

Modellierung der photokatalytischen Wasseraufbereitung mit TiO₂-beschichteten keramischen Membranen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von
M. Sc. Tobias Berger
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2023
Erster Gutachter: Prof. Dr. Harald Horn
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Sievers



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.de>

Abstract

The growing world population and the global rise of the standard of living lead to increasing water pollution while the rising demand for freshwater with even stricter pollutant regulations require new treatment methods.

Oxidative processes such as photocatalytic water treatment require further engineering development to exploit their potential. The physical and chemical fundamentals of the processes are described in the literature and have been summarized in this thesis. Various options for technical implementation were compared, with the result that the application of a coated membrane in a single flow-through was investigated in this work.

Ceramic support membranes have been coated with TiO_2 in different thicknesses using atomic layer deposition (ALD) and have been calcined. The fabricated photocatalytic membranes were characterized in terms of their most relevant features for the application (morphology, coating thickness, coating penetration depth, crystallography, light absorption, surface charge, and permeability).

The prepared membranes were tested for the degradation of the "model pollutant" methylene blue (MB), in continuous single-pass flow-through experiments. For that, a newly designed photocatalytic membrane filtration system was built. The influence of the support membranes, coating thickness, volume flow rate, MB concentration, and light intensity, as well as the stability of the membrane, were investigated. The experimental part of the thesis was published in the Journal of Membrane Science [1].

The results of the experimental part were used as a basis for modeling the process. The model was based on mass balances and a specifically extended second-order kinetic approach with the influence of the concentrations of the pollutant and the reactive oxygen species (ROS) occurring in the process. The previously described test parameters of the experimental part could be mapped and three constants of the model determined. The model allows the concentration curves of the impurities and the ROS within the membrane to be calculated. The model can also be used to estimate the improvement potential of the membrane, as well as the comparison of the single flow-through with the circulation through the membrane. In addition, the model offers the possibility to extrapolate the experimental data and to assess the influence of fouling on the process.

The aim of this Ph.D. thesis, to generate engineering development for the usability of photocatalytic water treatment was achieved. Photocatalytic membranes offer an efficient method to remove water pollutants.

In this work, photocatalytic membranes were successfully prepared and their activity was proven. The single-pass flow through the photocatalytic membrane was simulated successfully in a newly developed model.

Kurzfassung

Die wachsende Weltbevölkerung und eine globale Erhöhung des Lebensstandards führt zu zunehmender Wasserbelastung bei wachsendem Frischwasserbedarf mit steigenden Qualitätsanspruch. Die damit verbundenen verschärften Schadstoffgrenzwerte erfordern neue Wasseraufbereitungsmethoden.

Photokatalytische Wasseraufbereitung als oxidatives Verfahren benötigt weitergehende ingenieurtechnische Entwicklung, um das Potential des Prozesses nutzbar zu machen. Die physikalische und chemische Grundlagen des Verfahrens sind in der Literatur beschrieben und wurden in dieser Arbeit zusammen gefasst. Ebenfalls wurden verschiedene Möglichkeiten der technischen Umsetzung verglichen, mit dem Ergebnis, dass die Anwendung einer beschichteten Membran im einmaligen Durchfluss Ziel dieser Arbeit wurde.

Keramische Trägermembranen wurden mittels 'Atomic Layer Deposition' (ALD) mit TiO_2 in verschiedenen Dicken beschichtet und kalziniert. Die hergestellten photokatalytische Membran (PKM) wurden hinsichtlich der für die Anwendung wichtigsten Merkmale (Morphologie, Beschichtungsdicke, Eindringtiefe der Beschichtung, Kristallographie, Lichtabsorption, Oberflächenladung und Permeabilität) charakterisiert.

Zum Testen der hergestellten Membranen im Abbau einer Modell-Verunreinigung Methylblau (MB) im kontinuierlichen einmaligen Durchfluss wurde eine neu entworfenen photokatalytische Membran-Filtrations-Anlage aufgebaut. Dabei wurde der Einfluss der Trägermembranen, Beschichtungsdicke, des Volumenstroms, der MB-Konzentration und Lichtintensität, sowie die Stabilität der Membran untersucht. Der experimentelle Teil der Doktorarbeit wurden im Journal of Membrane Science veröffentlicht [1].

