößerung (B).

Die Querschliffe der gesprühten Proben verdeutlichen den größten Unterschied zwischen den beiden Auftragsmethoden, nämlich die inhomogene Schichtdicke, dargestellt in Abbildung 82. Während die gewalzten Schichten eine vergleichsweise gleichmäßige Dicke im Bereich von 50–100 μm aufweisen, variiert die Schichtdicke bei den gesprühten Beschichtungen erheblich und reicht von wenigen Mikrometern bis zu 100 μm . Darüber hinaus sind vereinzelt klumpige Materialanhäufungen erkennbar, die bereits bei geringer mechanischer Belastung oder durch die Druckluft abbrechen können. Die photokatalytische Charakterisierung der Proben erfolgt im nächsten Kapitel.

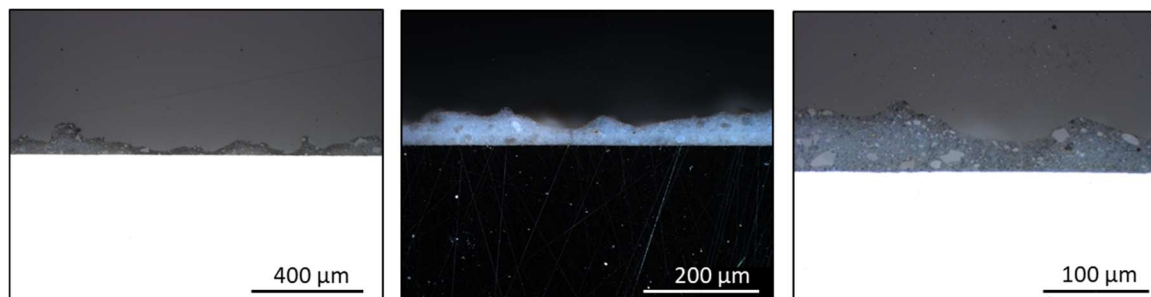


Abbildung 82. Lichtmikroskop Aufnahmen der gesprühten P25- TiO_2 Beschichtung mit unterschiedlicher Vergrößerung im Querschliff.

7 Photokatalytische Aktivität dotierter und nicht dotierter TiO₂ Beschichtungen

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 6 hergestellten TiO₂ Katalysatorbeschichtungen auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Dazu wird die photokatalytische Aktivität der verschiedenen dotierten und nicht dotierten TiO₂ Pulver, die mithilfe vorgestellten Beschichtungsmethode immobilisiert wurden, verglichen. Ziel ist es, die Beschichtungen zu identifizieren, die unter UV-A Licht und Blaulicht die höchste photokatalytische Aktivität aufweisen, und zu untersuchen, ob eine Dotierung in dieser spezifischen Anwendung einen signifikanten Vorteil bietet. Die Beschichtung mit der höchsten photokatalytischen Aktivität unter den gegebenen Bedingungen soll für den Bau eines Photokatalyse Reaktors eingesetzt werden, wobei sowohl die Kosten des Herstellungsprozesses als auch der Nutzen im praktischen Einsatz bei der Auswahl des Katalysators berücksichtigt werden sollen. Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität erfolgt mithilfe der Modellschichten Methylblau, Paracetamol, Sulfamethazin und Koffein, die als repräsentative Spurenstoffe für kontaminiertes Wasser ausgewählt wurden (vgl. Kapitel 2.4.5). Die erhobenen Daten werden hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit überprüft, um belastbare und praxisrelevante Aussagen über die Effizienz der Beschichtungen zu gewährleisten. Die Ergebnisse werden in Kapitel 9.4 ausführlich diskutiert.

Die Experimente werden in einem speziell entwickelten Laborreaktor durchgeführt, dessen Aufbau und Design in Kapitel 3.6.5 ausführlich beschrieben sind. Der Reaktor verfügt über ein Volumen von 500 ml und wird mit einer Pumpleistung von 50 ml/min betrieben, um eine homogene Durchströmung der Testlösung sicherzustellen. Zur Anregung der photokatalytischen Prozesse werden sowohl UV-A Licht als auch Blaulicht verwendet, wodurch die Wirkung der Beschichtungen unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen bewertet werden kann. Diese Untersuchungen stellen eine wesentliche Grundlage für die Auswahl der optimalen Beschichtungs- und Katalysatorvariante für den Einsatz im späteren Reaktorbau dar (siehe Kapitel 8).

7.1 Abbau von Methylblau zur Schichtcharakterisierung

In diesem Unterkapitel wird die photokatalytische Aktivität von gesprühten und gewalzten TiO₂ Beschichtungen auf Aluminium- und PLA-Substraten anhand des Abbaus von Methylblau untersucht. Für diese Analyse wurden Beschichtungen mit dem TiO₂ Pulver P25 gewählt, da dieses in der Literatur als eines der aktivsten Photokatalysatoren beschrieben wird [292]. Anschließend wird die Aktivität der Beschichtungen unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen betrachtet, um die Eignung von Methylblau als Indikator für die photokatalytische Effizienz zu evaluieren. In den nachfolgenden Kapiteln 7.2 und 7.3 werden sämtliche in Kapitel 6 beschriebenen TiO₂ Katalysatorschichten hinsichtlich ihrer Aktivität untersucht und miteinander verglichen.

Zu Beginn wird dargelegt, dass die Versuche mit Methylblau unter reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt werden können. Hierzu wurde dieselbe Katalysatorplatte (P25-TiO₂) in drei aufeinanderfolgenden Messungen eingesetzt, und der Abbau von Methylblau anhand der verbleibenden Konzentration im Reaktor aufgezeichnet, dargestellt in Abbildung 83 (A). Nach einer 15-minütigen Dunkelphase, die zur Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts diente, wurde der Versuch durch die Bestrahlung mit UV-A Licht gestartet. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass in allen drei Versuchen ein konsistenter Abbau von Methylblau stattfindet. Zu Beginn des Versuchs ($t = 0$) wurden die Konzentrationsdaten normiert, um den Einfluss der Adsorptionsphase zu vermeiden. Im Verlauf des Experiments traten geringfügige Schwankungen in den Ergebnissen auf, welche jedoch im akzeptablen Bereich liegen. Am Ende der Versuchsdauer, nach 300 min, liegen die Konzentrationswerte aller drei

Messungen eng beieinander und innerhalb der Standardabweichung, dargestellt in Abbildung 83 (B), was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für die Versuchszeit von insgesamt 900 min bestätigt. Wie sich die Aktivität der Katalysatorschichten unter längere Nutzung verändert, ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

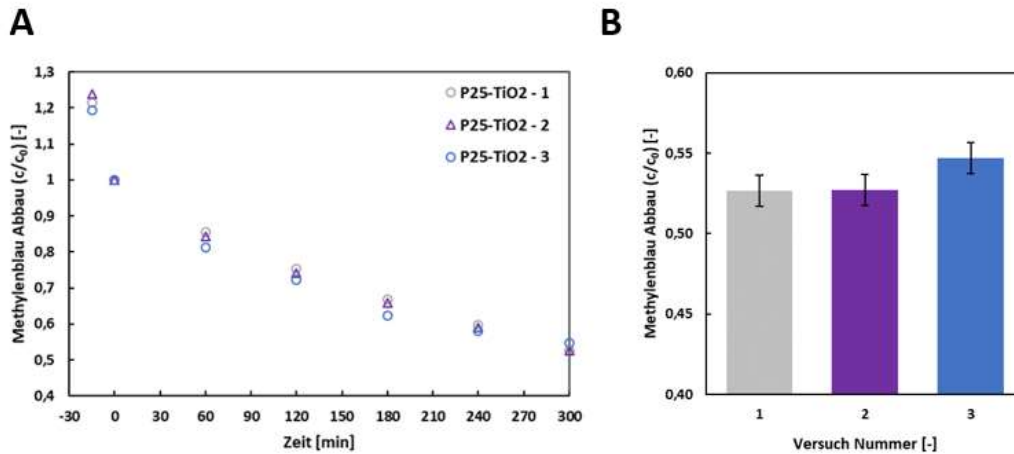


Abbildung 83. Abbau von Methylenblau zur Evaluierung der Reproduzierbarkeit der Versuche über die Versuchslaufzeit von 300 min unter Verwendung derselben P25-TiO₂ Katalysatorbeschichtung in drei aufeinanderfolgenden Messungen (n = 3) unter UV-A Licht (A) und die Restkonzentration von Methylenblau nach 300 min Versuchslaufzeit (B).

7.1.1 Einfluss der Beschichtungstechnik auf die photokatalytische Aktivität der TiO₂ Beschichtung

Abbildung 84 zeigt die Abbaukurven der Methylenblau-Konzentration für die beschichteten Proben (P25-TiO₂), die mittels Walzenauftrag bzw. Sprühbeschichtung auf Aluminiumsubstrat hergestellt wurden. In beiden Fällen wurde nach einer Expositionsdauer von 300 Minuten eine Reduktion der Ausgangskonzentration um etwa 50 % erreicht. Die nahezu identischen Abbauraten beider Beschichtungen können darauf zurückgeführt werden, dass sowohl die Beschichtungszusammensetzung als auch die Oberflächenmorphologie beider Proben, in Abbildung 79 und Abbildung 81 dargestellt, weitgehend übereinstimmen.

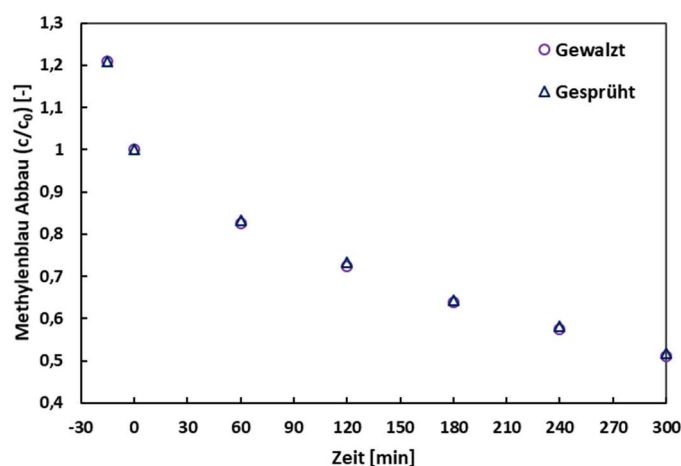


Abbildung 84. Photokatalytischer Abbau einer gesprühten und gewalzten P25-TiO₂ Katalysatorschicht auf Aluminiumsubstrat unter UV-A Beleuchtung (gesprüht n=4, gewalzt n=6).

Die Experimente der gewalzten Schichten wurden sechsmal (n = 6) wiederholt und die der gesprühten viermal (n = 4). Die entsprechenden Standardfehler wurden der aufgrund der geringen Abweichung von 1,7 – 2,5 % (gewalzt) und 1,2 – 2,6 % gesprüht der Übersichtlichkeit nicht in das Diagramm

eingetragen. Trotz des geringen Fehlers liegen alle Messwerte in der Standardabweichung, was bezüglich der Abbaukinetik keine Signifikanz feststellen lässt. Dies weist darauf hin, dass die Wahl der Beschichtungstechnik in diesem spezifischen Versuchsaufbau keinen maßgeblichen Einfluss auf die photokatalytische Abbauleistung hat.

7.1.2 Einfluss des Substrats auf die photokatalytische Aktivität der TiO₂ Beschichtungen

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der gewählten Substrate wurde eine identische Katalysatorbeschichtung auf Basis von P25-TiO₂ auf Aluminium- als auch auf PLA Substrat mithilfe des Walzverfahrens aufgetragen. Die photokatalytische Aktivität der Beschichtungen wurde durch den Abbau von Methylenblau charakterisiert und dreimal für jedes Substrat durchgeführt. In Abbildung 85 sind die verbleibenden Methylenblaukonzentrationen über die Zeit dargestellt, einschließlich der entsprechenden Standardabweichungen, die die mittleren Abbaukurven ergeben. Die Messwerte deuten darauf hin, dass die Beschichtung auf PLA eine höhere Aktivität aufweist als die auf Aluminium, was sich zu Beginn des Experiments (Minute -15 bis 0) durch eine verstärkte Adsorption und während des Versuchs durch eine geringere verbleibende Methylenblaukonzentration äußert. Berücksichtigt man jedoch die Standardabweichungen, relativiert sich diese Annahme, da die Unterschiede innerhalb der Messunsicherheiten liegen. Daher kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob das Substratmaterial einen signifikanten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der Beschichtung hat. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Substraten besteht darin, dass Aluminium als gut leitendes Leichtmetall die bei der Anregung der Katalysatorschicht generierten freien Elektronen theoretisch ableiten kann, während dies bei Kunststoffsubstraten nicht der Fall ist. Eine mögliche Erklärung für das ausbleibende Substratmaterial-bedingte Verhalten könnte in der Schichtdicke der Katalysatorbeschichtungen liegen. Ist diese ausreichend dick, treten keine relevanten Wechselwirkungen mit dem Substrat auf und die Elektronen werden an der Oberfläche in vergleichbarem Maße präsentiert. In beiden Fällen beträgt die Schichtdicke ungefähr 100 µm.

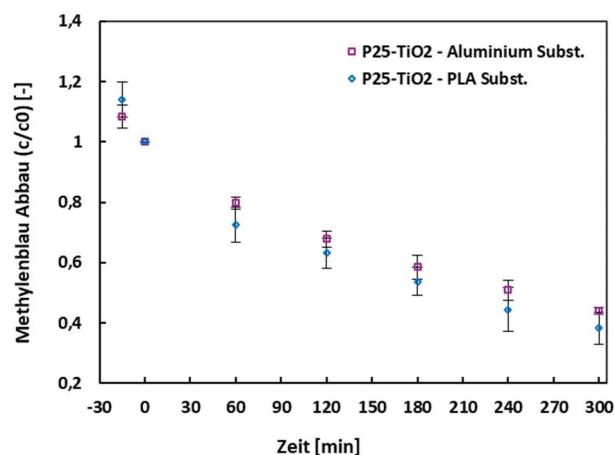


Abbildung 85. Photokatalytischer Abbau einer P25-TiO₂ Katalysatorschicht auf Aluminium und PLA Substrat beschichtet unter UV-A Beleuchtung. Die Messung wurde dreimal durchgeführt und daraus die Standardabweichung bestimmt.

7.1.3 Einfluss verschiedener Beleuchtungszustände auf die photokatalytische Aktivität der TiO₂ Beschichtungen

Zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Methylenblau unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen wurden Versuche mit einer P25-TiO₂ Katalysatorschicht durchgeführt und mit einem reinen unbeschichteten Aluminiumsubstrat verglichen. Die beiden Proben wurden unter drei verschiedenen Beleuchtungszuständen charakterisiert: Blaulicht (>400 nm), UV-A Licht (365 nm) und ohne Beleuchtung im Dunkeln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 86 (A) dargestellt.

Das Aluminiumsubstrat zeigt unter Blaulicht und UV-A Licht ein nahezu identisches Verhalten, wobei die geringfügigen Abweichungen auf die allgemeine Fehlertoleranz des Versuchsaufbaus, der Probenahme und der Messmethode zurückzuführen sind. Der stärkste Rückgang der Methylenblaukonzentration tritt in der Dunkelphase zwischen Minute -15 und 0 auf, was auf ausgeprägte Adsorptionsprozesse hinweist. Nach dieser Phase bleibt die Konzentration zwischen Minute 60 und 300 weitgehend konstant. Zwischen Minute 0 und 60 ist ein weiterer, geringer Rückgang der Konzentration zu beobachten, der vermutlich durch eine fortgesetzte Adsorption verursacht wird, die innerhalb der initialen 15 Minuten noch nicht vollständig abgeschlossen war. Die P25-TiO₂ Beschichtung in Kombination mit UV-A Licht zeigt mit einem Abbau von über 55 % die höchste photokatalytische Aktivität. Im Vergleich dazu verhalten sich P25 unter Blaulicht und in Abwesenheit von Beleuchtung nahezu identisch, was zu erwarten war, da P25 unter Blaulicht keine photokatalytische Aktivität aufweist (vgl. Quelle). Die initiale Adsorption an der P25 Beschichtung ist höher als an der Aluminiumoberfläche, was auf die nanostrukturierte Oberfläche der TiO₂ Beschichtung zurückzuführen ist. Poliertes Aluminium weist im Vergleich dazu eine sehr geringe spezifische Oberfläche auf.

Trotz der hohen Adsorption von Methylenblau an die P25 Schicht, dargestellt in Abbildung 86 (B) lässt sich ein photokatalytischer Abbau nachweisen, da sich die Konzentration bei Versuchsende um mindestens 15 % von den Versuchen ohne Beleuchtung bzw. unter Blaulicht unterscheidet.

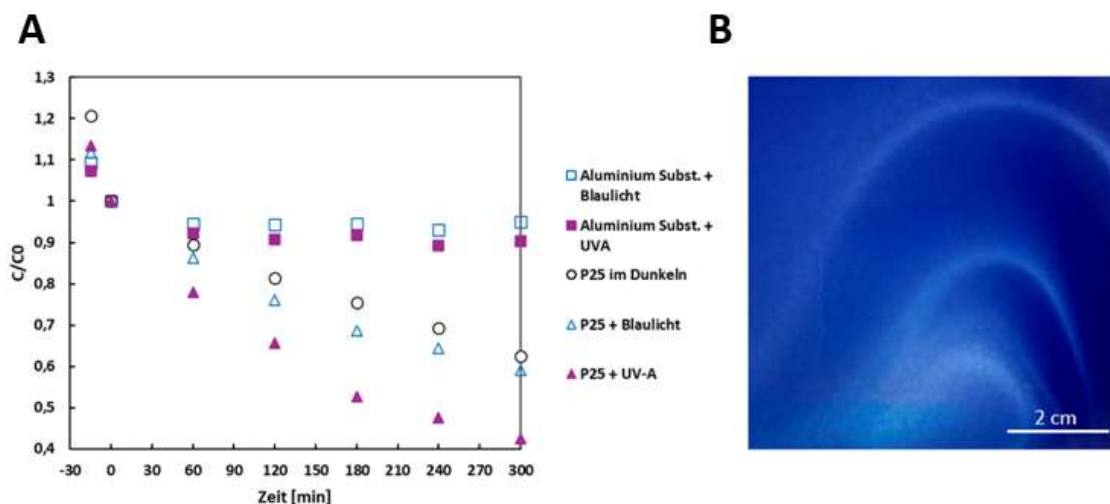


Abbildung 86. Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter verschiedenen Belichtungszuständen (A) und eine blau verfärbte Probe nach einem Versuchsdurchlauf von 300 min (B).

7.1.4 Fazit

Mit den durchgeführten Versuchen zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau konnte gezeigt werden, dass Methylenblau als Indikator zur Differenzierung photokatalytischer Abbaureaktionen geeignet ist. Die dreifache Wiederholung der Experimente führte zu konsistenten Ergebnissen, was die Reproduzierbarkeit zeigt. Darüber hinaus konnten die Unterschiede zwischen verschiedenen Beleuchtungsbedingungen sowie zwischen unterschiedlichen Substraten klar dargestellt werden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Methode angewandt, um die Abbauleistung dotierter und nicht-dotierter Photokatalysatoren zu untersuchen.

7.2 Photokatalytische Aktivität von TiO₂ Beschichtungen auf Basis von industriell verfügbaren TiO₂ Pulvern

In diesem Kapitel werden die industriell verfügbaren Katalysatoren auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Dabei werden die Beleuchtungszustände Blaulicht und UV-A Licht in Kombination mit den verschiedenen Modellsubstanzen Methylenblau, Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin kombiniert. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für eine fundierte Bewertung der industriellen Photokatalysatoren dar und dienen als Basis für den Vergleich der synthetisierten, dotierten Katalysatoren in Kapitel 7.3.

7.2.1 Abbau von Methylenblau unter UV-A Licht und Blaulicht

Der photokatalytische Abbau von Methylenblau für die ausgewählten industriell verfügbaren Katalysatoren ist in Abbildung 87 dargestellt – (A) für die Bestrahlung mit UV-A Licht und (B) für die Bestrahlung mit Blaulicht – jeweils in Form der verbleibenden Methylenblaukonzentration im Reaktor. Die Abbaukurven aller getesteten Beschichtungen zeigen ein vergleichbares Verhalten. Nach einer initial ausgeprägten Adsorptionsphase, die zwischen Minute -15 und 0 auftritt, nimmt die Abbauleistung der Katalysatoren im weiteren Versuchsverlauf kontinuierlich ab.

Bei der Versuchsreihe mit UV-A Licht verbleibt in allen Proben nach 300 Minuten ein Restanteil von Methylenblau von etwa 50 %. Die Abbaukurven der verschiedenen Beschichtungen verlaufen sehr ähnlich und weisen keine signifikanten Unterschiede auf – ein unerwartetes Ergebnis. Insbesondere überrascht, dass K1002 von Kronos, das vom Hersteller als schwach photokatalytisch aktiv eingestuft wird, ein vergleichbares Verhalten zu K7000 und K7050 zeigt, die als stark photokatalytisch aktiv beschrieben werden. Ebenso konnten bei den Evonik-Pulvern (P25, P25/20, P90) keine signifikanten Unterschiede in der photokatalytischen Abbauleistung festgestellt werden.

Die Versuche unter Blaulicht zeigen hingegen deutliche Abweichungen zu denen unter UV-A Licht. Hier unterscheiden sich die Abbaukurven signifikant, und die verbleibenden Methylenblaukonzentrationen variieren stärker. Während P90 einen Abbau von 50 % erreicht und damit im Bereich der Ergebnisse unter UV-A Licht liegt, weisen P25 und K1002 leicht höhere Abbauwerte auf. K7000, K7050 und P25/20 hingegen erreichen lediglich einen Abbau von etwa 30 %. Auch die initialen Adsorptionswerte variieren unter Blaulicht stärker als bei den Versuchen mit UV-A Licht.

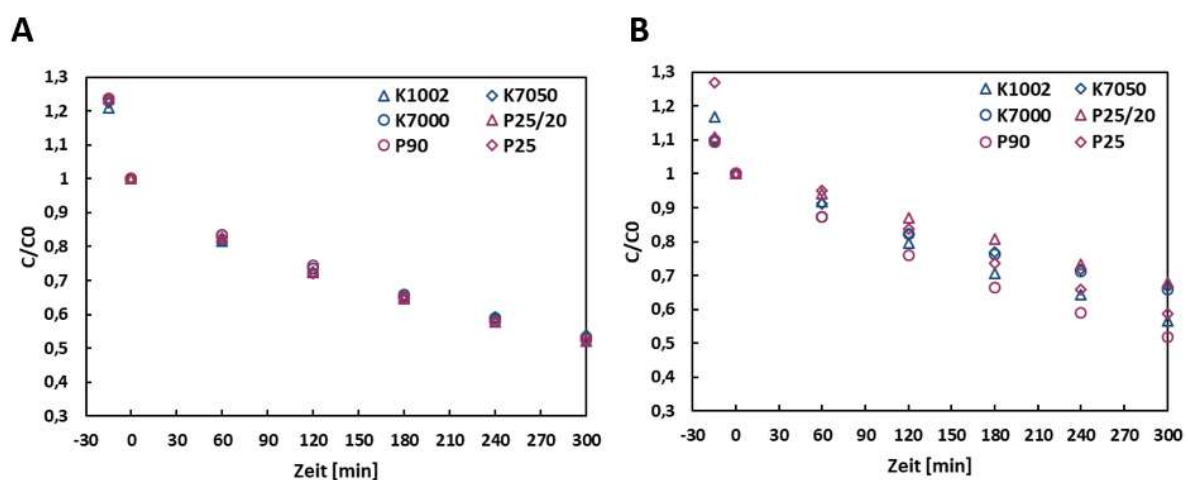


Abbildung 87. Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter UV-A Licht (A) und unter Blaulicht (B) für verschiedenen industriell verfügbare Katalysatoren.

Die Ergebnisse sind unerwartet, da sie den in Kapitel 7.1.3 dargestellten Resultaten widersprechen. Um nachzuweisen, dass unter UV-A Licht ein photokatalytischer Abbau stattfindet, während unter Blaulicht

keine signifikante Aktivität auftritt, wird im folgenden Kapitel 7.2.2 Paracetamol als Indikatorsubstanz eingesetzt. Da Paracetamol keine extremes Adsorptionsverhalten an den Katalysatorschichten zeigt, ermöglicht es eine präzisere Beurteilung der tatsächlichen photokatalytischen Wirkung.

7.2.2 Abbau von Paracetamol unter UV-A Licht und Blaulicht

Zur Überprüfung der Hypothese, dass die Katalysatorschichten unter Blaulicht keine photokatalytische Aktivität aufweisen, wurde Paracetamol als alternative Modellschicht zu Methylenblau herangezogen. Im Gegensatz zu Methylenblau ist Paracetamol UV-stabil und farblos, was wesentliche Vorteile bei der Beurteilung der photokatalytischen Aktivität bietet, vgl. Kapitel 3.6.6. So werden hohe Adsorptionsanteile oder eine mögliche UV-induzierte Degradation, wie sie bei Methylenblau auftreten können, ausgeschlossen. In Abbildung 88 (A) sind die Ergebnisse der Experimente mit den Pulvern P25 und K7000 unter Blaulicht dargestellt. Es konnte für beide Schichten kein Abbau von Paracetamol beobachtet werden. Stattdessen wurde ein leichter Konzentrationsanstieg festgestellt, der auf die Verdunstung von Wasser während der Versuchsdauer zurückzuführen ist. Um die Bedingungen weiter zu verbessern, um einen photokatalytischen Effekt nachzuweisen, wurde die Höhe der überströmenden Wasserschicht auf von 10 mm auf 1 mm abgesenkt. Diese Anpassung sollte den Kontakt zwischen der Katalysatorschicht und der Blaulichtstrahlung maximieren. Dennoch blieb auch unter diesen veränderten Versuchsbedingungen ein photokatalytischer Effekt aus. Die übrigen industriell verfügbaren Pulver wurden aufgrund dieser Ergebnisse nicht unter Blaulicht getestet. Diese Ergebnisse zeigen, dass die getesteten Katalysatorschichten unter Blaulicht keine messbare photokatalytische Aktivität aufweisen.

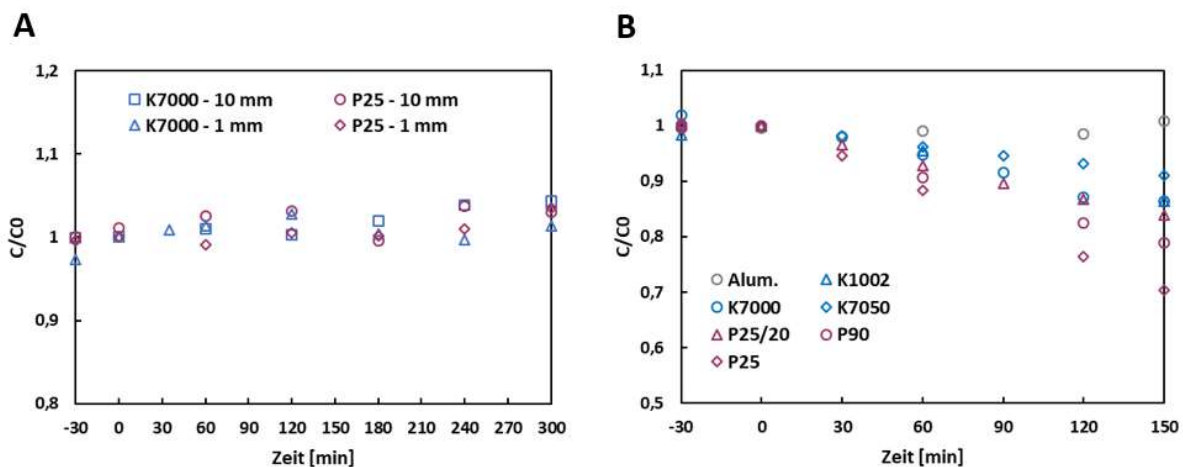


Abbildung 88. Photokatalytischer Abbau von Paracetamol unter Blaulicht für die Katalysatorschichten aus dem Benchmark Pulver P25 und dem bereits dotierten K7000 (A) und photokatalytischer Abbau von Paracetamol unter UV-A Licht für verschiedenen industriell verfügbare Katalysatoren und Aluminiumsubstrat als Vergleich (B).

Um differenzierte Informationen zur Abbauleistung der industriell verfügbaren Pulver zu erhalten, wurden die Schichten mit Paracetamol unter UV-Licht getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 88 (B) dargestellt. Die Höhe der überströmenden Lösung im Reaktor wurde hierbei auf 1 mm belassen, um optimale Testbedingungen zu gewährleisten. Im Vergleich zu den Methylenblaumessungen ergibt sich ein deutlich differenzierteres Bild. Während das unbeschichtete Aluminiumsubstrat trotz leichter Schwankungen durch Messfehler keinen erkennbaren Abbau von Paracetamol zeigte, lassen sich bei den getesteten Kronos- und Evonik-Pulvern zwei unterschiedliche Abbauprofile identifizieren. Die Kronos-Pulver zeigten eine geringere Abbauleistung im Vergleich zu den Evonik-Pulvern. Dabei schnitt das Pulver K1002 am schwächsten ab, während K7000 und K7050 eine vergleichbare, aber etwas stärkere Abbauleistung aufwiesen. Bei den Evonik-Pulvern zeichnet sich ein deutlicher Trend ab. Das

granulierte P25/20 erzielte zwar die geringste Abbauleistung unter den drei getesteten Evonik-Pulvern, übertraf jedoch alle drei Kronos-Pulver. Die Abbauleistung nahm mit P90 weiter zu und zeigte mit P25 den höchsten Wert, mit einem Abbau von etwa 30 % der ursprünglichen Paracetamol Konzentration.

Im Gegensatz zu den Methylenblaumessungen lässt sich bei den Paracetamolversuchen ein klarer Trend erkennen. Dies legt nahe, dass der Abbau von Methylenblau stark durch Faktoren wie die hohe Adsorption und die direkte UV-Strahlung beeinflusst wird, während die photokatalytische Leistung der Beschichtungen aufgrund der unterschiedlichen TiO₂ Pulver in diesen Tests eine untergeordnete Rolle spielt. Dies könnte erklären, warum bei Methylenblaumessungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Pulvern beobachtet wurden. Die Paracetamolversuche hingegen liefern eine deutlichere Bewertung der photokatalytischen Aktivität der Pulver, da diese weniger durch externe Faktoren wie Adsorption oder direkte UV-Zersetzung beeinflusst wird.

7.2.3 Abbau von Koffein und Sulfamethazin unter UV-A Licht

Abbildung 89 zeigt das photokatalytische Abbauverhalten von Sulfamethazin und Koffein unter Einsatz einer P25-TiO₂ Katalysatorschicht. Die Versuche wurden bei einer Wasserhöhe von 1 mm über der Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die P25 Schicht in der Lage ist, sowohl Sulfamethazin als auch Koffein abzubauen. Sulfamethazin wird dabei um knapp 40 % reduziert, während Koffein zu knapp 30 % abgebaut wird. Im Gegensatz dazu zeigt das Aluminiumsubstrat, das als Kontrollprobe verwendet wurde, in beiden Fällen eine stabile Konzentration der Modellsbstanz, auf die fehlende photokatalytische Aktivität des unbeschichteten Aluminiumsubstrats zurückzuführen ist.

Die signifikante Reduktion von Sulfamethazin und Koffein neben Paracetamol zeigt, dass das Material nicht nur auf Modellsbstanz wie Methylenblau, sondern auch auf pharmakologisch relevante Spurenstoffe anwendbar ist.

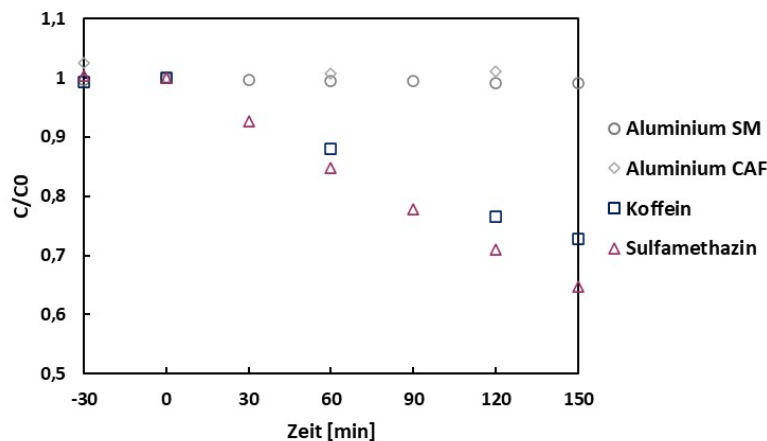


Abbildung 89. Photokatalytischer Abbau von Sulfamethazin und Koffein unter UV-A Licht mithilfe einer P25 Katalysatorschicht und nicht photokatalytisch aktives Aluminiumsubstrat als Vergleich.

7.3 Photokatalytische Aktivität von Beschichtungen aus dotiertem TiO₂

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der dotierten TiO₂ Proben, die durch Oxidationssynthese auf Basis von TiC, TiN und TiCN sowie durch nasschemische Dotierung der TiO₂ Pulver P25 und K7050 mit Eisen und Wolfram modifiziert wurden, wurden die Versuche erneut durchgeführt. Wie zu erwarten zeigte sich unter UV-A Beleuchtung keine signifikante Verbesserung der dotierten Proben im Vergleich zum undotierten P25-TiO₂. Für alle Proben lag die photokatalytische Aktivität genauso hoch wie für P25 oder darunter. Die Versuchsergebnisse hierzu sind im Anhang G dargestellt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Methylenblauabbaus aller dotierten Katalysatoren unter Blaulicht präsentiert. Zudem werden die Versuche zum Abbau von Paracetamol für ausgewählte dotierte Katalysatoren unter Blaulicht gezeigt.

7.3.1 Abbau von Methylenblau unter Blaulicht

Die Versuchsergebnisse zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der mittels Oxidationsverfahren hergestellten Pulver sind in Abbildung 90 und Abbildung 91 dargestellt. Die Katalysatorschichten wurden mit einer unbeschichteten Aluminiumprobe sowie einer P25-TiO₂ Beschichtung verglichen, wobei jeweils Messungen mit und ohne Blaulichtbeleuchtung durchgeführt wurden.

Abbildung 91 (A) zeigt die photokatalytische Abbauleistung für die ausgewählten TiC Proben. Trotz der geringeren Energie durch das Blaulicht erreicht die Beschichtung mit dem geringsten TiC Anteil von 1,5 % die höchste Abbaurrate ($\sim 53\%$), während die Proben mit 5,2 % und 13,2 % TiC nahezu identische Ergebnisse lieferten und etwa 7 % darunter schwächer sind. Dennoch liegen alle drei dotierten Katalysatoren in ihrer Aktivität mehr als 5 % über den Vergleichsbeschichtungen mit P25-TiO₂ sowie P25 im Dunkelversuch (ohne Beleuchtung). Die unbeleuchtete sowie die beleuchtete P25 Probe kommen dagegen auf nur knapp 40 % Abbau und unterscheidet sich fast um 10 % zu der TiC 1,5 Probe. Die anfängliche Adsorption ist für P25 ohne Beleuchtung am höchsten aber nicht 10 % höher als die TiC 1,5 Probe. Die initiale Adsorption bei $t = -15$ min zeigt eine Streuung von etwa 10 % zwischen den Proben, ohne dass ein eindeutiges Muster erkennbar ist. Weder die Proben mit der höchsten noch mit der geringsten Abbaurrate weisen die stärkste oder schwächste Adsorption zu Beginn des Experiments auf. Folglich ist der beobachtete Unterschied in der Methylenblaukonzentration nicht unmittelbar auf die anfängliche Adsorption zurückzuführen.

Neben ihrem TiC Anteil besitzen die Proben einen hohen Anatas Anteil von mindestens über 50 % auf, bei einem geringen Rutil Anteil von unter 35 %, siehe Kapitel 5.2. Damit ähneln sie der Zusammensetzung von P25, was je nach Batch im Bereich von 75/25 bis 85/15 (Anatas/Rutil) [292] rangiert.

Die größere Differenz könnte an einem schwach photokatalytischen Effekt liegen oder an veränderten Oberflächeneigenschaften der TiC Probe, die eine stärkere Adsorption verursachen. Allerdings ist das P25 Pulver wesentlich feiner als das hergestellte TiC Pulver. Die anderen beiden Proben sind TiC Proben und liegen im Bereich der Adsorptionsunterschiede, P25 ist mit Licht ist marginal besser aber adsorbiert zu Beginn kaum. Vermutlich zeigen alle Schichten außer TiC 1,5 keinen photokatalytischen Abbau.

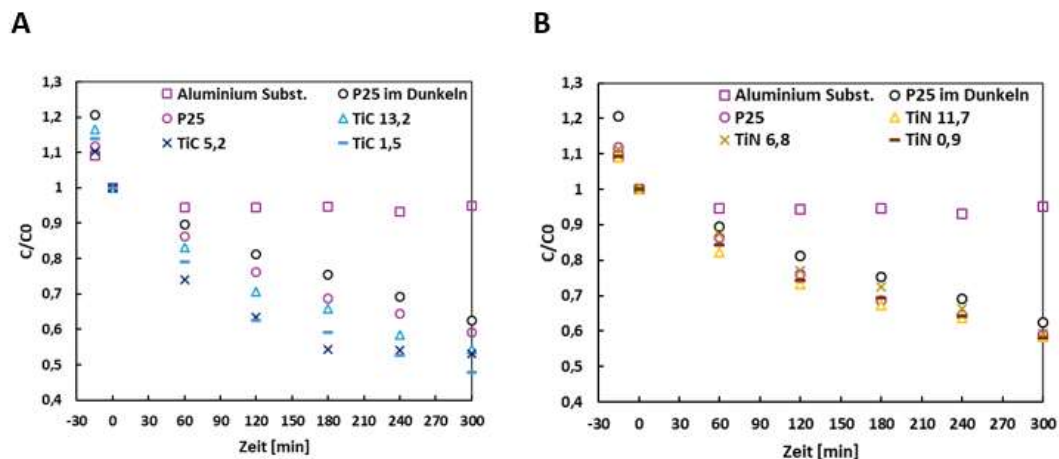


Abbildung 90. Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter Blaulicht mithilfe dotierter TiC (A) und TiN (B) TiO₂-Katalysatorschichten. P25 Katalysatorschicht und Aluminiumsubstrat als Vergleich.

Für das TiN System ergeben sich hingegen abweichende Ergebnisse, wie in Abbildung 90 B dargestellt. Hier erreichen alle drei TiN Proben einen Abbaugrad von etwa 40 %, was dem Bereich von P25-TiO₂ entspricht und leicht unter der P25-Probe im Dunkelversuch (ohne Beleuchtung) liegt. Letztere zeigte zu Beginn eine besonders ausgeprägte Adsorption, was die geringfügig schlechtere Gesamtabbaurrate erklären könnte. Die Analyse der Phasenzusammensetzung der TiN Proben zeigt, dass der Rutilanteil zwischen 77,3 % und 93,7 % liegt, während der Anatasanteil maximal 10 % beträgt, siehe Kapitel 5.3. Dies könnte eine plausible Erklärung für die geringe photokatalytische Aktivität im Vergleich zu P25 sein, das unter Blaulicht ebenfalls keine signifikante Photoreaktion aufweist. Da jedoch alle getesteten Pulver ähnliche Abbauraten zeigen – einschließlich P25 ohne Beleuchtung – ist es wahrscheinlicher, dass die beobachteten Effekte primär auf Adsorption und nicht auf eine photokatalytische Reaktion zurückzuführen sind. Dies steht im Einklang mit der Literatur, die belegt, dass P25 unter Blaulicht keine nennenswerte photokatalytische Aktivität aufweist [41].

Das TiCN System zeigt ein ähnliches Verhalten wie das TiN System, weist jedoch eine umgekehrte Phasenzusammensetzung auf, mit einem höheren Anatasanteil im Vergleich zu Rutil, siehe Kapitel 5.4. Aufgrund dieser Ähnlichkeit zu P25-TiO₂ könnte theoretisch eine erhöhte photokatalytische Aktivität erwartet werden. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, dass P25 und zwei der TiCN Proben nahezu identische Abbauraten aufweisen und nur geringfügig über der P25 Probe im Dunkelversuch (ohne Beleuchtung) liegen. Die TiCN 1,6-Probe könnte eine leicht verbesserte Performance im Vergleich zu den übrigen Pulvern besitzen, da ihr Unterschied zu den anderen Proben minimal größer ausfällt, wie in Abbildung 25 dargestellt. Allerdings ist die anfängliche Adsorption bei P25 besonders ausgeprägt, sodass die Unterschiede zwischen den TiCN Schichten nach 300 Minuten als vernachlässigbar einzustufen sind. Dies deutet darauf hin, dass die TiCN Schichten keine signifikante photokatalytische Aktivität aufweisen.

Abbildung 91 B zeigt die Messreihen der beiden mit Wolframoxid (WO₃) dotierten TiO₂ Pulver (P25 und K7050) sowie des mit Eisenoxid dotierten P25. Trotz einer anfänglich hohen Adsorption weisen alle Proben eine ähnliche photokatalytische Aktivität wie P25 im Dunkelversuch (ohne Beleuchtung) auf. Aufgrund der starken initialen Adsorption und des anschließend beobachteten Abbaus ist davon auszugehen, dass die gemessenen Effekte nicht auf photokatalytische Reaktionen, sondern vielmehr auf die Absorptionseigenschaften von Methylenblau zurückzuführen sind. Die nanoskalig poröse Schicht mit hoher innerer Oberfläche könnte hierbei eine zentrale Rolle spielen. Umgekehrt formuliert zeigt die Dotierung von P25 und K7050 mit WO₃ mittels Fällungsprozess keinerlei Verbesserung der photokatalytischen Aktivität im Blaulichtbereich.

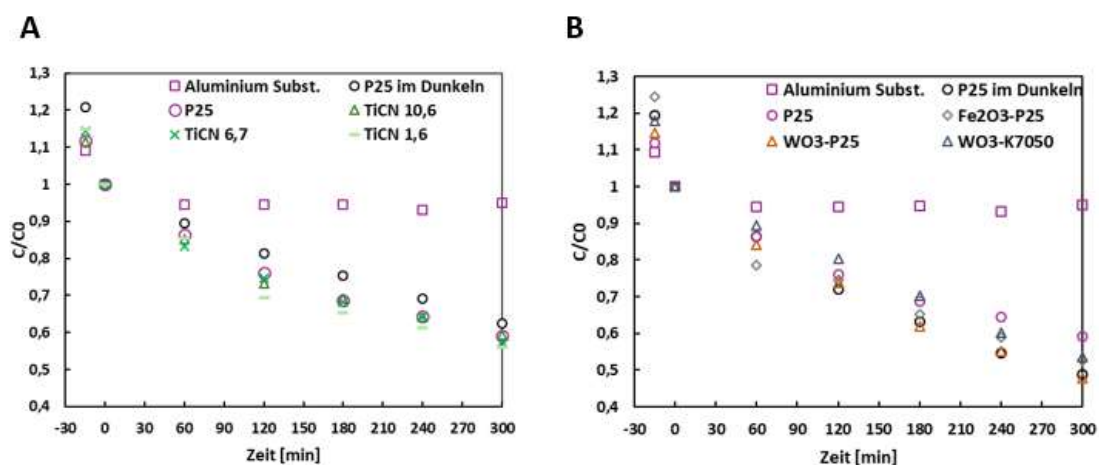


Abbildung 91. Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter Blaulicht mithilfe dotierter TiCN (A) und nasschemisch dotierten (B) TiO₂ Katalysatorschichten. P25 Katalysatorschicht und Aluminiumsubstrat als Vergleich.

7.3.2 Abbau von Paracetamol unter Blaulicht

Aufgrund der hohen und schwankenden Adsorptionseigenschaften von Methylenblau an der Oberfläche der hergestellten TiO₂ Beschichtungen ist es schwierig, einen verstärkten Abbau eindeutig auf eine photokatalytische Aktivität zurückzuführen. Darüber hinaus ist Methylenblau nicht UV-stabil und unterliegt bereits bei geringen Mengen an Tageslicht einem selbstständigen Abbau (siehe Kapitel 2.4.4). Um diesen Einschränkungen entgegenzuwirken und eine zuverlässige Bewertung der Dotierungseffekte sowie einer möglichen Aktivierung unter Blaulicht zu ermöglichen, wurde Paracetamol als UV-stabile Indikatorsubstanz ausgewählt. Die Experimente wurden unter Blaulicht wiederholt, wobei die Ergebnisse in Abbildung 92 dargestellt sind.

Die Messergebnisse zeigen eindeutig, dass keine der untersuchten Beschichtungen zu einem Abbau von Paracetamol führt. Weder die nasschemisch hergestellten Schichten noch die aus dem Oxidationsverfahren zeigen eine Tendenz zur photokatalytischen Aktivität. Der Messwert für TiN 6,8 % ist als Messfehler zu betrachten und wird nicht weiter berücksichtigt. Daraus ergibt sich, dass Paracetamol in diesem Versuchsaufbau nicht als geeignete Indikatorsubstanz betrachtet werden kann. Die Blaulichtstrahlung war offenbar nicht ausreichend intensiv, um eine Aktivierung des Katalysators zu bewirken. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Dotierung entweder nicht stark genug war oder nicht die gewünschte Modifikation der elektronischen Struktur des TiO₂ bewirkt hat.

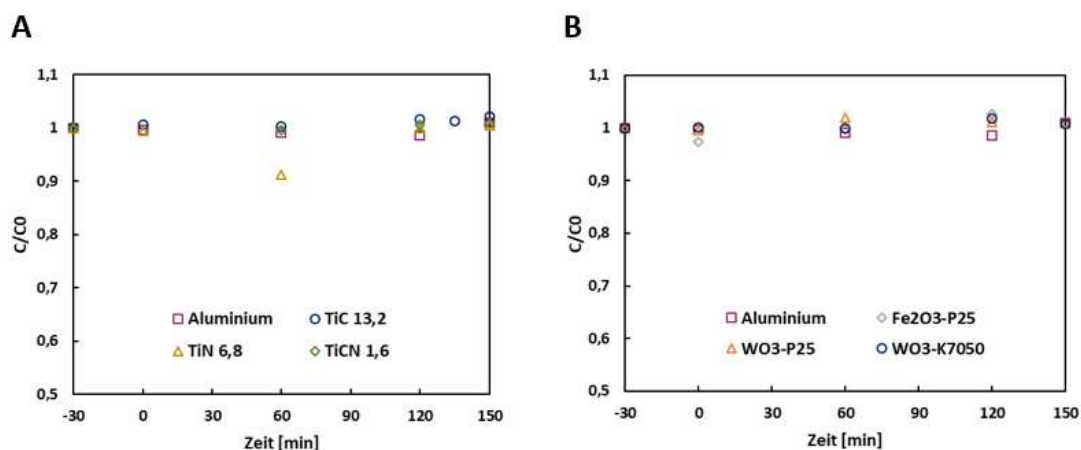


Abbildung 92. Photokatalytischer Abbau von Paracetamol unter Blaulicht mithilfe ausgewählter TiC, TiN und TiCN Schichten (A) und den nasschemisch dotierten TiO₂ Katalysatorschichten (B), sowie Aluminiumsubstrat als Vergleich.

7.4 Fazit

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass Methylenblau als Indikatorsubstanz für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität ungeeignet ist. Während es in der wissenschaftlichen Literatur häufig als Standardfarbstoff für derartige Untersuchungen verwendet wird, traten in den Experimenten erhebliche Schwankungen in den Adsorptionseigenschaften der hergestellten TiO₂ Beschichtungen auf. Dies erschwerte die eindeutige Zuordnung eines verstärkten Abbaus zur photokatalytischen Aktivität. Zudem ist Methylenblau nicht UV-stabil und unterliegt bereits bei geringen Mengen an Tageslicht einem selbstständigen Abbau, was die Interpretation der Ergebnisse zusätzlich verfälscht.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde Paracetamol als alternative Indikatorsubstanz eingesetzt, da es UV-stabil ist und keine signifikanten Adsorptionseffekte aufweist. Die Experimente zeigten jedoch, dass keine der getesteten dotierten Katalysatoren einen Abbau von Paracetamol unter Blaulicht bewirkte. Dies legt nahe, dass entweder die Dotierung nicht effektiv war oder die Blaulichtstrahlung nicht ausreichte, um eine Aktivierung der Katalysatoren zu erzielen. Darüber hinaus zeigten sich

Unterschiede zwischen den beiden Dotierungsverfahren. Beim Oxidationsverfahren wurden leichte Abweichungen in der photokatalytischen Aktivität beobachtet, die darauf hindeuten, dass bestimmte Modifikationen der elektronischen Struktur erfolgt sein könnten. Die nasschemische Dotierung dagegen war insgesamt nicht erfolgreich, da alle Messwerte schlechter ausfielen als die der undotierten P25 Referenz. Dies deutet darauf hin, dass die gewählten Dotierungselemente oder die verwendete Präparationsmethode nicht zu einer effektiven Reduktion der Bandlücke oder einer verbesserten Aktivität geführt haben.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wird für den Bau der Photokatalyse-Prototypenreaktoren im folgenden Kapitel P25-TiO₂ als Katalysatorpulver ausgewählt. Dieses Material zeigte unter UV-A Beleuchtung die höchste Abbauleistung bei der Reduktion von Paracetamol und erwies sich zudem als effektiv beim Abbau von Sulfamethazin und Koffein. Darüber hinaus ist P25-TiO₂ in der wissenschaftlichen Literatur umfassend dokumentiert, wird bereits großindustriell produziert und ist daher kostengünstig sowie gut verfügbar.