Die Ergebnisse des experimentellen Teils der Arbeit wurden als Grundlage für eine Modellierung des Prozesses genutzt. Diese basierte auf Stoffbilanzen und einem hierfür erweiterten Kinetikansatz zweiter Ordnung, mit dem Einfluss der Konzentrationen der Verunreinigung und der im Prozess auftretenden reaktive Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species') (ROS). Die zuvor beschriebenen Versuchsparameter des experimentellen Teils konnten so abgebildet und drei Konstanten des Modells bestimmt werden. Durch die Modellierung konnten die Konzentrationsverläufe der Verunreinigung und der ROS innerhalb der Membran berechnet werden. Ebenfalls kann mit Hilfe des Modells das Verbesserungspotential der Membran, so wie der Vergleich des einmaligen mit dem mehrmaligen Durchfluss durch die Membran abgeschätzt werden. Zusätzlich bietet das Modell die Möglichkeit der Extrapolation der experimentellen Daten und die Abschätzung des Einflusses von Fouling auf den Prozess.

Das Ziel dieser Doktorarbeit weitere ingenieurtechnischen Erkenntnisse zur Nutzbarkeit der photokatalytischen Wasseraufbereitung zu liefern wurde erreicht. Photokatalytische Membranen können eine effiziente Methode zur Wasseraufbereitung bieten.

In dieser Arbeit wurden erfolgreich PKM hergestellt, deren Aktivität nachgewiesen und in einem neu entwickelten Modell abgebildet.

Danksagung

Wäre eine Doktorarbeit einfach - hätte jeder einen Titel.

An diese Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich auf diesen Weg meiner Promotion begleitet haben.

Ich danke den Gutachtern dieser Arbeit für die investierte Zeit, welche in der Ausbildung neuer Wissenschaftler unabdingbar ist.

Ich danke im Besonderen Prof. Dr. Harald Horn. Er hat mich in der schwierigsten Phase aufgenommen und wie einen eigenen Doktoranden hervorragend betreut. Vielen Dank für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen, sowie die großzügig investierte Zeit. Vielen Dank an meinen Zweitgutachter Prof. Dr.-Ing. Michael Sievers. Externe Arbeiten zu bewerten, bedeutet immer freiwilligen, zusätzlichen Aufwand.

Vielen Dank an Prof. Dr. Andrea Schäfer und Prof. Dr. Bryce Sydney Richards. Ich danke für die gute Zusammenarbeit, sehr viel investierte Zeit und gute Ausbildung im ersten Teil der Doktorarbeit.

Ich danke ebenfalls der Fakultät für Chemieingenieurwesen und verschiedenen Anlaufstellen des KIT, welche mich in der schwierigsten Phase der Doktorarbeit beraten und unterstützt haben.

Ich danke allen befreundeten Doktorandenkollegen, Gruppenleitern und Studenten. Ich freue mich einen kurzen oder auch langen Weg mit euch gegangen zu sein und hoffe, dass die daraus entstandenen Freundschaften noch lange bestehen bleiben.

Einen besonderen Dank richte ich an meine Familie. Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Eltern, meines Bruders und meiner Frau wäre diese Arbeit für mich unmöglich gewesen.

Der wichtigste der mehreren „Doktorväter“ dieser Arbeit ist mein Vater. Einen besseren „Betreuer“ hätte man sich nicht wünschen können.

Vielen Dank Svenja. Du hast über viele Jahre meine tägliche Arbeit, Freude und Schwierigkeiten am direktesten erlebt. Vielen Dank für deine Geduld und Ausdauer, und die nötigen Schupser, wenn meine Motivation nicht mehr ausreichte.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung	ii
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis	vi
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	x
Symbolverzeichnis	xii
I. Einleitung	1
1. Motivation	2
2. Methoden der Wasseraufbereitung	3
2.1. Weitergehende Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen	3
2.1.1. Physikalische Verfahren	3
2.1.2. Adsorptive Verfahren	4
2.2. Oxidative Verfahren	4
2.2.1. Oxidative Spezies	5
2.2.2. Übersicht über zersetzbare Verunreinigungen	6
2.2.3. Unerwünschte Nebenprodukte und Hindernisse der Anwendung	7
3. Photokatalytische Wasseraufbereitung	8
3.1. Grundlagen der heterogenen Photokatalyse	8
3.1.1. Halbleiter Grundwissen der Photokatalyse	8
3.1.2. Reaktionen	9
3.1.3. Kinetik	12
3.2. Materialien der heterogenen Photokatalyse	14
3.2.1. Titandioxid	16
3.3. Technischen Umsetzung der photokatalytischen Wasseraufbereitung	16
3.4. Photokatalytische Membranen	18
3.4.1. Unterteilungen von photokatalytischen Membranen	18
3.4.2. Beschichtungsverfahren	21
3.5. Photokatalytische Membranen im Durchfluss	23
3.5.1. Einmaliger Durchfluss	24

Inhaltsverzeichnis

3.5.2.	Modellierung des photokatalytischen Prozesses bei Durchströmung der Membranen	25
4.	Ziel der Arbeit	27
II.	Herstellung photokatalytische Membranen und Testung dieser für die Zersetzung von Methylenblau	28
1.	Materialien und Methodik	30
1.1.	Trägermembranen	30
1.2.	Photokatalytische Beschichtung	31
1.2.1.	ALD-Methode	32
1.3.	Charakterisierung der Trägermembranen und beschichteten Membranen	34
1.4.	Photokatalytische Membran-Filtrations-Anlage	35
1.4.1.	Pumpe	35
1.4.2.	Photokatalytische-Membran-Zelle	36
1.4.3.	Lichtquelle	37
1.4.4.	Analytik	37
1.5.	Versuchsablauf und Berechnungen	38
1.5.1.	Versuchsablauf	38
1.5.2.	Berechnungen	39
1.5.3.	Reproduzierbarkeit	40
1.6.	Probleme und Lösungen	41
1.6.1.	Verbogene und gebrochene Membranen	41
1.6.2.	Brüchigkeit	41
1.6.3.	Gebrochenes Quarzfenster	41
2.	Ergebnisse und Diskussion	42
2.1.	Morphologie der Membranen	42
2.2.	Charakterisierung der Beschichtung	42
2.2.1.	TiO ₂ -Beschichtungsdicke	43
2.2.2.	TiO ₂ -Eindringtiefe	43
2.2.3.	Kristallographie	44
2.2.4.	Lichtabsorption	45
2.2.5.	Oberflächenladung	46
2.2.6.	Permeabilität	46
2.3.	Zersetzung von Methylenblau im Durchfluss	48
2.3.1.	Einfluss der Beschichtungsdicke und Trägermembranen	49
2.3.2.	Einfluss des Volumenstroms	50
2.3.3.	Einfluss der Methylenblau-Konzentration	51
2.3.4.	Einfluss der Lichtintensität	52
2.3.5.	Stabilität der Membran	53
3.	Zusammenfassung	54

III. Modellierung einer photokatalytischen Membran und Konsequenzen für Betrieb und Gestaltung	55
1. Methodik	57
1.1. Beschreibung der photokatalytischen Membran als ein Plug-Flow-Reaktor	57
1.2. Reaktionsgeschwindigkeit aus Stoffbilanz	59
1.2.1. LH-Kinetik-Ansatz	60
1.3. Kinetik-Ansatz mit Einfluss von ROS	60
1.3.1. Stoffbilanz für ROS	61
1.3.2. Stoffbilanz für MB	62
2. Ergebnisse und Diskussion	63
2.1. Reaktionsgeschwindigkeit aus Stoffbilanz	63
2.2. Kinetik-Ansatz mit Einfluss der ROS	64
2.2.1. Verbesserungspotential der Membranen	67
2.2.2. Vergleich einmaliger Durchfluss mit Rezirkulation	68
2.2.3. Möglichkeit der Extrapolation	69
2.2.4. Einfluss von Fouling auf die PKM	70
2.2.5. Limitierungen des Modells und Ausblick	71
3. Zusammenfassung	73
IV. Zusammenfassung und Ausblick	74
1. Zusammenfassung	75
2. Ausblick	78
Literatur	79
V. Appendix	92
A. Abbildungen	93
B. Weitere Informationen	96
B.1. Datensatz des Kinetik Ansatz mit Einfluss der OH-Radikale	96