8 Design von solar-autarken Reaktoren und Charakterisierung ihrer photokatalytischen Aktivität

In diesem Kapitel werden solar-autarke Photokatalysereaktoren vorgestellt, die auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel basieren und unter der Prämisse einer Anwendung im Low-Tech-Bereich entwickelt wurden. Als Photokatalysator wurde P25-TiO₂ ausgewählt, da dieser unter den am Markt verfügbaren Katalysatoren unter künstlicher UV-A Strahlung die höchste photokatalytische Effizienz aufweist (siehe Kapitel 7). Auch im Vergleich zu den in Kapitel 5 entwickelten dotierten Photokatalysatoren zeigt P25 eine überlegene Aktivität. Die photokatalytische Beschichtung der Reaktoroberflächen erfolgt mittels der in Kapitel 6 beschriebenen Verfahren. Es werden zwei unterschiedliche Reaktortypen vorgestellt: Der erste Typ basiert auf einem Aluminiumsubstrat, wobei U-Profile durch das Walzverfahren mit TiO₂ beschichtet werden. Der zweite Typ wird additiv gefertigt, indem die Reaktorstrukturen mittels 3D-Druck aus Polymer hergestellt, grundiert und anschließend mit dem Sprühverfahren beschichtet werden.

Die hier präsentierten Reaktorkonzepte unterscheiden sich wesentlich von den in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Ansätzen, insbesondere durch ihre einfache und kosteneffiziente Fertigung. Darüber hinaus erweitern sie das SODIS Verfahren um eine photokatalytische Reinigungsstufe, wodurch eine weitergehende Wasseraufbereitung ermöglicht wird.

8.1 Vorversuche

Die Vorversuche zu dieser Thematik dienen zur Entscheidungsfindung, ob eine Abdeckung der Reaktoren sinnvoll ist und falls ja, welches Material sich dafür am besten eignet.

8.1.1 Materialuntersuchung zur Reaktorabdeckung

Zur Eingrenzung geeigneter Reaktorkonzepte wurden zunächst Vorversuche unter Solarstrahlung durchgeführt, wobei Methylenblau als Modellsubstanz zum Einsatz kam. Dabei wurden verschiedene transparente Materialien untersucht, die potenziell als Abdeckung für die Reaktoren dienen können. Im Fokus standen ihre UV-Transmissionseigenschaften sowie die Materialkosten. Ziel der Untersuchungen war es, die Realisierbarkeit eines geschlossenen Reaktordesigns im Vergleich zu einer offenen Bauweise zu bewerten. Ein geschlossenes System bietet den Vorteil, dass Wasserverluste durch Verdunstung vermieden werden und eine externe Kontamination des zu behandelnden Wassers ausgeschlossen werden kann.

Für den Einsatz im Low-Tech-Bereich sind kostengünstige Materialien mit hoher UV-A Durchlässigkeit von besonderem Interesse. Auf Basis einer Markt- und Literaturrecherche wurden fünf potenziell geeignete Kunststoffe ausgewählt (Plexiglas XT, Polycarbonat PC, Acryglas XT und GS sowie PVC-U). Diese erwiesen sich als vielversprechende Option, da sie im Vergleich zu Glas eine höhere mechanische Stabilität aufweisen und somit weniger bruchanfällig sind. Es ist jedoch zu beachten, dass Materialien wie Acrylglas und Plexiglas zwar aufgrund ihrer Bezeichnung häufig mit Glas assoziiert werden, jedoch polymerbasiert sind. Borosilikatglas ist in die Untersuchung einbezogen, da es eine hohe chemische und thermische Beständigkeit aufweist – allerdings sind die Anschaffungskosten im Vergleich zu Kunststoffen signifikant höher.

Zur Bestimmung der optischen Transmission wurden Experimente mittels UV-VIS Spektroskopie im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1100 nm durchgeführt (vgl. Kapitel 3.5.3). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 93 dargestellt. Im UV-A Bereich (315–380 nm) weist Borosilikatglas eine signifikant hohe Transmission auf. Bereits ab 270 nm ist ein deutlicher Anstieg der Transmission zu beobachten, wobei bei 340 nm Werte von über 90 % erreicht werden. Unter den untersuchten

Kunststoffen zeigen insbesondere Acrylglas XT (extrudiert) und Acrylglas GS (gegossen) eine vergleichsweise hohe Transmission. Allerdings liegt das Maximum der Transmission für XT bei 270 nm mit einem Wert von ca. 20 %, was außerhalb des relevanten UV-A Spektrums liegt. Für GS beträgt die Transmission bei 315 nm lediglich 5,9 %. Für beide Materialien beginnt der signifikante Anstieg der Transmission erst ab 360 nm, wobei ab 400 nm Werte von über 90 % erreicht werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt Plexiglas XT, bei dem die Transmission ab 365 nm ansteigt und bei 400 nm ebenfalls über 90 % liegt. Im Gegensatz dazu absorbieren PVC-U und Polycarbonat nahezu die gesamte UV-Strahlung im betrachteten Spektrum und weisen keine nennenswerte Transmission im UV-Bereich auf. Zusammenfassend ergibt sich, dass die Transmission der Kunststoffe bei der für die Aktivierung von reinem TiO_2 erforderlichen Wellenlänge von 365 nm nur im niedrigen einstelligen Bereich liegt und erst ab 400 nm Werte über 90 % erreicht werden. Aufgrund seiner günstigen Transmissionseigenschaften stellt Borosilikatglas ein besonders geeignetes Material für die Reaktorabdeckung dar, da bereits ab 340 nm eine Transmission von über 90 % gewährleistet ist. Für den Einsatz von Kunststoffabdeckungen sind hingegen dotierte Photokatalysatoren erforderlich, die über eine reduzierte Bandlücke verfügen und somit bereits bei Wellenlängen unter 400 nm angeregt werden können.

Zur Überprüfung der Messergebnisse der Transmissionsmessungen wurden Experimente durchgeführt, um den Einfluss verschiedener transparenter Materialien auf die photokatalytische Abbaubarkeit zu evaluieren. Hierzu wurde ein Testreaktor entworfen und mittels additiver Fertigung hergestellt. Der Reaktor ist für die Aufnahme eines Aluminiumsubstrates mit photokatalytischer Beschichtung ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 4\text{ mm}$) konzipiert und umfasst ein Volumen von 500 ml. Die einfallende Sonnenstrahlung tritt durch eine rechteckige Öffnung oberhalb der Platte in den Reaktor ein und kann durch verschiedene strahlungsdurchlässige Substrate abgedeckt werden. Die Versuchsdauer beträgt 6 Stunden, wobei stündlich eine Probe entnommen wird. Die verbleibende Konzentration des Methylenblaus wird mittels UV-VIS Spektroskopie analysiert (vgl. Kapitel 3.6.1). Da keine mechanische Durchmischung des Reaktorinhalts erfolgt, wird das Versuchsvolumen nach jeder Probenentnahme manuell homogenisiert.

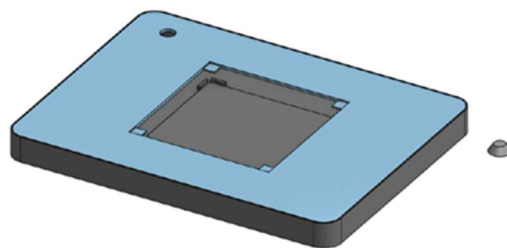
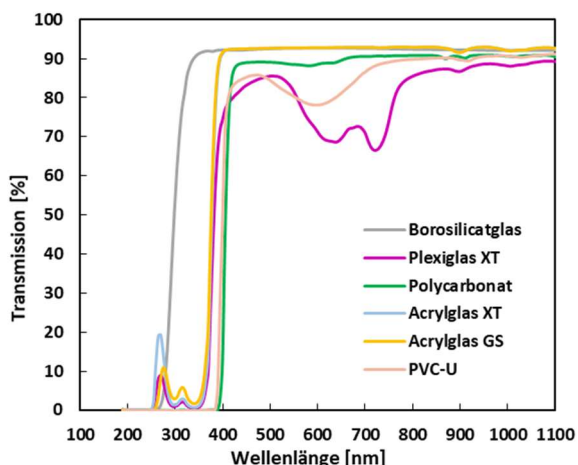


Abbildung 93. Transmissionseigenschaften der verschiedenen Materialien zu Abdeckung von Reaktoren (links) und der Versuchsreaktor zur Charakterisierung verschiedener Materialien zur Reaktorabdeckung (rechts).

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit und ohne photokatalytische Katalysatorplatte (P25-TiO_2) sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die photokatalytische Abbaurrate unterscheidet sich signifikant zwischen den beiden Versuchsanordnungen: Mit eingelegter TiO_2 Katalysatorplatte konnte eine Reduktion der Methylenblaukonzentration um bis zu 95,4 % erreicht werden, was nahezu zur vollständigen Entfärbung der Lösung führte. Ohne Katalysator blieb die blaue Färbung des Methylenblaus hingegen deutlich sichtbar. Der Unterschied in der Abbaueffizienz zwischen den beiden

Versuchsbedingungen beträgt etwa 60 %. Da die Versuche nur einmal durchgeführt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Ergebnisse innerhalb der experimentellen Standardabweichung liegen. Auffällig ist, dass bei den Versuchen mit Katalysator die Abdeckung mit Borosilikatglas einen relativ niedrigen Abbau bewirkte, während diese Abdeckung ohne Katalysator hingegen zu den besten Ergebnissen führte. Zudem zeigte die Konfiguration ohne Abdeckung und ohne Katalysator den geringsten Abbau, was unerwartet ist, da ohne Abdeckung das komplette Spektrum der Sonne ungefiltert einfällt und in beiden Fällen mit den höchsten Abbaueffizienzen gerechnet wurde. Eine signifikante Reduktion des Volumens der MB Lösung konnte über die Versuchszeit nicht beobachtet werden. Für die untersuchten Kunststoffe ließ sich kein eindeutiger Trend hinsichtlich der photokatalytischen Abbaueffizienz feststellen. Die initiale Hypothese, dass Borosilikatglas aufgrund seiner hohen UV-Transmissionseigenschaften eine verbesserte Abbaurate ermöglichen würde, konnte durch diese Versuchsreihe nicht bestätigt werden.

Tabelle 27. Methylenblau Abbau nach 360 min Versuchslaufzeit in den Versuchsreaktoren unter verschiedenen Abdeckungen (n=1).

Material	Methylenblau Abbau nach 360 min [%]	
	Mit TiO ₂ Katalysator	Ohne TiO ₂ Katalysator
Borosilikatglas	85,7	35,5
Plexiglas XT	80,9	33,8
Polycarbonat	90,4	33,6
Acrylglas XT	93,3	34,8
Acrylglas GS	95,4	35,4
PVC-U	95,7	33,2
Ohne Abdeckung	90,1	29,8

Bei allen Versuchen, die mit einer Abdeckung durchgeführt wurden, konnte im Verlauf der Experimente eine Ansammlung von Gasblasen unterhalb der Abdeckung beobachtet werden (siehe exemplarische Darstellung in Abbildung 94). Dieses Phänomen lässt sich durch die temperaturbedingte Reduktion der Sauerstofflöslichkeit im Wasser erklären: Mit zunehmender Sonneneinstrahlung während der Versuchslaufzeit steigt die Wassertemperatur, wodurch die Sauerstoffsättigungsgrenze erreicht wird und überschüssiger gelöster Sauerstoff ausgast. Zudem entstehen im Zuge der photokatalytischen Reaktion ebenfalls gasförmige Reaktionsprodukte (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Allerdings wurde die Gasblasenbildung auch bei den Reaktoren ohne Katalysator beobachtet, sodass der Einfluss der photokatalytischen Gasentwicklung in diesem Versuchsaufbau als vernachlässigbar betrachtet werden kann. Weiterhin zeigte sich, dass ein nicht vollständig luftdicht abgeschlossener Reaktor zum Einschluss von Luftblasen führen kann, wie ebenfalls in Abbildung 94 ersichtlich ist. Innerhalb dieser Luftkammern kondensiert Wasser an der Abdeckungsoberfläche, wodurch sich Wassertropfen bilden. Diese Tropfen reflektieren die einfallende Sonnenstrahlung, was zu einer Abschwächung der Strahlungsintensität im Reaktorinneren führt. Um diesen Effekt zu minimieren und eine maximale Transmission der UV-Strahlung sicherzustellen, ist es erforderlich, dass das Reaktorsystem vollständig luftdicht abgeschlossen wird und die entstehenden Luftbasen über ein Gasableitungssystem abgeleitet werden.



Abbildung 94. Glasblasenbildung an der unteren Seite der Abdeckungen des Versuchsreaktors.

8.1.2 Fazit

Die Vorversuche zeigten, dass eine Reaktorabdeckung bzw. der Einsatz eines geschlossenen Reaktorsystems im Low-Tech-Bereich nicht praktikabel ist. Durch die Reaktion selbst sowie durch temperaturbedingte Effekte entstehen Gase, deren Abführung in einem geschlossenen System aufwendig wäre. Der hierfür erforderliche technische Aufbau eines Gasableitungssystems würde den baulichen und finanziellen Aufwand erheblich erhöhen. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich mit offenen Reaktorkonzepten gearbeitet.

8.2 Entwicklung und Charakterisierung der Prototypenreaktor aus Aluminium

Die Prototypenreaktoren aus Aluminium U-Profilen wurden im Rahmen der Studienarbeit von Alessia Riccio unter der Betreuung von Lukas Dufner am Institut entwickelt und ist in der Arbeit ausführlich dokumentiert [255].

Ziel dieser Arbeit war die Konstruktion eines solar-autarken Photokatalysereaktors, der als dezentrale Hauswasseraufbereitungsanlage (HWT) eingesetzt werden kann und die gemäß WHO-Richtlinien empfohlene tägliche Frischwassermenge von 200 Litern für eine vierköpfige Familie bereitstellt [6]. Die Anforderungen an den Reaktor entsprechen den für Länder mit niedrigen Haushaltseinkommen im globalen Süden als Alternative für die in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Verfahren. Um eine einfache Transportierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Abmessung des Reaktors auf die Fläche einer Europalette (1,2 m × 0,8 m) ausgelegt. Neben einer möglichst benutzerfreundlichen Bedienung wurde vorausgesetzt, dass das Rohwasser zunächst durch einen Sandfilter vorgereinigt wird, der insbesondere Schwebstoffe zurückhält, bevor es den Photokatalysereaktor zur Elimination pathogener Mikroorganismen (Bakterien, Viren, Protozoen) im Durchflussbetrieb ohne Rezirkulation passiert. Auf Basis der Vorversuche wurde entschieden, auf eine Abdeckung der wasserführenden Elemente zu verzichten, da diese die technische Komplexität des Reaktors erhöhen und die Reinigung bzw. Rückspülung erschweren würde. Für die konstruktive Entwicklung wurden gemäß der VDI-Richtlinie 2221 („Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme“), wie in 3.4 beschrieben, mehrere Lösungsvorschläge erarbeitet und insgesamt drei Prototypenreaktoren umgesetzt und charakterisiert. Dabei wurde die Systembauweise (Flach- oder Stufensystem) und die Länge der Gerinneabschnitte bzw. die Anzahl der Stufen (mäanderförmig längs oder quer zur Unterlage) variiert.

Aufgrund mehrerer Nachteile des Flachsystems, insbesondere der unkontrollierten Rückstauung des Wassers in den Profilen, wurde das Stufensystem als bevorzugte Bauweise ausgewählt. Zur Optimierung der Durchmischung und zur Erhöhung der Turbulenz wurde schließlich der Reaktor mit

der höchsten Stufenzahl (18 U-Profile, quer zur Unterlage angeordnet) als bestgeeignete Konfiguration bestimmt. Aus diesem 18-Stufen-Prototypenreaktor wurde ein kompakter 2-stufiger Testreaktor abgeleitet, um die Charakterisierung verschiedener Beschichtungen zu ermöglichen und den Transportaufwand zu reduzieren.

8.2.1 Materialien, Aufbau und Konzept

Als wasserführende Bauteile wurden offene Aluminium-U-Profile ausgewählt, die horizontal angeordnet und durch 3D gedruckte Verbindungselemente aus PLA Filamenten miteinander verbunden sind. Die Materialauswahl erfolgte auf Basis der geringen Kosten, der breiten Verfügbarkeit sowie der spezifischen Anforderungen an Hauswasseraufbereitungsanlagen im Low-Tech-Bereich. Aluminium zählt zu den unedlen Metallen und ist aufgrund seiner weiten Verbreitung ein kostengünstiges und leicht verfügbares Baumaterial. Ein entscheidender Vorteil ist die spontane Bildung einer Passivschicht aus Aluminiumoxid, die sich unter Umgebungseinflüssen (Luft, Wasser) an der Oberfläche ausbildet und einen effektiven Korrosionsschutz bietet (vgl. Kapitel 3.3.1). Darüber hinaus existiert in der wissenschaftlichen Literatur eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren für TiO_2 auf Aluminiumsubstraten (vgl. Kapitel 2.5.2), was eine gezielte funktionale Oberflächenmodifikation ermöglicht. Die eingesetzten Aluminiumprofile weisen eine Länge von 650 mm, eine Breite von 60 mm sowie eine Höhe von 15 mm bei einer Materialstärke von 1 mm auf. Um die volle Breite einer Europalette (800 mm) auszunutzen, verbleiben beidseitig 75 mm Platz für die 3D-gedruckten gekrümmten Verbindungselemente. Die Kurvensegmente sowie die Ein- und Auslasskomponenten des Reaktors werden aus PLA gefertigt, wobei ein handelsüblicher 3D-Drucker im niedrigen Preissegment zum Einsatz kommt. Die Verbindungselemente verfügen über zwei Auflageflächen bzw. passgenaue Aussparungen zur Aufnahme der U-Profile (Punkte 1 und 4), wie in Abbildung 95 dargestellt.

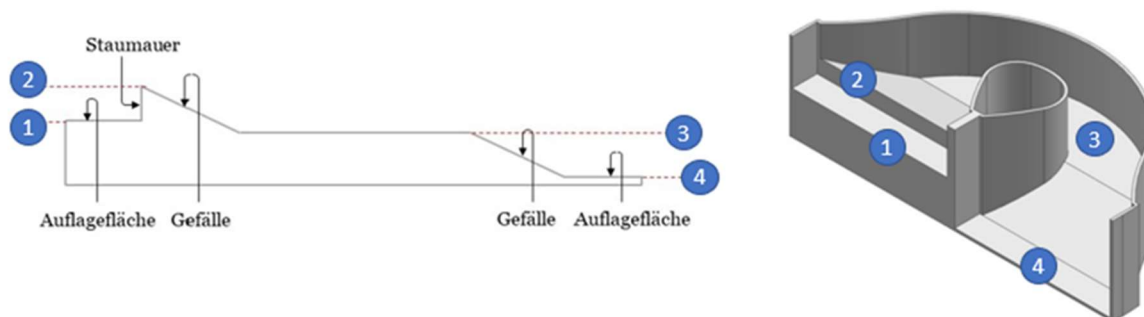


Abbildung 95. Prinzip Skizzen als radialen Schnitt durch die Konstruktion (links), die den Höhenverlauf für das Stufensystem aufzeigen (links) und eine Visualisierung des Elements mit den entsprechenden Höhen (rechts).

Die Wehrwand (Punkt 2), die 4 mm über das Profil hinausragt, erfüllt eine wesentliche Funktion. Sie bewirkt eine Wasseraufstauung, wodurch eine vollständige Benetzung der Profiloberfläche sichergestellt wird und damit die Verweilzeit des Wassers im Profil verlängert. Aufgrund der Oberflächenspannung steigt die Wasserhöhe im Profil bis zu 10 mm, was in Abbildung 96 deutlich zu erkennen ist. Das nachgelagerte Gefälle zwischen Punkt 2 und Punkt 3 sowie Punkt 3 und Punkt 4 führt zu einer Beschleunigung des Wasserflusses und fördert eine intensivere Verwirbelung, wodurch die Turbulenz und damit die Stofftransportprozesse innerhalb des Reaktors verbessert werden. Die Fließgeschwindigkeit beim Durchströmen der Kurvensegmente wird durch das mittlere Gefälle von 55,56 % erhöht, was eine zusätzliche Durchmischung bewirkt. Ein weiterer geometrischer Einflussfaktor auf die Fließgeschwindigkeit ist die Veränderung des Querschnitts in Fließrichtung, welche die hydrodynamischen Bedingungen innerhalb des Reaktors beeinflusst. Die CAD-

Konstruktionszeichnungen der 3D gedruckten Verbindungselemente sind im digitalen Anhang enthalten.



Abbildung 96. Höhenlevel in dem Verbindungselement beim Durchfluss von Wasser (links) und der Stauwasserstand am Profilende verursacht durch die Oberflächenspannung oberhalb des Wehres.

Der Reaktor wurde als modulares System konzipiert, um eine bedarfsgerechte Skalierung zu ermöglichen und ermöglicht eine variable Erweiterung der Stufenanzahl. In Abbildung 97 ist die kleinstmögliche Reaktoreinheit mit ihren Einzelkomponenten dargestellt. Für eine Konfiguration mit zwei Profilen sind jeweils ein Einlass- und ein Auslasselement sowie ein Verbindungselement erforderlich. Für jede zusätzliche Reaktorstufe wird lediglich ein weiteres Profil sowie ein weiteres Verbindungselement ergänzt. Die Tragstruktur muss lediglich an die individuelle Skalierung angepasst werden, was eine hohe Flexibilität bei der Erweiterung und Anpassung des Reaktorsystems an unterschiedliche Wasseraufbereitungskapazitäten gewährleistet.



Abbildung 97. 2-Profil Reaktor in Einzelteilen.

8.2.2 Reaktoren und Beschichtung

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Versuchsreaktoren realisiert: der kleinstmögliche zweistufige Reaktor bestehend aus zwei U-Profilen (Testreaktor R2) sowie der 18-stufige Prototypenreaktor R18, bestehend aus 18 U-Profilen. Beide Reaktoren wurden mit der in Kapitel 6 entwickelten Katalysatorschicht versehen, die mittels Walzverfahren (siehe Kapitel 6.2) aufgetragen wurde. Als Photokatalysator wurde P25-TiO₂ ausgewählt, da es eine hohe photokatalytische Aktivität aufweist (vgl. Versuchsergebnisse Kapitel 7). Zudem ist für solarbetriebene photokatalytische Reaktoren kein dotierter Katalysator erforderlich, da der UV-Anteil im Sonnenspektrum ausreicht, um die Katalysatorschicht zu aktivieren. Dies wurde in Vorversuchen durch den Abbau von Methylenblau eindeutig nachgewiesen (vgl. Kapitel 8.1). Da der Methylenblauabbau vergleichsweise einfach ist – das Molekül kann auch ohne Katalysator durch Photolyse zersetzt werden, wenngleich mit signifikant

geringerer Effizienz (vgl. Kapitel 8.1) – werden für den Betrieb der Reaktoren weitere organische Spurenstoffe als Modellschubstanzen ausgewählt. Im Testreaktor R2 werden zunächst der Abbau von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin untersucht, bevor anschließend Versuche zur Trinkwasseraufbereitung im Prototypenreaktor R18 durchgeführt werden. Für beide Reaktortypen wird jeweils ein unbeschichtetes Referenzsystem ohne Katalysatorschicht gefertigt, das in jedem Experiment als Vergleichsreaktor parallel betrieben wird. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Unterschiede und Spezifikationen der beiden Reaktortypen ist in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28. Reaktoreigenschaften des Test-(R2) und Prototypenreaktors (R18) im Vergleich.

Reaktor Eigenschaften	Testreaktor (R2)	Prototypenreaktor (R18)
Anzahl Aluminiumprofile [-]	2	18
Anzahl Verbindungselemente [-]	1	17
Anzahl Einlass [-]	1	1
Anzahl Auslass [-]	1	1
Reaktorvolumen [dm ³]	0,62	5,6
Katalysatorfläche [dm ²]	7,8	70,2
Höhenunterschied gesamt [cm]	1,6	28,8
Auflagestruktur	3D gedrucktes PLA	Holz

Neben der Anzahl der Profile unterscheiden sich die beiden Reaktortypen insbesondere in ihrer Betriebsweise. Während der kleine Testreaktor (R2) mithilfe eines Vorlagebehälters als Loop-Reaktor betrieben wird, erfolgt der Betrieb des Prototypenreaktors (R18) im Durchflussmodus, wie ausführlich in Kapitel 3.6.6 und 3.6.7 beschrieben. Abbildung 98 ist der zusammengesetzte und beschichtete Testreaktor dargestellt, der aus den in Abbildung 97 gezeigten Einzelkomponenten montiert wurde. Abbildung 99 zeigt den Aufbau eines unbeschichteten und eines beschichteten Prototypenreaktors R18 während eines Experiments. Beide Reaktoren wurden auf dem Dach des Instituts installiert und mithilfe höhenverstellbarer Möbelfüße präzise horizontal ausgerichtet, um eine gleichmäßige Wasserhöhe in den Profilen zu gewährleisten.

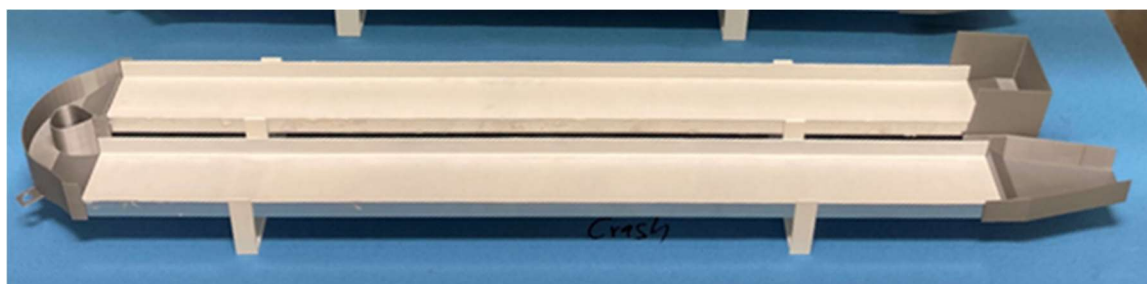


Abbildung 98. Testreaktor R2 mit beschichteter TiO₂ photokatalytischer Beschichtung.

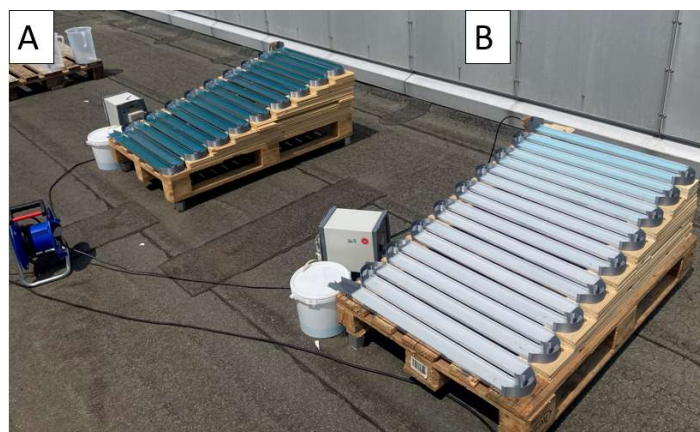


Abbildung 99. Unbeschichteter (A) und mit TiO_2 Katalysatorbeschichtung beschichteter (B) Prototypenreaktor (R18) im freien aufgebaut.

8.3 Photokatalytische Aktivität und Desinfektionsleistung im Aluminiumreaktor

In diesem Unterkapitel sind alle Versuche zu den R2 und R18 Aluminiumreaktoren dokumentiert. Die photokatalytische Aktivität wurde mit Abbau des Farbstoffes Methylenblau und den Modellsubstanzen auf dem Feld der Spurenstoffe Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) bestimmt. Desinfektionsversuche fanden mit für die Trinkwasseraufbereitung relevanten Indikatororganismen statt.

8.3.1 Einfluss der Durchflussrate

Zur Untersuchung des Einflusses der Durchflussrate auf den photokatalytischen Abbau von PCT wurden drei Experimente mit unterschiedlichen Volumenströmen durchgeführt, wie in Kapitel 3.6.6 beschrieben. Parallel dazu wurde ein Kontrollreaktor ohne Katalysatorbeschichtung betrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 100 dargestellt. Die PCT Konzentration wurde über die Versuchsdauer in Abhängigkeit der kumulativen solaren Strahlungsenergie dargestellt, was die unterschiedlichen Längen der Abbaukurven erklärt. Die Daten zeigen eindeutig, dass die PCT Konzentration in den Kontrollversuchen ohne Katalysator leicht anstieg, was auf Verdunstungseffekte innerhalb der offenen Rinnen des Reaktors zurückgeführt wird (ca. 100 – 200 ml). Ein photolytischer Abbau von PCT konnte nicht nachgewiesen werden, wodurch die Eignung von PCT als Modellsubstanz zur Evaluierung der photokatalytischen Aktivität bestätigt wird. Im Gegensatz dazu weisen die Abbaukurven der katalysatorbeschichteten Reaktoren (K100, K120, K200) vergleichbare Abbauraten auf. Das Fehlen einer signifikanten Korrelation zwischen hohen und niedrigen Durchflussraten deutet darauf hin, dass die Durchflussrate und damit eine potenzielle Massentransportlimitierung im untersuchten Bereich (100 bis 200 mL/min) bis zu einem Abbaugrad von 70 % keinen maßgeblichen Einfluss auf die Abbaukinetik hat.

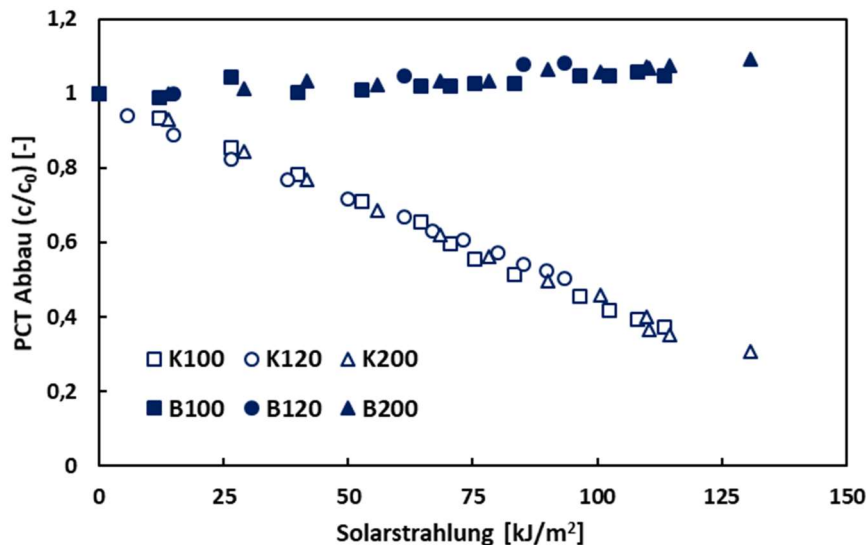


Abbildung 100. PCT Abbau bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg/L bei variierenden Durchflussraten von 100, 150 und 200 mL/min, aufgetragen über die kumulierte Sonneneinstrahlung. Die Versuchsdauer betrug 180 Minuten.

8.3.2 Einfluss der Anfangskonzentration

Die Versuche wurden gemäß Kapitel 3.6.6 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in Abbildung 101 sowie Tabelle 29 dargestellt. Die gemessenen PCT Konzentrationen wurden über die kumulierte solare Strahlungsenergie aufgetragen. Die unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten innerhalb der einzelnen Messreihen resultiert aus der variierenden Anzahl an Wiederholungen der Versuche mit identischer Ausgangskonzentration. Während die Versuche mit 14 mg/L und 6 mg/L jeweils zweimal durchgeführt wurden, erfolgten für die Konzentration von 10 mg/L insgesamt drei Wiederholungen. In sämtlichen Versuchen wurde eine Reduktion der PCT Konzentration beobachtet und zeigen eine geringe Streuung der Messwerte, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit hinweist. Die Ergebnisse der Kontrollversuche sind in dieser Darstellung nicht enthalten, da das Abbauverhalten von PCT im Vergleichsreaktor ohne Katalysator bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde und keine Abweichungen aufwies. Die geplante Versuchsdauer betrug 180 Minuten und konnte in allen Versuchen eingehalten werden, mit Ausnahme des Experiments 14_1, das nach 135 Minuten aufgrund einsetzenden Regens abgebrochen werden musste. In zwei Fällen (10_3 und 14_1) wurde die Datenerfassung bis zu einer Gesamtdauer von 210 Minuten fortgesetzt. Die Abbauraten variierten zwischen 37,0 % (Versuch 10_1) und 75,1 % (Versuch 10_3). Die UV-A Dosis der solaren Strahlung hatte einen signifikanten Einfluss auf die PCT Konzentration, wobei eine höhere Strahlungsintensität zu einer erhöhten Abbaurate führte. Für alle Versuche lag das Verhältnis von Abbau zu eingestrahelter Energie in einem engen Bereich zwischen 0,41 und 0,45 %/(kJ/m²), mit Ausnahme der Versuche mit der niedrigsten Ausgangskonzentration (6 mg/L), bei denen dieser Wert erhöht war.

Basierend auf diesen Daten erscheint das Abbauverhalten von PCT als linear und direkt mit der Solarstrahlung sowie der Ausgangskonzentration korrelierbar. Ein möglicher Einfluss meteorologischer Faktoren wie Wind und Luftfeuchtigkeit, die die Verdunstungsrate beeinflussen, könnte erklären, warum die Experimente 06_01 und 06_02 bessere Ergebnisse lieferten als erwartet.

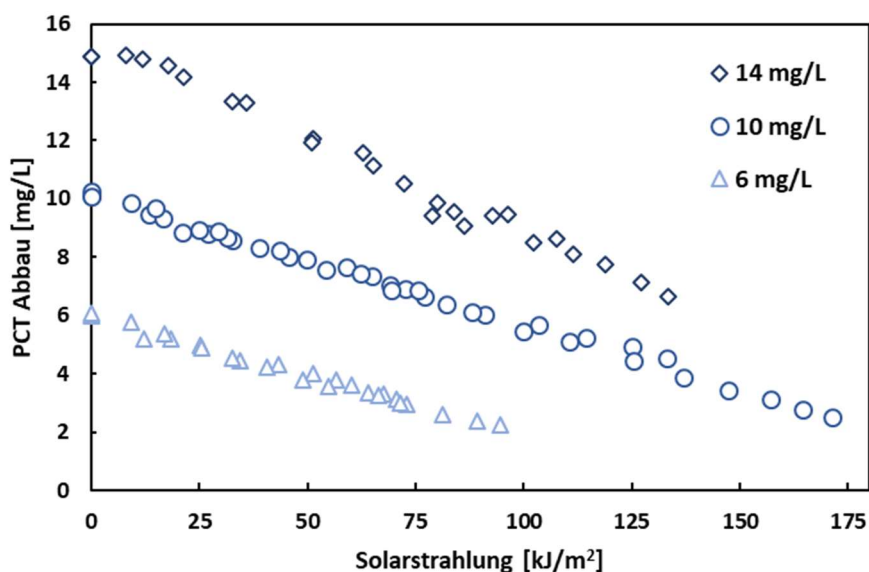


Abbildung 101. PCT wurde für verschiedene Ausgangskonzentrationen von 6 mg/L (06_1, 06_2), 10 mg/L (10_1, 10_2, 10_3) und 14 mg/L (14_1, 14_2). Die Versuchsdauer variierte zwischen 135 und 210 Minuten.

Tabelle 29. Übersicht über die PCT Abbauversuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen.

Exp.	Zeit [min]	Konz. [mg/L] Initial	Konz. [mg/L] Final	Abbau [%]	Solar Energie [J/m²]	Ratio: Abbau / Energie [%/(kJ/m²)]
06_1	180	6,09	2,96	51,4	72,69	0,71
06_2	180	6,01	2,23	62,9	94,50	0,67
10_1	180	10,13	6,38	37,0	82,19	0,45
10_2	180	10,26	4,54	55,8	133,23	0,41
10_3	210	10,10	2,51	75,1	171,48	0,44
14_1	135	14,86	9,10	38,8	86,35	0,45
14_2	210	14,86	6,66	55,2	133,53	0,41

Abbildung 102 veranschaulicht den photokatalytischen Abbau von PCT unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen: (A) an einem überwiegend sonnigen Tag mit hoher Ausgangskonzentration (Experiment 14_1) sowie (B) an einem überwiegend bewölkten Tag mit niedriger Ausgangskonzentration (Experiment 06_1). Die Ergebnisse zeigen, dass eine erhöhte solare Strahlungsintensität zu einer gesteigerten Abbaurate führt, diese jedoch von der Ausgangskonzentration der Modellsubstanz beeinflusst wird. Die Abbaukurve des Versuchs mit niedriger Ausgangskonzentration weist einen verzögerten Konzentrationsrückgang auf, verglichen mit der Abbaukurve des Versuchs mit hoher Ausgangskonzentration, obwohl in beiden Fällen eine vergleichbare Gesamtmenge an Solarenergie zur Verfügung stand (siehe Tabelle 29). Dieser Effekt wird in Kapitel 8.3.5 weiter untersucht.

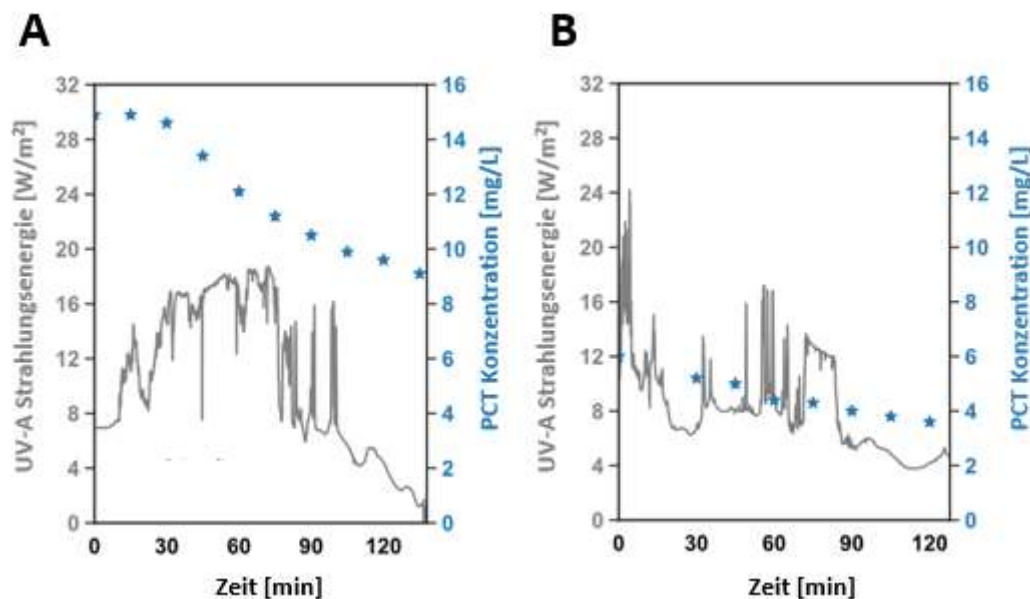


Abbildung 102. Abbau von PCT (blau) und Intensität der solaren Strahlung (grau) über die Zeit, dargestellt für die Experimente 14_01 (A) und 06_01 (B).

8.3.3 Fazit Durchflussrate und Anfangskonzentration

Die Versuche zur Variation der Durchflussrate im untersuchten Bereich (100 bis 200 mL/min) deuten darauf hin, dass diese keinen maßgeblichen Einfluss auf die Abbaukinetik hat. Eine potenzielle Stofftransportlimitierung bis zu einem Abbaugrad von 70 % wurde nicht beobachtet. Für die Versuche zur Variation der Anfangskonzentration erscheint das Abbauverhalten von PCT als linear und direkt mit der Solarstrahlung sowie der Ausgangskonzentration korrelierbar. Ein möglicher Einfluss meteorologischer Faktoren wie Wind und Luftfeuchtigkeit, die die Verdunstungsrate beeinflussen, kann nicht ausgeschlossen werden.

8.3.4 Photostabilität von Paracetamol, Koffeine und Sulfamethazin

Zur Beurteilung der Photostabilität der untersuchten Modellverbindungen – Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) – wurden diese unter natürlichen solaren Bestrahlungsbedingungen sowohl im Kontrollreaktor (Blank) ohne katalytische Beschichtung als auch im Matrixreaktor (Matrix), der lediglich die Beschichtungsmatrix ohne TiO₂ enthielt, parallel untersucht. Die Versuche wurden an verschiedenen Tagen unter variierenden solaren Strahlungsintensitäten durchgeführt. Die in Abbildung 103 dargestellten Ergebnisse zeigen die Konzentrationsverläufe der jeweiligen Substanzen im Matrixreaktor sowie im Kontrollreaktor. In beiden Reaktorsystemen ist ein deutlicher Konzentrationsanstieg der Verbindungen zu beobachten – ein Effekt, der bereits im vorangegangenen Kapitel für PCT dokumentiert wurde. Dieser Anstieg ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verdunstung von Wasser innerhalb der offenen Reaktorrinnen zurückzuführen. Die Konzentrationsunterschiede zwischen dem Kontrollreaktor und dem Matrixreaktor für PCT, CAF und SM variieren zufällig im Bereich von 0,01 bis 0,24 mg/L. Die Resultate belegen, dass die verwendete Beschichtungsmatrix ohne TiO₂ keinerlei katalytischen Einfluss auf eine durch Solarstrahlung initiiertem Abbau der Substanzen ausübt. Darüber hinaus bestätigen sie die hohe photochemische Stabilität der getesteten Verbindungen gegenüber UV-Strahlung. Folglich ist jeglicher innerhalb des katalytischen Reaktors beobachtete Abbau ausschließlich auf die photokatalytische Oxidation durch das aktivierte TiO₂ zurückzuführen.

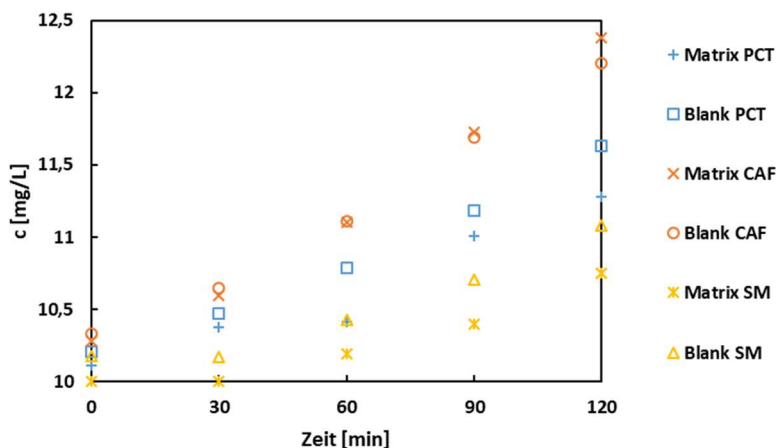


Abbildung 103. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen über 120 Minuten im Kontrollreaktor und im Matrixreaktor für Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) unter solarer Bestrahlung.

8.3.5 Abbau von Paracetamol, Sulfamethazin und Koffein im Testreaktor (R2)

In diesem Kapitel wurden drei Testreaktoren (R2) mit photokatalytischer Beschichtung, jeweils für eine der Modellsubstanzen, parallel betrieben, während ein Kontrollreaktor ohne katalytische Beschichtung alternierend mit einer der drei Testsubstanzen betrieben wurde. Die Testreaktoren wurden kontinuierlich mit den gleichen Substanzen – Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) – beschickt, während der Kontrollreaktor wechselweise mit einer dieser Substanzen betrieben wurde, wie in Kapitel 3.6.6 ausführlich beschrieben. Alle erfassten Parameter der einzelnen Experimente, einschließlich der Anfangs- und Endkonzentrationen der Schadstoffe, sind im digitalen Anhang aufgeführt.

8.3.5.1 Abbaueffizienz und Reaktionskinetik

Die Versuchsergebnisse der Testreaktoren für die Substanzen Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) sind in Abbildung 104 als prozentualer Abbau von der Anfangs- zur Endkonzentration nach einer Versuchsdauer von 180 Minuten dargestellt. Die Balken sind entsprechend der Substanz farbcodiert, nach Versuchstagen gruppiert und gemäß der Reihenfolge der Versuche sortiert. Aufgrund eines vorzeitigen Versuchsabbruchs liegen für das Versuch 15_01 keine PCT Werte vor. Der Abbau der Modellsubstanzen variierte zwischen 34 % und 100 % der jeweiligen Anfangskonzentration. Die höchste Abbaueffizienz für PCT und CAF wurde an Versuchstag 12 mit 100 % bzw. 93 % erzielt, wobei für CAF dieser Wert ebenfalls an Versuchstag 6 erreicht wurde. Für SM wurde die maximale Abbaurrate von 92 % an den Versuchstagen 6 und 8 beobachtet. Die geringste Abbaueffizienz wurde für PCT und CAF in Versuch 1 mit 34 % bzw. 64 % und für SM an Versuchstag 3 mit 55 % gemessen.

Abbildung 104 zeigt deutlich, dass die Abbaueffizienz in den ersten Versuchen (Versuchstage 1–4) signifikant niedriger ausfiel als in den nachfolgenden Durchgängen. In den Durchgängen 2 (Versuchstage 5–8) und 3 (Versuchstage 9–12) wurden durchgehend hohe Abbauraten erreicht, wobei in diesem Zeitraum auch die höchsten Abbauwerte für jede Substanz erzielt wurden. Im vierten Durchgang (Versuchstage 13–16) nahm die Abbaueffizienz im Vergleich zu den Durchgängen 2 und 3 leicht ab, während im fünften Durchgang (Versuchstage 17–20) ein weiterer Rückgang zu verzeichnen war. Eine Abhängigkeit der relativen Abbauwirkung von der Ausgangskonzentration zeigte sich im 4. und 5. Durchgang, in denen die Katalysatorleistung nachließ. Die Schwankungen waren bei CAF gering, bei SM etwas ausgeprägter und bei PCT deutlich erkennbar. Insgesamt nahm die relative Abbauwirkung im Verlauf des Experiments signifikant ab. Die Reaktoren mit der geringsten Anfangskonzentration (5 mg/L) erreichten nach einer Gesamtlaufzeit von 60 Stunden eine vergleichsweise stabile

Abbaueffizienz von $80 \% \pm 4 \%$. Mit steigender Ausgangskonzentration reduzierte sich die Abbaueffizienz signifikant. Beispielsweise betrug der Abbau von PCT mit einer Anfangskonzentration von 20 mg/L im 5. Durchgang (Versuchstag 17) nur noch 44 %, für CAF 68 % und SM 60 %. Betrachtet man die Abbaueffizienzen über den gesamten Versuchszeitraum, zeigt sich, dass CAF die geringste Abhängigkeit von der Anfangskonzentration aufweist und somit die stabilsten Abbaueffizienzen erzielt und daher die am effizientesten abbaubare Substanz im Vergleich zu PCT und SM war.

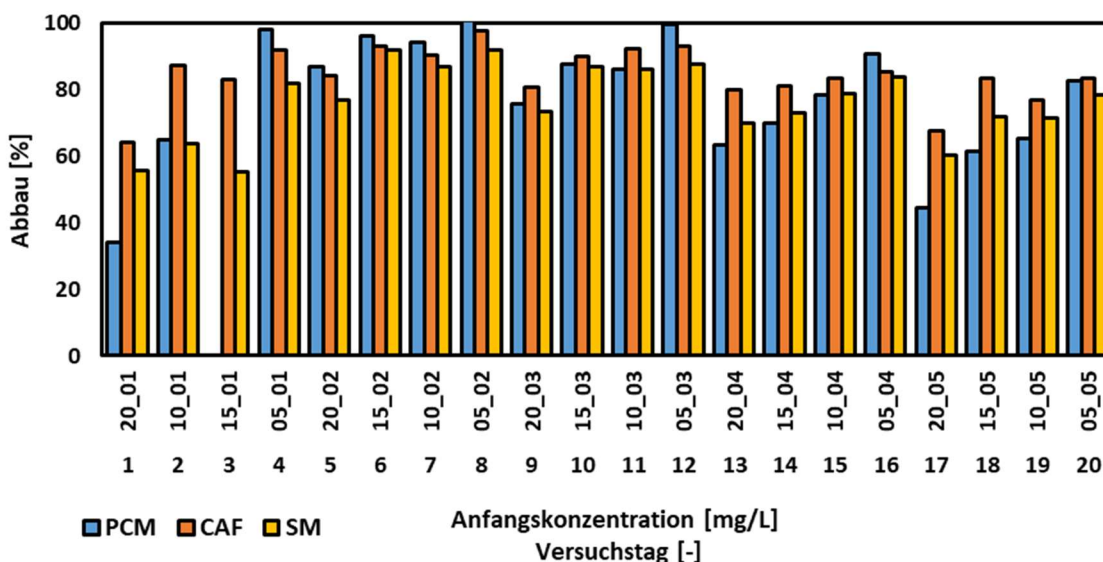


Abbildung 104. Prozentualer Abbau von PCT, CAF und SM im Versuchsreaktor R2 über die Versuchsdauer von 180 min.

Trotz der täglichen Variabilität der solaren Einstrahlung sowie der meteorologischen Einflüsse konnten in den Ergebnissen eindeutige Trends identifiziert werden. Zur Validierung der Unabhängigkeit dieser Trends von der direkten solaren Strahlung wurden die Resultate auf die kumulierte solare Energie normiert. Zur verbesserten Visualisierung und Vergleichbarkeit erfolgte die Darstellung der normierten Werte in separaten Balkendiagrammen, für PCT in Abbildung 105, für CAF in Abbildung 106 und SM in Abbildung 107. Die Balken sind nach Substanz (PCT blau; CAF braun; SM gelb) und Anfangskonzentration farbcodiert, nach Versuchstag gruppiert und nach Reihenfolge der Durchführung sortiert. Die Anfangskonzentrationen (20, 15, 10 und 5 mg/L) werden durch Farbverläufe dargestellt, wobei hellere Farbtöne für niedrigere Konzentrationen stehen. Durch die Darstellung lassen sich die Trends wie oben beschrieben für jede Substanz besser nachvollziehen. Die Aktivierungsphase von Durchgang 1 ist bei PCT und SM besonders gut zu erkennen, darauffolgend Durchlauf 2 und 3 mit konstant hohen Abbauwerten und anschließend 4 und 5 mit abfallender Leistung. Deutlich zu erkennen ist, dass CAF am wenigsten von der Abhängigkeit der Anfangskonzentration betroffen ist, da die Abbauraten im Vergleich zu den anderen beiden kaum schwanken. Erst ab dem 4. Und 5. Durchgang lässt sich auch bei CAF der beschreibende Trend leicht erkennen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Reaktor in der Lage ist, PCT, CAF und SM abzubauen, wobei in einigen Fällen sehr hohe Abbauraten erreicht wurden. Die Normalisierung der Abbaueffizienz zeigte, dass der Katalysator während des Versuchsablaufs verschiedene Phasen durchläuft: eine Aktivierungsphase mit einer erhöhten relativen Abbaueffizienz nach dem ersten Versuchsdurchlauf, eine Steady-State-Phase während des 2. und 3. Durchlaufs, in der die maximale Leistungsfähigkeit erreicht wurde, sowie eine Abbauphase in den späteren Versuchswiederholungen, in der die katalytische Aktivität abnimmt – insbesondere bei höheren Ausgangskonzentrationen. Diese Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss sowohl der Ausgangskonzentration der zu degradierenden Substanzen als auch der Betriebszeit auf die photokatalytische Effizienz des Reaktors.

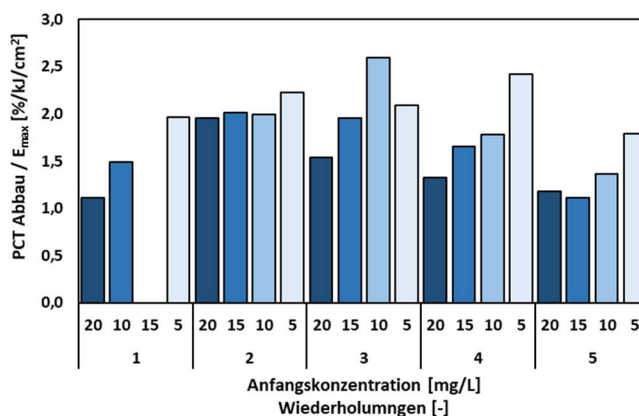


Abbildung 105. Abbaueffizienzen für den Abbau von PCT im Versuchsreaktor R2 dargestellt als Balkendiagramm in Prozent dividiert durch die kumulierte Sonnenergie über die Versuchsdauer von 180 min. Im ersten Durchlauf existieren für die Anfangskonzentration von 15 mg/L keine Daten, da dieser Versuch vorzeitig abgebrochen werden musste.

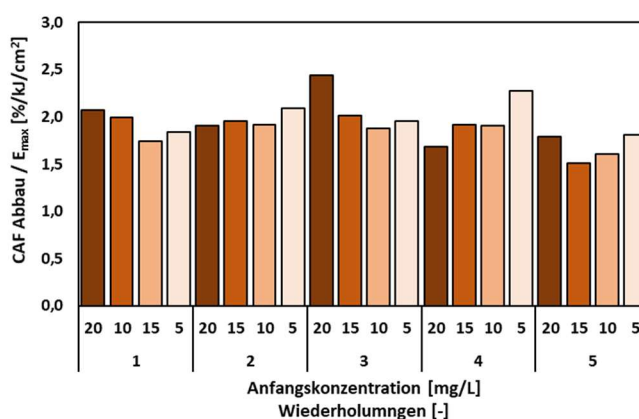


Abbildung 106. Abbaueffizienzen für den Abbau von CAF im Versuchsreaktor R2 dargestellt als Balkendiagramm in Prozent dividiert durch die kumulierte Sonnenergie über die Versuchsdauer von 180 min.

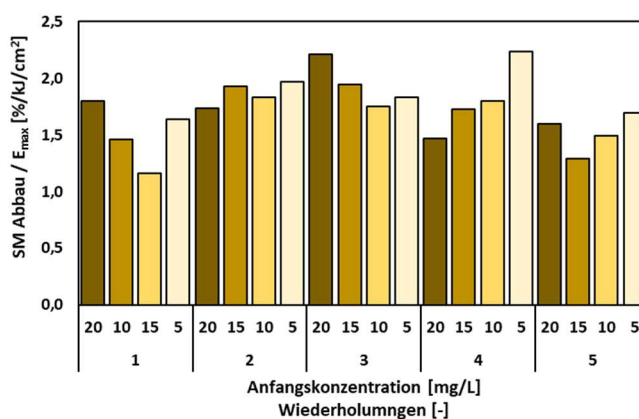


Abbildung 107. Abbaueffizienzen für den Abbau von CAF im Versuchsreaktor R2 dargestellt als Balkendiagramm in Prozent dividiert durch die kumulierte Sonnenergie über die Versuchsdauer von 180 min.

8.3.6 Adsorptionseigenschaften von PCT, CAF und SM

Da im vorhergehenden Kapitel 8.3.4 dargelegt wurde, dass die untersuchten Testsubstanzen eine hohe UV-Stabilität aufweisen, besteht als möglicher Mechanismus zur Konzentrationsreduktion lediglich die Adsorption an der Oberfläche der Katalysatorbeschichtung. Zur experimentellen Bestimmung der

Adsorptionseigenschaften der Testsubstanzen wurden die Reaktoren während der ersten 30 Minuten jedes Versuchs mit einer Kartonabdeckung versehen, um eine direkte Sonneneinstrahlung zu verhindern. Abbildung 108 zeigt die anfängliche Substanzkonzentration c_0 zum Zeitpunkt t_0 sowie die Konzentration c_{30} nach 30 Minuten (t_1) für PCT, CAF und SM in den katalytischen Reaktoren. Exemplarisch sind die Ergebnisse des vierten und fünften Durchlaufs für alle Konzentrationen dargestellt. In den ersten drei Durchläufen wurden keine signifikanten Abweichungen festgestellt. Die durchschnittliche Konzentrationsänderung betrug 0,04 mg/L, wobei die maximale Konzentrationszunahme bei 0,99 mg/L und die maximale Abnahme bei 0,25 mg/L lag. Die beobachtete Konzentrationszunahme ist vermutlich auf Wasserverdunstung zurückzuführen, da die Kartonabdeckung kein geschlossenes System darstellt. Die gelegentliche Konzentrationsabnahme liegt hingegen im Bereich der Messunsicherheit, da ein möglicher minimaler Adsorptionseffekt nicht in allen Versuchen messbar ist. Die Ergebnisse zeigen, dass nach einer Expositionszeit von 30 Minuten kein signifikanter Adsorptionseffekt vorliegt. Da in diesem Zeitraum ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption erreicht wurde, kann die Beschichtung als adsorptionsschwach charakterisiert werden. Folglich hat die Adsorption keinen relevanten Einfluss auf die nachfolgenden photokatalytischen Abbauprozesse.

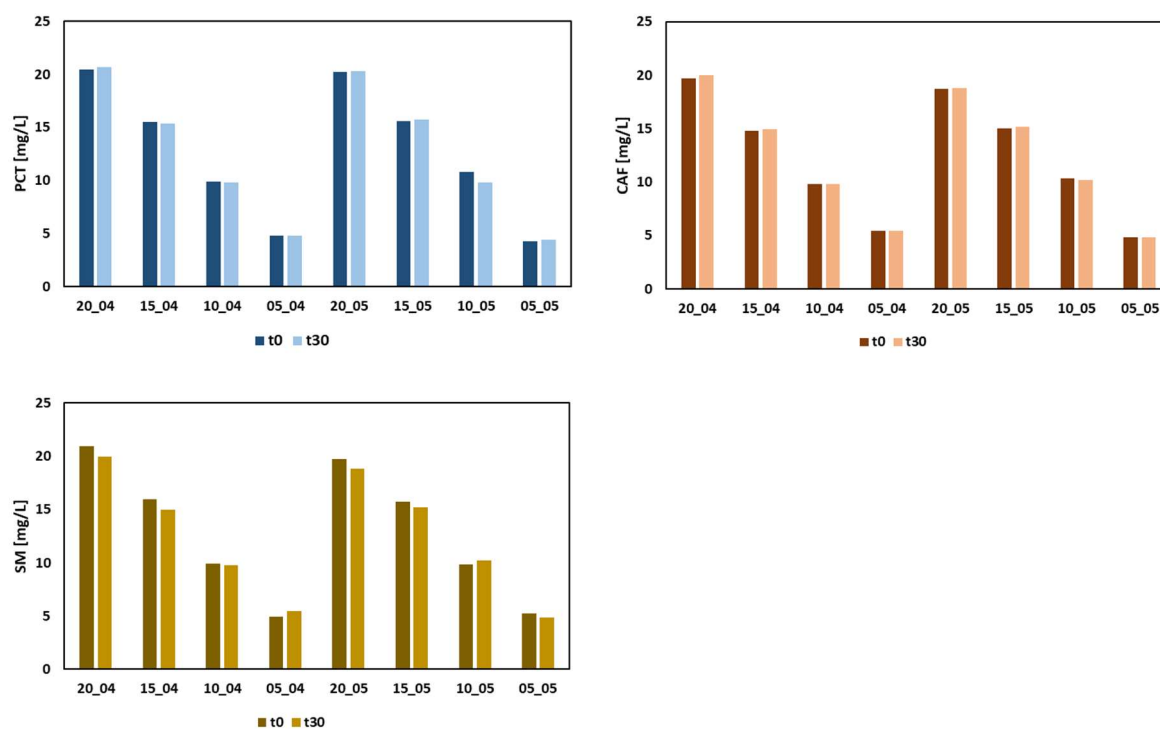


Abbildung 108. Zeitliche Veränderung (von t_0 nach t_1) der Konzentrationen über 30 min im Testreaktor für PCT, CAF und SM für die Durchläufe 4 und 5, abgeschirmt und nicht unter direkter Sonneneinstrahlung.

8.3.6.1 Mineralisierung (TOC)

Zur umfassenden Bewertung der Reaktorprozesse sowie zur Bestimmung der Gesamtabbaurate des verfügbaren Kohlenstoffs und der Mineralisierungskapazität wurde der Gesamtorganische Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) gemäß den in Kapitel 3.6.4 beschriebenen Methoden gemessen. Während die mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) bestimmten Konzentrationen der Indikatorsubstanzen ausschließlich den Abbau dieser spezifischen Verbindungen widerspiegeln, erfassen photokatalytische Prozesse die sukzessive Zersetzung zahlreicher Zwischenprodukte bis hin zur vollständigen Mineralisierung zu CO_2 und H_2O . Da eine Identifizierung sämtlicher möglicher Abbauprodukte mit erheblichem analytischen Aufwand verbunden ist, ermöglicht die TOC-Messung eine ganzheitliche Erfassung des absoluten Abbaus aller organischen Verbindungen. Der

Mineralisierungsgrad wurde durch den Vergleich der TOC Konzentrationen vor und nach den Experimenten bestimmt. Abbildung 109 zeigt die prozentuale Veränderung der TOC Konzentration über einen Zeitraum von 180 Minuten für jedes Experiment, geordnet nach Versuchstag. Ein negativer Wert weist auf eine Zunahme des TOC hin, während ein positiver Wert eine Abnahme der organischen Kohlenstoffverbindungen signalisiert. Experimente mit einer Ausgangskonzentration von 5 mg/L sind mit einer höheren Messunsicherheit behaftet, da geringere Konzentrationen empfindlicher auf kleinere Schwankungen reagieren.

Während der ersten 5 Versuchstage zeigte der TOC eine ausgeprägte Variabilität, mit Veränderungen zwischen einer Zunahme von über 56 % und einer Abnahme von bis zu 31 %. Im Mittel führte diese Phase zu einer Gesamtzunahme des TOC um 9 %. In der zweiten Phase, in der der Reaktor die höchsten Abbauraten erzielte (Versuchstage 6 - 12), wurden TOC Reduktionen von bis zu 47 % beobachtet, jedoch traten auch Zunahmen von bis zu 18 % auf. Der durchschnittliche TOC Wert sank in dieser Phase um 23 %. Während der 4. und 5. Durchläufe (Versuchstage 14 - 20) betrug die durchschnittliche TOC Abnahme 13 %, wobei die hohe Variabilität der Ergebnisse weiterhin bestehen blieb. Eine belastbare Aussage über den Mineralisierungsgrad ist auf Grundlage der vorliegenden Daten schwierig, da überwiegend ein Abbau von bis zu 30 % beobachtet wurde, jedoch auch unerwartete TOC Zunahmen auftraten, die im Rahmen des Versuchs nicht eindeutig erklärbar sind. Das Fehlen eines konsistenten Musters weist auf die Komplexität der zugrundeliegenden Abbauprozesse hin. Eine vollständige Mineralisierung wurde in keinem der Experimente erreicht.

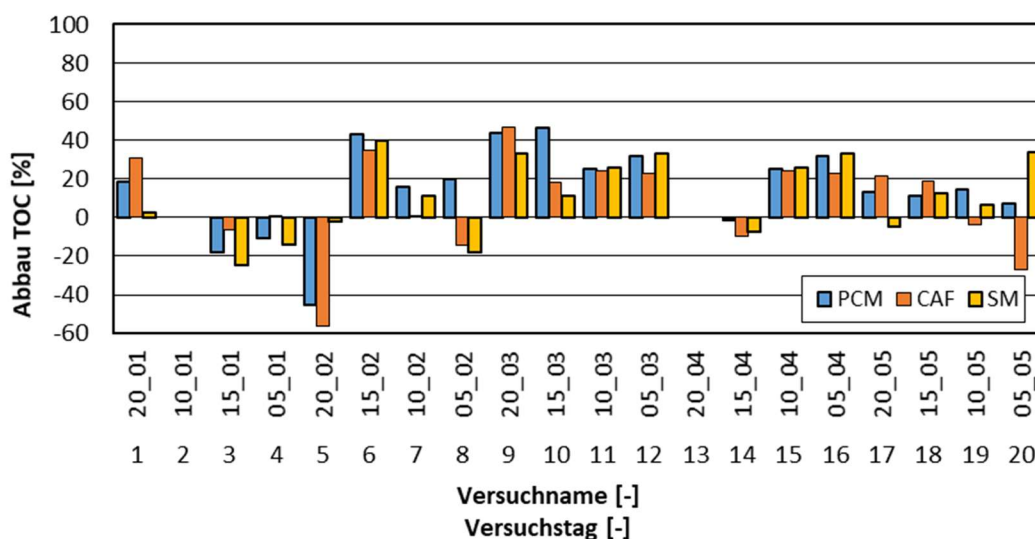


Abbildung 109. Balkendiagramm zur Veränderung der TOC Konzentrationen, dargestellt als Abbaueffizienz (%) für PCT (Blau), CAF (Orange) und SM (Gelb) nach 180 Minuten.

8.3.7 Fazit Abbau von PCT, CAF und SM in R2

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die reine Beschichtungsmatrix – also das Geopolymer ohne TiO_2 – keinen katalytischen Einfluss auf den Abbau der Modellschubstanzen ausübt. Dies wird durch die beobachtete Konzentrationszunahme im Reaktor belegt, die auf Wasserverluste durch Verdunstung in den offenen Reaktorprofilen zurückzuführen ist. Gleichzeitig bestätigen die Versuche die hohe photochemische Stabilität der Modellschubstanzen gegenüber natürlicher UV-Strahlung. Auch in der Dunkelphase während der ersten 30 Minuten konnte keine signifikante Adsorption an der Geopolymermatrix mit TiO_2 festgestellt werden. Somit ist der beobachtete Abbau ausschließlich auf die photokatalytische Oxidation durch aktiviertes TiO_2 zurückzuführen. Die Abbaukinetik der drei getesteten Substanzen (PCT, CAF, SM) folgt einem ähnlichen Muster: In den ersten beiden Wiederholungen der Versuchsreihe steigt die Abbaueffizienz an, erreicht nach etwa 24–36 Stunden

ihren Höhepunkt und nimmt anschließend allmählich wieder ab. Dies deutet auf eine Aktivierungsphase des Katalysators hin. Die stärksten Schwankungen wurden bei PCT beobachtet, gefolgt von SM, während CAF die stabilsten Abbauraten aufwies. Trotz des nachgewiesenen Abbaus der Substanzen konnte anhand der TOC Messwerte kein klarer Trend zur Mineralisierung festgestellt werden. In einigen Fällen wurde eine Reduktion des organischen Kohlenstoffs nachgewiesen, in anderen Fällen zeigten sich nicht plausibel erklärbare Anstiege, die möglicherweise auf Messunsicherheiten oder externe Störeinflüsse zurückzuführen sind.

8.3.8 Abbau von Methylenblau unter Sonnenstrahlung

Der Einfluss der Intensität des Sonnenlichts auf den Abbau von Methylenblau wurde zunächst im R2-Testreaktor untersucht. Hierzu wurden vier Versuchsreihen durchgeführt: R2_UVA_MB, R2_SUN_MB1, R2_SUN_MB2 und R2_SUN_MB3, wie in Kapitel 3.6.7 detailliert beschrieben. Während der Versuch R2_UVA_MB unter kontrollierten Laborbedingungen mit einer definierten UV-A Bestrahlung von 385 W/m² stattfand, repräsentierten die Versuchsreihen R2_SUN_MB1, R2_SUN_MB2 und R2_SUN_MB3 Messungen unter realen Außenbedingungen mit variierenden Licht- und UV-Intensitäten im Bereich von 250 bis 1200 W/m². Zusätzlich wurde bei R2_SUN_MB3 ein Parallelversuch in einem Kontrollreaktor durchgeführt, der einem baugleichen, unbeschichteten Aluminiumreaktor entsprach. Dadurch konnte der photokatalytische Abbau vom rein photolytischen Einfluss der Sonnenstrahlung abgegrenzt werden. Die Ergebnisse der Experimente sind in den Abbildung 110 und Abbildung 111 dargestellt.

Die in Abbildung 110 gezeigten Ergebnisse verdeutlichen eine exponentielle Abnahme der MB Konzentration sowohl an einem überwiegend sonnigen als auch an einem überwiegend bewölkten Tag. In beiden Fällen folgte der beobachtete Abbau einer Kinetik erster Ordnung – selbst unter reduzierter Strahlung infolge der Bewölkung. Obwohl eine deutliche Abschwächung der Entfärbungsgeschwindigkeit durch die geringere Lichtintensität zu erwarten war, zeigten die beiden Abbaukurven keine signifikanten Unterschiede. Nach 180 Minuten fiel die verbleibende MB Konzentration in beiden Experimenten auf etwa 4 %. Dieses Verhalten zeigte sich auch in Versuch R2_Sonne_MB3 unter vollständig sonnigen Bedingungen (vgl. Abbildung 111). Während der Außenversuche wurden Spitzenstrahlungsintensitäten von bis zu 1200 W/m² und minimale Werte von 250 W/m² gemessen. Im Gegensatz dazu zeigte die Entfärbung unter kontrollierter UV-A Bestrahlung im Labor ein lineares Abbauverhalten, das einer Reaktionskinetik nullter Ordnung folgte. Nach 300 Minuten lag die verbleibende MB Konzentration noch bei 29 %, was einer Abbaurrate von 71 % innerhalb von fünf Stunden entspricht. Die Versuche unter natürlicher Solarstrahlung erreichten somit deutlich höhere Abbaueffizienzen als der Laborversuch unter definierter UV-A Bestrahlung.

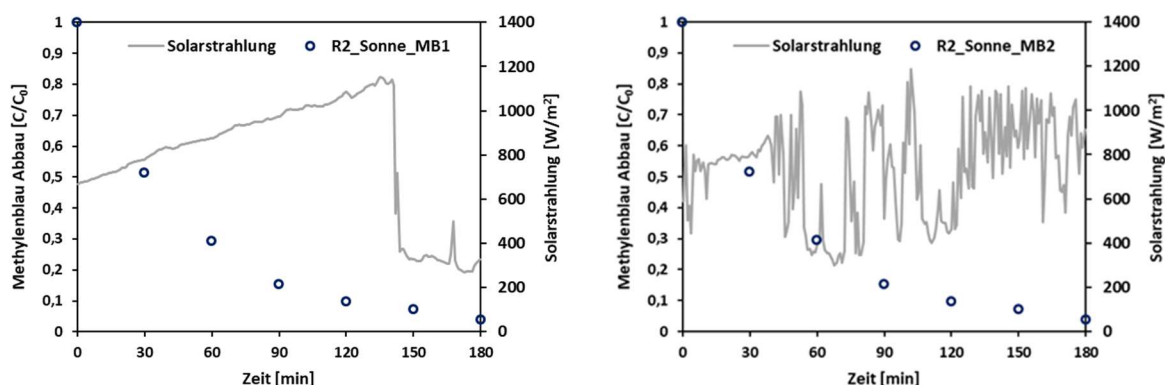


Abbildung 110. Methylenblauabbau über die Zeit und unter Solarstrahlung für die Versuche R2_Sonne_MB1 und R2_Sonne_MB2.

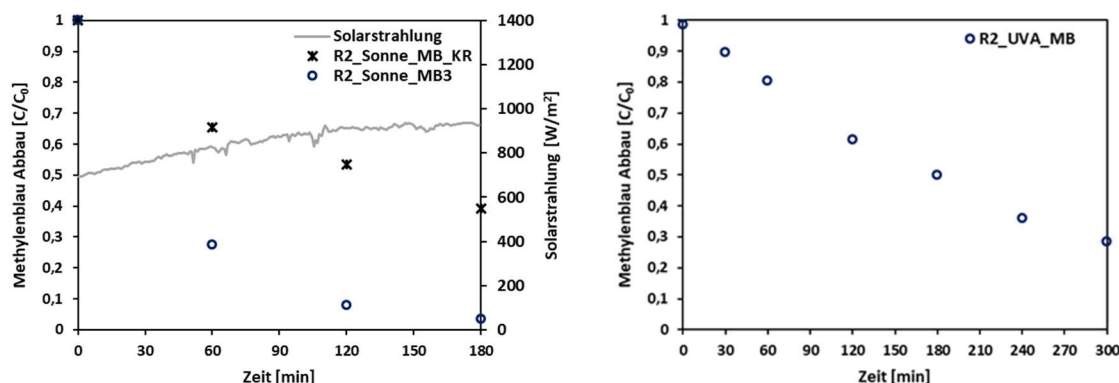


Abbildung 111. Methylenblauabbau über die Zeit und unter Solarstrahlung für den Versuche R2_Sonne_MB3 und unter Laborbedingungen für R2_UVA_MB.

Da die Entfärbungskinetik von Methylenblau zwar von der Lichtintensität beeinflusst wird, die unter den Außenversuchsbedingungen während des Testzeitraums nicht konstant war, ist ein direkter Vergleich der Abbaukinetik unter unterschiedlichen Strahlungsbedingungen nicht möglich. Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu verbessern, wurden die Abbaukurven über die kumulierte Sonnenstrahlung über den Versuchszeitraum aufgetragen und ist Abbildung 112 dargestellt. Da die Methylenblaukonzentrationsverläufe in den drei Testreihen nahezu identisch waren und somit unabhängig von der direkten Sonnenstrahlung verliefen, ist anzunehmen, dass Photonen außerhalb des UV-A Spektrums zum Abbau von Methylenblau beitragen. Der Kontrollversuch im unbeschichteten Reaktor bestätigte zudem, dass die photokatalytische Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als verdoppelte, da nach 180 min eine Restkonzentration von ungefähr 40 % besteht, im Gegensatz zu den Testreaktoren, die unter 4 % erreichen. Die Abbaukinetik im Kontrollreaktor scheint der 0. Ordnung zu folgen und unterscheidet sich auch von den Testreaktoren, die eine Reaktionsordnung 1. Ordnung zeigen.

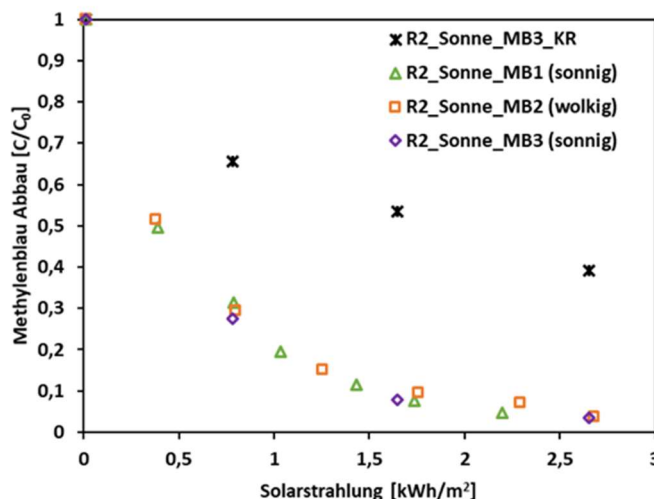


Abbildung 112. Methylenblauabbau über die kumulierte Solarstrahlung über die Versuchslaufzeit für alle Versuche im R2 Testreaktor und im unbeschichteten Kontrollreaktor.

Die experimentellen Untersuchungen im R18 Testreaktor wurden unter zwei verschiedenen Betriebsmodi durchgeführt: mit und ohne Rezirkulation, als Loop Reaktor und als Schleifenreaktor. Zur Vergleichbarkeit wurde parallel zum Versuch mit Rezirkulation eine weitere Versuchsdurchführung im Kontrollreaktor vorgenommen. Beide Reaktoren wurden simultan mit MB befüllt und anschließend die Rezirkulation im Testreaktor aktiviert. Über die gesamte Versuchsdauer von 180 Minuten erfolgte eine

Probenahme des Ablaufstroms in Intervallen von jeweils 30 Minuten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration von MB im Testreaktor nahezu vollständig abgebaut wurde (98,4 %), während im Kontrollreaktor zum Versuchsendpunkt eine Restkonzentration von 35 % verblieb. Die Kinetik des Abbaus folgt in beiden Systemen einer Reaktion nullter Ordnung, wobei im Testreaktor bei geringen MB Konzentrationen (< 20 %) eine Änderung zur Kinetik erster Ordnung zwischen 90 und 120 Minuten beobachtet wurde. Im Kontrollreaktor konnte hingegen keine derartige Änderung festgestellt werden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 113 veranschaulicht. Zusätzlich zu den analytischen Messwerten wurde der unterschiedliche Abbau des MBs auch visuell festgestellt. Während im Testreaktor gegen Ende der Versuchsdauer eine vollständige Entfärbung des Reaktionsmediums beobachtet wurde, war im Kontrollreaktor eine vollständige Entfärbung nicht ersichtlich, dargestellt in Abbildung 99, welche die hohe Effizienz des Reaktors beim Abbau von MB verdeutlicht.

Im Betriebsmodus ohne Rezirkulation betrug die Versuchsdauer 120 Minuten, da die MB Lösung nach dieser Zeit den Auslass des Reaktors erreichte. Nach einem einzigen Durchlauf durch die 18 Profile des Reaktors konnte eine Reduktion der Ausgangskonzentration um 98,3 % erzielt werden, ein Wert, der mit dem im Versuch mit Rezirkulation erreichten Abbaugrad vergleichbar ist, aber bereits eine Stunde früher erreicht wurde. Diese Beobachtung könnte auf die Aktivierung des in Kapitel 8.3.5.1 beschriebenen Katalysators zurückzuführen sein, da sämtliche weiteren Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden und die Intensität der Sonneneinstrahlung während der Versuchsdauer vergleichbare Werte erreichte. Die Abbaukinetik erster Ordnung ist in Abbildung 113 dargestellt und zeigt im Vergleich zum vorherigen Versuch eine steilere Abfallkurve.

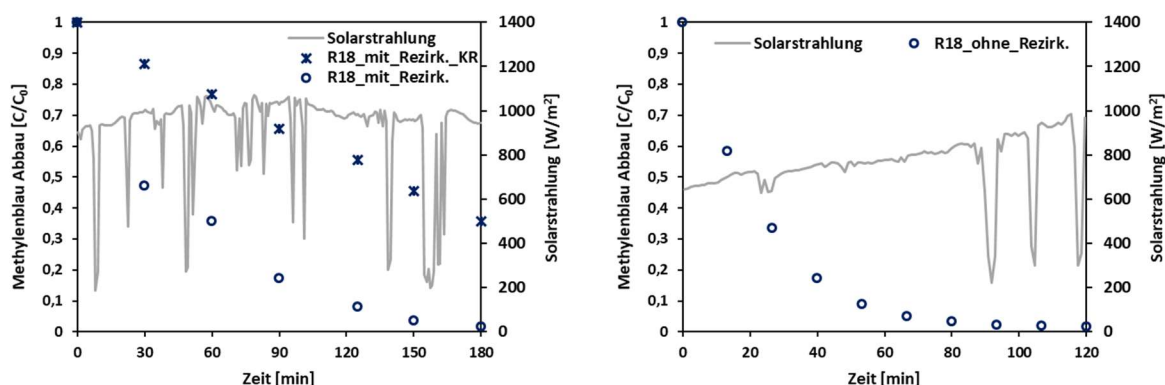


Abbildung 113. Methylblauabbau im R18 Test - und Kontrollreaktor mit und ohne Rezirkulation an überwiegend sonnigen Versuchstagen.

8.3.9 Fazit Methylblauabbau

Die Ergebnisse der Versuche im R2 Reaktor zeigen eindeutig, dass der Abbau von MB unter natürlicher Solarstrahlung deutlich effektiver war als unter UV-A Strahlung im Labor. Während im Laborversuch die charakteristische blaue Färbung von MB am Ende des Versuchs noch gut sichtbar war, kam es unter Solarstrahlung zu einer nahezu vollständigen Entfärbung der Lösung. Dieser Effekt ist jedoch nicht ausschließlich auf die photokatalytische Aktivität zurückzuführen, sondern auch auf die starke photolytische Zersetzung von MB durch Solarstrahlung, wie im Blindreaktor ohne Katalysator beobachtet wurde, in dem knapp 70 % des MB ohne TiO_2 Beschichtung abgebaut wurden. Bezüglich der Abbaukinetik zeigte sich im Kontrollreaktor ein Reaktionsverlauf nullter Ordnung, während die beschichteten Reaktoren eine Kinetik erster Ordnung aufwiesen – ein Hinweis darauf, dass im katalytisch aktiven System die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist. Diese Beobachtungen konnten in den Versuchen mit dem R18 Reaktor bestätigt werden. Am Ende eines Durchlaufs ohne Rezirkulation war im beschichteten Reaktor kein MB mehr sichtbar, während im Aluminiumkontrollreaktor eine restliche MB Konzentration optisch erkennbar blieb.

8.3.10 Bewertung des Desinfektionspotentials

Zur Bewertung des Desinfektionspotenzials wurden vier Testreihen durchgeführt, in denen parallele Versuche mit dem R18 Prototypreaktor sowie einem Kontrollreaktor ohne katalytische Beschichtung stattfanden. Ziel war es, die spezifische Desinfektionsleistung zu quantifizieren, die der photokatalytischen Aktivität zugeschrieben werden kann. Die Versuche wurden im Betriebsmodus ohne Rezirkulation durchgeführt, wie in Kapitel 3.6.7 detailliert beschrieben, und fanden unter variierenden Strahlungsintensitäten statt, die durch unterschiedliche meteorologische Bedingungen beeinflusst wurden.

Während der zweistündigen Betriebsdauer der Reaktoren konnte eine signifikante Desinfektion von *Pseudomonas fluorescens* nachgewiesen werden (siehe Abbildung 114). Die Konzentration der vegetativen Zellen reduzierte sich im unbeschichteten System von $1,0 \times 10^7$ KBE/mL auf 3×10^4 KBE/mL, während sie im beschichteten System auf 8×10^2 KBE/mL sank. Dies entspricht einer Desinfektionsleistung von 99,8 % (2,7 Log-Stufen) im unbeschichteten Reaktor und 99,996 % (4,4 Log-Stufen) im katalytisch aktiven System. Die Strahlungsintensität während der Versuchsdurchführung lag im Bereich von 250 bis 800 W/m², mit einem durchschnittlichen Wert von 507 W/m². Im Vergleich zum unbeschichteten System konnte die Desinfektionsleistung durch die katalytische Beschichtung um 1,7 Log-Stufen erhöht werden.

Im Gegensatz dazu zeigte die Testreihe mit *Bacillus subtilis* (siehe Abbildung 115) keinen durch den Katalysator induzierten Anstieg der Desinfektionsleistung. In beiden Reaktorsystemen wurde eine Reduktion um 2,0 Log-Stufen erreicht, wobei die Ausgangskonzentration von $1,0 \times 10^6$ KBE/mL auf etwa $1,0 \times 10^4$ KBE/mL sank. Als wesentliche Einflussfaktoren werden die unterschiedliche Zellwandstruktur von grampositiven gegenüber gramnegativen Bakterien sowie die Fähigkeit zur Endosporenbildung betrachtet.

Ein deutlicher Desinfektionseffekt setzte nach etwa 40 Minuten ein, woraufhin sich die Bakterienkonzentration auf einem konstanten Niveau stabilisierte. Dies deutet darauf hin, dass die Zellwandstruktur selbst nur eine untergeordnete Rolle im initialen Inaktivierungsprozess spielt, während sich spezifische Unterschiede zwischen den Bakterienarten insbesondere in der Abbaukinetik und im Vergleich der beiden Reaktorsysteme widerspiegeln. Die stabile Konzentration über die restliche Versuchsdauer weist auf das Vorhandensein hitze- und UV-resistenter Endosporen hin, die im Nährmedium erneut zu vegetativen Zellen auskeimen konnten. Ein Endosporenanteil von ca. 1 % in der eingesetzten Flüssigkultur erscheint plausibel. Trotzdem beeinflussen die Unterschiede zwischen Endosporen und vegetativen Zellen sowie zwischen grampositiven und gramnegativen Bakterien die Desinfektionswirkung deutlich. Der fehlende Unterschied in der Desinfektionsleistung zwischen dem katalytisch beschichteten und dem unbeschichteten Reaktorsystem lässt sich vermutlich durch eine verstärkte Abschirmung durch die Zellwandstruktur erklären, welche die photokatalytisch erzeugten reaktiven Spezies wirksam abhält und somit eine effiziente Inaktivierung verhindert.

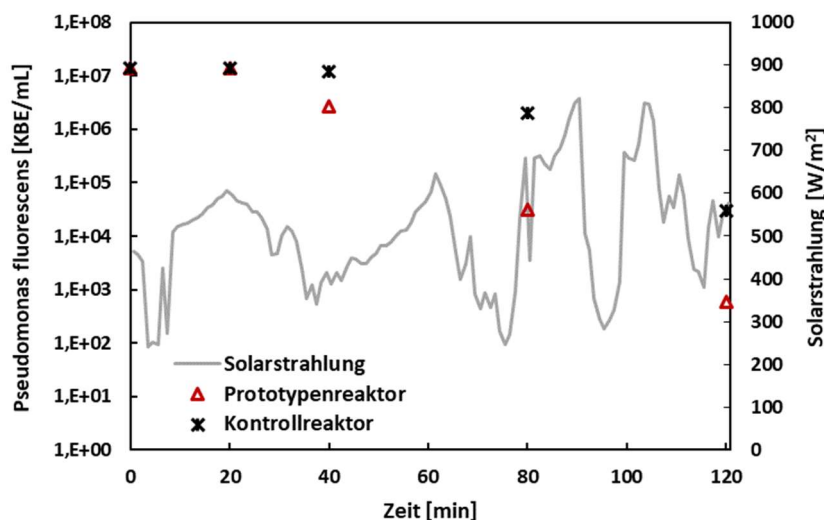


Abbildung 114. Desinfektion von *Pseudomonas fluorescens* im Prototypenreaktor mit photokatalytischer Beschichtung und im Kontrollreaktor ohne an einem überwiegen bewölktem Tag und vergleichsweise niedrigen Strahlungsintensitäten von durchschnittlich 507 W/m².

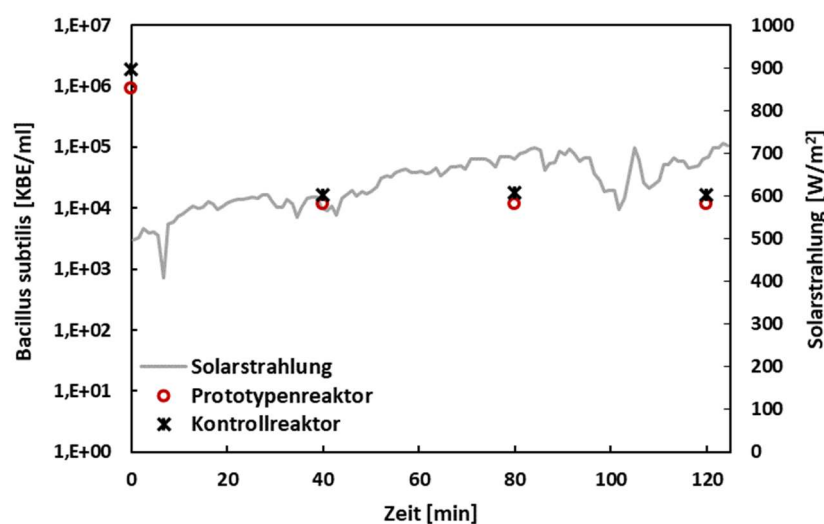


Abbildung 115. Desinfektion von *Bacillus subtilis* im Prototypenreaktor mit photokatalytischer Beschichtung und im Kontrollreaktor ohne an einem überwiegen sonnigen Tag und vergleichsweise niedrigen Strahlungsintensitäten von durchschnittlich 629 W/m².

Die experimentelle Untersuchung zum Abbau von *E. coli* im R18 Prototypreaktor ergab keinerlei nachweisbare Inaktivierung, weder im katalytisch beschichteten Testreaktor noch im unbeschichteten Kontrollreaktor. Während der ersten 80 Minuten des Versuchsverlaufes blieb die Konzentration der vegetativen Zellen in beiden Systemen konstant. Erst im letzten Drittel des Experiments zeigte sich im unbeschichteten Kontrollreaktor eine Reduktion der *E. coli* Konzentration um etwa 90 % (1,0 Log-Stufe), während im beschichteten Reaktor keine signifikante Veränderung festgestellt wurde, dargestellt in Abbildung 116 A. Der Messpunkt des Kontrollreaktors bei 120 Minuten wird als Messfehler interpretiert, da er mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der Linie der übrigen Messwerte liegt. Die ausbleibende Inaktivierung von *E. coli* wird vermutlich auf die vergleichsweise niedrige Strahlungsintensität von 250–600 W/m² zurückgeführt.

Zur Überprüfung der grundsätzlichen Desinfektionsfähigkeit des Reaktors wurde ein ergänzender Versuch mit dem kleineren R2 Testreaktor unter direkter Sonneneinstrahlung durchgeführt, wobei

erneut die Inaktivierung von *E. coli* untersucht wurde. Die dabei gewonnenen Daten bestätigen eindeutig, dass der vorgestellte Reaktortyp in der Lage ist, *E. coli* effektiv zu desinfizieren, vgl. Abbildung 116 B. Allerdings wurde in diesem zusätzlichen Versuch kein paralleler Kontrollversuch durchgeführt, sodass keine belastbare Aussage über einen signifikanten Unterschied zwischen dem beschichteten Prototypreaktor und dem unbeschichteten Kontrollreaktor getroffen werden kann.

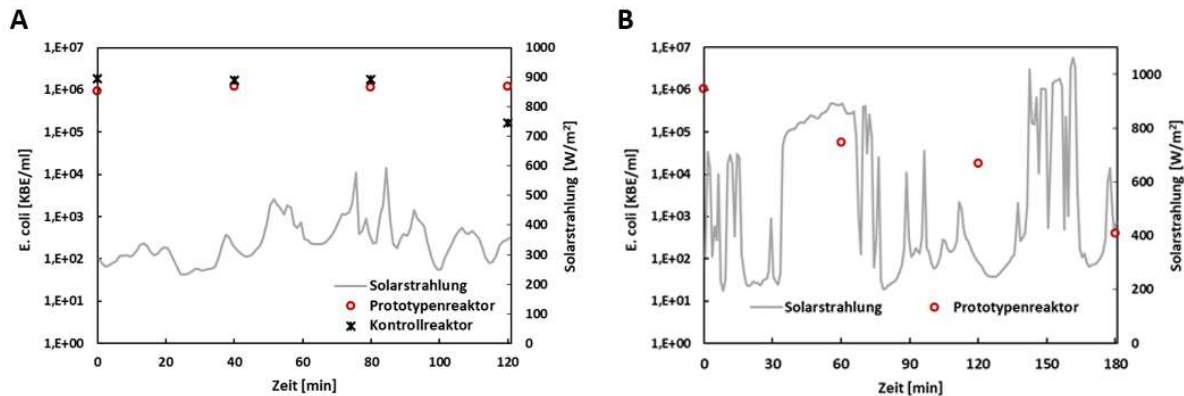


Abbildung 116. Desinfektion von *E. coli* im Prototypenreaktor mit photokatalytischer Beschichtung und im Kontrollreaktor ohne an einem überwiegend bewölkten Tag mit vergleichsweise niedrigen Strahlungsintensitäten von durchschnittlich $343 W/m^2$ (A) und die Desinfektion von *E. coli* im R2 Testreaktor mit photokatalytischer Beschichtung an einem Tag mit wechselhafter Bewölkung und vergleichsweise hohen Strahlungsintensitäten von durchschnittlich $514 W/m^2$ (B).

Zur Annäherung an reale Bedingungen wurde die vierte Testreihe mit einer Mischkultur aus dem Ablauf des Nachklärbeckens der Forschungskläranlage Stuttgart-Büsnau durchgeführt. Diese Mischung enthielt eine Vielzahl von gramnegativen und grampositiven Arten, die nicht als isolierte Einzelzellen, sondern in Form kleiner flockiger Agglomerate vorlagen. Im Vergleich zur Laborzucht führte dies zu einer vergleichsweise geringeren Desinfektionswirkung. Unter ausreichend hoher Strahlungsintensität ($600\text{--}750 W/m^2$, durchschnittlich $701 W/m^2$) konnte mit einer Anfangskonzentration von $1,1 \times 10^7$ KBE/mL im unbeschichteten Reaktor eine Reduktion von ca. 96 % bzw. 1,4-Log Stufen erzielt werden, siehe Abbildung 117. Zum Vergleich sind die erreichten Desinfektionsleistungen übersichtlich in Tabelle 30 aufgeführt.

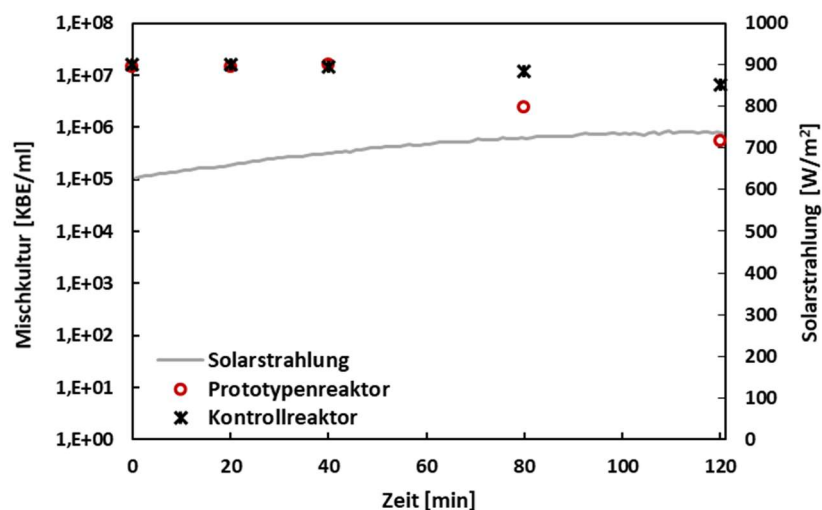


Abbildung 117. Desinfektion einer Bakterienmischkultur, isoliert aus dem Ablauf des Nachklärbeckens der Forschungskläranlage Stuttgart Büsnau, im Prototypenreaktor mit photokatalytischer Beschichtung und im Kontrollreaktor an einem durchweg sonnigen Tag und vergleichsweise niedrigen Strahlungsintensitäten von durchschnittlich $701 W/m^2$.

Tabelle 30. Übersicht der Desinfektionsleistung der R18 Reaktoren mit und ohne photokatalytischer Beschichtung unter Solarstrahlung im Durchlaufbetrieb (10 L Batch) ohne Rezirkulation.

Indikatororganismus	Abbau	Ohne Kat. nur Sonnenlicht	Mit TiO ₂ photokatalytischer Beschichtung
Pseudomonas fluorescens	%	99,78	99,996
	Log	2,7	4,4
Bacillus subtilis	%	99,12	98,70
	Log	2,05	1,88
E. coli	%	91,18*	0
	Log	1,05*	0
E. coli in R2	%	-	99,96
	Log	-	3,41
Mischkultur	%	58,78	96,25
	Log	0,4	1,4

*höchstwahrscheinlich handelt es bei den Werten um einen Messfehler, da im beschichteten Reaktor kein Abbau stattgefunden hat.

8.3.11 Fazit Desinfektionspotential im R18 Reaktor

Die Desinfektionsversuche zeigten, dass sich die verwendeten Indikatororganismen unterschiedlich effizient inaktivieren lassen. Für *Pseudomonas fluorescens* sowie die eingesetzte Mischkultur konnte mit dem photokatalytisch beschichteten Reaktor eine Reduktion der Keimzahl von mindestens 1 log-Stufe mehr im Vergleich zum unbeschichteten Reaktor erzielt werden. Bei *E. coli* konnte im ersten Versuch kein Abbau nachgewiesen werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einer Strahlungsleistung unter 600 W/m² keine ausreichende photokatalytische Aktivierung für eine wirksame Desinfektion erreicht wird. In einem weiteren Versuch im R2 Reaktor wurde jedoch eine deutliche Inaktivierung von *E. coli* festgestellt, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen beschichteten und unbeschichteten Reaktoren erkennbar war. Es ist daher davon auszugehen, dass in diesem Fall vorwiegend solare Desinfektion durch UV-Strahlung wirkte. Für *Bacillus subtilis* wurde zu Beginn eine Reduktion der Konzentration beobachtet, die sich im weiteren Verlauf jedoch stabilisierte. Dies spricht für das Einsetzen eines Schutzmechanismus, vermutlich durch das Auskeimen von Endosporen. Auch hier war kein Unterschied zwischen den beiden Reaktortypen ersichtlich.

In keinem der Versuche wurde eine vollständige Desinfektion erreicht; vielmehr konnte die Keimkonzentration lediglich reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Art des Mikroorganismus als auch die Strahlungsintensität entscheidende Einflussgrößen für die Desinfektionsleistung darstellen.