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Übersicht über zersetzbare Verunreinigungen aus verschiedenen Veröffentlichungen [21, 28, 29]	6
3.1.	Links: Bändermodell von TiO_2 als Beispiel für einen Halbleiter als Photokatalysator ; Rechts: Migration der Ladungsträger mit Rekombination	9
3.2.	Übersicht verschiedener Halbleitermaterialien welche bereits zur Photokatalyse genutzt wurden mit ihren dazugehörigen Bandlücken von Marschall <i>et al.</i>	15
3.3.	Schema verschiedener technischer Umsetzungen photokatalytischer Reaktoren	17
3.4.	Schematische Darstellung verschiedener keramischer Membranen	18
3.5.	Schematische Darstellung verschiedener PKMs	19
3.6.	Schematische Darstellung des ALD-Prozesses	22
1.1.	Schematische Darstellung der geplanten Beschichtung	32
1.2.	Bild der ALD [136]	32
1.3.	Membranen vor dem Beladen in die ALD.	33
1.4.	ALD-Zyklen als Schema.	33
1.5.	3D-Ansicht des entworfenen Küvettenhalter	34
1.6.	Schema und Foto der Filtrationsanlage für PKM	35
1.7.	Explosionszeichnung und schematische Darstellung der Flächen in der PKMZ	36
1.8.	Lichtquelle der PKMZ	37
1.9.	Photokatalytischer Abbauweg von MB beschrieben von Houas <i>et al.</i> [145].	38
1.10.	Verbogene und gebrochen Membranen	41
1.11.	Nahaufnahme des gesprungenen Glasfensters	41
2.1.	REM-Querschnittsbilder von unbeschichteten Membranen	42
2.2.	ALD-Beschichtungsdicke gemessen als XRR Dicke gegen Anzahl an ALD-Zyklen.	43
2.3.	EDX-Linienmessung über die Membranquerschnitte für verschiedene Anzahlen an ALD-Zyklen und verschiedene Trägermembranen	44
2.4.	Röntgendiffraktogramm eines pollierten unbeschichteten Si-Wafers, mit TiO_2 -beschichtet und im beschichteten und kalzinierten Zustand mit dem Referenzdiffraktogramm	44
2.5.	Messung der optischen Dichte bei 365 nm der PKM in Abhängigkeit der ALD-Zyklen (adaptiert aus [1]).	45
2.6.	Messung der Oberflächenladung der PKM, aufgetragen als Zetapotential gegen den pH-Wert (SM200 mit 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) (aus [1]).	46
2.7.	Einfluss der TiO_2 -Beschichtungsdicke auf die Permeabilität der vier Trägermembranen (adaptiert aus [1]).	47
2.8.	MB-Konzentrationsprofil im Verlauf eines Standard-Experiments unter Verwendung einer unbeschichteten Membran und einer TiO_2 -AAO-Membran	48