8.4 Additiv gefertigte Reaktoren

Im Rahmen der Entwicklung von Beschichtungstechniken für Kunststoffsubstrate wurden Reaktorkonzepte entworfen, die in einem einzigen Fertigungsschritt mittels 3D-Druck hergestellt werden können. Das Design der Prototypenreaktoren basiert funktional auf dem Konzept der Aluminiumreaktoren, weist jedoch zwei wesentliche Unterschiede auf: die Reaktorkomponenten bestehen vollständig aus PLA, das nach der Fertigung mit der in Kapitel 6.3 entwickelten TiO₂ Katalysatorschicht sprühbeschichtet wird und die maximale Reaktorgröße wird durch das

Bauraumvolumen des 3D-Druckers begrenzt. Ein entscheidender Vorteil des additiven Fertigungsverfahrens liegt in der erhöhten Designfreiheit, die eine gezielte Anpassung der Reaktorgeometrie an spezifische funktionale Anforderungen ermöglicht. Dadurch konnten unterschiedliche Reaktorkonfigurationen systematisch untersucht und anschließend für die jeweiligen Beschichtungsverfahren optimiert werden.

8.4.1 Reaktorgeometrien

Zur Konstruktion des Reaktors wurden die in Kapitel 3.4 verallgemeinerten Konstruktionskriterien für photokatalytische Reaktoren berücksichtigt. Das Design orientiert sich an den bereits entwickelten Aluminiumreaktoren (vgl. Kapitel 8.2), um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Dementsprechend wurde die Wasserhöhe über der Katalysatoroberfläche auf 10 mm festgelegt, wobei die Aufstauung des Wassers – analog zum Aluminiumreaktor – konstruktiv realisiert wurde. Ein entscheidender Faktor in nicht konzentrierenden Reaktoren mit immobilisiertem Katalysator ist das Ad- und Resorptionsverhalten an der Katalysatoroberfläche. Eine ausreichende Transportkapazität für Schadstoffe zur Katalysatorschicht sowie die Abfuhr der Reaktionsprodukte sind essenziell, um Stofftransporthemmungen zu vermeiden. Dies wird durch eine erhöhte Turbulenz innerhalb des Reaktors begünstigt, die durch gezielte strömungslenkende Elemente realisiert werden muss. Bei der Entwicklung der Reaktorgeometrie wurde daher darauf geachtet, eine hohe Durchmischung des Wassers zu erzielen. Dies wird durch Staulemente erreicht, die das Wasser in den einzelnen Stufen aufstauen, sodass es anschließend die Staumauer überströmt und in das darunterliegende Becken fällt.

Basierend auf diesen Kriterien wurden drei Reaktortypen vorgeschlagen, die in Abbildung 118 dargestellt sind. Der erste Typ ist ein Kanalreaktor, in dem das Wasser durch einen linearen Kanal strömt und am Ende der Stufe seitlich in die darunterliegende Stufe übertritt. Der zweite Typ ist ein Kaskadenreaktor, bei dem das Wasser die gesamte Breite der Stufe gleichmäßig überströmt, wodurch eine definierte Verweilzeit erzielt wird. Der dritte Typ ist ein mäanderförmiger Kaskadenreaktor, der von Fischtreppen inspiriert wurde und durch eine strukturierte Anordnung der einzelnen Becken mit periodischen Richtungsänderungen eine besonders intensive Umwälzung des Wassers bewirken soll. Zur Reduktion der Fertigungskosten wurden die Prototypenreaktoren mit lediglich vier Stufen realisiert. Dadurch wird nicht das gesamte Bauvolumen des 3D-Druckers ausgeschöpft, während dennoch eine charakteristische Strömungsmechanik für die jeweiligen Konzepte untersucht werden kann.

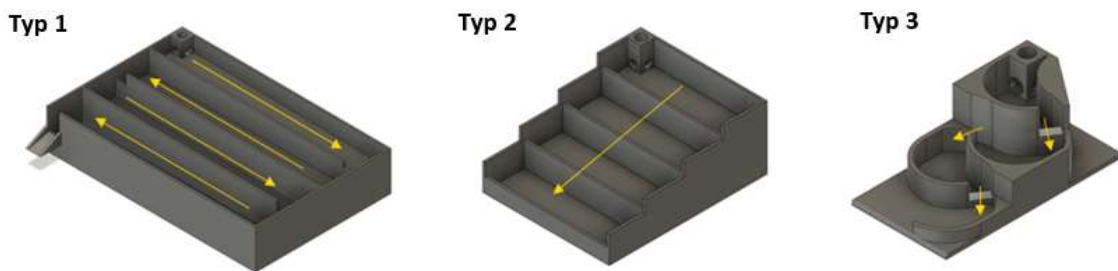


Abbildung 118. Verschiedenen Vorschläge für mögliche Reaktorgeometrien; Typ 1: Kanalreaktor; Typ 2: Kaskadenreaktor; Typ 3: Kaskadenreaktor mit mäanderförmig angeordneten Stufen.

8.4.1.1 Kanalreaktor Typ 1

Der Reaktortyp 1 besteht aus stufenweise angeordneten, durch Überläufe verbundenen Kanälen. Die Kanalbreite des Prototyps beträgt entweder 30 mm oder 60 mm, bei einer Gesamtlänge von 200 mm. Das Reaktordesign gewährleistet, dass das Wasser in jedem Becken zunächst bis zur definierten Wehrhöhe aufstaut, bevor es in die darunterliegende Stufe übertritt. Die in den Kanälen integrierten Staulemente sind auf eine Höhe von 9 mm ausgelegt, um durch die resultierende

Oberflächenspannung einen Wasserstand von 10 mm zu erzeugen. Aufgrund des Höhenunterschieds zwischen den Stufen fällt das Wasser um 10 mm ab, bevor es auf die Wasseroberfläche des nachfolgenden Kanals trifft. Dieser Prozess induziert eine gezielte Durchmischung des Wassers, um die Ad- und Resorption der Schadstoffe an die Katalysatoroberfläche zu verbessern. Zur Optimierung des Reaktordesigns hinsichtlich einer maximalen Turbulenzbildung werden sowohl die geometrische Form als auch die Breite der Kanäle variiert. Abbildung 119 zeigt den Vergleich der verschiedenen Kanalbreiten von 60 mm (B), entsprechend der Breite der Aluminiumprofile, und einer Breite von 30 mm (A). Die Strömung wird mittels Zugabe einer Spatelspitze Methylenblau sichtbar visualisiert. Nach gleicher Zeit sind die vier engeren Kanäle stärker eingefärbt als die breiteren zwei Kanäle. Die experimentellen Ergebnisse belegen eindeutig, dass der Reaktortyp 1 mit vier Kanälen eine effizientere Verteilung des Methylenblaus ermöglicht als der Reaktortyp 1 mit lediglich zwei Kanälen. Dies ist durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit zu erklären, da diese durch vier 30 mm Kanäle höher ist als durch zwei Kanäle 60 mm Kanäle und das Fluid in der Variante mit vier Kanälen über drei Staumauern hinweg strömt, anstatt nur über eine.

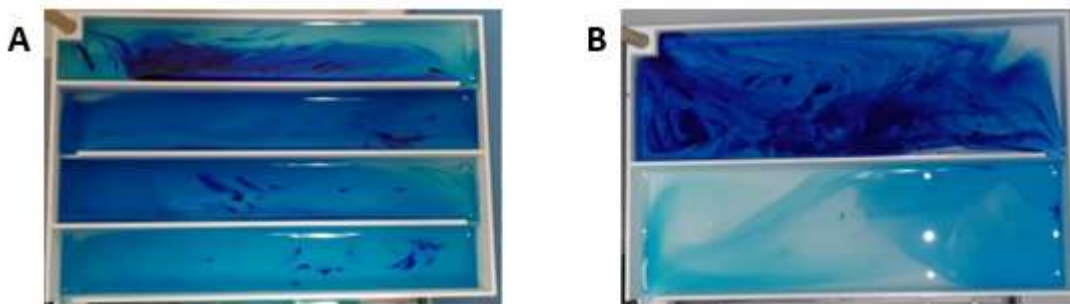


Abbildung 119. Methylenblau Ausbreitung zur Visualisierung der Strömungsverhältnisse für den Kanalreaktor mit einer Kanalbreite von 30 mm (A) und 60 mm (B).

Zur Untersuchung der Kanalgeometrie wurden drei verschiedene Querschnittsformen ausgewählt: trichterförmig, U-förmig und rechteckig. Die Strömung innerhalb der Kanäle wurde mittels MB visualisiert und ist in Abbildung 120 dargestellt. Besonders im mittleren Kanal sind die Unterschiede in der Strömungsausbreitung deutlich erkennbar. Während sich im U-förmigen und im trichterförmigen Kanal eine Profilströmung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil entwickelt, liegt im rechteckigen Kanal überwiegend eine laminare Strömung vor. Die Wechselwirkung mit den Kanalwänden ist hierbei signifikant ausgeprägter als bei den anderen beiden Geometrien, was eine erhöhte photokatalytische Aktivität erwarten lässt. Diese Hypothese konnte durch den in Abbildung 120 dargestellten Versuch experimentell bestätigt werden.

Für die Untersuchung wurden die Reaktoren mit dem Sprühverfahren beschichtet und anschließend unter Sonneneinstrahlung betrieben, wie in Kapitel 3.6.6 beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass der photokatalytische Abbau von MB maßgeblich von der Kanalgeometrie beeinflusst wird. Wie vermutet, erzielte die rechteckige Kanalform die besten Abbauwerte und wird daher bevorzugt. Darüber hinaus bietet diese Geometrie einen weiteren Vorteil: Durch das größere Volumen der rechteckigen Kanäle im Vergleich zu den anderen Formen erhöht sich das Gesamtvolumen des Reaktors, was eine höhere Verweilzeit des Fluids, je nach Betrieb, und damit eine effizientere photokatalytische Reaktion begünstigt.

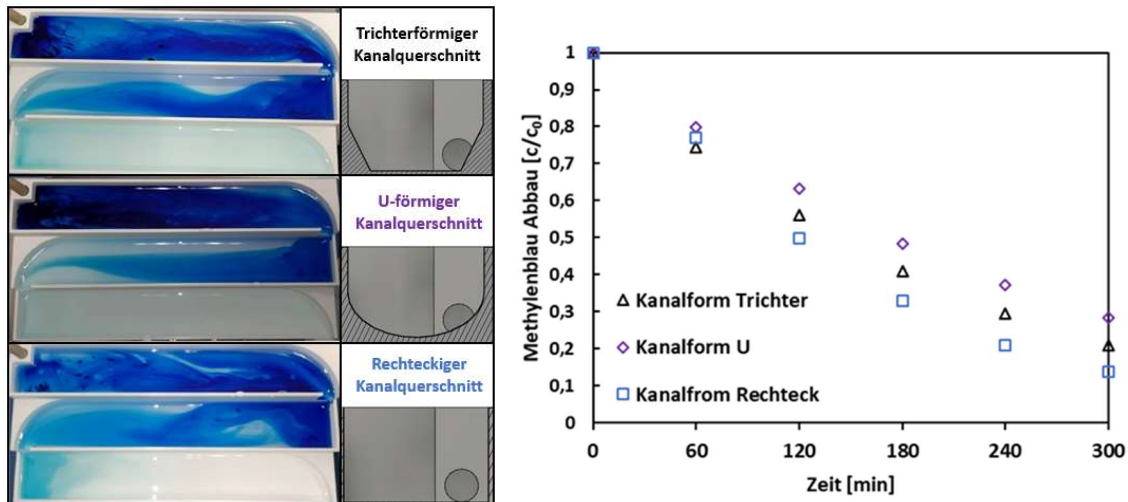


Abbildung 120. Visualisierung der Strömungsverhältnisse mithilfe von Methylblau (links) und der photokatalytische Abbau in den sprühbeschichteten Testreaktoren (rechts) in den verschiedenen Kanalgeometrien.

8.4.1.2 Kanalreaktor Typ 2

Reaktor Typ 2 weist einen kaskadenförmigen Aufbau mit einer Stufenbreite von 30 mm auf, wobei die Aufstauung über die gesamte Länge der Kanäle erfolgt. Ziel des Designs ist, das einfließende Wasser gleichmäßig über die gesamte Kantenlänge in das nachfolgende Becken abfließen zu lassen, um so die Verwirbelungen im Wasser über die gesamte Kanallänge von 100 mm zu maximieren. Ein wesentliches Problem bestand in der Oberflächenspannung des Wassers, die an den Rändern zuerst brach, sodass der Abfluss lokal begrenzt war und das Wasser nicht gleichmäßig in die nächste Stufe übertrat. Dadurch konnte keine vollständige Durchmischung der Kanäle erreicht werden, siehe Abbildung 121 (A). Um mehrere gleichzeitige Brüche der Oberflächenspannung zu induzieren, wurde die ursprünglich gerade Kante in eine zackige Form überführt, was jedoch nicht den gewünschten Effekt erzielte, siehe Abbildung 121 (B). Daraufhin wurden die Zacken zunächst auf fünf, siehe Abbildung 121 (C), und später auf drei, siehe Abbildung 121 (D) vergrößert bzw. reduziert, jedoch ohne signifikante Verbesserung. Das Wasser floss bevorzugt an der Seite ab, von der es in den Reaktor eintrat, anstatt sich über die gesamte Kante gleichmäßig zu verteilen. Zudem musste der Reaktor exakt horizontal ausgerichtet sein, da sonst der Abfluss nur an einer einzelnen Zacke erfolgte. Aufgrund dieser konstruktiven Herausforderungen wurde das Konzept verworfen und nicht weiterverfolgt.

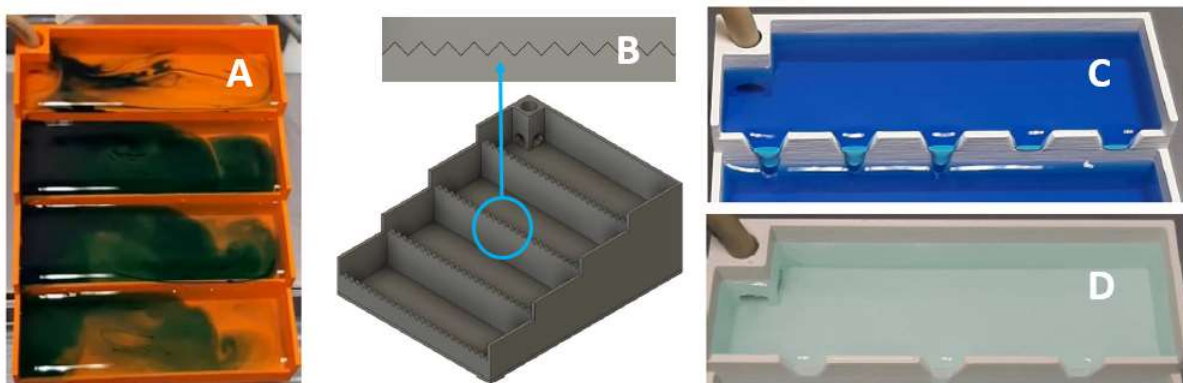


Abbildung 121. Visualisierung der Strömungsverhältnisse im Testkaskadenreaktor (A): Testkaskadenreaktor mit modifizierter Geometrie der Überlaufkante in die nächste Stufe; Testkaskadenreaktor mit modifizierter Überlaufkante mit 5 definierten Überläufen; Testkaskadenreaktor mit modifizierter Überlaufkante mit 3 definierten Überläufen.

8.4.1.3 Kaskadenreaktor Typ 3

Reaktor Typ 3 basiert auf dem Prinzip einer Fischtreppe und zeichnet sich durch einen mäanderförmigen Strömungsverlauf aus. Die Geometrie der einzelnen Becken wurde so konzipiert, dass der Wasserstrom innerhalb jedes Beckens einen Strudel ausbildet, wodurch gezielt Verwirbelungen im Wasser induziert werden. Zusätzlich wird das Wasser in jedem Becken um 10 mm aufgestaut, während die stufenartige Anordnung – analog zu den Reaktortypen 1 und 2 – zusätzliche Turbulenzen erzeugt. Die experimentellen Strömungstests am Prototyp des Reaktors Typ 3 zeigen ein Strömungsprofil mit einer im Vergleich zu den zuvor untersuchten Reaktoren optisch verbesserten Durchmischung des Wassers. In den einzelnen Stufen entstehen charakteristische Verwirbelungen, wodurch das eingeführte Methylenblau innerhalb weniger Sekunden homogen verteilt wird. Die sich ausbildende Strömung ist in Abbildung 122 dargestellt.



Abbildung 122. Visualisierung der Strömungsverhältnisse mit Methylenblau im Reaktor Typ 3.

8.4.2 Prototypendesign und Methylenblauabbau

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen aus Kapitel 8.4.1 werden Reaktor Typ 1 und Typ 3 ausgewählt und soweit vergrößert, dass der gesamte Bauraum des 3D-Druckers genutzt wird. Für Reaktor Typ 1 wird die Anzahl der Kanäle auf sechs erhöht, für Typ 3 werden 3 Stufen mit jeweils fünf Becken nebeneinander angeordnet. Beide Reaktoren haben ein ähnliches Fassungsvermögen von ca. 350 ml und sind in Abbildung 123 dargestellt. In Tabelle 31 sind alle relevanten Reaktorparameter übersichtlich dargestellt.

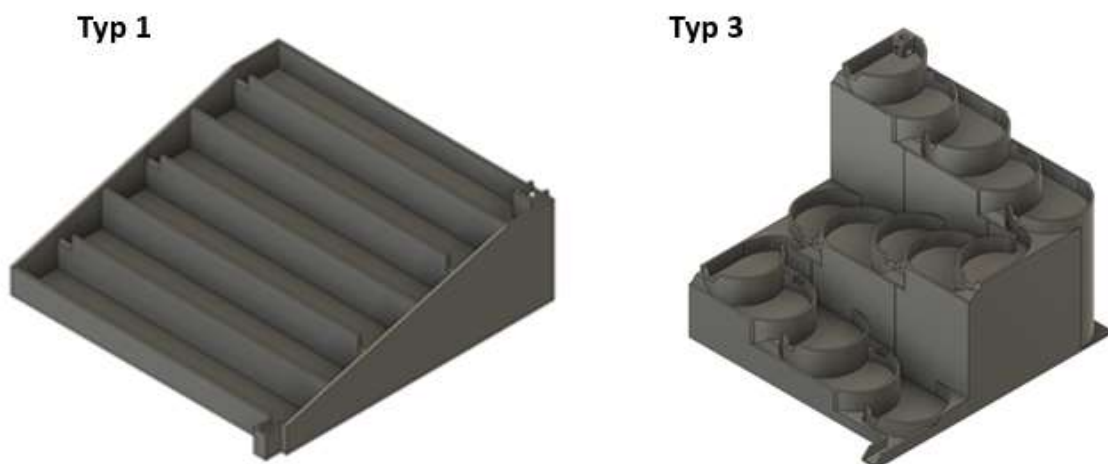


Abbildung 123. Prototypenreaktoren für die Reaktortypen 1 und 3 upgescalet auf das maximale Druckbett des verwendeten 3D-Druckers.

Tabelle 31. Übersicht der Reaktoreigenschaften für die Prototypenreaktoren Kanalreaktor Typ 1 und Kaskadenreaktor Typ 3.

Reaktor Eigenschaften	Typ 1 - Kanalreaktor	Typ 3 - Kaskadenreaktor
Filamentverbrauch [g]	366	792
Druckzeit [h]	12 h 41 min	24 h 3 min
Höhe [mm]	68	154
Höhe Wasserstand [mm]	10	10
Bewertung der Geometrie [-]	einfach	komplex
Reaktorvolumen [ml]	350	350
Photokatalytische Aktivität: Abbau von Methylenblau [%]	98	98

Die photokatalytische Aktivität der beiden Reaktortypen wurde anhand des Abbaus von MB unter Sonneneinstrahlung untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 124 dargestellt. Während des gesamten Versuchszeitraums betrug die mittlere Globalstrahlung $613,3 \text{ W/m}^2$. Beide Reaktoren zeigten innerhalb der ersten Stunde einen Konzentrationsrückgang von über 70 %. Nach vier Stunden wies der Reaktor Typ 3 eine MB Konzentration von 2,1 % auf, während der Reaktor Typ 1 eine Konzentration von 2,2 % erreichte. Dieser Unterschied liegt jedoch innerhalb der Standardabweichung und ist daher vernachlässigbar. Aufgrund der hohen Verdunstung wurde das Experiment nach vier Stunden beendet, da nicht mehr ausreichend Wasser in den Kreisläufen vorhanden war. Beide Reaktoren zeigten innerhalb der Versuchszeit eine hohe Abbaurate von MB, wobei die Unterschiede in der katalytischen Aktivität als marginal einzustufen sind. Aus diesem Grund wird Reaktor Typ 1 für weiterführende Untersuchungen bevorzugt, da er einen geringeren Materialeinsatz, eine kürzere Fertigungszeit und eine reduzierte Gesamthöhe aufweist. Mit einer Höhe von 68 mm ist der Reaktor Typ 1 signifikant kompakter als der Reaktor Typ 3 mit 154 mm Höhe. Dies ermöglicht eine platzsparende Anordnung mehrerer Reaktoren des Typs 1 in Reihe, ohne erheblichen zusätzlichen Material- und Platzaufwand.

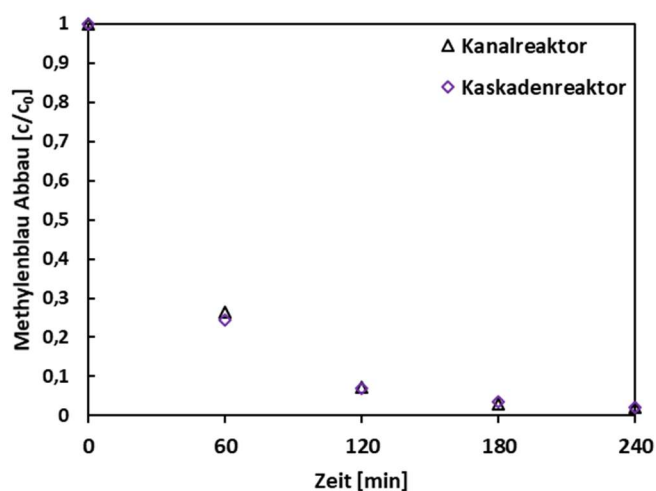


Abbildung 124. Photokatalytischer Abbau von Methylenblau im Kanalreaktor Typ 1 und im Kaskadenreaktor Typ 3 mithilfe von Solarstrahlung über 240 min.

8.4.3 Abbau von Paracetamol, Koffein und Sulfamethazin

Um nachzuweisen, dass das Funktionsprinzip des PLA Reaktors eine vergleichbare Leistungsfähigkeit wie das des Aluminiumreaktors aufweist, wurde eine Versuchsreihe zum photokatalytischen Abbau von PCT, CAF und SM durchgeführt. Hierfür wurde Reaktor Typ 1 aufgrund der zuvor genannten Vorteile ausgewählt und mit Alberdink AS 6800 (vgl. Kapitel 6.2.6) grundiert. Die Katalysatorschicht wurde durch Auftragen von P25-TiO₂ Pulver mittels des Sprühverfahrens direkt auf den aus PLA gefertigten Reaktor aufgebracht. Der beschichtete Reaktor ist in Abbildung 125 A dargestellt. Zur Untersuchung der Reaktorleistung wurde eine 1-Liter-Lösung mit einer PCT Konzentration von 10 mg/L präpariert. Der Reaktor wurde als Loop Reaktor in einem kontinuierlichen Kreislauf betrieben und für 180 Minuten mit Solarstrahlung bestrahlt. Im Verlauf der Versuche traten zunehmend optisch erkennbare Risse in der Beschichtung auf, die mit steigender Versuchszahl sowohl in Größe als auch Anzahl zunahmen. Nach dem fünften Versuch lösten sich großflächige Bereiche der Katalysatorschicht ab, was in Abbildung 125 B dargestellt ist.

Der Abbau von PCT variierte zwischen 16 % und 74 %. Da höhere Intensitäten der Solarstrahlung zu einem verstärkten Abbau führen, wird die Abbaurate in Abbildung 126 relativ zur während des Versuchs aufgezeichneten Gesamtstrahlungsenergie dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen ein ähnliches Verhalten wie beim Aluminiumreaktor (vgl. Kapitel 8.3.5). Während der ersten beiden Versuche wurde eine schwache bis mäßige photokatalytische Aktivität beobachtet, die in den späteren Wiederholungen signifikant anstieg. Dies deutet auf eine initiale Aktivierungsphase hin, gefolgt von einer Phase mit hoher katalytischer Leistungsfähigkeit. Der fünfte Versuch weist eine geringere Abbaurate auf, sollte jedoch von der Gesamtbewertung ausgenommen werden, da sich während dieses Durchlaufs die Katalysatorschicht vom Reaktor löste.

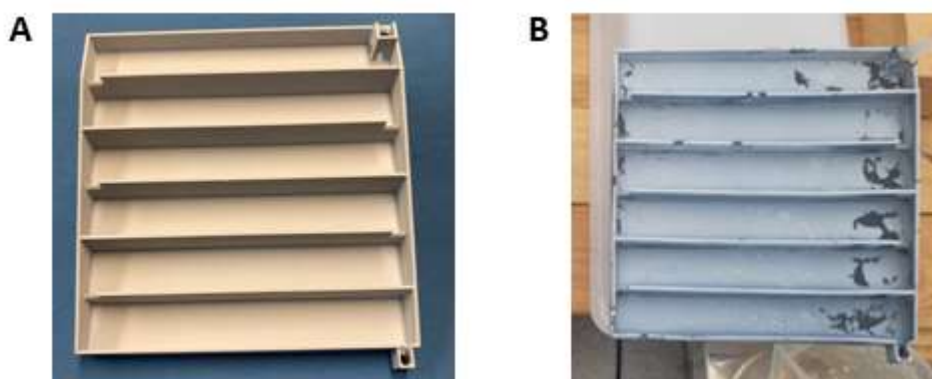


Abbildung 125. 3D gedruckter Prototypenreaktor nach der Sprühbeschichtung mit TiO₂ (A) und mit abgeblätterter Beschichtung nach 5 Versuchen unter Solarstrahlung (B).

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, dass das vorgeschlagene Low-Tech-Reaktorkonzept effektiv ist, da PCT ausschließlich unter Nutzung der Solarstrahlung mit einer Abbaurate von bis zu 74 % abgebaut werden konnte. Die Untersuchung zeigt jedoch, dass der Reaktor in seiner aktuellen Form einer Neugestaltung bedarf, da die photokatalytischen Beschichtungen in vier Experimenten Risse aufwiesen und nach fünf Versuchen in einem katastrophalen Versagen resultierten, bei dem die Beschichtungen teilweise abblättern. Im Gegensatz dazu zeigte der Aluminiumreaktor über einen Zeitraum von mehreren Wochen keine derartigen Schäden. Die beobachteten Beschädigungen könnten durch hohe Turbulenzen während des Sprühprozesses in den engen Kanälen des Reaktors verursacht worden sein, was zu Inhomogenitäten in den Beschichtungen führte und deren Struktur beeinträchtigte. Zur Verbesserung der Schichtstabilität wurde daher der ursprüngliche Reaktor mit breiteren Kanälen von 60 mm gewählt (vgl. Kapitel 8.4.1.1). Diese Anpassung verringert die Höhe des Reaktors auf 31 mm und

vergrößert das Volumen auf 420 ml. Der Reaktor wird, wie der Aluminiumreaktor, mittels Walzverfahren beschichtet, wie in Abbildung 127 dargestellt.

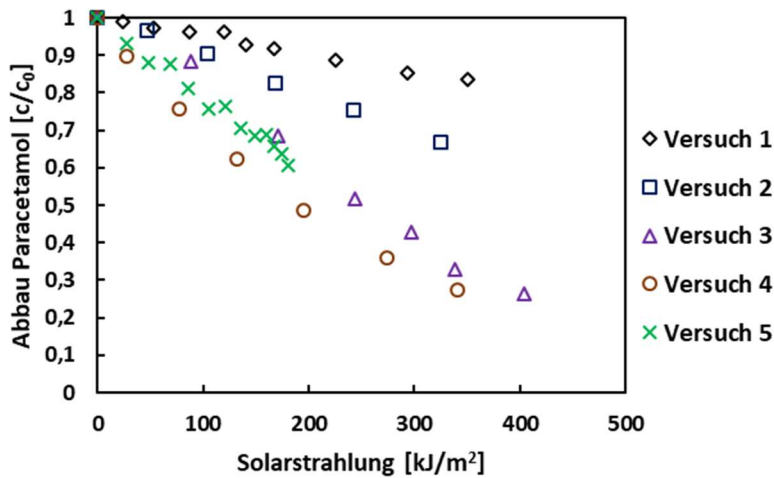


Abbildung 126. Abbau von PCT unter Solarstrahlung in dem Prototypen Reaktor Typ 1 mit gesprühter TiO_2 Beschichtung zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität.

Die Versuche zur Charakterisierung wurden erneut durchgeführt, wobei neben Paracetamol auch CAF und SM als Modellschubstanzen ausgewählt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 127 anschaulich zusammengefasst. Alle drei Substanzen konnten im neu gestalteten Reaktor abgebaut werden, wobei Abbauraten von bis zu nahezu 35 % in einem Zeitraum von 120 Minuten erreicht wurden. Ein exemplarisches Ergebnis für Versuch 3 ist dargestellt. Darüber hinaus zeigte der beschichtete Reaktor nach vier Versuchen keinerlei Beschädigungen an der Schicht.

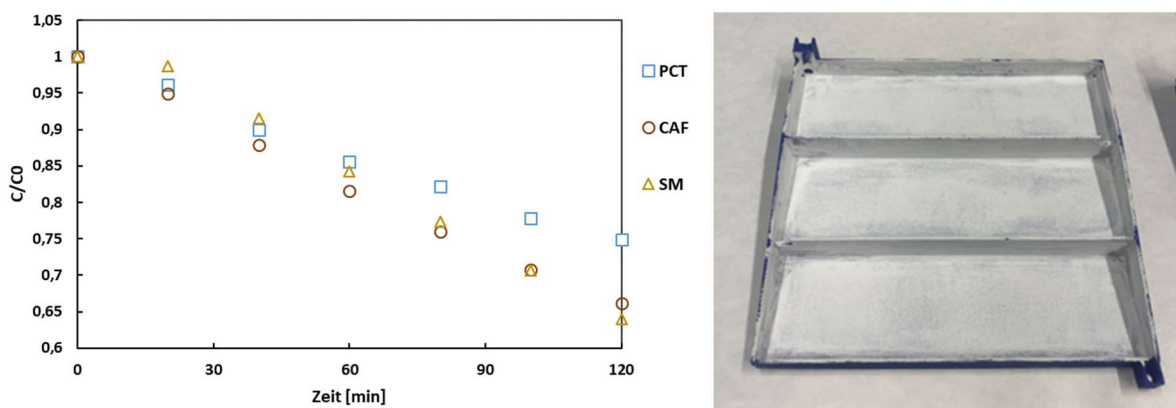


Abbildung 127. Abbau von PCT unter Solarstrahlung in dem Prototypen Reaktor Typ 1 mit gewalzter TiO_2 Beschichtung zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität.

8.4.4 Fazit Additive gefertigte Reaktoren

Die Verwendung der entwickelten Haftvermittlerschicht erwies sich als notwendig und wirkungsvoll, um eine zuverlässige Verbindung zwischen dem Substrat und der Geopolymer- TiO_2 -Beschichtung sicherzustellen. Probleme mit der Schichtstabilität traten bei Beschichtungen auf, die im Sprühverfahren appliziert wurden. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermutlich auf hohe Turbulenzen zurückführen, die in den engen und tiefen Kanalstrukturen des Reaktors entstehen. Dadurch wird keine homogene und gleichmäßig haftende Schicht ausgebildet. In den Versuchen zeigte sich eine schollenhafte Ablösungen von Teilen der Beschichtung in den Reaktorkanälen. Demgegenüber zeigten Reaktoren mit breiten Kanalprofilen und walzbeschichteten Oberflächen durchgehend eine hohe

Schichtstabilität – selbst unter intensiver Sonneneinstrahlung und den daraus resultierenden Temperaturschwankungen des PLA Substrats.

8.5 Herstellungskosten der Reaktortypen

In diesem Kapitel wurden verschiedene Low-Tech-Reaktoren entwickelt, bei denen die Kostenstruktur eine zentrale Rolle spielt. Ziel war es, die Gesamtkosten pro Reaktoreinheit möglichst gering zu halten, um einen wirtschaftlichen Einsatz unter ressourcenlimitierten Bedingungen zu ermöglichen. Eine Übersicht der hergestellten Reaktoren sowie deren Kosten ist für die Einzelkomponenten in Tabelle 32 und für die drei Reaktoren in Tabelle 33 dargestellt. Für die Berechnung wurden die Herstellungskosten unter deutschen Marktbedingungen herangezogen. Die Kosten für die Geopolymermatrix und das TiO₂ wurden in der Kalkulation bewusst nicht berücksichtigt, da es sich dabei um Materialien handelt, die im industriellen Maßstab produziert werden und deren Kosten im Verhältnis zu den Hauptkostentreibern – wie die Anschaffung der Aluminiumprofile oder Personalkosten für Montage und Nachbearbeitung – als verhältnismäßig gering einzustufen sind.

Tabelle 32. Kostenschätzung der Einzelkomponenten der vorgestellten Reaktoren.

Bauteil	Filamentverbrauch [g]	Filamentkosten [€]	Stromkosten (0,05 €/h)***
Kurvenelement*	34,35	0,86	0,47
Einlass *	19,9	0,5	0,08
Auslass*	18,09	0,45	0,07
Aluminium U-Profil**	-	7,75	-

* Preisinformation aus der Software „PrusaSlicer“ des 3D-Drucker Herstellers im Modus 0,2 mm Speed und mit 15 % Infill.

** Preis von Lieferanten Rapa GmbH aus dem Jahr 2023

***geschätzt für FEM Drucker

Tabelle 33. Kostenschätzung der drei vorgestellten Reaktoren.

Reaktor Typ	Filamentkosten [€]	Stromkosten [€]	U-Profil [€]	Kosten Gesamt [€]
PLA Reaktor	5,04	0,82	-	5,86
R18 Reaktor (1x Einlass, 1x Auslass, 17x Kurvenelemente, 18x U-Profil)	15,57	8,14	139,5	163,21
R2 Element (1x Einlass, 1x Auslass, 1x Kurvenelemente, 1x U-Profil)	1,81	0,62	7,75	10,18

Die Kostenübersicht der entwickelten Reaktoren zeigt auf den ersten Blick, dass die Aluminiumprofile als dominanter Kostenfaktor wirken. Im direkten Vergleich ist der R2 Reaktor etwa doppelt so teuer wie der PLA Reaktor, obwohl beide über eine vergleichbare Katalysatoroberfläche verfügen. Zudem ist der R2 aufgrund seines geschlossenen Kreislaufsystems nicht ohne Pumpe betreibbar, was ihn für einen vollständig passiven Low-Tech-Einsatz disqualifiziert. Der R18 Reaktor, ausgelegt auf die Fläche einer Europalette, verursacht bei einer Ausführung ohne Stützstruktur Kosten von etwa 163 €. Der PLA Reaktor hingegen, dessen Abmessungen ein etwa 20-faches Platzieren auf einer Europalettenfläche

ermöglichen, verursacht Gesamtkosten von rund 112 € für dieselbe Fläche – ebenfalls ohne Berücksichtigung einer eventuellen Stützstruktur. Die Aluminiumpreise unterliegen je nach Land und Verfügbarkeit starken Schwankungen, was die Kostenvorhersage für größere Systeme erschwert. Im Gegensatz dazu kann der PLA-Reaktor vollständig vor Ort mittels 3D-Druck hergestellt werden – und da für den R18 Reaktor ohnehin ein 3D-Drucker erforderlich ist (z. B. zur Herstellung der Verbindungselemente), ist die Produktion der kompletten Reaktoreinheit aus PLA naheliegend und ressourcenschonend. Ein weiterer Aspekt ist der fehlende Wiederverkaufswert des PLA Reaktors, was ihn im Anschaffungspreis attraktiver, aber in der potenziellen Sekundärverwertung wirtschaftlich uninteressant macht. Die Aluminiumkomponenten hingegen können weiterverkauft werden und stellen dadurch ein Ziel für potentiellen Diebstahl dar. Daher überwiegt unter den gegebenen Projektzielen die Kosteneffizienz und Reproduzierbarkeit des PLA Reaktors, wodurch dieser als bevorzugte Variante für den Low-Tech-Einsatz identifiziert wird.

9 Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit gestaltet sich ebenso vielseitig wie das zugrunde liegende Forschungsvorhaben selbst, das sich im interdisziplinären Forschungsfeld zwischen Beschichtungstechnologie, Materialwissenschaft, Umwelttechnik und Reaktordesign bewegt. Die im letzten Ergebniskapitel vorgestellten solargetriebenen Reaktorkonzepte setzen sich aus mehreren funktionalen Komponenten zusammen. Die photokatalytisch aktiven Beschichtungen bilden einen zentralen Bestandteil der Arbeit und wurden im Rahmen einer umfassenden Untersuchung hinsichtlich ihrer Eignung zur Trinkwasserdesinfektion und Spurenstoffentfernung evaluiert. Die zugrunde liegenden Teilaspekte, die in einem praxistauglichen Gesamtsystem zusammengeführt wurden, sind im Rahmen dieser Arbeit in thematisch gegliederten Kapiteln behandelt worden: Beginnend mit der Auswahl kommerziell erhältlicher TiO_2 Pulver (Kapitel 4), über die gezielte Dotierung von TiO_2 durch alternative Syntheserouten (Kapitel 5), gefolgt von der Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Immobilisierung photokatalytisch aktiver Pulver (Kapitel 6), bis hin zur Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität der hergestellten Beschichtungen (Kapitel 7). Auf dieser Grundlage wurden schließlich in Kapitel 8 Reaktorprototypen entworfen, realisiert und mithilfe verschiedener Modellschubstanzen getestet. Die im Rahmen der einzelnen Forschungsbereiche erzielten Ergebnisse werden zunächst jeweils separat im Kontext des aktuellen Forschungsstandes diskutiert und eingeordnet. Anschließend erfolgt eine übergeordnete Bewertung im Hinblick auf die praktische Anwendung in der photokatalytischen Wasseraufbereitung unter solarer Bestrahlung. Die Diskussion orientiert sich dabei an den in Kapitel 1.2 formulierten Forschungsfragen zur Zielsetzung und Vorgehensweise dieser Arbeit.

9.1 Charakterisierung industriell verfügbarer TiO_2 Pulver (Evonik und Kronos)

Kapitel 4, Eigenschaften und Charakterisierung industriell verfügbarer TiO_2 Photokatalysatoren, dient der systematischen Charakterisierung kommerziell erhältlicher TiO_2 Photokatalysatoren, welche als Referenzmaterialien für die in Kapitel 5 hergestellten dotierten Katalysatorpulver herangezogen werden. Ziel war es, den Ausgangszustand der industriell gefertigten Pulver hinreichend zu dokumentieren und damit eine belastbare Grundlage für vergleichende materialwissenschaftliche und anwendungsbezogene Bewertungen zu schaffen. Obwohl die physikalisch-chemischen Eigenschaften gängiger Referenzmaterialien – insbesondere von Produkten der Firmen Evonik (z. B. P25- TiO_2) und Kronos – in der Literatur vielfach beschrieben sind, weisen sie prozessbedingte Schwankungen auf. So variiert beispielsweise der Anatas-Anteil von P25- TiO_2 herstellungsbedingt zwischen einzelnen Chargen um bis zu 10 % [292–294], was sich erheblich auf die photokatalytische Aktivität auswirkt, da die beiden Phasen Rutil und Anatas unterschiedliche photokatalytische Eigenschaften besitzen [96]. Eine präzise Charakterisierung der eingesetzten Pulver ist daher notwendig, um im weiteren Verlauf Unterschiede in der photokatalytischen Leistung eindeutig auf Materialmodifikation und Dotierung zurückführen zu können. Die industriell hergestellten Pulver und die selbst hergestellten dotierten Varianten wurden daher denselben Charakterisierungsmethoden unterzogen.

Die Ergebnisse der durchgeführten XRD Messungen liefern ein konsistentes Bild hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften der untersuchten industriellen TiO_2 Pulver. Die Pulver P25, P25/20 und P90 der Firma Evonik liegen nanoskalig vor und bestehen jeweils aus einer Mischphase von Anatas und Rutil. Die ermittelten Phasenanteile und Kristallitgrößen (außer P25/20) stimmen gut mit den in der Literatur dokumentierten Werten überein [292, 295]. Bei dem Produkt P25/20 handelt es sich um eine granulierten Variante des bekannten P25 Pulvers. In der Studie von Carbajo et al. [296] wird auf signifikante Unterschiede in der Partikelgröße zwischen P25/20 und den Varianten P25 bzw. P90 hingewiesen, insbesondere belegt durch REM Aufnahmen. Diese Differenz konnte anhand der

durchgeführten TEM und XRD Analysen nicht eindeutig bestätigt werden. Hinsichtlich Morphologie und kristallographischer Merkmale weist P25/20 eine hohe Ähnlichkeit zu P25 und P90 auf. Die mittels Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung ergibt jedoch signifikant größere Partikelgrößen für P25/20. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben bei Carbajo et al. [296] überein. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die XRD lediglich Kristallitgrößen, aber keine Aussagen zur Agglomerations- oder Granulatstruktur liefert, während die TEM Analyse aufgrund der Probenpräparation vermutlich bevorzugt die feine Fraktion erfasst. Da die Pulver im weiteren Verlauf sämtlich nasschemisch weiterverarbeitet wurden, ist anzunehmen, dass die Partikelgrößenverteilung, wie sie durch das Lasergranulometer ermittelt wurde, den anwendungsrelevanten Zustand der Dispersion am besten widerspiegelt. Es ist daher davon auszugehen, dass P25/20 im Vergleich zu P25 und P90 eine erhöhte Aggregatgröße aufweist, was bei der Prozessierung und bei der Auswertung der photokatalytischen Aktivität berücksichtigt werden muss.

Im Gegensatz zu den Evonik Pulvern handelt es sich bei den TiO₂ Pulvern des Herstellers Kronos um reine Anatasphasen. Die experimentellen Ergebnisse zu Morphologie und Kristallstruktur bestätigen dies in konsistenter Weise. So lässt sich die makroskalige Variante K1002 bereits in den TEM Aufnahmen eindeutig identifizieren, wobei auch die XRD Analysen auf deutlich größere Kristallitgrößen im Vergleich zu den nanoskaligen Pulvern hinweisen. Die Pulver K7000 und K7050 zeigen hingegen eine noch geringere Partikelgröße als die Pulver von Evonik und lassen sich anhand der TEM und XRD Daten eindeutig als nanoskalig einordnen. In der Fachliteratur finden sich bislang nur vereinzelte materialwissenschaftliche Untersuchungen zu den Kronos Pulvern K7000 und K7050, wobei K7000 aufgrund seiner Dotierung und der daraus resultierenden Aktivität unter sichtbarem Licht etwas häufiger verwendet wurde [297–299]. In der Studie von Tobaldi et al. [297] wurden für K7000 vergleichbare Ergebnisse aus XRD, TEM und Lasergranulometrie Messungen berichtet. Insbesondere die bimodale Partikelgrößenverteilung, wie sie in den Lasergranulometrie Daten erkennbar ist, konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Eine umfassende Strukturanalyse im Hinblick auf kristallographische Parameter, exakte Phasenanteile und Kristallitgrößen liegt für diese Pulver bislang nicht vor. Die vorhandenen Studien konzentrieren sich auf vergleichende photokatalytische Untersuchungen, wobei K7000 und K7050 eine insgesamt geringere Aktivität als das Referenzmaterial P25 aufweisen [300]. Diese vergleichsweise geringe photokatalytische Effizienz dürfte auch einer der Gründe dafür sein, dass bislang keine tiefergehenden strukturellen Charakterisierungen in der wissenschaftlichen Literatur veröffentlicht wurden.

9.2 Herstellung und Charakterisierung dotierter TiO₂ Pulver

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich zahlreiche etablierte Methoden zur Dotierung von Pulvern, da solche Verfahren in einer Vielzahl technischer und wissenschaftlicher Anwendungsfelder zum Einsatz kommen. Im Bereich der Photokatalyse wird durch Dotierung eine Verschiebung der Aktivierbarkeit von TiO₂ aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich angestrebt – ein Effekt, der in der Literatur gut dokumentiert und nachvollziehbar belegt ist, wie bereits in Kapitel 2.3.3 dieser Arbeit ausführlich dargestellt. Die Bandbreite reicht von nasschemischen Methoden über Festkörperreaktionen bis hin zu plasmabasierten oder vakuumgestützten Prozessen. Viele dieser Ansätze zeichnen sich jedoch durch eine hohe apparative Komplexität oder kostenintensive Prozessführung aus. Gerade für Anwendungen im Umweltbereich oder Low-Tech-Bereich, bei denen eine kosteneffiziente und skalierbare Pulverherstellung von zentraler Bedeutung ist, stellt dies eine wesentliche Einschränkung dar. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zwei neuartige und bislang in der Literatur nicht dokumentierte Ansätze zur Dotierung von TiO₂ Pulvern untersucht. Diese zeichnen sich durch ihre vergleichsweise einfache Umsetzbarkeit und Prozessbedingungen aus.

Die vorliegende Studie konnte demonstrieren, dass durch eine unvollständige thermische Oxidation der Ausgangsmaterialien TiC, TiN und TiCN zu TiO₂ gezielt unterschiedliche Dotierungsgrade erreicht werden können. Dabei zeigte sich, dass bei konstant gehaltener Verweilzeit von 6 Stunden eine Variation der Temperatur ausreicht, um reproduzierbar verschiedene Anteile der Dotanten (TiC, TiN, TiCN) im Endprodukt zu erhalten. Die resultierenden Phasenanteile von Anatas, Rutil und dem jeweiligen Restmaterial konnten mittels XRD bestimmt werden. Alle drei Ausgangsstoffe zeigten ein vergleichbares Oxidationsverhalten mit einer typischen Abnahme des Dotanten bei gleichzeitigem Anstieg des TiO₂ Anteils mit zunehmender Temperatur. Dennoch variierten die für eine Dotierung von etwa 10 % notwendigen Oxidationstemperaturen signifikant. Für TiC wurde diese Dotierung bereits bei 360 °C erreicht, für TiCN bei etwa 420 °C und für TiN bei ca. 490 °C. Diese Unterschiede sind konsistent mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analysen (DTA/TG), aus denen hervorgeht, dass der Oxidationsbeginn temperaturabhängig ist und materialtypische Schwellenwerte aufweist (TiC: 320 °C, TiN: 400 °C, TiCN: 370 °C).

Neben dem Dotierungsgrad ist das Verhältnis der gebildeten TiO₂ Phasen von zentraler Bedeutung für die photokatalytische Aktivität. Obwohl die Umwandlung von Anatas zu Rutil typischerweise erst im Bereich von 600–700 °C erfolgt, wurde bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen eine partielle Bildung der Rutilphase beobachtet. Dieses Phänomen lässt sich durch die exotherme Natur der Oxidationsreaktionen erklären, die lokal zu Temperaturspitzen oberhalb der eingestellten Ofentemperatur führen können und somit eine partielle Phasenumwandlung begünstigen. Die geringsten Rutilanteile im Zielbereich der Dotierung wurden für die TiC basierten Proben festgestellt, mit Anteilen zwischen 23,9 % und 34,4 % bei Dotierungsgraden von 13,2 % bis 1,5 %. Im Gegensatz dazu zeigten die TiCN basierten Proben in diesem Bereich um die Hälfte niedrigere Rutilanteile (19,5 % bis 15,9 %). Für TiN lagen die Rutilanteile in dem Bereich von 77,3 % bis 93,7 %. Da Anatas als die photokatalytisch aktive Phase gilt, ist ein hoher Anatasanteil grundsätzlich anzustreben [292]. Dennoch ist bekannt, dass geringe Rutilanteile – vergleichbar dem Referenzmaterial P25 mit etwa 15–25 % Rutil – die photokatalytische Effizienz durch verbesserte Ladungstrennung sogar fördern können [292]. Eine vollständige Vermeidung der Rutilphase ist daher nicht zwingend erforderlich, solange ein vorteilhaftes Phasenverhältnis erhalten bleibt. Zur Reduktion der unerwünschten Rutilanteile wäre der Einsatz geringerer Aufheizraten denkbar. Eine langsamere Temperaturzunahme könnte dazu beitragen, die lokal auftretenden Temperaturspitzen während der exothermen Oxidationsreaktion abzumildern, insbesondere wenn die Reaktion nicht simultan in benachbarten Bereichen des Pulvers abläuft. Auf diese Weise ließen sich möglicherweise lokal überhöhte Temperaturen vermeiden, welche die Bildung der Rutilphase begünstigen. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde jedoch aus Gründen der Energieeffizienz die gesamte Prozessdauer mit Aufheiz- und Abkühlzeiten auf 6 Stunden begrenzt. Eine Verlängerung der Aufheizphase hätte eine Erhöhung des Energiebedarfs zur Folge und wurde daher nicht weiterverfolgt. Ein alternativer Ansatz zur Minimierung der Rutilbildung besteht in der Reduktion der Partikelgröße des Ausgangsmaterials. Die Verwendung homogener Ausgangsstoffe oder das vorherige Vermahlen auf einem mikroskaligen Niveau könnte die Homogenität der Reaktion verbessern und die lokale Wärmeentwicklung verringern. Bei Nanopulvern ist aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche mit einer stärkeren Oxidation zu rechnen, was eine kontrolliertere Phasenbildung begünstigen könnte.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied im Vergleich zu rein nanoskaligen TiO₂ Pulvern zeigt sich in der Partikelgrößenverteilung der durch Oxidation erzeugten dotierten Pulver. Während das durch thermische Oxidation entstandene TiO₂ überwiegend im Nanometerbereich vorliegt, deuten REM Aufnahmen darauf hin, dass die nicht vollständig oxidierten Restphasen (TiC, TiN und TiCN) weiterhin mikroskalig vorliegen. Dies weist auf eine heterogene Partikelmorphologie innerhalb der Materialien hin, die sich potenziell auf die Verarbeitung und photokatalytische Wirksamkeit auswirken kann. Auch

hinsichtlich der optoelektronischen Eigenschaften zeigen sich signifikante Unterschiede im Vergleich zu den Referenz TiO_2 Pulvern. Die Bandlückenenergie der dotierten Materialien liegt durchweg unterhalb jener der unmodifizierten TiO_2 Proben, was als Indiz für eine erfolgreiche Einbringung von Dotanten in das Kristallgitter interpretiert werden kann. Die handelsüblichen TiO_2 Pulver von Evonik weisen Bandlückenenergien im Bereich von 3,00 bis 3,08 eV auf, während die Pulver von Kronos geringfügig höhere Werte zwischen 3,20 und 3,26 eV zeigen. Demgegenüber liegen die ermittelten Bandlückenenergien der dotierten Proben durchweg unter 3,00 eV, konkret im Bereich zwischen 2,59 und 2,94 eV. Ein systematischer Trend in Abhängigkeit vom Dotierstoff oder Dotiergrad ist dabei jedoch nicht erkennbar. Diese Ergebnisse sind jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, da die zur Bestimmung der Bandlücken verwendete Methode ursprünglich für weiße, nicht absorbierende Pigmente entwickelt wurde. Die dotierten Materialien, insbesondere TiC und TiCN, erscheinen aufgrund ihres hohen Restgehalts an Übergangsmetallverbindungen schwarz bzw. braun (TiN), was die optische Analyse durch zusätzliche Absorptionsprozesse beeinflussen kann.

In der Literatur wurde bereits umfassend gezeigt, dass Dotierungen mit Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) sowie Co-Dotierungen mit C und N eine Anregung des Photokatalysators durch sichtbares Licht ermöglichen (vgl. Kapitel 2.3.3). Für die gezielte Oxidation von TiCN zur simultanen Dotierung von TiO_2 mit C und N konnten im Gegensatz zu TiC und TiN bislang keine vergleichbaren Studien identifiziert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stellen daher einen neuartigen Ansatz dar, der eine kombinierte Dotierung durch kontrollierte partielle Oxidation von TiCN erstmals systematisch untersucht. Bei ähnlicher Methodik wurden bisher deutlich geringere Rutilanteile beobachtet. So berichteten Huang et al. [301] über die Oxidation von TiN Proben bei Temperaturen von 200 °C, 300 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C und 800 °C mit einer Haltezeit von lediglich 30 Minuten. In dieser Studie überstieg der Anteil an Rutil denjenigen von Anatas erst ab einer Temperatur von 550 °C. Im Gegensatz dazu weisen die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Proben bereits bei niedrigeren Temperaturen signifikante Rutilanteile auf. Diese Abweichung lässt sich unter anderem auf die deutlich längere thermische Belastung zurückführen, da die Proben in dieser Arbeit nicht nur während der Haltezeit, sondern auch während des Aufheiz- und Abkühlprozesses im Ofen verblieben. Daraus resultiert eine höhere thermische Energieeinwirkung, welche die Bildung der Rutilphase begünstigt. In einer anderen Studie von Wu et al. [114] wurde die Oxidation von TiN Pulvern bei Temperaturen von 450 °C, 550 °C und 650 °C untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass bei 450 °C der Anatasanteil etwa zwei Drittel betrug, bei 550 °C ein Verhältnis von 50:50 zwischen Anatas und Rutil vorlag und bei 650 °C der Rutil-Anteil auf 90 % anstieg. Die Dotierhöhe wurde in dieser Studie nicht berechnet, sondern lediglich die XRD Messungen präsentiert. Informationen zur Partikelgröße des verwendeten Pulvers wurden jedoch nicht angegeben. Im Vergleich zur vorliegenden Studie war die Haltezeit von 2 Stunden in der Arbeit von Wu et al. [114] identisch. Allerdings unterschieden sich die Heiz- und Abkühlraten signifikant: Während in dieser Studie eine Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min verwendet wurde, lag sie dort bei lediglich 2 K/min. Die langsamere Temperaturführung kann zu einer geringeren Bildung von Rutil führen, da durch die reduzierte Wärmezufuhr lokal geringere Maximaltemperaturen entstehen und thermodynamische Gleichgewichte langsamer erreicht werden. Dies könnte erklären, warum in der Literatur vergleichsweise niedrigere Rutilanteile beobachtet wurden. Ein vergleichbarer Ansatz zur Dotierung von TiO_2 mit Kohlenstoff wurde von Shen et al. [302] verfolgt, die durch gezielte Oxidation von TiC kohlenstoffdotiertes TiO_2 synthetisierten. In dieser Studie wurden die Oxidationen bei Temperaturen von 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C jeweils über eine Dauer von acht Stunden durchgeführt. Eine reine Anatasphase wurde bei einer Temperatur von 350 °C erreicht; erst bei 400 °C trat ein signifikanter Rutilanteil auf, erkennbar am Auftreten entsprechender XRD Reflexe. Die REM Aufnahmen zeigen eine Morphologie, die mit den in dieser Arbeit beobachteten Strukturen gut übereinstimmt. Die nanoskaligen TiO_2 Partikel bildeten sich bevorzugt auf der Oberfläche der verbliebenen TiC Partikel aus. Es konnte eine signifikante Absenkung der Bandlückenenergie auf Werte

unterhalb von 3,0 eV nachgewiesen werden. Dieser Effekt wird von den Autoren als Ursache für die beobachtete Photokatalyse unter sichtbarer Lichtstrahlung interpretiert.

Die Ergebnisse und vergleichbare Studien in der Literatur deuten darauf hin, dass nicht nur Temperatur und Haltezeit, sondern auch die gesamte thermische Verweilzeit im Ofen einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Phasenzusammensetzung der oxidierten Proben ausübt. Insbesondere längere Verweildauern während des Aufheiz- und Abkühlprozesses könnten zu einer verstärkten Bildung der thermodynamisch stabileren Rutilphase beitragen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die spezifische Ofenführung, etwa in Bezug auf den Temperaturgradienten, die Luftzirkulation oder das lokal verfügbare Sauerstoffangebot, ebenfalls maßgeblich zur Kinetik der Oxidation und der Phasenumwandlung beitragen kann. Solche Parameter sind oftmals schwer vollständig zu kontrollieren und können zwischen unterschiedlichen Experimentalanordnungen und Geräten erheblich variieren. Um die temperaturinduzierte Bildung der Rutilphase während der Oxidation zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz gewählt, der auf nasschemischer Dotierung basiert und vollständig unterhalb der kritischen Phasenumwandlungstemperatur durchgeführt wird. Durch den Verzicht auf eine oxidative Reaktion während der Dotierung wird eine lokale Überhitzung vermieden, die wie bei den Oxidationsversuchen von TiC, TiN und TiCN zur unerwünschten Umwandlung von Anatas zu Rutil geführt hat.

Als Ausgangsmaterialien wurden die kommerziell erhältlichen TiO₂ Pulver P25 (Evonik) und K7050 (Kronos) ausgewählt und jeweils mit 5 wt.-% Eisen (III)-oxid und Wolfram (VI)-oxid dotiert. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben. Die experimentelle Nachweisführung einer erfolgreichen Dotierung gestaltete sich jedoch als schwierig. Keines der drei untersuchten Systeme – P25 + 5 % Fe₂O₃, P25 + 5 % WO₃ und K7050 + 5 % WO₃ – zeigte in den durchgeführten XRD Analysen charakteristische Reflexe der Dotanten oder signifikante Veränderungen in der TiO₂-Kristallstruktur. Dieses Ergebnis ist vermutlich auf die Nachweisgrenze des verwendeten XRD Systems zurückzuführen, die für Fremdphasen typischerweise bei etwa 2 % liegt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Literaturangaben: In der Arbeit von Martín et al. [303] konnten ebenfalls keine WO₃-Reflexe im XRD Spektrum von mit Wolfram dotiertem P25 nachgewiesen werden, obwohl eine gezielte Dotierung vorgenommen wurde. Erst bei hohen Anteilen der Ausgangskonzentration von Ammoniumparawolframat (W/Ti=12) waren Veränderungen im Spektrum sichtbar.

Auch die TEM Analysen ergaben keine signifikanten morphologischen Unterschiede zwischen den unbehandelten und den dotierten Pulvern. Aufgrund fehlender EDX Elementverteilungsanalysen im TEM konnte die Verteilung der Dotanten auf oder in den TiO₂ Partikeln jedoch nicht weiter spezifiziert werden. Ein indirekter Hinweis auf eine erfolgreiche Eisendotierung ergibt sich aus der beobachteten Farbveränderung des Pulvers sowie den REM/EDX Messungen. Das mit Eisen dotierte P25 zeigte eine deutliche beigebraune Färbung, die auf die Anwesenheit oxidierter Eisenspezies hinweist. Die mit Wolfram dotierten Proben wiesen dagegen keine optisch wahrnehmbare Veränderung im Vergleich zu den jeweiligen Ausgangsmaterialien auf. Allerdings konnte in beiden Fällen mittels EDX Analyse Wolfram bzw. Eisen in den agglomerierten Pulvern nachgewiesen werden, wobei eine homogene Verteilung der Dotanten innerhalb der Agglomerate erkennbar war.

Da auf Basis der strukturellen Charakterisierung keine eindeutige Aussage zur tatsächlichen Gitterintegration der Dotanten möglich ist, erfolgt die abschließende Bewertung der Dotierung anhand der photokatalytischen Aktivität der Proben. Diese photokatalytischen Untersuchungen werden in Kapitel 7 vorgestellt und im Rahmen der Gesamtdiskussion in Kapitel 9.4 unter Einbeziehung der vorliegenden Charakterisierungsergebnisse sowie relevanter Literatur diskutiert.

9.3 Immobilisierung von TiO₂ Pulver

Für den Einsatz der Photokatalyse im Low-Tech-Bereich kommt ausschließlich die Verwendung immobilisierten TiO₂ Pulvers als Katalysatorbeschichtung im Reaktor in Betracht. Die Anwendung suspendierter Photokatalysatoren scheidet aus, da sie eine technisch aufwändige Abscheidestufe erfordert, die mit dem angestrebten einfachen Konzept nicht vereinbar ist, wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben. Ein zentraler Aspekt für die praktische Umsetzung ist die Skalierbarkeit des Beschichtungsverfahrens, insbesondere im Hinblick auf Kosten, Materialverfügbarkeit und Prozesssicherheit. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit eine neuartige Methode zur Immobilisierung von TiO₂ entwickelt, bei der Geopolymere als anorganische Bindemittelmatrix zum Einsatz kommen. Geopolymere bilden eine Klasse zementähnlicher Materialien, die durch die Reaktion von leicht verfügbaren und preiswerten Aluminiumsilikaten – wie Flugasche oder Metakaolin – mit einer alkalischen Lösung hergestellt werden (vgl. Kapitel 2.5.3). Zu ihren Vorteilen zählen eine hohe mechanische Stabilität, geringe Materialkosten sowie ihre Umweltfreundlichkeit, da sie ohne thermische Behandlung bei Raumtemperatur aushärten [203, 206]. Während frühere Studien den Einsatz von Geopolymeren in Kombination mit TiO₂ vor allem im Bauwesen untersuchten – z. B. in Fassadenputzen, Betonadditiven oder selbstreinigenden Oberflächen – zeigten sich je nach Höhe der Beimischung negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Materialien [210]. In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz verfolgt: Geopolymere werden nicht als tragendes Baumaterial, sondern gezielt als Beschichtungsträger für Photokatalysatorpulver eingesetzt. Die daraus hergestellten Beschichtungen wurden auf Aluminium- oder PLA-Substrate aufgetragen, die als Komponenten in modularen Prototypreaktoren zur solar betriebenen Wasser- und Abwasserbehandlung dienen.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind vielversprechend. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit der entwickelten Beschichtungsmethode gut haftende und homogene TiO₂ Beschichtungen mit einfachen Mitteln effizient applizieren lassen. Die Kombination aus kommerziell erhältlichem Kaliumsilikat-Härter-System und photokatalytisch aktivem TiO₂ Pulver, aufgetragen mittels Lackierwalze oder Sprühpistole, führt – trotz gewisser Schwankungen – zu einer weitgehend einheitlichen Mikrostruktur. Prozesstechnisch bietet die Walzenbeschichtung Vorteile hinsichtlich der Kontrolle der Schichtdicke. Ein einzelner Übergang entspricht in etwa einer Schichtdicke von 50 µm, was eine gezielte und reproduzierbare Applikation ermöglicht. Bei der Sprühbeschichtung hingegen sind ca. zehn Übergänge notwendig, um eine vergleichbare Schichtdicke zu erreichen. In Kombination mit der manuellen Führung der Lackierpistole erklärt dies die beobachteten Ungleichmäßigkeiten in der Schichtdicke. Mao et al. [215] und Biasetto et al. [304] konnten mit einem automatischem Sprühverfahren eine gleichmäßige 50 µm Schicht in nur einem Übergang erzeugen und erreichten dabei ein deutlich homogeneres Ergebnis. Beschichtungen mit einem Pinsel zeigten hingegen eine stark inhomogene Struktur. Lokale Ansammlungen der Suspension führten beim Verdampfen des Wassers während der Trocknung zu einer gestörten Ausbildung der Geopolymermatrix, was in einigen Fällen zum vollständigen Ablösen der Schicht führte. Zudem führte der hohe lokale Schichtauftrag zu einer ausgeprägten Reaktion zwischen Geopolymer und dem Aluminiumsubstrat. Dies äußerte sich in deutlich sichtbaren Gaseinschlüssen und einer hohen Porosität der Beschichtung. Die Haftung der Schicht war infolgedessen sehr schwach und führte bereits bei leichten Berührungen zum Ablösen der Beschichtung. Die starke Variation in der Schichtdicke führte auch zu ungleichmäßiger Trocknung und Rissbildung in Bereichen mit erhöhter Materialstärke. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in der Studie von Mao et al. [215] beobachtet, die zeigten, dass Aluminiumsubstrate – im Gegensatz zu Stahlsubstraten – mit der Silikatlösung reagieren und dabei Wasserstoff (H₂) freisetzen. Dies erklärt die beobachtete Porenbildung und bestätigt die Notwendigkeit einer kontrollierten Beschichtungsstärke sowie eines gleichmäßigen Auftragsverfahrens.

Die Charakterisierung der Einzelkomponenten sowie der Geopolymerbeschichtungen mit und ohne TiO_2 mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ergab, dass die Reflexe der Geopolymerbestandteile (Kaliumsilikat und Härter) und der finalen TiO_2 haltigen Beschichtung Überlagerungen aufweisen. Eine eindeutige Bestimmung der Phasenverteilung von Anatas und Rutil war nicht möglich: Rutil verschwindet im Hintergrundrauschen, und Anatas ist lediglich als Schulter des CaAl_2O_4 -Peaks (oder umgekehrt) erkennbar. Zudem ist anzunehmen, dass das verwendete Geopolymersystem zusätzliche, nicht näher spezifizierte und firmeneigene Bestandteile enthält, die die Analyse durch XRD zusätzlich erschweren. Da das Beschichtungsverfahren ohne thermische Nachbehandlung auskommt, ist davon auszugehen, dass keine Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil stattgefunden hat. Dies ist vorteilhaft, da eine Studie von Mao et al. [215] zeigte, dass eine thermische Behandlung nach dem Auftragen die Eigenschaften der Beschichtung verschlechterte. Es wurde festgestellt, dass eine moderate thermische Nachbehandlung bis 80 °C vorteilhaft sein kann, während bei 150 °C eine übermäßige Schrumpfung auftrat, die zur Ablösung der Schichten führte. Strini et al. [214] bestätigen diese Beobachtung für mehrere Geopolymer-P25- TiO_2 -Systeme und erzielten die höchsten photokatalytischen Aktivitäten mit jenen Schichten, die den höchsten TiO_2 Anteil aufwiesen. Aponte et al. [213] untersuchten ein vergleichbares System aus Metakaolin und Kaliumsilikat hinsichtlich der maximal einbaubaren TiO_2 Menge ohne strukturelle Beeinträchtigung. Der ermittelte Grenzwert lag bei etwa 10 wt. %, was sich gut mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit deckt: Hier blieben die Schichten bis zu einem TiO_2 Anteil von 7,9 wt. % strukturell stabil, ab 10,3 wt. % zeigen sich kleinere Ablösungen nach dem Schichthaftungstest unter intensiver Reinigung der Oberfläche mit einer Bürste. Die photokatalytische Aktivität nahm ab einem TiO_2 Gehalt von 5,4 wt. % nicht mehr signifikant zu. Die Proben mit 5,4 wt. % und 7,8 wt. % zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Abbauleistung. Lediglich die Probe mit 2,8 % wies eine deutlich schwächere photokatalytische Aktivität auf, was vermutlich auf die zu geringe Menge an aktivem Katalysator zurückzuführen ist.

REM Aufnahmen in Kombination mit EDX Analysen bestätigen die gleichermaßen homogene Verteilung von TiO_2 Agglomeraten in den walzen- und sprühbeschichteten Schichten. Die Oberflächen bestehen in beiden Fällen aus unregelmäßig geformten TiO_2 Agglomeraten sowie sphärischen Partikeln, die der Geopolymermatrix zugeordnet werden können. Im Querschliff zeigt sich eine homogene Mikrostruktur der Matrix, in der die TiO_2 Agglomerate gleichmäßig eingebettet sind – ohne erkennbare Segregation oder Sedimentation. Zusätzlich sind überproportional große Calciumaluminat-Partikel, die dem Härter zuzuordnen sind, deutlich sichtbar. Im Vergleich zu Studien, in denen nicht aufbereitetes Metakaolin oder Flugasche als Ausgangsstoff verwendet wurde [213, 214, 305–307], weisen die hier untersuchten Schichten eine deutlich homogenere, rissfreiere Oberflächenstruktur auf. Sie ähneln in ihrer Morphologie stark den Beschichtungen, die Mao et al. [215] mithilfe eines industriell aufbereiteten Metakaolinpulvers der Firma Imerys präsentierten.

Die Herstellung der Beschichtungen verlief nicht nur mit dem Standardreferenzmaterial P25 erfolgreich, sondern auch mit industriell verfügbaren TiO_2 Nanopulvern von Evonik und Kronos. Aufgrund ihrer Neigung zur Agglomeration im wässrigen Medium (vgl. Kapitel 4.2) wurden diese als Agglomerate problemlos in die Geopolymermatrix eingebunden und lagen homogen verteilt vor. Auch das makroskalige Pulver K1002 konnte ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden. Ebenso gut integrierbar waren die dotierten Pulver (WO_3 -P25, WO_3 -K7050, Fe_2O_3 -P25), da sie ebenfalls zu 95 wt. % aus P25 oder K7050 bestehen, der Dotierungsprozess die Partikelgröße nicht verändert und die Dotanten auch als Nanopulver vorliegen. Probleme traten hingegen bei den thermisch oxidierten Pulvern auf, die grobkörnige Fraktionen aus TiC, TiN und TiCN enthielten. Diese Partikel waren mit ihren Partikelgrößen von bis zu 1000 μm zu groß, um zuverlässig in die Geopolymermatrix eingebaut zu werden. In den REM Aufnahmen sind deutlich sichtbare Krater erkennbar, die auf das Ausbrechen

dieser grobkörnigen Partikel aus der Matrix zurückzuführen sind. Bei höher dotierten Proben wurde dieser Effekt häufiger beobachtet, während er bei geringer Dotierung weniger stark ausgeprägt war.

Aus anwendungstechnischer Sicht ist das beobachtete Ausbrechen von Partikeln aus der Matrix insbesondere für Trinkwasseranwendungen problematisch, da ein Austrag von Partikeln aus der Beschichtung nicht ausgeschlossen werden kann. Das entwickelte Verfahren ist daher primär für Nanopulver geeignet. Für die dotierten Pulver der Oxidationsreihe muss entweder das Verfahren angepasst oder das Pulver vor der Verarbeitung auf eine Feinheit im Bereich von K1002 vermahlen werden. Die Diskussion der photokatalytischen Aktivität der beschichteten Substrate wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

9.4 Photokatalytische Aktivität der dotierten und nicht dotierten TiO₂ Beschichtungen

9.4.1 Beschichtungen aus industriell verfügbaren Katalysatoren (Evonik und Kronos)

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden sämtliche dotierten und undotierten TiO₂-Beschichtungen unter identischen Bedingungen in einem speziell entwickelten Versuchsreaktor getestet. Als Modellsubstanzen kamen Methylenblau (MB), Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM) zum Einsatz, wobei die Experimente unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen – UV-A Strahlung und Blaulicht – durchgeführt wurden. Aufgrund der einfachen und schnellen Analyseverfahren mittels UV-VIS Spektroskopie wurde zunächst für alle Beschichtungen der MB Abbau charakterisiert. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine gezielte Auswahl von Proben für weiterführende Abbauprobeversuche mit den schwerer nachweisbaren Spurenstoffen PCT, CAF und SM mittels HPLC getroffen.

Zu Beginn konnte bestätigt werden, dass die MB Messungen ein reproduzierbares Verfahren darstellen. Drei aufeinanderfolgende Versuche mit derselben P25-TiO₂ Probe unter UV-A Bestrahlung zeigten keine signifikanten Abweichungen der MB Konzentrationen. Darüber hinaus wurde keine Abnahme der Katalysatoraktivität über eine kumulierte Versuchsdauer von 3 × 5 Stunden festgestellt. Der photokatalytische Abbau konnte durch den deutlichen Unterschied zur Referenzmessung (ohne Katalysatorbeschichtung) belegt werden. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, da es sich bei der gewählten MB Methode um ein genormtes Verfahren (DIN EN 903) handelt, das bereits in vorausgegangenen Untersuchungen erfolgreich angewendet wurde [280, 291, 308].

Im Anschluss wurde der Einfluss des Beschichtungsverfahrens auf die photokatalytische Aktivität unter UV-A Bestrahlung untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl die per Sprüh- als auch die per Walzverfahren hergestellten Beschichtungen vergleichbare Abbauraten aufwiesen. Die mit dem Pinsel applizierten Schichten wurden aufgrund ihrer starken Inhomogenität und unzureichenden Haftung am Substrat nicht weiter getestet. Das Walzenverfahren erzeugt im Vergleich zur Sprühbeschichtung tendenziell dickere und gleichmäßigere Schichten. Dennoch wurde keine höhere Aktivität beobachtet, was darauf hindeutet, dass vor allem das oberflächennahe TiO₂ zur photokatalytischen Reaktion beiträgt, während der Anteil im Schichtinneren vernachlässigbar ist. Daraus ergibt sich, dass nicht die Gesamtmenge an TiO₂, sondern primär dessen Flächenkonzentration an der Oberfläche für die Photokatalyse entscheidend ist. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke ist demnach nicht zielführend. Da die TiO₂ Nanopulver in beiden Verfahren in wässriger Suspension verarbeitet und dabei Agglomerate gebildet wurden, ist davon auszugehen, dass Partikel ähnlicher Größe in die Geopolymermatrix eingebaut wurden. Zwar könnte man vermuten, dass die Sprühapplikation eine feinere Partikelverteilung und eine größere spezifische Oberfläche erzeugt – dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. REM Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie der TiO₂ Verteilung in beiden

Verfahren nahezu identisch ist. Die aufgespritzten Schichten wiesen lediglich eine leicht erhöhte Inhomogenität in der Schichtdicke auf, die jedoch keinen messbaren Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hatte.

Ein direkter Vergleich der photokatalytischen Aktivität der in dieser Arbeit untersuchten P25-TiO₂ Beschichtungen mit der Literatur gestaltet sich schwierig, da die Versuchsaufbauten, Reaktorgeometrien und Beleuchtungsbedingungen in den vorhandenen Studien teils stark variieren. Es existieren jedoch mehrere vergleichbare Arbeiten, in denen die photokatalytische Aktivität von TiO₂-haltigen Geopolymerschichten unter Verwendung von Methylblau (MB) als Modellsubstanz und UV-A Strahlung untersucht wurde [305, 309–312], sowie Studien die mit verwandten organischen Farbstoffen arbeiten [313]. Die Abbaupläufe in diesen Studien ähneln denen der vorliegenden Arbeit: Zu Beginn ist ein ausgeprägter Adsorptionsvorgang zu beobachten, gefolgt von einem vergleichsweise schwachen, annähernd linearen Abbau der organischen Substanz. Darüber hinaus existieren zahlreiche Studien zu typischen Umweltsanwendungen von Photokatalysatoren [314]. Strini et al. [214] konnten zeigen, dass die Integration von TiO₂ in verschiedene Geopolymersysteme den photokatalytischen Abbau von Stickstoffmonoxid (NO) in der Luft ermöglicht. Auch im Bereich selbstreinigender Oberflächen wurden vielversprechende Ergebnisse erzielt: Tuntachon et al. [306] demonstrierte, dass sich mithilfe von Geopolymer-TiO₂-Beschichtungen unter natürlicher Solarstrahlung Algen- und Pilzbeläge effektiv entfernen lassen.

Aufgrund der eingeschränkten Vergleichbarkeit mit der Literatur dienen die weiteren Versuche primär dem direkten Vergleich der dotierten und undotierten TiO₂ Beschichtungen untereinander. Zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Methylblau unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen wurden eine P25-TiO₂ Beschichtung sowie ein unbeschichtetes Aluminiumsubstrat jeweils unter UV-A Strahlung, Blaulicht und ohne Beleuchtung getestet. Der stärkste Abbau von Methylblau wurde mit der P25-TiO₂ Beschichtung unter UV-A Licht erzielt (ca. 60 %). Die Aluminiumsubstrate zeigten unter UV-A- und Blaulicht nur eine geringe Reduktion der MB-Konzentration (jeweils ca. 10 %), was dem erwarteten Hintergrundabbau durch photolytische Prozesse entspricht, die auch von Chen et al. so dokumentiert wurde [305]. Überraschend war jedoch der vergleichsweise hohe Abbau von etwa 40 % bei der P25-TiO₂ Probe unter Blaulicht sowie ohne jegliche Beleuchtung. Da P25 unter diesen Bedingungen nicht aktiv sein sollte, wurde zunächst von einem unerwarteten Reaktionseffekt ausgegangen. Nach Versuchsende zeigte sich jedoch eine intensive blau-violette Verfärbung der Beschichtung – ein deutlicher Hinweis auf starke Adsorption des Farbstoffs auf der Schichtoberfläche. Die Ergebnisse zeigen, dass MB vermutlich in erheblichem Maße – etwa 40 % der Ausgangskonzentration – allein durch Adsorption in die Geopolymermatrix eingebunden wurde. Damit ergibt sich eine tatsächliche photokatalytische Abbauleistung der P25-Schicht unter UV-A Bestrahlung von lediglich etwa 20 % (Differenz zwischen Gesamtabbau und Adsorption). Für die weiteren Versuche mit dotierten TiO₂ Proben wurde daher nicht mehr gegen unbeschichtetes Aluminium, sondern gegen die jeweilige P25-Referenz ohne Beleuchtung verglichen, um den Adsorptionseffekt zu berücksichtigen. Solch starke Adsorptionseffekte von MB auf geopolymerbasierten Photokatalysatorschichten sind in der Literatur bislang nur vereinzelt beschrieben worden und werden dort häufig nicht quantifiziert. In der Studie von Chen et al. [313] wurde ein vergleichsweise geringer Adsorptionsanteil von etwa 10 % festgestellt. Bei Yang et al. [309] hingegen trat ein deutlich stärkerer Effekt auf, der den in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ergebnissen ähnelt. Auch dort wird die starke Adsorption explizit auf die Eigenschaften der Geopolymermatrix zurückgeführt. In der Arbeit von Mondragón-Figueroa et al. [310] gleichen sich die Abbaukurven der Proben ohne TiO₂ und der Proben ohne Bestrahlung im Dunkeln weitgehend – ein Hinweis auf Adsorptionseffekte. Zudem wird hervorgehoben, dass eine hohe Adsorption entscheidend

für den photokatalytischen Abbau ist, da die Zielsubstanzen zunächst an der Katalysatoroberfläche gebunden sein müssen, um effektiv durch reaktive Sauerstoffspezies oxidiert werden zu können.

Der Vergleich der industriell verfügbaren Katalysatorpulver (P25, P25/20, P90, K1002, K7050, K7000) unter UV-A- und Blaulichtbeleuchtung steht im Widerspruch zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen zur Adsorption von MB. Während unter UV-A Bestrahlung alle Proben einen nahezu identischen Abbauverlauf mit ca. 50 % Reduktion der MB Konzentration nach 300 Minuten zeigten – etwa 10 % weniger als bei der P25-TiO₂ Proben in der vorherigen Versuchsreihe – offenbarte sich unter Blaulicht ein differenzierteres Bild. Hier erreichte P90 ebenfalls ca. 50 % Abbau, während K7000 lediglich 30 % erzielte. Diese Ergebnisse sind nicht konsistent mit der Erwartung, dass unter Blaulicht ohne TiO₂ Aktivierung lediglich Adsorption stattfinden sollte, und werfen die Frage auf, in welchem Ausmaß die Adsorption an die Geopolymermatrix zum Gesamtabbau beiträgt und welchen Anteil die Photokatalyse oder andere Versuchsparameter tatsächlich haben. Zur Überprüfung dieser widersprüchlichen Ergebnisse wurde Paracetamol (PCT) als alternative Modellsubstanz eingesetzt, da es laut Literatur unter UV-A Licht als photostabil gilt [315]. Um eine ausreichende Reaktionsrate zu erzielen, musste die Wasserhöhe im Reaktor von 1 cm auf 1 mm reduziert werden. Unter Blaulicht zeigten die Proben K7000 und P25 keinerlei photokatalytische Wirkung. Die PCT Konzentrationen blieben über die gesamte Versuchsdauer von 300 Minuten konstant, was bestätigt, dass unter diesen Bedingungen keine relevante Aktivierung des Katalysators stattfindet. Unter UV-A Bestrahlung lieferte die P25 Probe den höchsten Abbau, gefolgt von P90 und P25/20. Die Pulver von Kronos (K7000, K7050, K1002) zeigten hingegen lediglich einen geringen Abbau von etwa 10 % nach 150 Minuten. Diese Ergebnisse bestätigen die höhere Reaktivität der Evonik Pulver unter UV-A Licht. Ergänzend konnte bestätigt werden, dass mithilfe der P25-TiO₂ Beschichtung auch die Spurenstoffe Koffein und Sulfamethazin unter UV-A Bestrahlung photokatalytisch abgebaut werden können, wie in übereinstimmenden Studien in der Literatur dies auch der Fall ist [169, 170, 316].

9.4.2 Beschichtungen aus dotiertem TiO₂

Die Versuche mit den Beschichtungen aus dotierten TiO₂ Pulvern zeigten ein ähnliches Gesamtbild wie bei den undotierten Materialien. Für die über thermische Oxidation hergestellten Pulver auf Basis von TiC, TiN und TiCN wurden jeweils drei Proben mit Dotierungsgraden von 1 %, 5 % und 10 % ausgewählt (vgl. Kapitel 5). Ergänzend wurden zwei nasschemisch dotierte Proben mit 5 % Eisen- bzw. Wolframgehalt auf den Trägersystemen K7050 und P25 untersucht. Alle Beschichtungen wurden im Walzverfahren appliziert und anschließend im Versuchsreaktor hinsichtlich ihres MB Abbaus unter UV-A- und Blaulicht charakterisiert. Unter UV-A Strahlung zeigte sich, dass für die Dotierungen auf TiC-, TiN- und TiCN-Basis die photokatalytische Aktivität im Vergleich zu reinem P25 signifikant reduzierte. Der Aktivitätsverlust nahm mit steigendem Dotierungsgrad zu. Bei den nasschemisch dotierten Proben war die Beeinträchtigung der Aktivität deutlich geringer, da diese Pulver noch zu etwa 95 % aus dem aktiven Ausgangsmaterial (P25 bzw. K7050) bestehen. Diese Beobachtung deckt sich mit Erkenntnissen aus der Literatur, wonach viele Dotierungsstudien im UV-A Bereich eine gleichbleibende oder meist verringerte Aktivität im Vergleich zu nicht dotiertem TiO₂ zeigen [41]. Dies ist erwartbar, da P25-TiO₂ unter UV-A Strahlung eine sehr hohe Aktivität aufweist und somit einen anspruchsvollen Vergleichsmaßstab darstellt [292].

Die Versuche unter Blaulicht zeigten, dass die Abbaukurven der P25 Probe identisch mit jenen unter Dunkelbedingungen verliefen, mit einem beobachteten Abbau von ca. 40 %, was erneut auf einen rein adsorptiven Effekt zurückzuführen ist. Für die TiCN- und TiN-basierten Beschichtungen wurde ebenfalls keine signifikante Abweichung gegenüber dem Adsorptionswert beobachtet. Es ist daher anzunehmen, dass diese Materialien unter Blaulicht keine photokatalytische Aktivität entfalten. Für die TiN-Proben könnte dies durch den hohen Rutilanteil erklärt werden, der bei 75–95 % liegt und bekanntermaßen

mit einer geringeren photoaktiven Leistung assoziiert ist. Bei den TiCN Proben hingegen liegt der Rutilanteil mit 15–20 % im Bereich von P25, dennoch wurde auch hier keine photokatalytische Aktivität festgestellt. Dies verdeutlicht, dass das Verhältnis von Anatas zu Rutil zwar ein relevanter, aber nicht allein entscheidender Faktor für die photokatalytische Wirksamkeit ist. Für das TiC-basierte System wurde bei der Probe mit 1,5 % Dotierung eine leicht erhöhte Aktivität im Vergleich zu P25 festgestellt (etwa +10 % Abbauleistung). Ob es sich hierbei um einen echten photokatalytischen Effekt handelt oder um ein Phänomen bedingt durch Adsorptionsschwankungen, lässt sich aufgrund der Streuung der Messdaten nicht abschließend klären. Auch die Eisen- und Wolfram-dotierten Proben zeigten unter Blaulicht keinen messbaren photokatalytischen Abbau über das Adsorptionsniveau hinaus. Um die Ergebnisse zu validieren, wurden die jeweils leistungstärksten Proben aus den Systemen TiC, TiN, TiCN sowie die nasschemisch dotierten Varianten zusätzlich mit PCT unter Blaulicht getestet. Keines der Materialien zeigte dabei einen Abbau, was darauf hindeutet, dass etwaige geringe Effekte im MB System nicht auf echte photokatalytische Aktivität zurückzuführen sind.

9.4.3 Fazit

Insgesamt zeigen die Versuche, dass weder die dotierten noch undotierten TiO_2 Pulver unter Blaulichtbedingungen für den Abbau von MB und organischen Spurenstoffen geeignet sind. Unter UV-A Strahlung konnte zwar eine Aktivität nachgewiesen werden, jedoch war diese bei reinem P25 signifikant höher als bei allen Dotierungen. Die Ergebnisse sprechen daher gegen den Einsatz der entwickelten dotierten Photokatalysatoren unter künstlichem Licht und bestätigen P25 als effizientesten Photokatalysator für den Einsatz unter UV-A Strahlung. Daher wurde P25 für den Bau der Prototypenreaktoren ausgewählt.

9.5 Solar autarke Prototypenreaktoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorgestellten Reaktoren R2 und R18 auf Aluminiumbasis sowie der additiv gefertigten PLA Reaktoren diskutiert, wobei der Fokus auf deren Abbauleistung anhand verschiedener Modellsubstanzen liegt.

9.5.1 Konstruktion und Betrieb

Die in dieser Arbeit vorgestellten Reaktoren gehören zur Gruppe der nicht-konzentrierenden Solarreaktoren [41]. Im Gegensatz zu den technisch komplexeren Reaktoren, wie z. B. CPC Reaktoren, in denen das Wasser in geschlossenen Glasröhren geführt wird [49, 227, 230, 233, 239], erfolgt die Wasserführung hier in offenen Profilen oder Kanälen. Aufgrund der Zielsetzung, einen Reaktor für den Einsatz im Low-Tech-Bereich zu entwickeln, unterscheiden sich die vorgestellten Prototypen wesentlich von den meisten in der Literatur beschriebenen Anlagen [46, 317, 318]: Sie zeichnen sich durch eine einfache Bauweise, energieautarken Betrieb und Verzicht auf technische Komponenten wie Pumpen oder Sensorik aus. Das Konzept ist funktional am ehesten mit dem Festbettreaktor von Khan et al. [48] vergleichbar, bei dem Wasser über eine mit einem Photokatalysator beschichtete schiefe Ebene geleitet und mit einer Pumpe rezirkuliert wird. Die hier entwickelten Reaktoren hingegen können vollständig ohne externe Energieversorgung betrieben werden; die Aktivierung des Katalysators erfolgt ausschließlich durch UV-Strahlung der Sonne. Durch die modulare Erweiterung der Reaktoren, z. B. durch das Hinzufügen weiterer Aluminiumprofile oder zusätzlicher Kanäle (bei gedruckten Reaktoren), lassen sich die Reaktoren einfach skalieren, um höhere Abbau- und Desinfektionsleistungen zu erzielen. Bei größeren Reaktoren wird dann vom ursprünglichen Umlaufbetrieb zu Charakterisierungszwecken (Schlaufenreaktor) auf ein Durchflusskonzept umgestellt, bei dem die Reinigung in einem einzigen Reaktordurchlauf erfolgt. Eine Rezirkulation, wie sie bei den kleinen Prototypen (R2 und PLA Reaktor) zu Versuchszwecken verwendet wurde, ist im Regelbetrieb nicht notwendig. Der Reaktor kann dann energielos über einen höhergelegenen Vorlagebehälter betrieben werden, sofern die Reaktorlänge

ausreicht, um die gewünschte Abbauleistung zu erreichen. Die Profilgeometrie kann in Breite und Länge variiert werden. Die Wasserhöhe von 10 mm darf jedoch nicht verändert werden, da sie einen direkten Einfluss auf die photokatalytische Effizienz hat [319]. Die Gesamtlänge bzw. Anzahl der Reaktorstufen hängt von der Art und Konzentration der Zielverunreinigungen ab. Anwendungsspezifische Vorversuche sind daher zwingend erforderlich, um eine geeignete Reaktorauslegung zu bestimmen.

Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Verfügbarkeit solarer UV-Strahlung. Im Sonnengürtel ($\pm 35^\circ$ Breitengrad) steht ganzjährig ausreichend UV-Strahlung zur Verfügung, um eine zuverlässige Aktivierung des Photokatalysators zu gewährleisten. Für Regionen außerhalb dieses Bereichs ist eine differenzierte Bewertung erforderlich. Eine gute Orientierung für potenzielle Einsatzgebiete bietet die Analyse des sogenannten SODIS Potenzials, da beide Verfahren in ähnlichem Maß von solaren Einstrahlungswerten abhängig sind. Eine globale Übersicht möglicher Einsatzregionen findet sich in der Veröffentlichung von Moreno-SanSegundo et al. [45].

9.5.2 Abbau von Methylenblau im R2 und R18 Reaktor

Der organische Farbstoff Methylenblau (MB) wird in dieser Arbeit als Modellsubstanz zur Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität der entwickelten Schichten und Prototypenreaktoren eingesetzt und kam aufgrund ihrer einfachen Handhabung am häufigsten zum Einsatz. Während die Modellsubstanzen PCT, CAF und SM hauptsächlich unter freiem Himmel mithilfe von Solarstrahlung diskutierbare Ergebnisse lieferten konnte MB im Labor und mithilfe von Solarstrahlung abgebaut werden.

Da die Versuche im R2 Reaktor sowohl im Labor unter definierter UV-A Strahlung als auch im Freien unter Solarstrahlung durchgeführt wurden, lassen sich einige Rückschlüsse auf die Aktivierung der Katalysatoren ziehen. UV-A Strahlung macht etwa 4 % der gesamten solaren Strahlung aus und kann eine maximale Intensität von etwa 55 W/m^2 erreichen, bezogen auf die sogenannte Solarkonstante von 1361 W/m^2 für den Standort Stuttgart [320]. Im Labor betrug die Strahlungsintensität mit ungefähr 385 W/m^2 , jedoch das 7-fache dieses Wertes. Da der Abbau im Laborversuch deutlich hinter den Ergebnissen der Außentests unter Solarstrahlung zurückblieb, unterstreicht dies die Relevanz von Photonen außerhalb des UV-A Wellenlängenbereichs. Obwohl in zahlreichen Studien die Photoaktivierung von Titandioxid mithilfe von elektromagnetischer Strahlung im UV-A Bereich beschrieben wird, weisen die Ergebnisse darauf hin, dass auch Photonen anderer Wellenlängenbereiche einen wesentlichen Beitrag zum Abbauprozess leisten können, wie z.B. die wesentlich energiereichere UV-B Strahlung [321]. Einen weiteren Hinweis dafür liefert die kontinuierliche Entfärbung des MBs, selbst während ausgeprägter Bewölkungsphasen und auf einen Einfluss der Diffusstrahlung hin. Allerdings lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob der beobachtete Abbau primär durch die photokatalytische Aktivität des Katalysators oder durch die direkte photolytische Zersetzung von MB durch UV-B Strahlung verursacht wurde, da der Kontrollreaktor (R2) ohne Katalysator einen Abbau von nahezu 60 % aufwies. Dass MB unter Sonnenlicht stark abgebaut wird, ist durch mehrere Studien belegt [159, 167]. Kuo und Ho [322] konnten zeigen, dass Methylenblau unter Sonnenlicht stärker abgebaut wird als im Labor unter einer intensiven UV-Lampe mit 254 nm (UV-C Strahlung). Zudem belegen ihre Ergebnisse, dass der Abbau in Gegenwart eines TiO_2 Katalysators signifikant schneller erfolgt als ohne Katalysator. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit auch gezeigt werden. Die Reinigungsleistung konnte durch die photokatalytische Beschichtung im Vergleich zur unbeschichteten Variante deutlich gesteigert werden – unter natürlichem Sonnenlicht wurden Abbauraten von 55–99 % innerhalb von 30 bis 180 Minuten erzielt, während im Labor unter UV-A Strahlung lediglich 17–63 % erreicht wurden.

Die Versuche im R18 Reaktor dagegen wurden nur unter Solarstrahlung durchgeführt und zeigten vergleichbare Ergebnisse wie im beschichteten und unbeschichteten R2 Reaktor. Es konnte deutlich gezeigt werden, dass der Reaktor ohne Rezirkulation funktioniert und mit einem einmaligen Durchlauf das MB fast vollständig aus dem Wasser entfernt (98,4 %). Die erreichte Spitzenintensität von 1200 W/m² wurde dabei erreicht, was etwa 88 % der Solarkonstante entspricht. Der durchschnittliche Strahlungswert für die Region Stuttgart liegt bei etwa 1000 W/m² an einem sonnigen Tag mit klarem Himmel. Im Vergleich zu Regionen innerhalb des Sonnengürtels ist dies jedoch als relativ gering einzustufen [45, 323].

Im Gegensatz zu den MB Abbauversuchen im Testreaktor zur Charakterisierung der Beschichtungen (siehe Kapitel 7), zeigte sich in den Reaktorexperimenten ein abweichendes kinetisches Verhalten. Während die Tests zur Beschichtungscharakterisierung einen Abbau nach Kinetik erster Ordnung zeigten, wies der R2 Reaktor unter Laborbedingungen eine annähernd lineare Konzentrationsänderung auf, was auf eine Reaktion nullter Ordnung hinweist. Diese Abweichung ist vermutlich auf veränderte Versuchsparameter, das doppelte MB Volumen sowie eine intensivere Durchmischung im Reaktor, zurückzuführen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass keine Stofftransportlimitierung vorliegt und die Katalysatoroberfläche kontinuierlich mit Substrat belegt ist. Unter natürlicher Solarstrahlung folgte der Abbau von MB dagegen erneut einer Reaktion erster Ordnung und zeigte eine klare Abhängigkeit von der kumulierten solaren Einstrahlung. Dies konnte eindeutig durch drei Experimente unter unterschiedlichen Wetterbedingungen nachgewiesen werden. Dagegen handelte es sich bei der Reaktion im Kontrollreaktor R2 ohne Beschichtung wieder um eine Kinetik nullter Ordnung. Für den R18 Reaktor im kontinuierlichen Durchflussbetrieb zeigte sich ein vergleichbares Verhalten. Auch hier folgte der MB Abbau einer Kinetik erster Ordnung und der Kontrollreaktor einer Kinetik nullter Ordnung. Aus den Versuchen geht hervor, dass MB sich unter Solarstrahlung ohne TiO₂ Katalysator über die Sonnenstrahlung kontinuierlich abbaut und mithilfe eines TiO₂ Katalysators die Reaktionsordnung zu eins wechselt. Für den R18 Reaktor im kontinuierlichen Durchflussbetrieb zeigte sich ein vergleichbares Verhalten wie im R2 Reaktor. Auch hier folgte der Abbau von MB einer Kinetik erster Ordnung, während der Kontrollreaktor ohne Katalysator eine Reaktion nullter Ordnung aufwies. Die Ergebnisse belegen, dass sich MB unter Solarstrahlung auch ohne TiO₂ Katalysatorbeschichtung durch Photolyse kontinuierlich abbaut. In Gegenwart des Katalysators ändert sich die Reaktionsordnung hier auch zur ersten Ordnung.

9.5.3 Spurenstoffentfernung im R2 Reaktor

Um die Überlagerungseffekte durch Adsorption – insbesondere in den Laborversuchen – sowie den direkten Abbau von Methylenblau durch UV-Strahlung vom photokatalytischen Abbau klar zu trennen, wurden weiterführende Versuche im R2 Reaktor mit photostabilen Modellsubstanzen (PCT, CAF, SM) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im Folgenden diskutiert.

9.5.3.1 Abbau von PCT, CAF und SM

Zur Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität wurde Paracetamol (PCT), Koffeine (CAF) und Sulfamethazin (SM) als Modellsubstanz ausgewählt. Es konnte bestätigt werden, dass diese in Wasser gelöst nicht durch Sonnenlicht allein abgebaut werden können – ein Oxidationskatalysator ist erforderlich. Die Abbauraten über alle Versuchsreihen der drei Substanzen lagen zwischen 34,3 % und 99,8 %. Der komplette Abbau der Substanzen kann der photokatalytischen Wirkung der TiO₂ Beschichtung zugeschrieben werden, da es keinen Abbau im Kontrollreaktor durch Photolyse oder Adsorption gab. Daher sind diese Substanzen zum Nachweis von photokatalytischer Aktivität sehr viel besser geeignet als Methylenblau, vgl. Kapitel 9.4 und 9.5.2.

Ein Vergleich der Abbauraten mit Literaturwerten gestaltet sich schwierig, da die experimentellen Bedingungen, Reaktordesigns und Kombinationen verschiedener Abbaumechanismen in

vergleichbaren Publikationen stark variieren, für PCT [315, 324–326], CAF [316, 327, 328] und SM [329–331]. Systeme mit dispergierten Katalysatoren erzielen in der Regel höhere Abbauraten, sind aber nicht direkt vergleichbar, da sie zumeist unter Laborbedingungen mit künstlicher Bestrahlung betrieben werden, vgl. Kapitel 2.5.1. Direkt vergleichbare Studien mit immobilisierten TiO_2 Photokatalysatoren sind bisher nicht verfügbar. Generell steigen mit zunehmender Bestrahlungsstärke die Abbaueffizienzen, was z.B. von Yang et. al [326] für PCT gezeigt und in dieser Arbeit auch bestätigt wurde.