Abbildungsverzeichnis

2.9. Einfluss der TiO ₂ -Beschichtungsdicke auf den MB-Abbau der vier Trägermembranen.	50
2.10. Einfluss der Volumenstroms auf den MB-Abbau.	51
2.11. Einfluss der MB-Konzentration auf den MB-Abbau.	51
2.12. Einfluss der Lichtintensität auf den MB-Abbau.	52
2.13. Langzeitversuch mit 1 L MB-Abbau bei Standardbedingungen.	53
1.1. Vereinfachung der Membran aus Elektronenmikroskop Aufnahmen zur Modellskizze	57
2.1. Vergleich der experimentellen Ergebnisse für k_{app}	64
2.2. Vergleich der experimentellen Ergebnisse für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ mit den berechneten Werten aus Gleichung 1.30	66
2.3. Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ und c_{ROS} über relative Membran Dicke bei Standardbedingungen und verschiedenen $c_{MB,0}$	67
2.4. Verbesserungspotential als Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ zu möglichen Verbesserungen von der hergestellten Membran durch ALD-Zyklen und k_{ROS}	68
2.5. Vergleich des einmaligen Durchflusses durch die PKM mit mehrfacher Rezirkulation als $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ aufgetragen gegen \dot{V} A) und gegen $\bar{\tau}$ B).	69
2.6. Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ für die kombinierten Einflüsse Konzentration $c_{MB,0}$ und Volumenstrom \dot{V}	70
2.7. Einflüsse von Fouling als dimensionslosem Faktor auf Lichtintensität und Membranflux sowie kombiniert ausgehend von Standardbedingungen dargestellt als relative Konzentration und absoluten MB-Abbau	71
A.1. Darstellung der geschnitten Membranstücke aus einer Whatman-Anodisc mit 47 mm	93
A.2. Foto einiger hergestellter Membranen	93
A.3. Messung der optischen Dichte in Abhängigkeit der Wellenlänge λ für eine SM200 Membran im unbeschichteten und beschichteten Zustand	94
A.4. Linearer Fit auf die experimentellen Daten von $-\ln \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ zu τ zur Bestimmung von k_{app} entsprechend Gleichung 1.18.	94
A.5. Einfluss von k_{MB} auf die Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ bei Variation der MB-Konzentration.	95

Tabellenverzeichnis

2.1. Auflistung verschiedener für AOPs relevanter Reduktion/Oxidations Spezies und deren Normalpotential [25]	5
3.1. Veröffentlichungen über ALD beschichtete photokatalytische Membranen	23
1.1. Spezifische Daten der in dieser Arbeit verwendeten Anodisiertes Aluminiumoxid (AAO)-Trägermembranen, laut Hersteller (Porengröße, Porosität, Dicke) [131],[132] oder gemessen (Permeabilität) (aus [1])	31
2.1. Werte der angepassten Modellierung	64

Abkürzungsverzeichnis

AAO	Anodisiertes Aluminiumoxid
ALD	'Atomic Layer Deposition'
AOP	'Advanced Oxidation Processes'
CSTR	'Continuous Stirred-Tank Reactor'
CVD	'Chemical Vapor Deposition'
DGL	Differentialgleichungen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IEP	isoelektrischer Punkt
INT	Institut für Nanotechnologie
IUPAC	'International Union of Pure and Applied Chemistry'
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
LED	'Light Emitting Diode'
LH	Langmuir-Hinshelwood
MB	Methylenblau
MO	Methylorange
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PC	Polycarbonat
PE	Polyester
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PFR	'Plug Flow Reaktor'
PMR	'Photocatalytic membrane reactor'
PKM	photokatalytische Membran
PKM	photokatalytischer Membranen
PKMZ	Photokatalytische-Membran-Zelle
PSU	Polysulfone
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethane
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RB	Rhodamine B

Tabellenverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskops
ROS	reaktive Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species')
ROS	reaktiven Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species')
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRR	Röntgenreflektometrie
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
TMA	Trimethylaluminium
UV	ultraviolett
UV	ultraviolettes
Vis	Sichtbarer Bereich ('visible')