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators wurde außerdem durch die Anfangskonzentration der Stoffe beeinflusst. Niedrigere Konzentrationen führten zu höheren Abbauraten, während höhere Konzentrationen die Effizienz deutlich minderten. Besonders ausgeprägt war dieser Effekt bei Paracetamol, das bei hohen Konzentrationen die geringste Abbaueffizienz aufwies. Dies stimmt mit der Literatur überein [326, 329]. Dafür sind drei mögliche Ursachen denkbar: (1) Bei höheren Konzentrationen ist die Zahl der aktiven Katalysatorzentren oder deren Oberfläche begrenzt. (2) Die Abbauprodukte könnten die aktiven Zentren blockieren und die Bindung weiterer Edukte verhindern. (3) Die bei höheren Konzentrationen vermehrt entstehenden Zwischenprodukte könnten selbst die Katalysatoroberfläche belegen oder mit den Schadstoffen um aktive Zentren konkurrieren. Arfanis et al. [327] zeigten für CAF, dass dieses zunächst rasch abgebaut wird, die entstehenden Zwischenprodukte jedoch schwerer abbaubar sind und sich anreichern. Daraus ergibt sich, dass hohe Anfangskonzentrationen durch vermehrte Konkurrenz um aktive Zentren zu einer weiteren Reduktion der Abbauraten führen können.

Die Experimente zeigten deutliche Unterschiede in der Abbaubarkeit der untersuchten Substanzen. CAF wies bei höheren Konzentrationen die höchsten Abbauraten auf, während PCT und SM langsamer abgebaut wurden. PCT war in den ersten Versuchswiederholungen stärker abbaubar als die beiden anderen Substanzen, entwickelte sich mit zunehmender Wiederverwendung des Katalysators jedoch zur am wenigsten abbaubaren Verbindung. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die chemische Struktur der Substanzen einen erheblichen Einfluss auf ihr photokatalytisches Abbauverhalten hat und dass sich die Oberflächenchemie des Katalysators im Laufe der Zeit verändert.

CAF ist ein Purinalkaloid mit einem kondensierten Ringsystem, das mehrere elektronenreiche Stickstoffatome und Methylgruppen enthält. Diese Struktur macht es besonders anfällig für Angriffe durch Hydroxylradikale, die während der Photokatalyse entstehen. Die Vielzahl an möglichen Angriffspunkten fördert den molekularen Zerfall und erklärt die hohen Abbauraten bei höheren Konzentrationen [316, 327]. Gleichzeitig verringert die hydrophobe Wirkung der Methylgruppen und das ausgedehnte aromatische System die Polarität des Moleküls, wodurch dessen Affinität zur polaren TiO_2 Oberfläche reduziert wird. Bei niedrigen Konzentrationen, bei denen Adsorption eine größere Rolle spielt, kann dies zu geringerer Adsorption und damit zu niedrigeren Abbauraten führen. Diese Eigenschaft könnte erklären, warum bei geringen Konzentrationen kaum Unterschiede auftreten, während bei hohen Konzentrationen eine starke Abnahme erfolgt.

PCT enthält eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) sowie eine Amidgruppe ($-\text{NHCOCH}_3$), die die Polarität des Moleküls erhöhen und eine stärkere Wechselwirkung mit der polaren TiO_2 Oberfläche ermöglichen. Diese funktionellen Gruppen können Wasserstoffbrücken und weitere polare Bindungen mit Hydroxylgruppen auf der TiO_2 Oberfläche eingehen, was die Verfügbarkeit von PCT an der Oberfläche für Reaktionen mit photogenerierten Löchern und Radikalen erhöht [332]. Auch wenn der aromatische Ring in PCT relativ stabil ist und weniger reaktiv auf Hydroxylradikale reagiert als die heterozyklischen Stickstoffverbindungen in CAF, kann die stärkere Adsorption aufgrund der höheren Polarität besonders bei niedrigen Konzentrationen zu erhöhten Abbauraten führen [333]. Dies könnte den starken Anstieg

der Reaktionsgeschwindigkeit und Abbaueffizienz von PCT bei einer Anfangskonzentration von 5 mg/L in den frühen Versuchszyklen erklären.

SM ist ein Sulfonamid-Antibiotikum, das eine Sulfonamidgruppe ($-\text{SO}_2\text{NH}-$), eine Anilinstruktur und einen Isoxazolring enthält. Die Amino- und Sulfongruppen erhöhen die Polarität des Moleküls und ermöglichen damit Wasserstoffbrücken und polare Wechselwirkungen mit der TiO_2 Oberfläche [329, 330]. Die relativ große Molekülgröße von SM kann jedoch die Adsorption an der Katalysatoroberfläche behindern [333]. Zudem könnten die chemisch stabilen funktionellen Gruppen die Reaktivität gegenüber Hydroxylradikalen verringern. Auch die Bildung stabiler Zwischenprodukte während der Reaktion könnte den weiteren Abbau hemmen [330]. Auffällig ist, dass SM bei höheren Konzentrationen eine verbesserte Abbaubarkeit zeigte – möglicherweise aufgrund von Veränderungen an der Katalysatoroberfläche oder durch Anreicherung spezifischer Zwischenprodukte, die den SM Abbau erleichtern.

Die beobachtete Aktivierungsphase, in der sich die Katalysatorleistung vom ersten zum zweiten Wiederholungszyklus zunächst verbessert, bevor sie in späteren Zyklen abnimmt, bleibt bisher nicht abschließend erklärbar. Mögliche Ursachen könnten eine Oberflächenkonditionierung, die Anreicherung reaktiver Spezies oder eine chemische Veränderung der Katalysatoroberfläche nach dem ersten Einsatz sein. Der anschließend beobachtete Leistungsabfall steht im Einklang mit früheren Studien, die eine begrenzte Lebensdauer solcher Systeme dokumentieren [334–339]. Ursachen für die Katalysatordeaktivierung können Fouling durch Abbauprodukte, Agglomeration der Partikel sowie Oberflächenvergiftung durch adsorbierte Zwischenprodukte sein.

Ob der vorgestellte Reaktor für die Entfernung von Spurenstoffen geeignet ist, hängt maßgeblich von deren Konzentration im Wasser ab. In den durchgeführten Versuchen wurden die Modellsubstanzen PCT, CAF und SM in Konzentrationen von 1 bis 20 mg/L eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen keine vollständige Entfernung erreicht werden konnte, was auf Stofftransporthemmung zurückzuführen ist. In der Umwelt treten diese Verbindungen jedoch typischerweise in deutlich geringeren Konzentrationen auf: Für PCT liegt eine übliche Tablettendosis bei 100–500 mg, während in Grundwasser Konzentrationen bis zu 2 $\mu\text{g/L}$, in Oberflächenwasser bis zu 16 $\mu\text{g/L}$ und in industriellem Abwasser bis zu 100 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen wurden [172]. Für CAF und SM gelten vergleichbare Konzentrationsbereiche. Der Reaktor ist jedoch nicht für die Behandlung solch niedriger Konzentrationen ausgelegt, da unter diesen Bedingungen analytisch und verfahrenstechnisch keine Quantifizierung der photokatalytischen Leistung zu Verfügung stand. Die in den Experimenten gewählten, höheren Konzentrationen dienten gezielt dem Zweck, zu untersuchen, ob die genannten Stoffe grundsätzlich photokatalytisch abgebaut werden können, und um durch den höheren Substanzgehalt eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit der HPLC Analyse sicherzustellen.

9.5.3.2 Mineralisierung

In der Bewertung der Abbaueffizienz und -kinetik wurden ausschließlich die Ausgangsstoffe analysiert. Zahlreiche Studien zeigen, dass bei der photokatalytischen Behandlung von PCT, CAF und SM eine Vielzahl von Zwischenprodukten gebildet wird, bis zur vollständigen Mineralisierung [327, 329, 330, 332]. In dieser Studie wurden keine Reaktionszwischenprodukte analysiert. Solche Oxidationszwischenprodukte können die weitere Reaktion hemmen oder aktive Zentren am Katalysator blockieren [340]. Eine Aussage über den Grad des Abbaus der organischen Substanzen und ihrer Zwischenprodukte lässt sich anhand der TOC Messung treffen. Während der gesamten Versuchsdauer wurden deutliche Schwankungen und Zunahmen der TOC Werte über die Versuchsdauer beobachtet, was in der Form nicht erwartet wurde und auch nicht eindeutig erklärt werden kann. Es wurde davon ausgegangen, dass mit sinkender Schadstoffkonzentration auch eine Abnahme oder eine unveränderte Konzentration messbar ist. Trotz durchgeführter Korrekturen

hinsichtlich Verdunstungsverlusten kam es aber in mehreren Fällen zu einem Anstieg der TOC Konzentration während der Experimente. Der durchschnittliche TOC Anstieg in der Aktivierungsphase könnte auf das Eintragen organischer Bestandteile aus der Beschichtung oder von verwendeten Silikonkomponenten zurückzuführen sein. Da beide Materialien jedoch anorganischer Natur sind, erscheint eine externe Kontamination während der Montage oder durch Umwelteinflüsse als wahrscheinlichere Erklärung. Die besonders starken Konzentrationsanstiege in der Aktivierungsphase lassen sich daher vermutlich auf organische Verunreinigungen im Reaktor zurückführen. Ausgehend davon ergibt sich eine TOC Reduktion von etwa 20–40 % nach der Aktivierungsphase, gefolgt von einem Rückgang auf 10–20 % in der anschließenden Abnahmephase der Katalysatorleistung.

Direkte Vergleichswerte für PCT, CAF und SM aus der Literatur für den verwendeten Reaktortyp unter realen Bedingungen sind nicht verfügbar. Studien zur P25-TiO₂ Photokatalyse unter UVC Bestrahlung zeigen jedoch ähnliche Tendenzen: Mestre und Carvalho [331] berichteten über eine TOC Reduktion von 64 % für SM nach 180 Minuten. Yang et al. [326] beobachteten eine Reduktion um 20 % nach 180 Minuten, die sich auf 60 % nach 300 Minuten erhöhte. Für CAF dokumentierten Dalmázio et al. [328] eine TOC Minderung von 13 % nach 150 Minuten, bei gleichzeitig 80 %iger Substanzdegradation.

Eine vollständige Mineralisierung konnte in keinem der durchgeführten Versuche nachgewiesen werden. Dies ist unter den gegebenen Randbedingungen durch beobachtete Stofftransporthemmungen auch nicht zu erwarten.

9.5.3.3 Adsorption und Photolyse

Obwohl die Konzentrationen von PCT, CAF und SM im unbeschichteten Aluminium Kontrollreaktor anstiegen, lässt sich eine UV-Stabilität der Substanzen nicht eindeutig nachweisen. Die Versuchsdaten sprechen zwar dafür, jedoch ist der gewählte Versuchsaufbau für einen eindeutigen Nachweis nicht geeignet. So ist eine zuverlässige Konzentrationsverfolgung über die Zeit nicht eindeutig möglich. Es kann daher nicht abschließend ausgeschlossen werden, dass sich einzelne Substanzkonzentrationen durch Sonnenlicht geringfügig reduzierten – möglicherweise langsamer als das durch Verdunstung verursachte Volumenverlust, was rechnerisch zu einem scheinbaren Konzentrationsanstieg führte. Praktisch gesehen und vor allem vor dem Hintergrund der Photolyse von bis zu 15 % von Methylenblau unter UV-A Strahlung sind die Substanzen PCT, CAF und SM aufgrund ihrer Konzentrationszunahmen, die wesentlich besseren Indikatorsubstanzen um den photokatalytischen Effekt von dem der Photolyse zu trennen. Für die Adsorption gilt ähnliches, da sich im beschichteten Reaktor unter Abschirmung der Strahlung in den ersten 30 min jedes Versuchs keine Veränderung der Konzentration gezeigt hat, ist davon auszugehen, dass die Substanzen nicht dauerhaft an die Oberfläche der Geopolymermatrix adsorbieren und die Konzentration in der Versuchslösung dadurch signifikant beeinflussen. Die Ergebnisse decken sich mit Literaturwerten, die teilweise eine UV-C Beständigkeit der Substanzen belegt. Yang et al. [326] zeigte, dass PCT unter UV-A Strahlung stabil blieb, jedoch unter UV-C deutlich abgebaut wurde. SM erwies sich unter UV-C ebenfalls als stabil [330]. Für CAF wurde nach 180 Minuten UV-C Bestrahlung ein Abbau von bis zu 5 % beobachtet [316]. Da in natürlicher Sonnenstrahlung UV-C Anteile nur marginal vorhanden sind und UV-A offenbar keine Wirkung zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass Photolyse unter natürlichen Bedingungen keine Rolle für den Abbau der drei Substanzen spielt. Die Annahme, dass Adsorption keine wesentliche Rolle beim Konzentrationsrückgang von PCT und CAF spielte, steht ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen der Literatur [326, 327]. Für SM hingegen wurde ein Adsorptionsanteil von bis zu 10 % nachgewiesen, der in dieser Studie nicht belegt werden konnte [330].

9.5.3.4 Aktivität und Alterung

Ein wesentlicher Aspekt für den Betrieb der Reaktoren ist die zeitliche Veränderung der Katalysatoraktivität der TiO₂ Beschichtung. Diese bestimmt, wann ein Austausch der Katalysatorschicht

erforderlich ist oder ob durch geeignete Maßnahmen eine Reaktivierung notwendig wird, um die erforderliche Reinigungsleistung dauerhaft sicherzustellen. Zahlreiche Studien beschäftigen sich mit diesem Thema, meist jedoch unter Laborbedingungen mit künstlicher Bestrahlung und stark verkürzten Einsatzzeiten. In diesen Arbeiten werden zur Stabilisierung der katalytischen Leistung häufig Dotierungsstrategien oder Regenerationstechniken untersucht und empfohlen [334–339].

In der vorliegenden Arbeit wurden drei R2 Reaktoren über eine Betriebsdauer von 60 Stunden für die Modellschubstanzen PCT, CAF und SM betrieben – der längste kontinuierliche Einsatz der Reaktoren innerhalb dieser Arbeit. Dabei wurde zunächst ein Anstieg der photokatalytischen Aktivität beobachtet, bevor ab einer Betriebszeit von etwa 24–30 Stunden ein langsamer Leistungsabfall in allen drei Reaktoren einsetzte. Da während und nach den Versuchen keine sichtbaren Beschädigungen der Beschichtung festgestellt wurden, ist davon auszugehen, dass sich die Katalysatoraktivität nach einer anfänglichen Aktivierungsphase im Betrieb allmählich reduziert. In welchem Ausmaß und mit welcher Geschwindigkeit dieser Rückgang langfristig (>60 h) erfolgt, bleibt jedoch offen. Ergänzend wurde ein Langzeit-Alterungsversuch durchgeführt, bei dem eine mit P25-TiO₂ beschichtete Probe über 2 Jahre und 8 Monate unter direkten Umwelteinflüssen im Freien exponiert war. Der Abbau von Methylenblau wurde zuvor und danach gemessen und eine Reduktion der photokatalytischen Aktivität um ca. 20 % festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass der Rückgang der Photokatalyseleistung relativ langsam verläuft und die Katalysatoren nicht abrupt ihre Wirkung verlieren. Dies steht im Kontrast zu den zuvor genannten Publikationen, in denen ein deutlicher Leistungsabfall bereits nach kurzer Einsatzdauer berichtet wird. Zusätzlich wurde im Randbereich der Proben ein Abblättern der zweiten Deckschicht festgestellt, was den beobachteten Masseverlust von etwa 8 % erklärt. Dieser Befund weist auf das Potenzial für eine Ablösung von Nanopartikeln hin – ein Risiko, das nicht ausgeschlossen werden kann und im Hinblick auf einen Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung besonders relevant ist [341].

Um den optimalen Austauschzeitpunkt der beschichteten Reaktorelemente festzulegen bzw. die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu bewerten hängt letztlich vom jeweiligen Anwendungsfall ab. Entscheidend ist, ob die verbleibende Katalysatoraktivität weiterhin ausreicht, um die Zielkonzentration der zu entfernenden Substanzen zuverlässig zu unterschreiten. Solange die Reinigungsleistung innerhalb der akzeptierten Grenzwerte liegt, besteht keine Notwendigkeit zum Austausch – dieser sollte erst erfolgen, wenn die Toleranzschwelle dauerhaft unterschritten wird.

9.5.4 Desinfektionsleistung

Zur Evaluierung der Desinfektionsleistung des R18 Reaktors und dessen Einsatz zur Trinkwasseraufbereitung in infrastrukturschwachen Regionen wurde die Inaktivierung von Modellorganismen *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens* und einer Mischkultur als biologische Indikatoren unter Solarstrahlung untersucht.

Aus der Versuchsreihe geht hervor, dass neben der Intensität der Sonnenstrahlung die Desinfektionswirkung von physiologischen Eigenschaften der Mikroorganismen abhing. Dazu zählen Zellwandstruktur und Gram-Verhalten, physiologischer Zustand, stammbezogene Unterschiede, vorhandene Schutz- und Reparatursysteme gegen oxidativen Stress [178] sowie die Kultivierungsform (Einzelzellen, Flocken, Biofilme) [342]. Diese Faktoren führten zu großen Schwankungen in der Desinfektionsleistung, die in der Literatur bekannt sind [187, 188]. Diese bekannten Aspekte wurden auch durch die fünf in dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuchsreihen bestätigt: R2_SUN_Ecoli, R18_SUN_Ecoli, R18_SUN_BaSu, R18_SUN_PsFl und R18_SUN_Mix. Das beschichtete System zeigte dabei mit 0,0–4,4 Log-Stufen Reduktion eine höhere Effizienz im Vergleich zum unbeschichteten System mit 0,0–2,7 Log-Stufen. Im Vergleich zur Desinfektionsleistung mit UV-Lampen in Laborstudien zeigt das hier verwendete System verständlicherweise eine deutlich geringere Effizienz [39, 183]. Es ist jedoch zu beachten, dass die von den UV-Lampen emittierten Wellenlängen in der solaren Strahlung

aufgrund der atmosphärischen Abschirmung nicht vorkommen (254 – 310 nm) und daher im Rahmen des SODIS Ansatzes nicht berücksichtigt werden können. Der signifikante Einfluss der Wellenlänge auf die Desinfektionswirkung wurde bereits in mehreren Studien beschrieben [39, 343, 344].

Masjoudi et al. [39] berichteten von extremen Unterschieden in der erforderlichen UV-Strahlung für vergleichbare Desinfektionseffizienzen bei parallelen Tests mit Wellenlängen von 297 nm und 310 nm, übersichtlich dargestellt in Tabelle 34. Der direkte Vergleich zeigte, dass bei 310 nm eine 350-fach höhere Strahlung erforderlich war als bei 297 nm. Ähnlich äußerten sich De Larrea et al. [343], die Versuchsreihen mit *Pseudomonas fluorescens* durchführten. Sie zeigten, dass Reduktionen um 1,0, 2,0, 3,0 und 4,0 Log-Stufen bei 280 nm Strahlungsintensitäten von ca. 1,5, 5,0, 8,0 und 10,5 mJ/cm² erforderten. Bei 365 nm – also im UV-A Bereich – wurden jedoch für Intensitäten von 20–120 mJ/cm² lediglich Reduktionen von 1,75–2,0-Log Stufen beobachtet. Diese Daten sind mit den hier präsentierten Ergebnissen zur Desinfektionswirkung vergleichbar, obwohl in den vorliegenden Tests geringere UV-Strahlung verwendet wurden (500 W/m²) mit einem UV-A Anteil von 4 % entsprechen einer Fluenz von 21,6 mJ/cm²). Der Vergleich zwischen Solarstrahlung und künstlicher UV-A Strahlung legt nahe, dass zusätzlich auch andere Photonenanteile des Sonnenlichts an der Abbaureaktion beteiligt sind, wie schon beim Abbau von Methylenblau beobachtet. *Escherichia coli* wird allgemein als ein UV-lichtempfindlicher Stamm angesehen. Masjoudi et al. [39] beschrieben Reduktionen von 1–5 Log-Stufen bei UV-Dosen von 1,2–8,2 mJ/cm² für den verwendeten Stamm (*E. coli* B ATCC13033), was ähnliche Ergebnisse wie für *Pseudomonas* sp. liefert. Im Vergleich zu *Bacillus subtilis* als grampositivem Stamm ist die erforderliche UV-Dosis etwa um den Faktor 10 niedriger.

Tabelle 34. Strahlungsintensitäten zur Entfernung von Mikroorganismen um mehrere Log Stufen im UV-Bereich [39].

Strang	Wellenlänge [nm]	Strahlungsleistung [mJ*cm ⁻²] zur Reduktion um X Log Stufen					
		1	2	3	4	5	6
<i>Bac. subtilis</i> ATCC6633	254	16–28	29–43	40–58	51–73	64–86	-
<i>E. coli</i> B ATCC13033	254	1,2	3,0	4,7	6,5	8,2	10
<i>Pseudomonas</i> sp.	254	1,2–2,8	2,8–5,5	4,6–7,0	6,7–9,3	-	-
<i>E. coli</i> ATCC15597	297	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4	-
	310	191	320	360	401	442	-
<i>E. coli</i> CGMCC 1.3373	267	5,5	8,3	11	15	-	-
	275	5,6	9,3	13	-	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC15442	255	1,7	3,3	4,2	5,3	7,7	-
	265	1,4	2,8	4,2	5,5	-	-
	285	2,0	3,7	5,0	7,0	-	-

Ein direkter Vergleich verschiedener Reaktorsysteme, Betriebsweisen oder eingesetzter Bakterienstämme gestaltet sich aufgrund der heterogenen Versuchsanordnungen in der Literatur als schwierig. Eine Studie von Khan et al. [48] beschreibt einen Flachbettreaktor mit der Länge von 1,17 m und einer Breite von 0,4 m. Als Photokatalysator diente eine fest aufgebrachte TiO₂ Schicht mit einer Schichtdicke von 20,5 g/m². Unter natürlicher Sonnenstrahlung im Bereich von 980 bis 1100 W/m², bei einem konstanten Wasserdurchfluss von 4,8 L/h und einem einmaligen Durchlauf konnten innerhalb von 9 Stunden etwa 90 % (log 1,2) der *Aeromonas hydrophila* inaktiviert werden. Die Autoren

heben hervor, dass Wassertrübung ein entscheidender Einflussfaktor war: Mit zunehmender Trübung nahm die Inaktivierung linear ab. Ein weiteres Beispiel liefert die Studie von Vidal et al. [228], in der ein Batch-betriebener CPC-Reaktor mit 12 Photoreaktorröhren à 25 L eingesetzt wurde (Gesamtfläche: 4,5 m²). Durch den Einsatz einer 0,05 %igen TiO₂ Suspension und einer UV-Intensität von 25 W/m² konnten 99,99 % (log 4) der E. coli-Bakterien innerhalb von 21 Minuten inaktiviert werden.

Für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung ist es laut Umweltbundesamt essenziell, dass eine mikrobiologische Reduktion von mindestens 4- bis 6-LogStufen erreicht wird, um eine Rekontamination während der Lagerung zuverlässig zu vermeiden [345]. Dies entspricht einer Reduktion von 99.99 % der KBE. Für technische UV-Desinfektionsanlagen ist dafür eine Mindeststrahlung von 400 J/m² bei 254 nm vorgeschrieben, die in dieser Arbeit zwar erreicht wird aber nicht für den UV-C Bereich [346]. Die erzielten Desinfektionsergebnisse zeigen jedoch, dass diese Anforderungen mit dem eingesetzten Reaktorsystem nicht durchgängig erfüllt werden konnten. Insbesondere bei niedriger Strahlungsintensität oder unvollständiger Exposition des Wassers besteht das Risiko, dass überlebende Mikroorganismen im behandelten Wasser verbleiben. Wird dieses Wasser nicht unmittelbar nach der Behandlung verbraucht, besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Rekontamination durch das erneute Wachstum verbliebener Keime [60]. Zudem weist die Reaktorgeometrie je nach Sonnenstand verschattete Bereiche auf, wo keine Aktivierung des TiO₂ Katalysators stattfindet. In solchen Bereichen ist es möglich, dass sich Bakterien an der Reaktoroberfläche anhaften, überleben und unter günstigen Bedingungen sich erneut vermehren. Für eine sichere Desinfektion von Trinkwasser wären daher entweder optimierte Reaktorgeometrien oder eine nachgeschaltete Speichermöglichkeit mit Schutz vor Wiederverkeimung erforderlich. Allein der Reaktor in Kombination mit Solarstrahlung liefert kein ausreichendes Ergebnis für eine vollständige Desinfektion [60].

9.5.5 PCT, CAF und SM Abbau in PLA Reaktoren

Die Versuche mit den PLA-basierten Reaktoren unter Solarstrahlung lieferten mehrere relevante Erkenntnisse hinsichtlich der Eignung des Materials und der Beschichtungstechnik. Die ursprünglich entwickelten Reaktoren mit sechs parallelen Kanälen (je ca. 1 × 3 cm Querschnitt) wurden zunächst mittels Sprühbeschichtung mit der TiO₂-Geopolymer-Suspension versehen und analog zu den Aluminiumreaktoren (R2) hinsichtlich ihrer photokatalytischen Abbauleistung für PCT, CAF und SM untersucht. Zunächst konnte bestätigt werden, dass auch die PLA-Reaktoren mit Sprühbeschichtung grundsätzlich in der Lage sind, die genannten Spurenstoffe photokatalytisch abzubauen. Jedoch versagte die Beschichtung bei allen drei Reaktoren spätestens nach dem fünften Durchlauf vollständig: Die Schichten lösten sich schollenartig ab. Dieses Versagen wird auf die ungünstige Kombination aus Sprühverfahren und enger, tief liegender Kanalstruktur zurückgeführt. Im Vergleich zu ebenen Substraten, auf denen die Sprühbeschichtung erfolgreich appliziert werden konnte, ist bei den PLA-Kanälen von einer turbulenzbedingten Inhomogenität des Schichtaufbaus auszugehen. Hinzu kommt, dass sich PLA bei Erwärmung deutlich stärker ausdehnt als Aluminium – unter intensiver Solarstrahlung führt dies zu starken thermischen Spannungen, die die Haftung zusätzlich beeinträchtigen. Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurde die Geometrie der Reaktoren überarbeitet, um eine Walzenbeschichtung zu ermöglichen. Die anschließend erneut durchgeführten Charakterisierungsversuche zeigten, dass die photokatalytische Leistung mit der gewalzten Beschichtung vergleichbar zur vorherigen war – bei gleichzeitig deutlich verbesserter Schichtstabilität.

Vergleichbare Studien zu handlichen, PLA-basierten Photokatalysereaktoren konnten in der Literatur bislang nicht identifiziert werden. Der vorgestellte Reaktor stellt somit ein neuartiges Konzept dar, das durch additive Fertigung leicht skaliert und angepasst werden kann. Insbesondere die Möglichkeit, mithilfe des 3D-Drucks modulare Verbindungsstücke zu fertigen oder ganze Reaktoreinheiten in größerem Maßstab herzustellen, macht das System besonders attraktiv für dezentrale Anwendungen.

Die Kombination aus TiO_2 -Geopolymer-Beschichtung, Haftvermittlerschicht und Walzverfahren auf PLA stellt damit ein neues, praktikables Reaktorkonzept dar, das sich für die Elimination von Spurenstoffen wie PCT, CAF und SM aus Wasser eignet. Aufgrund der nicht ausreichenden Desinfektionsleistung und der potenziellen Gefahr der Rekontamination wird – analog zu den Ausführungen in Kapitel 9.5.4 – ein Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung nicht empfohlen.

9.5.6 Einsatzgebiete und Anwendungsfälle der Reaktoren

In der Literatur sind zahlreiche Photokatalyse Reaktoren zur Wasseraufbereitung beschrieben (vgl. Kapitel 2.6). Einige Studien ermöglichen durch die Angabe der Photoneneffizienz einen direkten Vergleich verschiedener TiO_2 Pulver oder reaktorspezifischer Parameter. Ein allgemeiner Vergleich aller Systeme ist jedoch schwierig, da weitere Faktoren – wie Reaktorgeometrie, Strömungsführung, Lichtquelle, Verweilzeit oder Katalysatoraufragsverfahren – einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Abbauleistung haben können als die reine Photoneneffizienz [41]. Für technische Anwendungen gewinnt die Photoneneffizienz dennoch an Bedeutung, da UV-Strahlung derzeit mit hohen Energiekosten verbunden ist. Prozesse mit langen Bestrahlungszeiten werden dadurch wirtschaftlich ineffizient, was häufig zum Einsatz von kombinierten Verfahren (z. B. Photo-Fenton [347]) führt, um konstant hohe Abbauraten bei gleichzeitig geringem Energieeinsatz zu erzielen.

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus jedoch nicht auf einer Maximierung der Photoneneffizienz, da die Sonnenstrahlung als kostenfreie Energiequelle genutzt wird. Dadurch sind auch Systeme mit geringerer Effizienz bis zu einem gewissen Maß vertretbar, unter der Voraussetzung, dass die Reaktoren eine praktikable Größe nicht überschreiten, um Materialverbrauch und Flächenbedarf zu begrenzen. Ein weiterer zentraler Aspekt dieser Arbeit war die Kostenoptimierung. Die in Kapitel 8.5 dargestellte Übersicht zeigt, dass der PLA Reaktor im Vergleich zu den aluminiumbasierten Varianten kostenseitig im Vorteil ist, da Aluminium recht teuer im Vergleich zu PLA ist. Des Weiteren eignen sich die PLA Reaktoren nicht zur Zweitverwertung und können somit nicht zweckentfremdet oder weiterverkauft werden. Dennoch ist festzuhalten, dass die Herstellungskosten der vorgestellten Systeme im Vergleich zu klassischen HTW-Methoden wie Abkochen, Filtration, Chlorung oder SODIS deutlich höher liegen (vgl. Kapitel 2.1.2 und 8.5).

Auf der anderen Seite ermöglicht der Einsatz eines Photokatalysators eine weitergehende oxidative Reinigung, die über die reine Desinfektion hinausgeht und auch Spurenstoffe abbauen kann. Allerdings wurde im Rahmen der Versuche auch gezeigt, dass die Reaktoren keine vollständige Desinfektion erreichen. Aufgrund von Totzonen im Reaktorinneren durch Verschattung besteht das Risiko, dass Bakterien anhaften und sich erneut vermehren, wodurch keine vollständige Reinigung möglich ist und eine abschließende Rekontamination möglich wird. Auch eine mögliche Ablösung der Katalysatorschicht lässt sich nicht ausschließen. Diese Problematik wurde bereits in für SODIS adressiert [60]. Für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung sind die entwickelten Reaktoren daher nicht zu empfehlen, da eine ausreichende Desinfektion nicht gewährleistet werden kann.

Anders gestaltet sich die Situation bei der Anwendung zur Spurenstoffelimination im Abwasser. Hier spielt die mikrobiologische Sicherheit eine untergeordnete Rolle, da das Wasser nicht zum Verzehr vorgesehen ist. Photokatalytische Reaktoren könnten hier, z.B. im Abfluss von Kläranlagen, einen Beitrag zur Reduktion von organischen Mikroschadstoffen leisten, ohne kostenintensive Verfahren wie Aktivkohlefiltration oder Ozonung zu erfordern. Voraussetzung ist jedoch eine ausreichende Bestrahlungsfläche, was bereits in früheren Arbeiten als kritischer Faktor identifiziert wurde [348].

Ein möglicher Anwendungsfall für die entwickelten Systeme ist der R18 Reaktor, der in den Versuchen eine nahezu vollständige Entfärbung von Methylenblau zeigte. Methylenblau wird unter anderem zur Färbung von Baumwolle verwendet und ist – wie viele andere Farbstoffe – in textilindustriellen

Abwässern enthalten [159]. Diese Industrie ist häufig in Ländern mit niedrigen Umweltstandards angesiedelt. Ein bekanntes Beispiel ist der Citarum-Fluss in Indonesien, in dessen Einzugsgebiet über 200 Textilbetriebe angesiedelt sind, die ihre Abwässer ungereinigt einleiten und das Flusswasser täglich in wechselnden Farben erscheinen lassen [349, 350]. Ein Durchlauf durch ein oder mehrere, groß dimensionierte R18 Reaktormodule könnte hier zur partiellen Entfärbung beitragen. Aufgrund der häufig sehr hohen Farbstoffkonzentrationen wäre jedoch zunächst zu untersuchen, ob die katalytische Leistung durch optische Tiefenbegrenzung der Solarstrahlung beeinträchtigt wird und ob ggf. eine Verdünnung mit Prozesswasser erforderlich ist, um eine ausreichende Abbauleistung zu ermöglichen. Studien zu Adsorptionsverfahren verwenden häufig künstliches Abwasser mit 10–50 mg/L MB, weil das reale Prozessabwasser ähnliche Konzentrationen aufweist [351].

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zusammenfassung der Arbeit ist ähnlich wie die Diskussion aufgebaut und es werden zunächst die einzelnen Kapitel zusammenfasst und anschließend die wichtigsten Ergebnisse mit den vorgestellten Reaktoren vorgestellt. Die Ergebnisse der Arbeit sind vielseitig wie das zugrunde liegende Forschungsvorhaben selbst, das sich im interdisziplinären Forschungsfeld zwischen Beschichtungstechnologie, Materialwissenschaft, Umwelttechnik und Reaktordesign bewegt.

Die untersuchten Pulver der Firma Evonik (P25, P25/20 und P90) zeigten erwartungsgemäß nanoskalige Morphologien sowie eine Anatas-Rutil-Mischphase, wobei die Phasenanteile und Kristallitgrößen überwiegend mit Literaturwerten übereinstimmten. Für die granulierten Variante P25/20 konnten die in der Literatur berichteten Unterschiede in der Partikelgröße durch TEM und XRD Analysen zwar nicht eindeutig bestätigt werden, jedoch ergaben die Lasergranulometrie-Daten signifikant größere Partikelaggregate. Diese Messergebnisse gelten als besonders praxisrelevant, da die Pulver in wässrigen Medien weiterverarbeitet wurden. Im Gegensatz dazu wiesen die Kronos-Pulver K7000, K7050 und K1002 ausschließlich die Anatasphase auf. Die nanoskaligen K7000- und K7050-Pulver zeigten eine feinkörnige Morphologie mit ausgeprägter bimodaler Partikelgrößenverteilung, wie sie bereits in einzelnen Literaturstudien dokumentiert wurde. Das K1002 ließ sich eindeutig anhand von TEM und XRD als grobkörniges Pulver identifizieren. Aufgrund der geringen Verbreitung von Strukturanalysen der Kronos Pulver in der Literatur trägt diese Arbeit zum Erkenntnissgewinn auf dem Feld bei.

Für die Herstellung dotierter TiO_2 Pulver, um photokatalytische Eigenschaften im sichtbaren Lichtspektrum zu erzeugen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Ansätze untersucht: die partielle thermische Oxidation von TiC , TiN und TiCN sowie die nasschemische Dotierung von industriellen TiO_2 Pulvern (P25 und K7050) mit Eisenoxid (Fe_2O_3) und Wolframoxid (WO_3). Die Ergebnisse der thermischen Oxidation zeigten, dass durch gezielte Temperaturführung definierte Dotieranteile erzielt werden konnten. Für alle Proben war es möglich Dotierung in Höhe von ungefähr 10 %, 5 % und 1 % zu erreichen, welche über die Phasenanteile mittels XRD Analysen zuverlässig erfasst wurden. Aufgrund des unterschiedlichen Oxidationsbeginns der Pulver, bestimmt durch DTA/TG, wurden signifikante Unterschiede hinsichtlich der optimalen Ofentemperatur beobachtet. Dabei trat bei höheren Temperaturen eine zunehmende Bildung von Rutil auf, die auf lokale Überhitzungseffekte zurückzuführen ist, da die Temperatur zur Phasenumwandlung von Rutil nach Anatas nicht überschritten wurde. Strategien zur Minimierung der Rutilbildung, wie etwa eine Reduzierung der Aufheizraten oder der Einsatz nanoskaliger Ausgangsstoffe, wurden diskutiert. Die nasschemische Dotierung von TiO_2 mit Eisen- bzw. Wolframoxid führte hingegen zu keiner eindeutigen strukturellen Modifikation, die mittels XRD oder TEM klar nachweisbar gewesen wäre. Dies ist vermutlich auf die geringe Dotierkonzentration und die begrenzte Nachweisempfindlichkeit der eingesetzten Analysemethoden zurückzuführen. Indirekte Hinweise auf eine erfolgreiche Dotierung lieferten jedoch Farbveränderungen im Fall der Eisendotierung sowie der Nachweis der Dotanten mittels EDX Analysen. Die tatsächliche Integration der Dotanden in das TiO_2 Gitter konnte jedoch nicht abschließend belegt werden, weshalb ergänzend die photokatalytische Aktivität zur Beurteilung herangezogen wurde. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die thermische Oxidation ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung kohlenstoff- und stickstoffdotierter TiO_2 Photokatalysatoren darstellt, während die nasschemische Dotierung bei niedrigen Konzentrationen aufgrund analytischer Limitierungen schwer nachzuweisen ist.

Für den Einsatz der Photokatalyse im Low-Tech-Bereich wurde in dieser Arbeit eine neuartige Methode zur Immobilisierung von TiO_2 in Form kostengünstiger und skalierbarer Geopolymerbeschichtungen entwickelt und erprobt. Als Bindemittelsystem kamen kaliumsilikatbasierte Geopolymere zum Einsatz,

die sich durch Umweltfreundlichkeit, Raumtemperaturhärtung und gute Verfügbarkeit auszeichnen. Die Beschichtungen konnten erfolgreich mittels Walzen- und Sprühverfahren auf Aluminium- und PLA-Substrate aufgetragen werden. Walzenbeschichtungen zeigten dabei eine bessere Kontrolle der Schichtdicke, während die Sprühbeschichtungen noch Optimierungspotenzial aufwiesen. Pinselbeschichtungen erwiesen sich aufgrund starker Inhomogenitäten, Rissbildung und mangelhafter Haftung als ungeeignet. Strukturell überzeugten die entwickelten Schichten durch eine homogene Mikrostruktur ohne Segregation oder Absetzen der TiO_2 Agglomerate. XRD Untersuchungen zeigten, dass keine thermisch bedingte Umwandlung von Anatas zu Rutil stattfand – ein Vorteil gegenüber wärmebehandelten Beschichtungen. REM/EDX Analysen bestätigten die gleichmäßige Verteilung der TiO_2 Agglomerate. Auch dotierte Nanopulver (WO_3 , Fe_2O_3) konnten problemlos eingebunden werden. Dagegen führten grobkörnige, thermisch oxidierte Pulver zu unerwünschtem Partikelaustritt und potenzieller Kontamination – ein kritischer Punkt für Anwendungen in der Trinkwasseraufbereitung. Das Verfahren ist daher primär für den Einsatz von Nanopulvern geeignet. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die vorgestellte Beschichtungsmethode technisch einfach umsetzbar ist und stabile, photokatalytisch aktive Schichten liefert.

Zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität wurden in dieser Arbeit industriell verfügbare sowie gezielt dotierte TiO_2 Pulver als Beschichtung unter UV-A und Blaulichtbedingungen getestet. Der Modellfarbstoff Methylenblau diente zunächst zur Charakterisierung aller Beschichtungen, gefolgt von detaillierten HPLC Analysen für die Spurenstoffe Paracetamol (PCT), Koffein (CAF) und Sulfamethazin (SM). Ein Vergleich der Applikationsverfahren (Walzen, Sprühen) zeigte, dass beide ähnliche katalytische Leistungen erzielten, wobei das Walzverfahren eine konstantere Schichtqualität erzeugte. Entscheidend für die Aktivität war die Flächenkonzentration des Katalysators, nicht die Gesamtschichtdicke. Es wurde eine starke Adsorption von MB auf die Geopolymermatrix beobachtet, die bei der Bewertung der tatsächlichen photokatalytischen Leistung berücksichtigt werden musste. P25 zeigte unter UV-A eine reale photokatalytische Abbauleistung von etwa 20 %. Unter Blaulicht oder im Dunkeln war der Abbau rein adsorptiv, was durch den Vergleich mit PCT als photostabile Substanz bestätigt wurde. Dotierte TiO_2 Pulver auf Basis von TiC , TiN , TiCN sowie nasschemisch dotierte Varianten mit Fe_2O_3 und WO_3 zeigten unter UV-A generell geringere Aktivität als P25, wobei die Aktivitätsverluste mit steigendem Dotierungsgrad zunahmen. Unter Blaulicht konnte bei keiner dotierten Probe eine signifikante photokatalytische Wirkung nachgewiesen werden. Auch der geringe Zusatznutzen bei MB konnte in weiteren PCT Versuchen nicht bestätigt werden. Daraus wurde gefolgert, dass dotierte Photokatalysatoren unter den gegebenen Bedingungen nicht leistungsfähiger sind als P25. Für Anwendungen mit natürlicher UV-A Strahlung stellt P25 weiterhin den effizientesten Katalysator dar und wurde daher für die Prototypenreaktoren ausgewählt. Eine Nutzung unter Blaulichtbedingungen ist weder für dotierte noch für undotierte Pulver geeignet.

Die photokatalytischen Leistungen der drei entwickelten Reaktortypen (R2, R18, PLA) wurden unter solarer Bestrahlung untersucht. Die Reaktoren basieren auf dem Prinzip nicht-konzentrierender Solarreaktoren und zeichnen sich durch ihre einfache, energieautarke Konstruktion aus – ohne Pumpen oder externe Stromquellen. Mithilfe von MB sowie den Modellschubstanzen PCT, CAF und SM konnte die Aktivität der TiO_2 basierten Geopolymerbeschichtungen charakterisiert werden. Die Reaktoren zeigten unter Solarstrahlung eine deutliche photokatalytische Wirkung, wobei sich MB auch durch direkte Photolyse ohne Katalysator stark zersetzte. Im Gegensatz dazu wurden PCT, CAF und SM nur durch katalytische Prozesse abgebaut, was sie zu geeigneteren Modellschubstanzen macht. Die Abbaukinetik folgte unter UV-A und Solarstrahlung einer Reaktion erster Ordnung, während im Kontrollreaktor für MB eine nullte Ordnung beobachtet wurde. Der PLA Reaktor konnte dank verbesserter Walzbeschichtung erfolgreich eingesetzt werden, während die ursprünglich gespritzten Schichten versagten. Seine Vorteile liegen in den geringen Kosten, der einfachen Skalierbarkeit per 3D-Druck und

der Eignung für modulare Erweiterungen. Die Desinfektionsversuche zeigten, dass eine vollständige Eliminierung der eingesetzten Modellorganismen (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*) nicht erreicht werden konnte. Die erreichten Reduktionswerte lagen lediglich im Bereich von 0,0- bis 4,4-Log Stufen, was für eine zuverlässige Trinkwasserdesinfektion nicht ausreichend ist. Aufgrund von Verschattungen innerhalb des Reaktors entstehen Totzonen, in denen keine oder nur unzureichende UV-Strahlung auf die katalytisch aktive Oberfläche trifft. In diesen Bereichen können sich Mikroorganismen anlagern, überleben und unter günstigen Bedingungen erneut vermehren. Dadurch besteht ein erhöhtes Risiko der Rekontamination, insbesondere wenn das behandelte Wasser nicht unmittelbar nach der Behandlung verbraucht wird. Im Langzeittest konnte eine altersbedingte Aktivitätsabnahme von etwa 20 % nach über zwei Jahren unter Freiluftbedingungen festgestellt werden. Die Reaktoren eignen sich aufgrund dieser Stabilität für Anwendungen im Bereich der Spurenstoffentfernung im Abwasser, nicht jedoch für die Trinkwasseraufbereitung. In Regionen mit textilindustriell belastetem Abwasser könnten großskalige Systeme wie der R18 Reaktor zur Farbstoffentfernung beitragen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen das Potenzial von TiO_2 -basierten Photokatalysatoren, vor allem von P25, für solargetriebene Anwendungen zur Spurenstoffentfernung. P25 bestätigte sich im Vergleich zu verschiedenen dotierten Pulvern erneut als Referenzmaterial mit hervorragender photokatalytischer Aktivität unter UV-A Strahlung und benötigt aus anwendungsorientierter Sicht aktuell keine unmittelbare Alternative. Vielmehr sollte sich die zukünftige Forschung auf die Optimierung der Trägermaterialien und Beschichtungsmethoden konzentrieren. Ein zentrales Forschungsfeld besteht darin, mechanisch und chemisch stabile Photokatalysatorschichten zu entwickeln, die eine hohe Langzeitstabilität aufweisen und bei denen kein Nanopartikelabrieb erfolgt. Die hier eingesetzten Geopolymer- TiO_2 -Beschichtungen zeigen zwar gute photokatalytische Eigenschaften, doch die beobachteten Randablösungen und Masseverluste unter Freiluftbedingungen weisen auf möglichen Materialabrieb hin – ein Risiko, das insbesondere im Kontext der Trinkwasseraufbereitung von hoher Relevanz ist. In zukünftigen Arbeiten sollten daher gezielt Materialverbunde und Immobilisierungsstrategien untersucht werden, die eine dauerhafte Fixierung der Partikel gewährleisten. Ein weiteres zentrales Thema ist das Upscaling der hier vorgestellten modularen Reaktoren. Dabei sind strömungsmechanische Optimierungen ebenso zu berücksichtigen wie die gleichmäßige Lichtverteilung, um eine vollständige Ausnutzung der TiO_2 Beschichtung ohne Verschattungen sicherzustellen. Additive Fertigung könnte hier eine Schlüsselrolle für dezentrale Anwendungen einnehmen. Darüber hinaus sind Langzeitversuche mit realen Abwässern sowie die Integration der Reaktoren in bestehende Behandlungsprozesse nächste Schritte. Auch wenn der Fokus dieser Arbeit auf Modellsubstanzen lag, bedarf es umfangreicher Studien zur Wirksamkeit bei realen Mischkontaminationen, zur Effektivität bei verschiedenen pH-Werten, Trübungsgraden und Temperaturen, wie sie in realen Systemen auftreten.

Abschließend zeigt diese Arbeit, dass einfache, robuste und solarautarke Reaktorkonzepte für die dezentrale Wasserreinigung grundsätzlich möglich sind. Die Kombination aus einem bewährten Katalysator wie P25- TiO_2 , einer angepassten Reaktorgeometrie und die Sonne als Energiequelle bildet eine vielversprechende Grundlage. Zukünftige Entwicklungen sollten diese Ansätze konsequent weiterverfolgen, um nachhaltige und bezahlbare Lösungen für globale Wasserprobleme bereitzustellen. Letztlich ist eine Kombination aus technologischen Innovationen, politischer Regulierung und internationaler Zusammenarbeit erforderlich, um die Wasserversorgung im globalen Süden nachhaltig zu verbessern. Ohne gezielte Maßnahmen werden sich die Herausforderungen durch den Klimawandel und das Bevölkerungswachstum weiter verschärfen und die globale Wasserkrise vertiefen.

11 Literatur

- [1] Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V. "DGE veröffentlicht Trinktipps in Leichter Sprache." Zugriff am: 19. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.dge.de/presse/meldungen/2020/dge-veroeffentlicht-trinktipps-in-leichter-sprache/>
- [2] Maria Kapeller. "Wie lange ein Mensch ohne Essen und Trinken überleben kann." Zugriff am: 19. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.derstandard.de/story/2000062500604/wie-lange-ein-mensch-ohne-essen-und-trinken-ueberleben-kann>
- [3] Statista. "Verteilung von Land und Wasser auf der Erdoberfläche." Zugriff am: 18. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1109076/umfrage/verteilung-von-land-und-wasser-auf-der-erdoberflaeche/>
- [4] Statista. "Anteil von Süß- und Salzwasser am Wasservorkommen auf der Erde." Zugriff am: 18. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1109850/umfrage/suess-und-salzwasservorkommen-auf-der-erde/>
- [5] Heinrich-Böll-Stiftung und Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Wasseratlas: Daten und Fakten über die Grundlage allen Lebens, 1. Aufl. Berlin: Heinrich-Böll-Stiftung; Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V, 2025.
- [6] WHO. "Drinking-water: Key facts." [Online.] Verfügbar: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- [7] UNICEF. "Triple Threat: How disease, climate risks, and unsafe water, sanitation and hygiene create a deadly combination for children." Zugriff am: 18. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.unicef.org/media/137206/file/triple-threat-wash-EN.pdf>
- [8] R. Baral, J. Nonvignon, F. Debellut, S. A. Agyemang, A. Clark und C. Pecenka, "Cost of illness for childhood diarrhea in low- and middle-income countries: a systematic review of evidence and modelled estimates," BMC public health, Early Access. doi: 10.1186/s12889-020-08595-8.
- [9] M. Z. Hasan et al., "The economic burden of diarrhea in children under 5 years in Bangladesh," International journal of infectious diseases : IJID : official publication of the International Society for Infectious Diseases, Early Access. doi: 10.1016/j.ijid.2021.04.038.
- [10] D. B. Rahut, B. Behera und A. Ali, "Household access to water and choice of treatment methods: Empirical evidence from Bhutan," Water Resources and Rural Development, Jg. 5, S. 1–16, 2015, doi: 10.1016/j.wrr.2014.09.003.
- [11] M. Falkenmark, "Rapid Population Growth and Water Scarcity: The Predicament of Tomorrow's Africa," Population and Development Review, Jg. 16, S. 81, 1990, doi: 10.2307/2808065.
- [12] K. Kümmerer, "Pharmaceuticals in the Environment," Annu. Rev. Environ. Resour., Jg. 35, Nr. 1, S. 57–75, 2010, doi: 10.1146/annurev-environ-052809-161223.
- [13] S. Khan, M. Naushad, M. Govarthanan, J. Iqbal und S. M. Alfadul, "Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research," Environmental research, Early Access. doi: 10.1016/j.envres.2021.112609.
- [14] Umweltministerium NRW. "NRW-Umweltministerium legt Fortsetzungsbericht „Reine Ruhr“ vor – Maßnahmen gegen Mikroschadstoffe angekündigt." Zugriff am: 19. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.land.nrw/pressemitteilung/minister-remmel-wir-wollen-eine-umfassende-verbesserung-der-gewaesserqualitaet-0>
- [15] E. J. Rosi-Marshall und T. V. Royer, "Pharmaceutical Compounds and Ecosystem Function: An Emerging Research Challenge for Aquatic Ecologists," Ecosystems, Jg. 15, Nr. 6, S. 867–880, 2012, doi: 10.1007/s10021-012-9553-z.

- [16] D. W. Kolpin et al., "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance," *Environmental science & technology*, Jg. 36, Nr. 6, S. 1202–1211, 2002, doi: 10.1021/es011055j.
- [17] D. Gaso-Sokac, M. Habuda-Stanic, V. Busic und D. Zobundzija, "Occurrence of pharmaceuticals in surface water," *Croat. J. Food Sci. Technol.*, Jg. 9, Nr. 2, S. 204–210, 2017, doi: 10.17508/CJFST.2017.9.2.18.
- [18] M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J.-L. Seidel, H. Budzinski und F. Elbaz-Poulichet, "Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment," *Environmental science & technology*, Jg. 40, Nr. 17, S. 5282–5288, 2006, doi: 10.1021/es060528p.
- [19] N. A. Alygizakis, P. Gago-Ferrero, V. L. Borova, A. Pavlidou, I. Hatzianestis und N. S. Thomaidis, "Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.145.
- [20] I. Ferrer und E. M. Thurman, "Analysis of Pharmaceuticals in Drinking Water, Groundwater, Surface Water, and Wastewater," in *Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle - Occurrence and Transformation in the Environment: Chapter 4 - Analysis of Pharmaceuticals in Drinking Water, Groundwater, Surface Water and Wastewater (Comprehensive Analytical Chemistry)*, I. Ferrer und E. M. Thurman, Hg., Elsevier, 2013, S. 91–128.
- [21] G. Vandermeersch et al., "Environmental contaminants of emerging concern in seafood--European database on contaminant levels," *Environmental research*, Early Access. doi: 10.1016/j.envres.2015.06.011.
- [22] R. P. Deo, "Pharmaceuticals in the Surface Water of the USA: A Review," *Curr Envir Health Rpt*, Jg. 1, Nr. 2, S. 113–122, 2014, doi: 10.1007/s40572-014-0015-y.
- [23] P. Paíga et al., "Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.129.
- [24] M. Papageorgiou, C. Kosma und D. Lambropoulou, "Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.047.
- [25] K. O. K'oreje et al., "Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya," *Chemosphere*, Early Access. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.095.
- [26] X.-S. Miao, F. Bishay, M. Chen und C. D. Metcalfe, "Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada," *Environmental science & technology*, Jg. 38, Nr. 13, S. 3533–3541, 2004, doi: 10.1021/es030653q.
- [27] D. Fatta-Kassinos, S. Meric und A. Nikolaou, "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research," *Analytical and bioanalytical chemistry*, Early Access. doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.
- [28] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, R. Serrano und F. Hernández, "Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia," *Chemosphere*, Early Access. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.
- [29] M. Carballa, F. Omil und J. M. Lema, "Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment," *Water research*, Early Access. doi: 10.1016/j.watres.2005.09.018.

- [30] D. G. J. Larsson, "Pollution from drug manufacturing: review and perspectives," *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, Jg. 369, Nr. 1656, 2014, doi: 10.1098/rstb.2013.0571.
- [31] K. M. Onesios, J. T. Yu und E. J. Bouwer, "Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review," *Biodegradation*, Early Access. doi: 10.1007/s10532-008-9237-8.
- [32] A. Fath, *Mikroplastik kompakt: Wissenswertes für alle (essentials)*. Wiesbaden: Springer Spektrum, 2019.
- [33] N. Patel et al., "Nitrate contamination in water resources, human health risks and its remediation through adsorption: a focused review," *Environmental science and pollution research international*, Early Access. doi: 10.1007/s11356-022-22377-2.
- [34] United Nations (UN). "The 17 Goals."
- [35] P. R. Hunter, "Household water treatment in developing countries: comparing different intervention types using meta-regression," *Environmental science & technology*, Jg. 43, Nr. 23, S. 8991–8997, 2009, doi: 10.1021/es9028217.
- [36] S. Loeb, R. Hofmann und J.-H. Kim, "Beyond the Pipeline: Assessing the Efficiency Limits of Advanced Technologies for Solar Water Disinfection," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, Jg. 3, Nr. 3, S. 73–80, 2016, doi: 10.1021/acs.estlett.6b00023.
- [37] WHO, *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization, 2017. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK442376/>
- [38] K. G. McGuigan, R. M. Conroy, H.-J. Mosler, M. Du Preez, E. Ubomba-Jaswa und P. Fernandez-Ibañez, "Solar water disinfection (SODIS): a review from bench-top to roof-top," *Journal of hazardous materials*, Early Access. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.053.
- [39] M. Masjoudi, M. Mohseni und J. R. Bolton, "Sensitivity of Bacteria, Protozoa, Viruses, and Other Microorganisms to Ultraviolet Radiation," *J. RES. NATL. INST. STAN.*, Jg. 126, 2021, doi: 10.6028/jres.126.021.
- [40] W. Hijnen und G. Medema, *Elimination of micro-organisms in water treatment (KWR Watercycle Research Institute series)*. New York, London: IWA Publishing, 2010.
- [41] D. D. Dionysiou, D. Bahnemann, G. L. Puma, J. Ye und J. Schneider, Hg. *Photocatalysis: Applications (RSC energy and environment series 15)*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1216052>
- [42] P. Pichat, Hg. *Photocatalysis and water purification: From fundamentals to recent applications (Materials for sustainable energy and development)*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl., 2013.
- [43] M. A. Fox und M. T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis," *Chem. Rev.*, Jg. 93, Nr. 1, S. 341–357, 1993, doi: 10.1021/cr00017a016.
- [44] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. Li Puma und D. D. Dionysiou, Hg. *Photocatalysis (RSC energy and environment series no. 14)*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016.
- [45] J. Moreno-SanSegundo et al., "SODIS potential: A novel parameter to assess the suitability of solar water disinfection worldwide," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 419, S. 129889, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129889.
- [46] M. Martín-Sómer, J. Moreno-SanSegundo, C. Álvarez-Fernández, R. van Grieken und J. Marugán, "High-performance low-cost solar collectors for water treatment fabricated with recycled materials, open-source hardware and 3d-printing technologies," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147119.

- [47] M. Oelgemöller, N. Healy, L. de Oliveira, C. Jung und J. Mattay, "Green photochemistry: solar-chemical synthesis of Juglone with medium concentrated sunlight," *Green Chem*, Jg. 8, Nr. 9, S. 831–834, 2006, doi: 10.1039/B605906F.
- [48] S. J. Khan, R. H. Reed und M. G. Rasul, "Thin-film fixed-bed reactor for solar photocatalytic inactivation of *Aeromonas hydrophila*: influence of water quality," *BMC microbiology*, Early Access. doi: 10.1186/1471-2180-12-285.
- [49] D. Alrousan, M. I. Polo-López, P. Dunlop, P. Fernández-Ibáñez und J. A. Byrne, "Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 128, S. 126–134, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.07.038.
- [50] J. A. Rengifo-Herrera und C. Pulgarin, "Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO₂, has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 477, S. 146875, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.146875.
- [51] *Treatise on water science*. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [52] *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization, 2022.
- [53] N. Pichel, M. Vivar und M. Fuentes, "The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods," *Chemosphere*, Early Access. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.205.
- [54] Bodensee-Wasserversorgung. "Wege des Wassers: Ozonanlage Verteilung." Zugriff am: 19. Oktober 2023 15 Uhr. [Online.] Verfügbar: <https://www.bodensee-wasserversorgung.de/trinkwasser/weg-des-wassers/>
- [55] A. Gadgil, "Drinking water in developing countries," *Annu. Rev. Energy. Environ.*, Jg. 23, Nr. 1, S. 253–286, 1998, doi: 10.1146/annurev.energy.23.1.253.
- [56] N. R. C. Staff, *Drinking Water and Health*. Washington: National Academies Press, 1980.
- [57] National Academies Press (US), *Drinking Water and Health: Disinfectants and Disinfectant By-Products: Volume 7*. Washington (DC), 1987.
- [58] Ireland, *Water treatment manual: Disinfection*. Johnstown Castle, Co. Wexford: Environmental Protection Agency, 2011.
- [59] W. Q. Betancourt und J. B. Rose, "Drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia*," *Veterinary parasitology*, Jg. 126, 1-2, S. 219–234, 2004, doi: 10.1016/j.vetpar.2004.09.002.
- [60] Á. García-Gil, R. A. García-Muñoz, K. G. McGuigan und J. Marugán, "Solar Water Disinfection to Produce Safe Drinking Water: A Review of Parameters, Enhancements, and Modelling Approaches to Make SODIS Faster and Safer," *Molecules* (Basel, Switzerland), Early Access. doi: 10.3390/molecules26113431.
- [61] T. Clasen, L. Haller, D. Walker, J. Bartram und S. Cairncross, "Cost-effectiveness of water quality interventions for preventing diarrhoeal disease in developing countries," *Journal of water and health*, Jg. 5, Nr. 4, S. 599–608, 2007, doi: 10.2166/wh.2007.010.
- [62] *Chlorine in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, Weltgesundheitsorganisation (WHO), Geneva, 1996. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/chemical-hazards-in-drinking-water/chlorine>
- [63] Weltgesundheitsorganisation (WHO), Regional Office for South-East Asia und New Dehli, "Principles and practices of drinking-water chlorination: a guide to strengthening chlorination practices in small-to medium sized water supplies: A guide to strengthening chlorination practices in small- to medium-sized water supplies," Jg. 2017. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.who.int/publications/i/item/9789290225362>

- [64] Weltgesundheitsorganisation (WHO), "Managing Water in the Home: Accelerated Health Gains from Improved Water Supply," 2002. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-SDE-WSH-02.07>
- [65] J. E. Cleaver, "Repair Processes for Photochemical Damage in Mammalian Cells," (Advances in Radiation Biology), Elsevier, 1974, S. 1–75.
- [66] A. Kuzminov, "Pyrimidine Dimers," in Brenner's Encyclopedia of Genetics, Elsevier, 2013, S. 538–539.
- [67] A. K. Banaś, P. Zgłobicki, E. Kowalska, A. Bażant, D. Dziga und W. Strzałka, "All You Need Is Light. Photorepair of UV-Induced Pyrimidine Dimers," Genes, Early Access. doi: 10.3390/genes11111304.
- [68] P. Leuenberger et al., "Cell-wide analysis of protein thermal unfolding reveals determinants of thermostability," Science (New York, N.Y.), Jg. 355, Nr. 6327, 2017, doi: 10.1126/science.aai7825.
- [69] Eawag ETH Zürich. "SODIS: Wissenschaftliche Publikationen." Zugriff am: 25. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.sodis.ch/methode/forschung/publikationen/index.html#mikrobiologie>
- [70] Eawag ETH Zürich. "SODIS Methode: Sauberes Trinkwasser für alle." Zugriff am: 25. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.sodis.ch/methode/anwendung/index.html>
- [71] J. A. Byrne, P. A. Fernandez-Ibañez, P. S. M. Dunlop, D. M. A. Alrousan und J. W. J. Hamilton, "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review," International Journal of Photoenergy, Jg. 2011, S. 1–12, 2011, doi: 10.1155/2011/798051.
- [72] Umweltbundesamt. "Wasserwirtschaft." Zugriff am: 26. März 2025. [Online.] Verfügbar: https://www.umweltbundesamt.de/daten/wasser/wasserwirtschaft?utm_source=chatgpt.com
- [73] B. Goldberg, Hg. Kleinkläranlagen heute: Ein Kompendium zu den klärtechnischen Verfahren und Anlagen der Abwasserbehandlung, 3. Aufl. (Beuth Praxis). Berlin, Wien, Zürich: Beuth Verlag GmbH, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.beuth.de/cmd?level=tpl-langanzeige&websource=vlb&smoid=280485493>
- [74] Prof. Dr.-Ing. Uwe Menzel. "Industrielle Wassertechnologie: Vorlesungsmanuskript."
- [75] Umweltbundesamt. "Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern: Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge." Zugriff am: 26. März 2025. [Online.] Verfügbar: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/organische_mikroverunreinigungen_in_gewassern_vierte_reinigungsstufe_0.pdf
- [76] B. Stricker und V. Kohlgrüber. "WWT Modernisierungsreport 2024/25: Gezielte Spurenstoffelimination - Stand der Technik und Ausblick." Zugriff am: 26.03.2025. [Online.] Verfügbar: <https://djvu.online/file/wO42FLW4wuppn>
- [77] Abwassertechnische Vereinigung, ATV-Handbuch Mechanische Abwasserreinigung, 4. Aufl. (ATV-Handbuch). Berlin: Ernst & Sohn, 1997.
- [78] K. Mudrack und S. Kunst, Biologie der Abwasserreinigung, 5. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 2009.
- [79] Stefan Wilhelm, Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [80] T. Krahnstöver und T. Wintgens, "Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency," Journal of Environmental Chemical Engineering, Jg. 6, Nr. 5, S. 5744–5762, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.09.001.
- [81] Umweltbundesamt. "Energieeffizienz in kommunaler Kläranlagen." Zugriff am: 26. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3855.pdf>

- [82] A. Wypart-Pawul, E. Neczaj und A. Grobelak, "Advanced oxidation processes for removal of organic micropollutants from wastewater," *Desalination and water treatment*, Jg. 305, S. 114–128, 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.29665.
- [83] J. F. Nure und T. T. Nkambule, "The recent advances in adsorption and membrane separation and their hybrid technologies for micropollutants removal from wastewater," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 126, S. 92–114, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2023.06.034.
- [84] D. K. Kanaujiya, T. Paul, A. Sinharoy und K. Pakshirajan, "Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review," *Curr Pollution Rep*, Jg. 5, Nr. 3, S. 112–128, 2019, doi: 10.1007/s40726-019-00110-x.
- [85] A. Kushwaha, L. Goswami, B. S. Kim, S. S. Lee, S. K. Pandey und K.-H. Kim, "Constructed wetlands for the removal of organic micropollutants from wastewater: Current status, progress, and challenges," *Chemosphere*, Early Access. doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.142364.
- [86] M. A. Henderson, "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis," *Surface Science Reports*, Jg. 66, 6-7, S. 185–297, 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- [87] L. Stiny, *Aktive elektronische Bauelemente*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [88] A. F. Holleman, N. Wiberg und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 2007.
- [89] T. Tachikawa, M. Fujitsuka und T. Majima, "Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, Jg. 111, Nr. 14, S. 5259–5275, 2007, doi: 10.1021/jp069005u.
- [90] A. Fujishima und K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, Jg. 238, Nr. 5358, S. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [91] E. R. Carraway, A. J. Hoffman und M. R. Hoffmann, "Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids," *Environmental science & technology*, Jg. 28, Nr. 5, S. 786–793, 1994, doi: 10.1021/es00054a007.
- [92] M. Pelaez et al., "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 125, S. 331–349, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [93] V. K. Sharma, "Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)--kinetics and mechanisms: a review," *Journal of environmental management*, Early Access. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.026.
- [94] C. J. Howard, T. M. Sabine und F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase," *Acta Crystallogr B Struct Sci*, Jg. 47, Nr. 4, S. 462–468, 1991, doi: 10.1107/S010876819100335X.
- [95] Swope J., J. Smyth und Larson A., "H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile," *American Mineralogist*, Volume 80, S. 448–453, 1995.
- [96] D. A. H. Hanaor und C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J Mater Sci*, Jg. 46, Nr. 4, S. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [97] E. P. Meagher und G. Lager, "Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature," *Canadian Mineralogist*, Volume 17, S. 77–85, 1979.
- [98] P. Pichat, *Photocatalysis and water purification: From fundamentals to recent applications (Materials for sustainable energy and development)*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [99] J. Melcher, N. Barth, C. Schilde, A. Kwade und D. Bahnemann, "Influence of TiO₂ agglomerate and aggregate sizes on photocatalytic activity," *J Mater Sci*, Jg. 52, Nr. 2, S. 1047–1056, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0400-z.
- [100] A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poullos und C. Dushkin, "Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II

- in slurry," *Materials Chemistry and Physics*, Jg. 106, 2-3, S. 187–192, 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.05.035.
- [101] Y. Ide et al., "Remarkable Charge Separation and Photocatalytic Efficiency Enhancement through Interconnection of TiO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Treatment," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Early Access. doi: 10.1002/anie.201510000.
- [102] D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, M. P. Seabra und J. A. Labrincha, "Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®," *Materials Letters*, Jg. 122, S. 345–347, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.02.055.
- [103] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida und M. Matsumura, "Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 244, Nr. 2, S. 383–391, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00610-5.
- [104] X. Jiang et al., "Anatase and rutile in evonik aeroxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?," *Catalysis Today*, Jg. 300, S. 12–17, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.06.010.
- [105] I. R. Macdonald, S. Rhydderch, E. Holt, N. Grant, J. M. Storey und R. F. Howe, "EPR studies of electron and hole trapping in titania photocatalysts," *Catalysis Today*, Jg. 182, Nr. 1, S. 39–45, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.039.
- [106] I. R. Macdonald, R. F. Howe, X. Zhang und W. Zhou, "In situ EPR studies of electron trapping in a nanocrystalline rutile," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 216, 2-3, S. 238–243, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.023.
- [107] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *ENG*, Jg. 2, Nr. 3, S. 157–164, 2008, doi: 10.2174/187221208786306289.
- [108] J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupák, A. Magalhães und P. Coutinho, "Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, Jg. 78, Nr. 1, S. 37–46, 2005, doi: 10.1016/j.vacuum.2004.12.012.
- [109] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo und J. A. Navío, "Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 67, 1-2, S. 41–51, 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.03.019.
- [110] M. S. Lee, S.-S. Hong und M. Mohseni, "Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂–Ag particles with sol–gel method using reduction agent," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 242, 1-2, S. 135–140, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.038.
- [111] D. Chen, G. Xu, L. Miao, L. Chen, S. Nakao und P. Jin, "W-doped anatase TiO₂ transparent conductive oxide films: Theory and experiment," *Journal of Applied Physics*, Jg. 107, Nr. 6, 2010, Art. Nr. 063707, doi: 10.1063/1.3326940.
- [112] L. Jing, B. Xin, F. Yuan, L. Xue, B. Wang und H. Fu, "Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships," *J. Phys. Chem. B*, Jg. 110, Nr. 36, S. 17860–17865, 2006, doi: 10.1021/jp063148z.
- [113] J. C.-S. Wu und C.-H. Chen, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol–gel method," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 163, Nr. 3, S. 509–515, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.007.
- [114] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao und S. Guo, "Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO(2) nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride," *Journal of hazardous materials*, Early Access. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.079.
- [115] S. Y. Treschev, P.-W. Chou, Y.-H. Tseng, J.-B. Wang, E. V. Perevedentseva und C.-L. Cheng, "Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 79, Nr. 1, S. 8–16, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.046.

- [116] K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima und T. Ohno, "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 177, 2-3, S. 269–275, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.06.006.
- [117] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska und J. Hupka, "Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 78, 1-2, S. 92–100, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.005.
- [118] H. Choi et al., "Simultaneously Controllable Doping Sites and the Activity of a W–N Codoped TiO₂ Photocatalyst," *ACS Catal.*, Jg. 6, Nr. 5, S. 2745–2753, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00104.
- [119] X. Li, Z. Chen, Y. Shi und Y. Liu, "Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with visible light response," *Powder Technology*, Jg. 207, 1-3, S. 165–169, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.10.024.
- [120] A. Fujishima, X. Zhang und D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, Jg. 63, Nr. 12, S. 515–582, 2008, doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [121] C. Chang, S. Rad, L. Gan, Z. Li, J. Dai und A. Shahab, "Review of the sol–gel method in preparing nano TiO₂ for advanced oxidation process," *Nanotechnology Reviews*, Jg. 12, Nr. 1, 2023, Art. Nr. 20230150, doi: 10.1515/ntrev-2023-0150.
- [122] W. Zhang, L. Zou und L. Wang, "Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 371, 1-2, S. 1–9, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.038.
- [123] M. El Khalloufi, O. Drevelle und G. Soucy, "Titanium: An Overview of Resources and Production Methods," *Minerals*, Jg. 11, Nr. 12, S. 1425, 2021, doi: 10.3390/min11121425.
- [124] Research and Markets. "Global Titanium Dioxide Market Analysis and Forecast up to 2028 - Increasing Use of Titanium Dioxide in Plastics Formation." Zugriff am: 2. April 2025. [Online.] Verfügbar: https://www.globenewswire.com/news-release/2023/12/11/2793636/28124/en/Global-Titanium-Dioxide-Market-Analysis-and-Forecast-up-to-2028-Increasing-Use-of-Titanium-Dioxide-in-Plastics-Formation.html?utm_source=chatgpt.com
- [125] J. Winkler, Titandioxid. Vincentz Network, 2019.
- [126] National minerals information center, "Titanium Statistics and Information," USGS, 2023. Zugriff am: 16. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/titanium-statistics-and-information>
- [127] M. Ismael, "A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles," *Solar Energy*, Jg. 211, S. 522–546, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.09.073.
- [128] A. Omar, M. S. Ali und N. Abd Rahim, "Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review," *Solar Energy*, Jg. 207, S. 1088–1121, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.028.
- [129] T. Ochiai und A. Fujishima, "Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Jg. 13, Nr. 4, S. 247–262, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001.
- [130] J. D. Bersch, I. Flores-Colen, A. B. Masuero und D. C. C. Dal Molin, "Photocatalytic TiO₂-Based Coatings for Mortars on Facades: A Review of Efficiency, Durability, and Sustainability," *Buildings*, Jg. 13, Nr. 1, S. 186, 2023, doi: 10.3390/buildings13010186.

- [131] Europäische Kommission, Verordnung (EU) 2022/63 zur Änderung der (EG) Nr.1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe, 2022. Zugriff am: 15. Januar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/LSU/?uri=CELEX:32008R1333>
- [132] Sabine Juelicher, Director of Food and deed safety. "Goodbye E171: The EU bans titanium dioxide as a food additive." Zugriff am: 15. Januar 2023. [Online.] Verfügbar: <https://ec.europa.eu/newsroom/sante/items/732079/en>
- [133] Bundesinstitut für Risikobewertung, Lebensmittelzusatzstoff Titandioxid (E 171) auf dem Prüfstand: Neubewertung durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit: Mitteilung Nr. 014/2021, 2021. Zugriff am: 15. Januar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/lebensmittelzusatzstoff-titandioxid-e%20-171-auf-dem-pruefstand.pdf>
- [134] Europäischer Gerichtshof, Urteil des Gerichts in den verbundenen Rechtssachen T-279/20, T-288/20, T-283/20, CWS Powder Coatings/ Kommission. Zugriff am: 15. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://curia.europa.eu/jcms/jcms/Jo2_7052/de/?annee=2022
- [135] H. Stach, "Adsorption aus wäßrigen Lösungen. R. Kümmel, E. Worch; Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990; 296 Seiten mit 125 Bildern und 23 Tabellen; Format 14,5 cm × 21,5 cm, Pappband Zelloph. 70,00 DM; ISBN 3-342-00421-5," Zeitschrift fuer Chemie, Jg. 30, Nr. 12, S. 455, 1990, doi: 10.1002/zfch.19900301225.
- [136] Surface Science of Photocatalysis (Interface Science and Technology). Elsevier, 2020.
- [137] D. F. Ollis, "Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach," J. Phys. Chem. B, Jg. 109, Nr. 6, S. 2439–2444, 2005, doi: 10.1021/jp040236f.
- [138] G. Emig und E. Klemm, Chemische Reaktionstechnik, 6. Aufl. (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.
- [139] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa und M. Bouchy, "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process," Dyes and Pigments, Jg. 49, Nr. 2, S. 117–125, 2001, doi: 10.1016/S0143-7208(01)00014-6.
- [140] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg und A. Heller, "Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass," J. Mater. Res., Jg. 10, Nr. 11, S. 2842–2848, 1995, doi: 10.1557/JMR.1995.2842.
- [141] F. Akbal und A. Nur Onar, "Photocatalytic degradation of phenol," Environmental monitoring and assessment, Jg. 83, Nr. 3, S. 295–302, 2003, doi: 10.1023/A:1022666322436.
- [142] H. M. Coleman, B. R. Eggins, J. Byrne, F. L. Palmer und E. King, "Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO₂," Applied Catalysis B: Environmental, Jg. 24, Nr. 1, L1-L5, 2000, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00091-0.
- [143] I. K. Konstantinou und T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations," Applied Catalysis B: Environmental, Jg. 49, Nr. 1, S. 1–14, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [144] D. Tekin, H. Kiziltas und H. Ungan, "Kinetic evaluation of ZnO/TiO₂ thin film photocatalyst in photocatalytic degradation of Orange G," Journal of Molecular Liquids, Jg. 306, S. 112905, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112905.
- [145] C. S. Uyguner und M. Bekbolet, "A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins," Desalination, Jg. 176, 1-3, S. 167–176, 2005, doi: 10.1016/j.desal.2004.11.006.
- [146] G. Rytwo und A. L. Zelkind, "Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin," Catalysts, Jg. 12, Nr. 1, S. 24, 2022, doi: 10.3390/catal12010024.
- [147] K. Dibene, I. Yahiaoui, L. Yahia Cherif, S. Aitali, A. Amrane und F. Aissani-Benissad, "Paracetamol degradation by photo-activated peroxydisulfate process (UV/PDS): kinetic study and optimization using central composite design," Water science and technology : a journal of

- the International Association on Water Pollution Research, Jg. 82, Nr. 7, S. 1404–1415, 2020, doi: 10.2166/wst.2020.412.
- [148] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi und D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, Jg. 95, Nr. 1, S. 69–96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [149] W. Jadaa, A. Prakash und A. K. Ray, "Photocatalytic Degradation of Diazo Dye over Suspended and Immobilized TiO₂ Catalyst in Swirl Flow Reactor: Kinetic Modeling," *Processes*, Jg. 9, Nr. 10, S. 1741, 2021, doi: 10.3390/pr9101741.
- [150] M. Adeel, M. Saeed, I. Khan, M. Muneer und N. Akram, "Synthesis and Characterization of Co-ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange," *ACS omega*, Early Access. doi: 10.1021/acsomega.0c05092.
- [151] S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza und D. Wolbert, "Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 78, 3-4, S. 232–241, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.011.
- [152] H. Khan, "Effective Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Crystal violet Dye using Manganese Ferrite Nanoparticles," *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, Jg. 20, Nr. 1, S. 32–38, 2019, doi: 10.21743/pjaec/2019.06.04.
- [153] Robert A. Rode. "Spectrum of solar radiation (earth)." Zugriff am: 14. April 2025. [Online.] Verfügbar: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_en.svg
- [154] M. Paulescu, E. Paulescu, P. Grăvilă und V. Badescu, *Weather Modeling and Forecasting of PV Systems Operation*, 1. Aufl. (Green Energy and Technology). London: Springer London; Imprint Springer, 2013.
- [155] *Solar Energy Conversion*. Elsevier, 1979.
- [156] N. Demeersseman, V. Saegeman, V. Cossey, H. Devriese und A. Schuermans, "Shedding a light on ultraviolet-C technologies in the hospital environment," *The Journal of hospital infection*, Early Access. doi: 10.1016/j.jhin.2022.12.009.
- [157] M. Sillanpää, M. C. Ncibi und A. Matilainen, "Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review," *Journal of environmental management*, Early Access. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.12.009.
- [158] K. Oguma, "Field demonstration of UV-LED disinfection at small and decentralized water facilities," *Journal of water and health*, Jg. 21, Nr. 9, S. 1369–1384, 2023, doi: 10.2166/wh.2023.192.
- [159] I. Khan et al., "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water*, Jg. 14, Nr. 2, S. 242, 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [160] A. Malik und E. Grohmann, *Hg. Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.
- [161] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant und P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresource technology*, Jg. 77, Nr. 3, S. 247–255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [162] H. Lachheb et al., "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 39, Nr. 1, S. 75–90, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00078-4.
- [163] DIN EN 903: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenbau-Index MBAS, DIN EN 903, Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1994. [Online]. Verfügbar unter: <https://webstore.ansi.org/standards/din/dinen9031994de>

- [164] M. A. Rauf, M. A. Meetani, A. Khaleel und A. Ahmed, "Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 157, 2-3, S. 373–378, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.11.017.
- [165] Z. Z. Vasiljevic et al., "Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method," *Royal Society open science*, Early Access. doi: 10.1098/rsos.200708.
- [166] S. Xia, L. Zhang, G. Pan, P. Qian und Z. Ni, "Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 17, Nr. 7, S. 5345–5351, 2015, doi: 10.1039/c4cp03877k.
- [167] S. N. Zailan, N. Mahmed und M. M. A. B. Abdullah, "Photocatalytic Behaviour of TiO₂ - geopolymer Paste under Sunlight," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Jg. 957, Nr. 1, S. 12006, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/957/1/012006.
- [168] M. M. Ahmed, M. Brienza, V. Goetz und S. Chiron, "Solar photo-Fenton using peroxymonosulfate for organic micropollutants removal from domestic wastewater: comparison with heterogeneous TiO₂ photocatalysis," *Chemosphere*, Early Access. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.046.
- [169] I. I. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller und H.-R. Buser, "Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters," *Environmental science & technology*, Jg. 37, Nr. 4, S. 691–700, 2003, doi: 10.1021/es020125z.
- [170] S. I. Mulla et al., "Various strategies applied for the removal of emerging micropollutant sulfamethazine: a systematic review," *Environmental science and pollution research international*, Early Access. doi: 10.1007/s11356-021-14259-w.
- [171] S. Wu, L. Zhang und J. Chen, "Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms," *Applied microbiology and biotechnology*, Early Access. doi: 10.1007/s00253-012-4414-4.
- [172] W. H. A. Edrees, A. G. Al-Kaf, K. M. Naji und Q. Y. Mohammed Abdullah, "Occurrence of paracetamol in aquatic environments and transformation by microorganisms: a review," *Chronicles of pharmaceutical science*, Jg. 2017, Nr. 1, S. 341–355, 2017.
- [173] A. M. Alqarni, "Analytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Solid and Liquid Environmental Matrices: A Review," *Molecules (Basel, Switzerland)*, Early Access. doi: 10.3390/molecules29163900.
- [174] M. C. Kavanaugh, "Unregulated and emerging chemical contaminants: Technical and institutional challenges," *proc water environ fed*, Jg. 2003, Nr. 12, S. 1–19, 2003, doi: 10.2175/193864703784755445.
- [175] B. M. Al-howri, S. F. Azha, M. S. Shamsudin, N. A. Hamid, A. M. Alsobaai und S. Ismail, "Paracetamol in diverse water sources: health hazards and treatment efficacy emphasizing adsorption techniques—a review," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, Jg. 21, Nr. 15, S. 9743–9762, 2024, doi: 10.1007/s13762-024-05581-0.
- [176] B. Ahmad und M. Imran, "Emerging Organic Contaminants, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs): A Threat to Water Quality," in *Hazardous Environmental Micropollutants, Health Impacts and Allied Treatment Technologies (Emerging Contaminants and Associated Treatment Technologies)*, T. Ahmed und M. Z. Hashmi, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2022, S. 105–141.
- [177] K. L. Nelson et al., "Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: a review of mechanisms and modeling approaches," *Environmental science. Processes & impacts*, Jg. 20, Nr. 8, S. 1089–1122, 2018, doi: 10.1039/c8em00047f.
- [178] Y. Deng et al., "What will happen when microorganisms “meet” photocatalysts and photocatalysis?," *Environ. Sci.: Nano*, Jg. 7, Nr. 3, S. 702–723, 2020, doi: 10.1039/C9EN01318k.

- [179] G.-Q. Li, W.-L. Wang, Z.-Y. Huo, Y. Lu und H.-Y. Hu, "Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: Photoreactivation and dark repair of *Escherichia coli*," *Water research*, Early Access. doi: 10.1016/j.watres.2017.09.030.
- [180] P. H. Quek und J. Hu, "Indicators for photoreactivation and dark repair studies following ultraviolet disinfection," *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, Early Access. doi: 10.1007/s10295-008-0314-0.
- [181] Z. Liu, K. Demeestere und S. van Hulle, "Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Jg. 9, Nr. 4, S. 105599, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105599.
- [182] K. Botzenhart, "Viren im Trinkwasser," *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz*, Jg. 50, Nr. 3, S. 296–301, 2007, doi: 10.1007/s00103-007-0155-4.
- [183] W. Hijnen, "Elimination of micro-organisms in water treatment: Eliminatie van micro-organismen in de waterzuivering," *Doctor thesis, University of Utrecht, Utrecht*, 2009.
- [184] W. Hijnen und G. J. Medema, "Inactivation of viruses, bacteria, spores and protozoa by ultraviolet irradiation in drinking water practice: a review," *Water Supply*, Jg. 5, Nr. 5, S. 93–99, 2005, doi: 10.2166/ws.2005.0043.
- [185] Bundesministerium für Gesundheit, *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Trinkwasserverordnung: TrinkwV*, 2001.
- [186] J. R. Guimarães und A. S. Barretto, "Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water," *Braz. J. Chem. Eng.*, Jg. 20, Nr. 4, S. 403–411, 2003, doi: 10.1590/s0104-66322003000400007.
- [187] S. Gutiérrez-Alfaro, A. Acevedo, J. Rodríguez, E. A. Carpio und M. A. Manzano, "Solar photocatalytic water disinfection of *Escherichia coli* *Enterococcus* spp. and *Clostridium Perfringens* using different low-cost devices," *J of Chemical Tech & Biotech*, Jg. 91, Nr. 7, S. 2026–2037, 2016, doi: 10.1002/jctb.4795.
- [188] J. Lonnen, S. Kilvington, S. C. Kehoe, F. Al-Touati und K. G. McGuigan, "Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water," *Water research*, Early Access. doi: 10.1016/j.watres.2004.11.023.
- [189] C.-Y. Chen, L.-C. Wu, H.-Y. Chen und Y.-C. Chung, "Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in Water Using Photocatalysis with Fixed TiO_2 ," *Water Air Soil Pollut*, Jg. 212, 1-4, S. 231–238, 2010, doi: 10.1007/s11270-010-0335-y.
- [190] P. Dunlop, C. P. Sheeran, J. A. Byrne, M. McMahon, M. A. Boyle und K. G. McGuigan, "Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 216, 2-3, S. 303–310, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.004.
- [191] W. Gernjak et al., "Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton," *Solar Energy*, Jg. 77, Nr. 5, S. 567–572, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.03.030.
- [192] D. Robert, A. Piscopo und J.-V. Weber, "First approach of the selective treatment of water by heterogeneous photocatalysis," *Environmental Chemistry Letters*, Jg. 2, Nr. 1, S. 5–8, 2004, doi: 10.1007/s10311-004-0063-x.
- [193] V. Cohen-Yaniv, N. Narkis und R. Armon, "Photocatalytic inactivation of *Flavobacterium* and *E. coli* in water by a continuous stirred tank reactor (CSTR) fed with suspended/immobilised TiO_2 medium," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Jg. 58, Nr. 1, S. 247–252, 2008, doi: 10.2166/wst.2008.664.
- [194] J. C. Espíndola, R. O. Cristóvão, A. Mendes, R. A. Boaventura und V. J. Vilar, "Photocatalytic membrane reactor performance towards oxytetracycline removal from synthetic and real

- matrices: Suspended vs immobilized TiO₂-P25," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 378, S. 122114, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122114.
- [195] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás und A. E. Cassano, "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art," *Catalysis Today*, Jg. 39, Nr. 3, S. 219–231, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(97)00103-X.
- [196] A. Rachel, M. Subrahmanyam und P. Boule, "Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 37, Nr. 4, S. 301–308, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00007-3.
- [197] S. Singh, H. Mahalingam und P. K. Singh, "Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 462-463, S. 178–195, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.039.
- [198] M. Dell'Edera et al., "Photocatalytic TiO₂-based coatings for environmental applications," *Catalysis Today*, Jg. 380, S. 62–83, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2021.04.023.
- [199] J. Davidovits und Michel Davidovics, "Geopolymer: Ultra-High Temperature Tooling Material for the Manufacture of Advanced Composites: How Concept Becomes Reality," *Conference: 36th International SAMPE Symposium, SAMPE 1991*, Nr. 36, 1991.
- [200] J. Davidovits, "Geopolymers: inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis and calorimetry* 37.8, Jg. 37, Nr. 8, S. 1633–1656, 1991.
- [201] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and applications*, 5. Aufl. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, op. 2020.
- [202] J. Davidovits, "Geopolymers and geopolymeric materials," *Journal of thermal analysis*, Nr. 35, S. 429–441, 1989.
- [203] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. van Riessen und G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 19, 9-10, S. 1080–1090, 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.
- [204] R. A. Robayo-Salazar, J. M. Mejía-Arcila und R. Mejía de Gutiérrez, "Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 166, S. 242–252, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.243.
- [205] D. Jia, P. He, M. Wang und S. Yan, *Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites (311)*. Singapore: Springer Singapore, 2020.
- [206] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo und J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J Mater Sci*, Jg. 42, Nr. 9, S. 2917–2933, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [207] N. Shehata, E. T. Sayed und M. A. Abdelkareem, "Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143166.
- [208] R. S. Krishna et al., "A review on developments of environmentally friendly geopolymer technology," *Materialia*, Jg. 20, S. 101212, 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101212.
- [209] L. S. Wong, "Durability Performance of Geopolymer Concrete: A Review," *Polymers*, Early Access. doi: 10.3390/polym14050868.
- [210] F. Pacheco Torgal und S. Jalali, *Eco-efficient Construction and Building Materials*. London: Springer-Verlag London Limited, 2011.
- [211] A. M. Aguirre-Guerrero, R. A. Robayo-Salazar und R. M. de Gutiérrez, "A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion," *Applied Clay Science*, Jg. 135, S. 437–446, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.10.029.

- [212] S. N. Zailan et al., "Potential Applications of Geopolymer Cement-Based Composite as Self-Cleaning Coating: A Review," *Coatings*, Jg. 12, Nr. 2, S. 133, 2022, doi: 10.3390/coatings12020133.
- [213] L. Guzmán-Aponte, R. Mejía de Gutiérrez und A. Maury-Ramírez, "Metakaolin-Based Geopolymer with Added TiO₂ Particles: Physicomechanical Characteristics," *Coatings*, Jg. 7, Nr. 12, S. 233, 2017, doi: 10.3390/coatings7120233.
- [214] A. Strini et al., "TiO₂-Based Photocatalytic Geopolymers for Nitric Oxide Degradation," *Materials* (Basel, Switzerland), Early Access. doi: 10.3390/ma9070513.
- [215] Y. Mao, L. Biasetto und P. Colombo, "Metakaolin-based geopolymer coatings on metals by airbrush spray deposition," *J Coat Technol Res*, Jg. 17, Nr. 4, S. 991–1002, 2020, doi: 10.1007/s11998-019-00310-6.
- [216] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Aufl. (Chemie in der Praxis Studium). Wiesbaden: Teubner, 2010.
- [217] W. Reschetilowski, Hg. *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik* (Springer eBook Collection). Wiesbaden: Springer Spektrum, 2019.
- [218] R. Dillert, A. E. Cassano, R. Goslich und D. Bahnemann, "Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment," *Catalysis Today*, Jg. 54, 2-3, S. 267–282, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00188-1.
- [219] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco und W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catalysis Today*, Jg. 147, Nr. 1, S. 1–59, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [220] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal und C. Richter, "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 37, Nr. 1, S. 1–15, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00315-0.
- [221] P. Pichat, S. Vannier, J. Dussaud und J.-P. Rubis, "Field solar photocatalytic purification of pesticides-containing rinse waters from tractor cisterns used for grapevine treatment," *Solar Energy*, Jg. 77, Nr. 5, S. 533–542, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.03.023.
- [222] C. Guillard et al., "Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 46, Nr. 2, S. 319–332, 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00264-9.
- [223] G. Zayani, L. Bousselmi, F. Mhenni und A. Ghrabi, "Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor," *Desalination*, Jg. 246, 1-3, S. 344–352, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.03.059.
- [224] T. Oyama, A. Aoshima, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao und N. Serpone, "Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation," *Solar Energy*, Jg. 77, Nr. 5, S. 525–532, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.04.020.
- [225] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, H. Hidaka und N. Serpone, "Assessment and influence of operational parameters on the TiO₂ photocatalytic degradation of sodium benzene sulfonate under highly concentrated solar light illumination," *Solar Energy*, Jg. 71, Nr. 5, S. 305–313, 2001, doi: 10.1016/S0038-092X(01)00056-1.
- [226] L. Bousselmi, S.-U. Geissen und H. Schroeder, "Textile wastewater treatment and reuse by solar catalysis: results from a pilot plant in Tunisia," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Jg. 49, Nr. 4, S. 331–337, 2004, doi: 10.2166/wst.2004.0298.
- [227] J. I. Ajona und A. Vidal, "The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results," *Solar Energy*, Jg. 68, Nr. 1, S. 109–120, 2000, doi: 10.1016/S0038-092X(99)00047-X.

- [228] A. Vidal et al., "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies," *Catalysis Today*, Jg. 54, 2-3, S. 283–290, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00189-3.
- [229] C. Navntoft, E. Ubomba-Jaswa, K. G. McGuigan und P. Fernández-Ibáñez, "Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: Natural well-water and solar light," *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, Early Access. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2008.08.002.
- [230] P. Fernández-Ibáñez, C. Sichel, M. I. Polo-López, M. de Cara-García und J. C. Tello, "Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO₂ slurry in solar CPC photo-reactors," *Catalysis Today*, Jg. 144, 1-2, S. 62–68, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.039.
- [231] H. Gómez-Couso, M. Fontán-Saínez, C. Sichel, P. Fernández-Ibáñez und E. Ares-Mazás, "Efficacy of the solar water disinfection method in turbid waters experimentally contaminated with *Cryptosporidium parvum* oocysts under real field conditions," *Tropical medicine & international health : TM & IH*, Jg. 14, Nr. 6, S. 620–627, 2009, doi: 10.1111/j.1365-3156.2009.02281.x.
- [232] M. Agulló-Barceló, M. I. Polo-López, F. Lucena, J. Jofre und P. Fernández-Ibáñez, "Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 136-137, S. 341–350, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.069.
- [233] J. Blanco et al., "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications," *Solar Energy*, Jg. 67, 4-6, S. 317–330, 1999, doi: 10.1016/S0038-092X(00)00078-5.
- [234] M. B. Fisher, M. Iriarte und K. L. Nelson, "Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: effects of additives and alternative container materials," *Water research*, Early Access. doi: 10.1016/j.watres.2011.12.048.
- [235] A.-G. Rincón und C. Pulgarin, "Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?," *Solar Energy*, Jg. 77, Nr. 5, S. 635–648, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.08.002.
- [236] E. Ubomba-Jaswa, P. Fernández-Ibáñez, C. Navntoft, M. I. Polo-López und K. G. McGuigan, "Investigating the microbial inactivation efficiency of a 25 L batch solar disinfection (SODIS) reactor enhanced with a compound parabolic collector (CPC) for household use," *J of Chemical Tech & Biotech*, Jg. 85, Nr. 8, S. 1028–1037, 2010, doi: 10.1002/jctb.2398.
- [237] C. Sordo, R. van Grieken, J. Marugán und P. Fernández-Ibáñez, "Solar photocatalytic disinfection with immobilised TiO₂ at pilot-plant scale," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Jg. 61, Nr. 2, S. 507–512, 2010, doi: 10.2166/wst.2010.876.
- [238] I. García-Fernández, I. Fernández-Calderero, M. I. Polo-López und P. Fernández-Ibáñez, "Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix," *Catalysis Today*, Jg. 240, S. 30–38, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.026.
- [239] E. Bellos und C. Tzivanidis, "A review of concentrating solar thermal collectors with and without nanofluids," *J Therm Anal Calorim*, Jg. 135, Nr. 1, S. 763–786, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7183-1.
- [240] *Werkzeuge für die moderne Fertigung: Möglichkeiten zur Rationalisierung in der spanenden Fertigung (Kontakt & Studium Fertigung 370)*. Ehningen bei Böblingen: expert-Verl., 1993.
- [241] A. Münster, "Eigenschaften und Anwendungen von Titanitrid und Titancarbid," *Angewandte Chemie*, Jg. 69, Nr. 9, S. 281–290, 1957, doi: 10.1002/ange.19570690902.

- [242] A. Münster, "Über die Oxydation metallischer Hartstoffe," Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Jg. 63, Nr. 7, S. 807–818, 1959, doi: 10.1002/bbpc.19590630721.
- [243] Umweltbundesamt. "Biologisch abbaubare Kunststoffe." Zugriff am: 22. August 2024. [Online.] Verfügbar: https://renewable-carbon.eu/news/media/news-images/20090901-02/UBA_Biokunststoffe.pdf
- [244] C. Bonten, Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen, 3. Aufl. München: Hanser, 2020.
- [245] Woellner GmbH. "Produktdatenblatt Betolin K 28: Bindemittel für silikatgebundene Beschichtungssysteme." Zugriff am: 22. August 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.woellner.de/files/downloads/TDS/TDS-Betolin-K28-D.pdf>
- [246] Alberdingk Boley GmbH. "Produktdatenblatt Alberdingk SC 4400." Zugriff am: 22. August 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.alberdingk-boley.de/de/alberdingk-sc-4400/000000000000220450>
- [247] Alberdingk Boley GmbH. "Produktdatenblatt Alberdingk AS 6800." Zugriff am: 22. August 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.alberdingk-boley.de/de/alberdingk-as-6800/000000000000221355>
- [248] Special Chem. "Produktdatenblatt Acronal S 559." Zugriff am: 22. August 2024. [Online.] Verfügbar: <https://coatings.specialchem.com/product/r-basf-acronal-s-559-for-europe-only>
- [249] DIN EN ISO 2409:2013-06: Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung (ISO 2409:2013); Deutsche Fassung EN ISO 2409:2013, Jun. 2013. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dinmedia.de/de/norm/din-en-iso-2409/166894334>
- [250] Gero Rueter. "Lithium: Wie nachhaltig sind Abbau und Verkauf?: Der Absatz von E-Autos boomt, doch es fehlt das begehrte Lithium für die Batterieproduktion weltweit. Wie nachhaltig sind die Abbaumethoden und der Batterieverkauf?" Natur und Umwelt. Zugriff am: 13. März 2023. [Online.] Verfügbar: <https://www.dw.com/de/lithium-das-wei%C3%9Fe-gold-wie-nachhaltig-sind-abbau-und-verkauf/a-64664350>
- [251] Woellner GmbH. "Produktdatenblatt Geosil® 34417: Alkalischer Aktivator auf Basis von Natriumsilikat." Zugriff am: 27. August 2024. [Online.] Verfügbar: https://www.woellner.de/files/downloads/TDS/TDS-Geosil_34417-D.pdf
- [252] Woellner GmbH. "Produktdatenblatt Geosil® 14517: Alkalischer Aktivator auf Basis von Kaliumsilikat." Zugriff am: 27. August 2024. [Online.] Verfügbar: https://www.woellner.de/files/downloads/TDS/TDS-Geosil_14517-D.pdf
- [253] Woellner GmbH. "Produktdatenblatt Stabisil® 40: Pulverförmiger Härter für Alkalisilikat-Bindemittel." Zugriff am: 27. August 2024. [Online.] Verfügbar: https://www.woellner.de/files/downloads/TDS/TDS-Stabisil_40-D.pdf
- [254] VDI 2221 Blatt 1:2019-11: Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme und Produkte, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Mai. 1993. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dinmedia.de/de/technische-regel/vdi-2221-blatt-1/311603768>
- [255] Alessia Riccio, "Konstruktion eines Photokatalyse-Reaktors zur Trinkwasseraufbereitung mithilfe des Sonnenlichts," (Studienarbeit) Studentische Arbeiten IFKB, Nr. 436, 2021.
- [256] A. Visan, J. R. van Ommen, M. T. Kreutzer und R. G. H. Lammertink, "Photocatalytic Reactor Design: Guidelines for Kinetic Investigation," Ind. Eng. Chem. Res., Jg. 58, Nr. 14, S. 5349–5357, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00381.
- [257] R. Kniep, "W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis), Band 24, Springer-Verlag 1989. 300 Seiten, Preis: DM 198.—," Ber Bunsenges Phys Chem, Jg. 94, Nr. 2, S. 205–206, 1990, doi: 10.1002/bbpc.19900940224.
- [258] B. E. Warren, X-Ray Diffraction (Dover Books on Physics). Dover Publications, 2012.