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A_{Kat}	Katalysatoroberfläche	m^2
A_m	aktive Membranfläche	m^2
A_{por}	offene Porenfläche	m^2
Bo	Bodensteinzahl des Reaktors	-
c_{MB}	Permeat-MB-Konzentration	mol/L
$c_{MB(z)}$	lokale MB-Konzentration an der Stelle z	mol/L
$c_{MB,0}$	Feed-MB-Konzentration	mol/L
$c_{ROS(z)}$	ROS-Konzentration an der Stelle z	mol/L
d_{pore}	Porendurchmesser	m
$d_{pore,1}$	Porendurchmesser der aktiven Schicht	m
$d_{pore,2}$	Porendurchmesser der tragenden Schicht	m
\mathcal{D}	molekularer Diffusionskoeffizient	m^2/s
dn_{MB}	Änderung der MB-Stoffmenge	mol
dn_{ROS}	Änderung der ROS-Stoffmenge	mol
dt	Änderung der Zeit	s
dz	Änderung der z -Koordinate	m
h_m	Membrandicke	m
$h_{m,1}$	Membrandicke der aktiven Schicht	m
$h_{m,2}$	Membrandicke der tragenden Schicht	m
I_0	Lichtintensität	mW/cm^2
J_m	Flux durch die Membran	$L/(m^2 h)$
k_*	kinetische Reaktionskonstante einer Reaktion *	$(mol/m^3)^{1-n}/s$
k_{app}	scheinbare kinetische Reaktionskonstante	1/s
k_{LH}	kinetische Reaktionskonstante der LH-Kinetik	$mol/(m^3 s)$
k_{MB}	kinetische Reaktionskonstante für die Zersetzung von MB	$L/(mol s)$
k_{ROS}	kinetische Reaktionskonstante für die Produktion von ROS	$mol/Ls (mW/cm^2)^{-\gamma}$
L	Permeabilität der Membran	$L/(m^2 bar h)$
L_{HP}	berechnete Permeabilität der Membran mittels Hagen-Poiseuille Modell	$L/(m^2 bar h)$
MB	Methylenblau	-
m_{TiO_2}	Menge an TiO_2	als ALD-Zyklen
n_{R_i}	Stoffmenge der Spezies R_i	mol
\dot{n}_{R_i}	Stoffstrom der Spezies R_i	mol/s
p	Druck	bar
$Prod_{ROS}$	Produktionsterm für ROS	mol/s
Re	Reynolds-Zahl	-
$Reak_{MB}$	Reaktionsterm für den MB-Abbau	mol/s
$Reak_{ROS}$	Reaktionsterm für den ROS-Abbau	mol/s

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
ROS	reaktive Sauerstoffspezies	-
r_{app}	scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung von MB	mol/(m ³ s)
r_{MB}	Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung von MB	mol/(m ³ s)
r_{R_i}	Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies R_i	mol/(m ³ s)
SM20	SmartMembrane mit 20 nm Porengröße	
SM200	SmartMembrane mit 200 nm Porengröße	
t	Zeit	s
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
V_{Kat}	Katalysatorvolumen	m ³
$V_{Reaktion}$	Reaktionsvolumen	m ³
W	Beladung der photokatalytischen Membran	
WA20	Whatman Anodisc Membran mit 20 nm Porengröße	
WA200	Whatman Anodisc Membran mit 200 nm Porengröße	
z	z-Koordinate	m
α	Absorptionskoeffizient der Membran	1/m
β	Proportionalitätsfaktor	
γ	Lichtintensitätsabhängigkeit	
ε	Porosität der Membran	%
Θ_{R_i}	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Spezies R_i	-
κ	kinetischer Faktor	
ν	dynamische Viskosität	Pa s
$\bar{\tau}$	mittlere Verweilzeit des Reaktionsmediums in der Membran	s

I.

Einleitung

1. Motivation

Zum Jahreswechsel 2021/2022 lebten auf dem Planeten Erde 7.920.278.000 Menschen [2]. Im Jahr 2023 werden es vermutlich über 8 Milliarden Menschen sein. Alle Menschen benötigen sauberes Wasser als eine der wichtigsten Ressourcen. Zugleich hinterlassen menschliche Aktivitäten im Bereich der Industrie, Landwirtschaft, Gesundheitswesen und Haushalt eine Vielzahl von wässrigen, organischen und anorganischen Schadstoffen [3]. Einige von diesen haben auch in extrem niedriger Konzentration schädliche Wirkungen auf die Umwelt, die Natur und letztlich auf die Trinkwasserreserven [4]