- [259] C. Hammond, The basics of crystallography and diffraction (International Union of Crystallography monographs on crystallography 21). Oxford: Oxford University Press, 2015.
- [260] K. Fukuda, I. Fujii, R. Kitoh und I. Awai, "Molecular dynamics study of the TiO₂ (rutile) and TiO₂–ZrO₂ systems," *Acta Crystallogr B Struct Sci*, Jg. 49, Nr. 4, S. 781–783, 1993, doi: 10.1107/S010876819300093X.
- [261] M. Horn, C. F. Schwebdtfeger und E. P. Meagher, "Refinement of the structure of anatase at several temperatures," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Jg. 136, 1-6, S. 273–281, 1972, doi: 10.1524/zkri.1972.136.16.273.
- [262] P. Vu, N. Otto, A. Vogel, F. Kern, A. Killinger und R. Gadow, "Efficiently quantifying the anatase content and investigating its effect on the photocatalytic activity of titania coatings by suspension plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 371, S. 117–123, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.064.
- [263] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, Jg. 56, Nr. 10, S. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [264] B. V. Khaenko und V. V. Kukol, "Real structure of the ordering of titanium carbide," *Kristallografiya*, Nr. 34, 1989, Art. Nr. 6.
- [265] W. Lengauer, "Properties of bulk δ -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal," *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 186, Nr. 2, S. 293–307, 1992, doi: 10.1016/0925-8388(92)90016-3.
- [266] J. M. Guilemany, I. Sanchiz und X. Alcobé, "X-Ray Diffraction Analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 Solid Solutions," *Powder Diffr.*, Jg. 7, Nr. 1, S. 34–35, 1992, doi: 10.1017/S0885715600016043.
- [267] S. Landi, I. R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro und C. J. Tavares, "Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements," *Solid State Communications*, Jg. 341, S. 114573, 2022, doi: 10.1016/j.ssc.2021.114573.
- [268] P. Kubelka und F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche: for English see: <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>," *Zeitschrift für technische Physik*, S. 593-601, 1931.
- [269] H. G. Hecht, "The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra," *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, Early Access. doi: 10.6028/jres.080a.056.
- [270] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Materials Research Bulletin*, Jg. 3, Nr. 1, S. 37–46, 1968, doi: 10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [271] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1969.
- [272] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und Ihre Anwendungen (Anleitungen Für Die Chemische Laboratoriumspraxis Ser v.21)*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 1986. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=6877448>
- [273] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5. Aufl. (FARBE UND LACK / BIBLIOTHEK). Hannover: Vincentz Network, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/isbn/9783748600121>
- [274] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009 [erschienen] 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://swbplus.bsz-bw.de/bsz252947673err.htm>
- [275] M. Mulisch, *Romeis - Mikroskopische Technik*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.

- [276] G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven*, 1. Aufl. (essentials). Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [277] F. Eggert, *Standardfreie elektronenstrahl-mikroanalyse*. [Place of publication not identified]: Books On Demand, 2005.
- [278] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020.
- [279] W. Gottwald und K. H. Heinrich, *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender (Die Praxis der instrumentellen Analytik)*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [280] Photocatalytic activity of surfaces - Determination of photocatalytic activity by degradation of methylene blue: DIN 52980; 52980, Deutsches Institut für Normung, Okt. 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.beuth.de/de/norm/din-52980/110195678>
- [281] M. Exner und T. Kistemann, "Bedeutung der Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung 2001) für die Krankenhaushygiene," *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz*, Jg. 47, Nr. 4, S. 384–391, 2004, doi: 10.1007/s00103-004-0806-7.
- [282] Philipp Hofmann, *Evaluierung der photokatalytischen Desinfektionsleistung von autarken Solar-Reaktoren zur Aufbereitung von Trinkwasser: Studienarbeit Universität Stuttgart*, 2022.
- [283] B. Herigstad, M. Hamilton und J. Heersink, "How to optimize the drop plate method for enumerating bacteria," *Journal of microbiological methods*, Jg. 44, Nr. 2, S. 121–129, 2001, doi: 10.1016/S0167-7012(00)00241-4.
- [284] H. J. Hoben und P. Somasegaran, "Comparison of the Pour, Spread, and Drop Plate Methods for Enumeration of *Rhizobium* spp. in Inoculants Made from Presterilized Peat," *Applied and environmental microbiology*, Jg. 44, Nr. 5, S. 1246–1247, 1982, doi: 10.1128/aem.44.5.1246-1247.1982.
- [285] R. W. Reed und G. B. Reed, "'DROP PLATE' METHOD OF COUNTING VIABLE BACTERIA," *Can. J. Res.*, Jg. 26e, Nr. 6, S. 317–326, 1948, doi: 10.1139/cjr48e-020.
- [286] T. Arndt, "Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie," in *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik (Springer Reference Medizin)*, A. M. Gressner und T. Arndt, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 1134–1135.
- [287] R. Pohling, *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [288] P. M. Woodward, A. W. Sleight und T. Vogt, "Ferroelectric Tungsten Trioxide," *Journal of Solid State Chemistry*, Jg. 131, Nr. 1, S. 9–17, 1997, doi: 10.1006/jssc.1997.7268.
- [289] Hoden J. und Dickinson C., "Crystal Structures of Three Solid Solution Phases of Ammonium Nitrate and Potassium Nitrate," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 79, Nr. 3, S. 249–256, 1975.
- [290] N. Hindryawati, G. P. Maniam, M. R. Karim und K. F. Chong, "Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Jg. 17, Nr. 2, S. 95–103, 2014, doi: 10.1016/j.jestch.2014.04.002.
- [291] Thi Phoung Vu, *Development of Photocatalytically Active Titania Coatings for Water and Wastewater Treatment*, 1. Aufl. Aachen: Shaker Verlag, 2018.
- [292] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li und R. Abe, "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 216, 2-3, S. 179–182, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.

- [293] H. Jensen, K. D. Joensen, J.-E. Jrgensen, J. S. Pedersen und G. Sgaard, "Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts," *J Nanopart Res*, Jg. 6, Nr. 5, S. 519–526, 2004, doi: 10.1007/s11051-004-1714-3.
- [294] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda und M. Matsumura, "Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *Journal of Catalysis*, Jg. 203, Nr. 1, S. 82–86, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3316.
- [295] T. A. Dontsova, O. I. Yanushevskaya, S. V. Nahirniak, A. S. Kutuzova, G. V. Krymets und P. S. Smertenko, "Characterization of Commercial TiO₂ P90 Modified with ZnO by the Impregnation Method," *Journal of Chemistry*, Jg. 2021, S. 1–11, 2021, doi: 10.1155/2021/9378490.
- [296] J. Carbajo, A. Tolosana-Moranchel, J. A. Casas, M. Faraldos und A. Bahamonde, "Analysis of photoefficiency in TiO₂ aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 221, S. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.032.
- [297] D. M. Tobaldi et al., "Quantitative XRD characterisation and gas-phase photocatalytic activity testing for visible-light (indoor applications) of KRONOClean 7000®," *RSC Adv.*, Jg. 5, Nr. 124, S. 102911–102918, 2015, doi: 10.1039/C5RA22816F.
- [298] H. Witkowski, W. Jackiewicz-Rek, J. Jarosławski, K. Chilmon und A. Szkop, "Ozone Formation during Photocatalytic Oxidation of Nitric Oxides under UV Irradiation with the Use of Commercial TiO₂ Photocatalytic Powders," *Materials (Basel, Switzerland)*, Early Access. doi: 10.3390/ma15175905.
- [299] A. Tolosana-Moranchel, M. Faraldos und A. Bahamonde, "Assessment of an intrinsic kinetic model for TiO₂ –formic acid photodegradation using LEDs as a radiation source," *Catal. Sci. Technol.*, Jg. 10, Nr. 18, S. 6198–6211, 2020, doi: 10.1039/D0CY01081B.
- [300] D. M. Tobaldi et al., "Impact of the absolute rutile fraction on TiO₂ visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 382, S. 111940, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.111940.
- [301] J.-G. Huang, X.-G. Zhao, M.-Y. Zheng, S. Li, Y. Wang und X.-J. Liu, "Preparation of N-doped TiO₂ by oxidizing TiN and its application on phenol degradation," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Jg. 68, Nr. 4, S. 934–939, 2013, doi: 10.2166/wst.2013.309.
- [302] M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou und P. Yang, "Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation," *Materials Letters*, Jg. 60, Nr. 5, S. 693–697, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.09.068.
- [303] C. Martín, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano und A. Sclafani *Catalysis Letters*, Jg. 49, 3/4, S. 235–243, 1997, doi: 10.1023/A:1019025926206.
- [304] L. Biasetto und H. Elsayed, "Sphene silicate ceramic coatings on cpTi substrates: Process upgrade," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 321, S. 416–424, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.018.
- [305] L. Chen, K. Zheng und Y. Liu, "Geopolymer-supported photocatalytic TiO₂ film: Preparation and characterization," *Construction and Building Materials*, Jg. 151, S. 63–70, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.097.
- [306] S. Tuntachon et al., "Resistance to algae and fungi formation of high calcium fly ash geopolymer paste containing TiO₂," *Journal of Building Engineering*, Jg. 25, S. 100817, 2019, doi: 10.1016/j.jobbe.2019.100817.
- [307] K. Zheng, L. Chen und M. Gbozee, "Thermal stability of geopolymers used as supporting materials for TiO₂ film coating through sol-gel process: Feasibility and improvement," *Construction and Building Materials*, Jg. 125, S. 1114–1126, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.007.

- [308] Nikolai Otto, Evaluierung eines UV-A-LED Paneelreaktorkonzepts für Photo-Oxidationsverfahren in der (Ab-) Wasserreinigung (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 251). Stuttgart: Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserbau e.V., 2022.
- [309] X. Yang, Y. Liu, C. Yan, R. Peng und H. Wang, "Geopolymer-TiO₂ Nanocomposites for Photocatalysis: Synthesis by One-Step Adding Treatment Versus Two-Step Acidification Calcination," *Minerals*, Jg. 9, Nr. 11, S. 658, 2019, doi: 10.3390/min9110658.
- [310] M. Mondragón-Figueroa et al., "Development of a Construction Material for Indoor and Outdoor, Metakaolinite-Based Geopolymer, with Environmental Properties," *JMSE-A*, Jg. 9, Nr. 4, 2019, doi: 10.17265/2161-6213/2019.7-8.001.
- [311] P. Isabel Bravo et al., "Nanocrystalline Titania Coated Metakaolin and Rice Hull Ash Based Geopolymer Spheres for Photocatalytic Degradation of Dyes in Wastewater," *Orient. J. Chem*, Jg. 35, Nr. 1, S. 167–172, 2019, doi: 10.13005/ojc/350118.
- [312] Masliana M., Kenneth J.D.M., Meor Yusoff M.S., "Degradation of methylene blue via geopolymer composite photocatalysis," *Solid State Science and Technology*, Vol. 21, 2013, Art. Nr. No 1 & 2.
- [313] C. Chen et al., "Enhancing photocatalytic efficiency: Geopolymer-supported TiO₂ composites for sustainable organic pollutant degradation," *Optical Materials*, Jg. 150, S. 115165, 2024, doi: 10.1016/j.optmat.2024.115165.
- [314] L. Jamaludin et al., "The Suitability of Photocatalyst Precursor Materials in Geopolymer Coating Applications: A Review," *Coatings*, Jg. 12, Nr. 9, S. 1348, 2022, doi: 10.3390/coatings12091348.
- [315] G. E. d. Nascimento et al., "Investigation of paracetamol degradation using LED and UV-C photo-reactors," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Jg. 81, Nr. 12, S. 2545–2558, 2020, doi: 10.2166/wst.2020.310.
- [316] R. R. Marques et al., "Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants," *Catalysis Today*, Jg. 209, S. 108–115, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.10.008.
- [317] M. S. Mehos und C. S. Turchi, "Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater," *Environ. Prog.*, Jg. 12, Nr. 3, S. 194–199, 1993, doi: 10.1002/ep.670120308.
- [318] J. Aguado, R. van Grieken, M. López-Muñoz und J. Marugán, "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts," *Catalysis Today*, Jg. 75, 1-4, S. 95–102, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00049-4.
- [319] A. M. Dattilo, F. Decembrini, L. Bracchini, S. Focardi, S. Mazzuoli und C. Rossi, "Penetration of solar radiation into the waters of Messina Strait (Italy)," *Annali di chimica*, Jg. 95, 3-4, S. 177–184, 2005, doi: 10.1002/adic.200590020.
- [320] International Astronomical Union, "Resolution B2 on recommended zero points for the absolute and apparent bolometric magnitude scales: Proposed by IAU Inter-Division A-G Working Group on Nominal Units for Stellar & Planetary Astronomy," International Astronomical Union, Paris, 2015. [Online]. Verfügbar unter: https://www.iau.org/static/resolutions/IAU2015_English.pdf
- [321] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne und D. D. Dionysiou, "New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis," *The journal of physical chemistry letters*, Early Access. doi: 10.1021/jz501030x.
- [322] W. S. Kuo und P. H. Ho, "Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water," *Chemosphere*, Jg. 45, Nr. 1, S. 77–83, 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00008-X.

- [323] Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW). "Solare Einstrahlung: Globalstrahlung." Zugriff am: 6. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.energieatlas-bw.de/sonne/dachflächen/hintergrundinformationen/solare-einstrahlung>
- [324] V. Vaiano, O. Sacco und M. Matarangolo, "Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO₂-graphite composites," *Catalysis Today*, Jg. 315, S. 230–236, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.002.
- [325] R. Trujillano, V. Rives und I. García, "Photocatalytic Degradation of Paracetamol in Aqueous Medium Using TiO₂ Prepared by the Sol-Gel Method," *Molecules* (Basel, Switzerland), Early Access. doi: 10.3390/molecules27092904.
- [326] L. Yang, L. E. Yu und M. B. Ray, "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis," *Water research*, Early Access. doi: 10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [327] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos und P. Falaras, "Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 310, S. 525–536, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.098.
- [328] I. Dalmázio, L. S. Santos, R. P. Lopes, M. N. Eberlin und R. Augusti, "Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry," *Environmental science & technology*, Jg. 39, Nr. 16, S. 5982–5988, 2005, doi: 10.1021/es047985v.
- [329] D. Li, R. Yuan, B. Zhou und H. Chen, "Selective photocatalytic removal of sulfonamide antibiotics: The performance differences in molecularly imprinted TiO₂ synthesized using four template molecules," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 383, S. 135470, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135470.
- [330] R. Yuan, Y. Zhu, B. Zhou und J. Hu, "Photocatalytic oxidation of sulfamethoxazole in the presence of TiO₂: Effect of matrix in aqueous solution on decomposition mechanisms," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 359, S. 1527–1536, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.019.
- [331] A. S. Mestre und A. P. Carvalho, "Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review," *Molecules* (Basel, Switzerland), Early Access. doi: 10.3390/molecules24203702.
- [332] A. Javaherian und P. Latifpour, Hg. *Acetaminophen: Properties, clinical uses and adverse effects (Public health in the 21st century series)*. New York, Lancaster: Nova Science, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=540919>
- [333] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter, 2021.
- [334] S.-Z. Chen, P.-Y. Zhang, W.-P. Zhu, Le Chen und S.-M. Xu, "Deactivation of TiO₂ photocatalytic films loaded on aluminium: XPS and AFM analyses," *Applied Surface Science*, Jg. 252, Nr. 20, S. 7532–7538, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.023.
- [335] H. U. Farouk, A. A. A. Raman und W. M. A. W. Daud, "TiO₂ catalyst deactivation in textile wastewater treatment: Current challenges and future advances," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 33, S. 11–21, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.10.022.
- [336] D. V. Dao, M. van den Brecht, Z. Koeller und T. K. Le, "Effect of metal ion doping on the optical properties and the deactivation of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for application in sunscreens," *Powder Technology*, Jg. 288, S. 366–370, 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.11.030.
- [337] W. Zhang et al., "Photocatalytic degradation mechanism of gaseous styrene over Au/TiO₂@CNTs: Relevance of superficial state with deactivation mechanism," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 272, S. 118969, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118969.

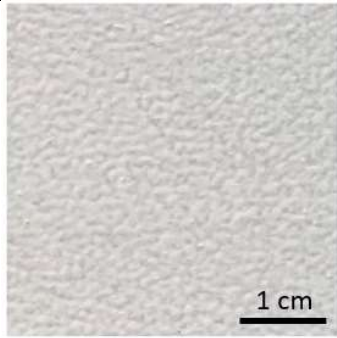
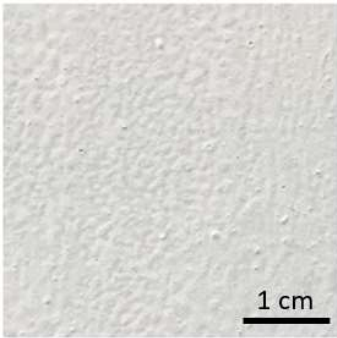
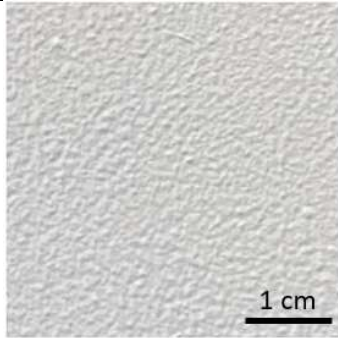
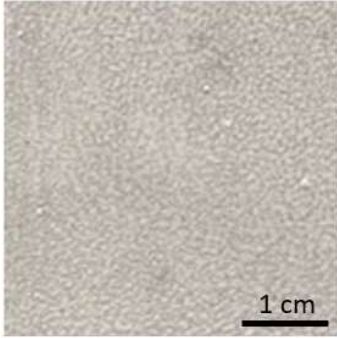
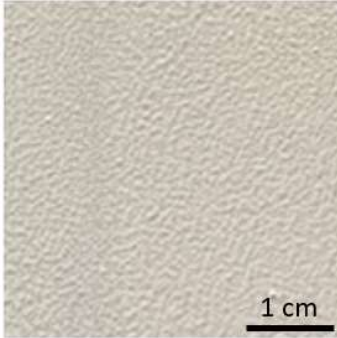
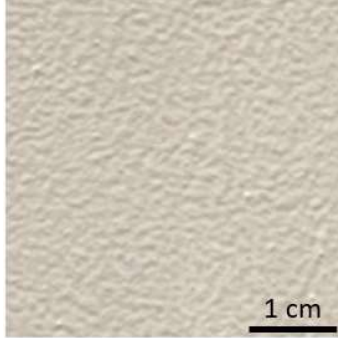
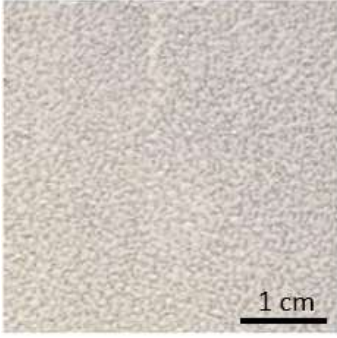
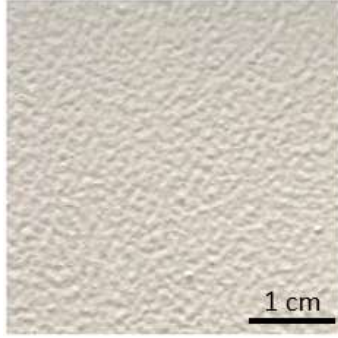
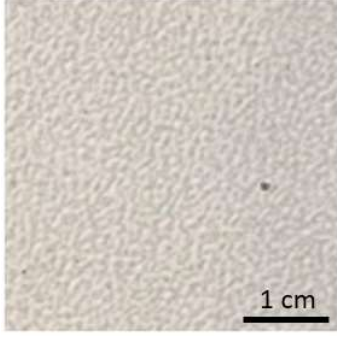
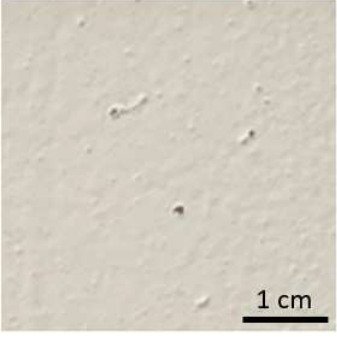
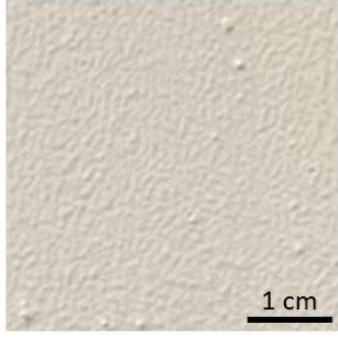
- [338] M.-G. Jeong, E. J. Park, H. O. Seo, K.-D. Kim, Y. D. Kim und D. C. Lim, "Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts," *Applied Surface Science*, Jg. 271, S. 164–170, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.155.
- [339] L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay und J. D. Freihaut, "Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration," *Journal of Catalysis*, Jg. 196, Nr. 2, S. 253–261, 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.3050.
- [340] M. G. Antoniou et al., "Chapter 1. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water: Process Optimization and Degradation Pathways," in *Photocatalysis: Applications* (RSC energy and environment series 15), D. D. Dionysiou, D. Bahnemann, G. L. Puma, J. Ye und J. Schneider, Hg., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016, S. 1–34.
- [341] P. Pichat, "A Brief Survey of the Potential Health Risks of TiO₂ Particles and TiO₂-Containing Photocatalytic or Non-Photocatalytic Materials," *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Jg. 13, Nr. 3, 2010, doi: 10.1515/jaots-2010-0302.
- [342] W. A. M. Hijnen, *Elimination of micro-organisms in water treatment*. Nieuwegein: KWR Watercycle Research Institute, 2009.
- [343] J. Lara de Larrea, S. A. MacIsaac, K. D. Rauch, A. K. Stoddart und G. A. Gagnon, "Comparison of *Legionella pneumophila* and *Pseudomonas fluorescens* Quantification Methods for Assessing UV LED Disinfection," *ACS ES&T water*, Early Access. doi: 10.1021/acsestwater.3c00428.
- [344] E. G. Mbonimpa, E. R. Blatchley, B. Applegate und W. F. Harper, "Ultraviolet A and B wavelength-dependent inactivation of viruses and bacteria in the water," *Journal of water and health*, Jg. 16, Nr. 5, S. 796–806, 2018, doi: 10.2166/wh.2018.071.
- [345] Umweltbundesamt. "Einsatz von UV-Anlagen zur Desinfektion von Trinkwasser: 2.Mitteilung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes." Bekanntmachung des Instituts für Wasser-,Boden- und Lufthygiene des Umweltbundesamtes. Zugriff am: 21. Mai 2025. [Online.] Verfügbar: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/42_s_181-182_einsatz_von_uv-anlagen.pdf
- [346] DVGW Technische Regel Arbeitsblatt. "Planung, Betrieb und Überwachung von UV-Desinfektionsanlagen in der Wasserversorgung: W 294-1 Arbeitsblatt 12/2023."
- [347] A. Cabrera Reina et al., "The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost," *Renewable Energy*, Jg. 145, S. 1890–1900, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.07.113.
- [348] Y. Abdel-Maksoud, E. Imam und A. Ramadan, "TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review," *Catalysts*, Jg. 6, Nr. 9, S. 138, 2016, doi: 10.3390/catal6090138.
- [349] M. Marselina, F. Wibowo und A. Mushfiroh, "Water quality index assessment methods for surface water: A case study of the Citarum River in Indonesia," *Heliyon*, Early Access. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09848.
- [350] M. R. Djuwita, D. M. Hartono, S. S. Mursidik und T. E. B. Soesilo, "Pollution Load Allocation on Water Pollution Control in the Citarum River," *J. Eng. Technol. Sci.*, Jg. 53, Nr. 1, S. 210112, 2021, doi: 10.5614/j.eng.technol.sci.2021.53.1.12.
- [351] Y. Kuang, X. Zhang und S. Zhou, "Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification," *Water*, Jg. 12, Nr. 2, S. 587, 2020, doi: 10.3390/w12020587.

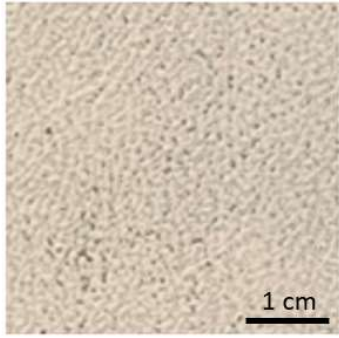
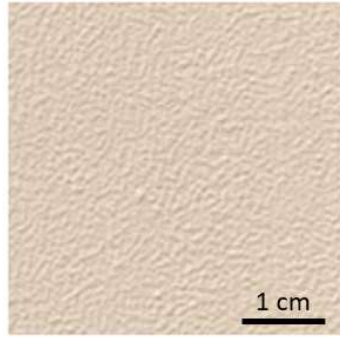
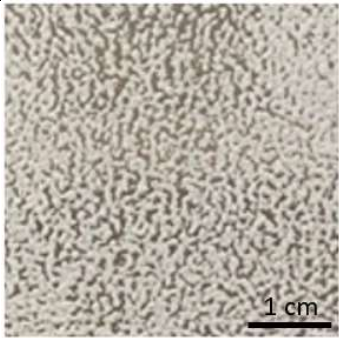
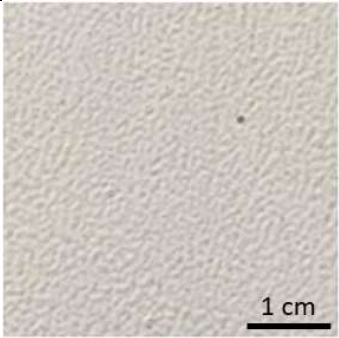
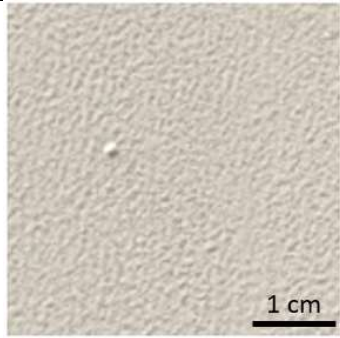
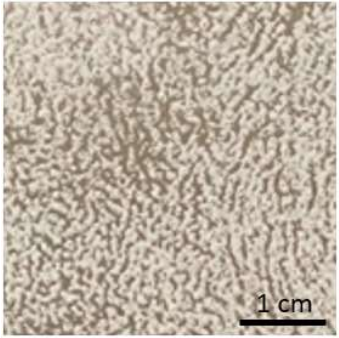
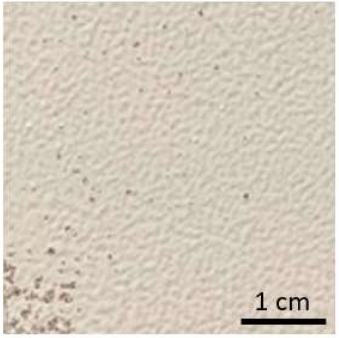
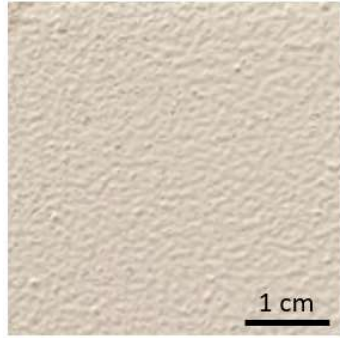
Anhang

In diesem Kapitel sind die Anhänge aus der Arbeit von A bis G aufgelistet.

Anhang A

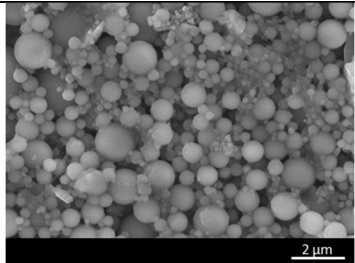
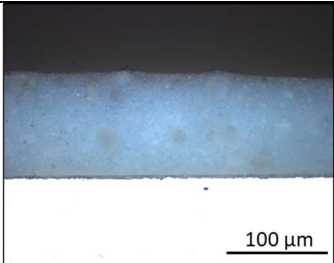
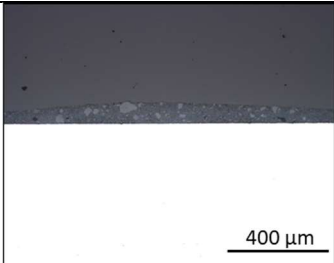
Übersicht der optischen Aufnahmen der Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat von 2,8 wt.% bis 16,7 wt.% TiO_2 Anteil bei variierenden Schichtübergängen von 1, 2 und 4.

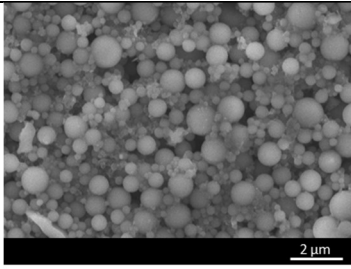
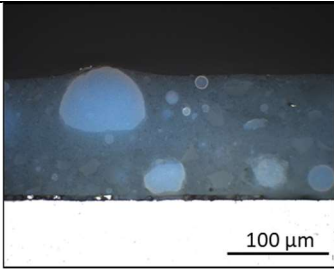
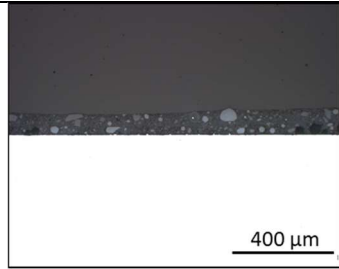
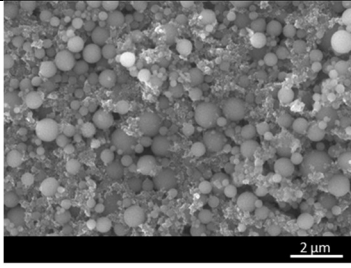
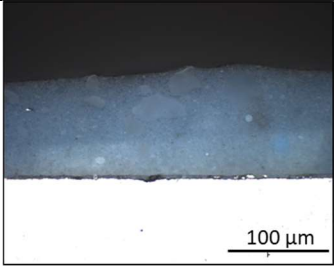
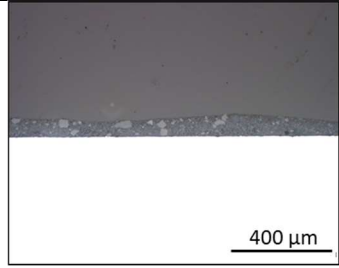
TiO_2 Anteil	1 Übergang	2 Übergang	4 Übergang
2,8 wt.%			
5,4 wt.%			
7,9 wt.%			
10,3 wt.%			

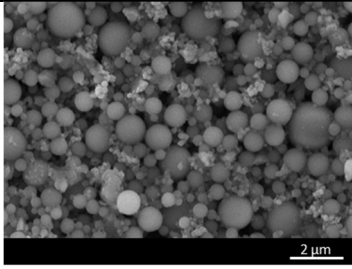
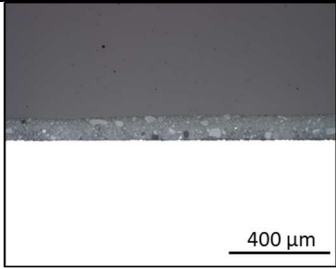
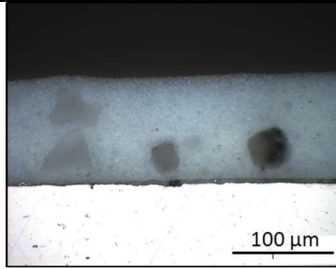
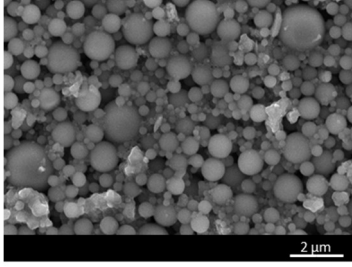
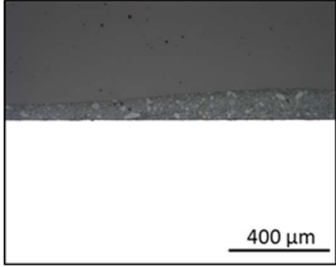
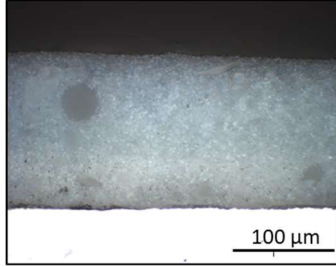
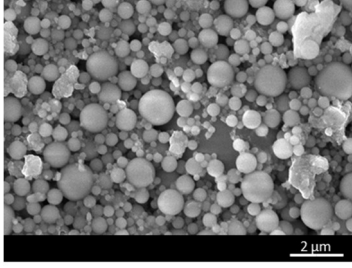
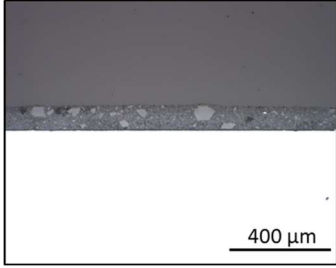
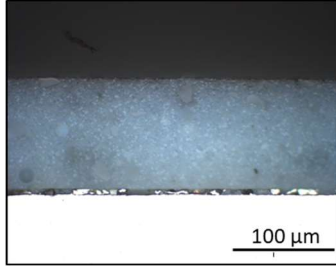
12,5 wt.%			
14,6 wt.%			
16,7 wt.%			

Anhang B

Übersicht der REM- und Querschliffaufnahmen der Geopolymerschichten mit industriell verfügbaren Pulver von Kronos und Evonik.

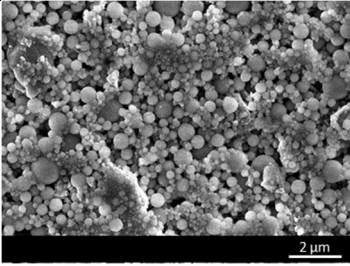
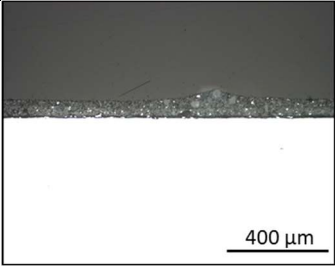
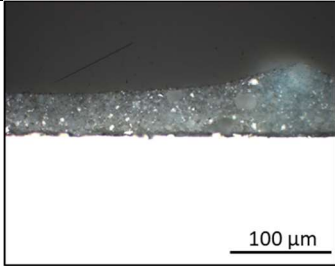
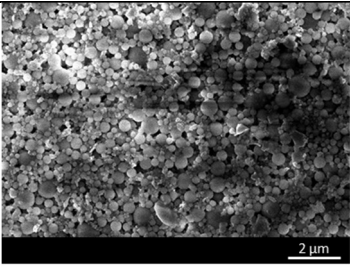
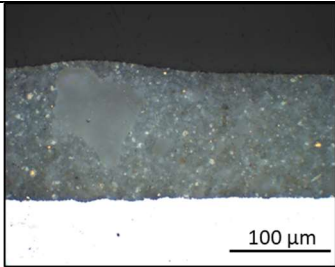
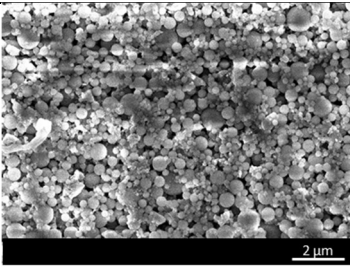
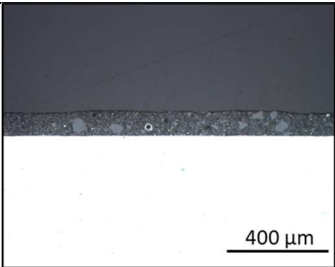
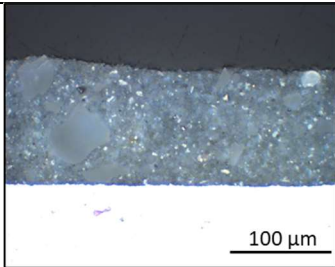
Name	Oberfläche REM	Querschliff Lichtmikroskop	Querschliff Lichtmikroskop
P25			

P25/20			
P90			

Name	Oberfläche REM	Querschliff Lichtmikroskop	Querschliff Lichtmikroskop
K1002			
K7000			
K7050			

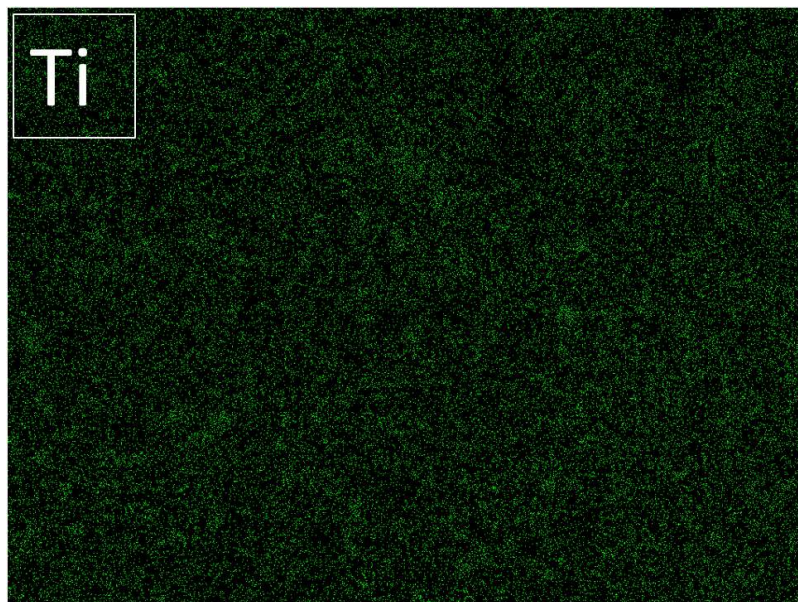
Anhang C

Übersicht der REM- und Querschliffaufnahmen der Geopolymerschichten der partiell oxidierten Proben TiC 13,2; TiN 11,7; TiCN 10,5.

Name	Oberfläche REM	Querschliff Lichtmikroskop	Querschliff Lichtmikroskop
TiC 13,2			
TiN 11,7			
TiCN 10,5			

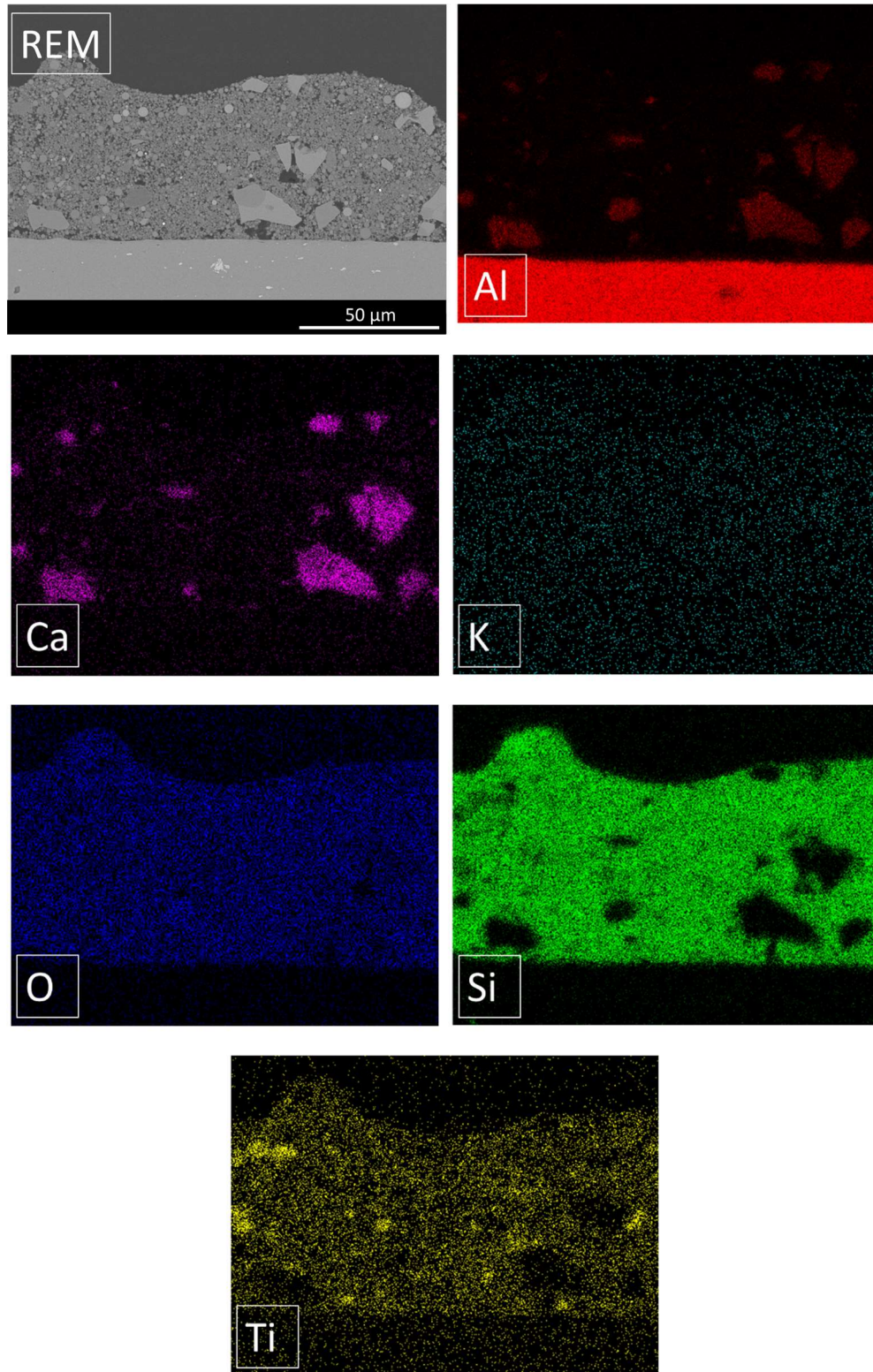
Anhang D

Vergrößertes EDX Bild für die REM Oberflächenaufnahme einer gewalzten Geopolymer P25-TiO₂-Schicht.



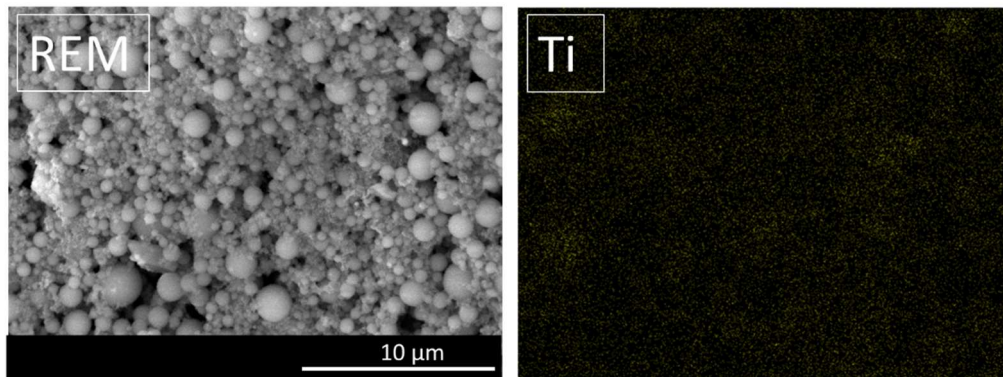
Anhang E

REM Querschliff und EDX Aufnahmen des Querschliffs für eine gesprühte Geopolymer-P25-TiO₂-Schichten.



Anhang F

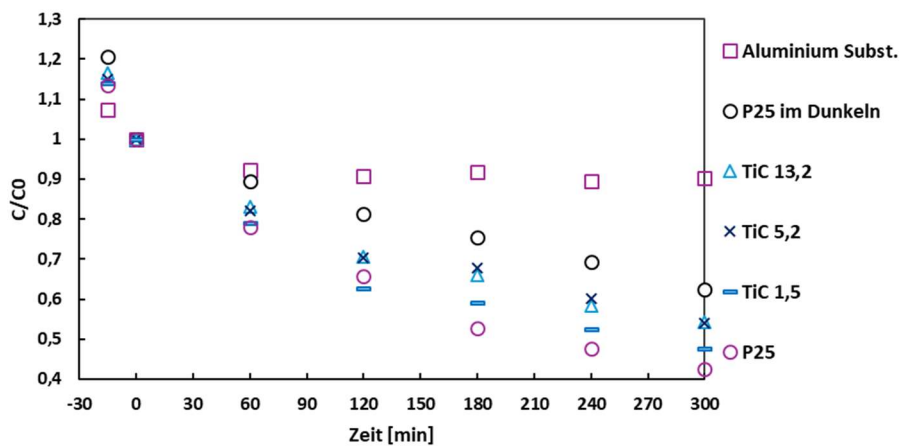
REM Oberfläche und EDX Aufnahmen des REM Bildes für eine gesprühte Geopolymer-P25-TiO₂-Schichten.



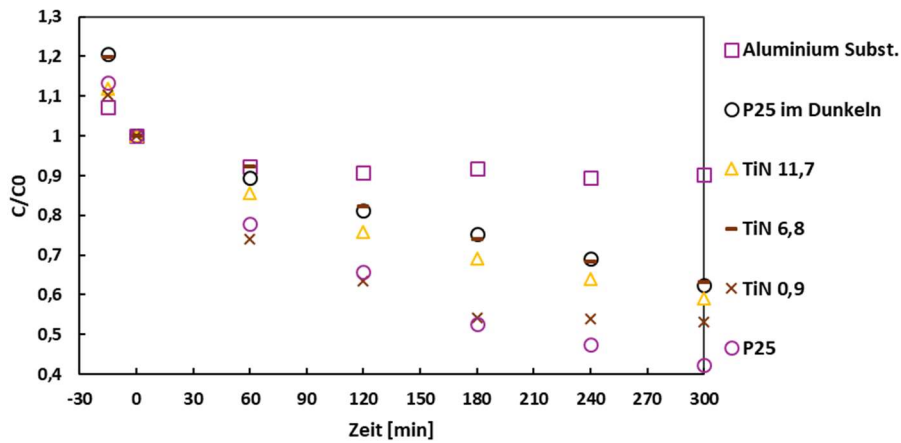
Anhang G

Photokatalytischer Abbau von Methyleneblau der dotierten TiO₂ Proben auf Basis von TiC, TiN und TiCN, sowie WO₃ und Fe₂O₃ dotiertes P25 unter UV-A Licht. In allen Fällen zeigt die Referenzbeschichtung von P25-TiO₂ eine höhere Abbauleistung wie die dotierten Proben.

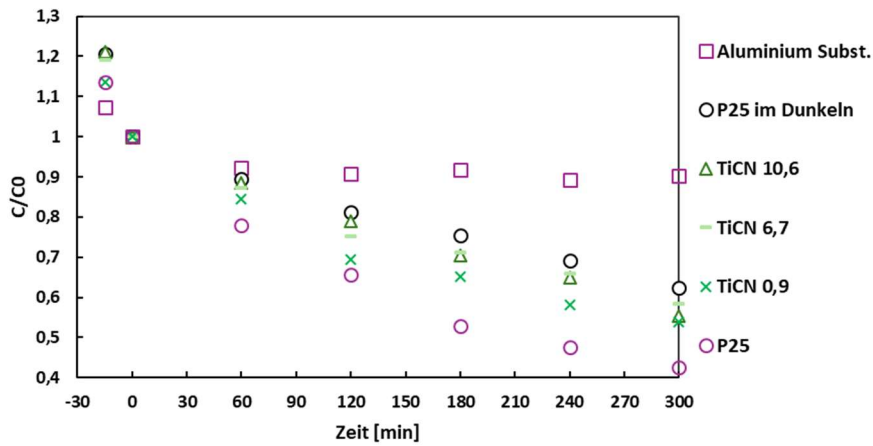
Photokatalytischer Abbau von MB von TiC dotiertem TiO₂ unter UV-A Licht:



Photokatalytischer Abbau von MB von TiN dotiertem TiO_2 unter UV-A Licht:



Photokatalytischer Abbau von MB von TiCN dotiertem TiO_2 unter UV-A Licht:



Photokatalytischer Abbau von MB von WO_3 und Fe_2O_3 dotierter TiO_2 Schichten:

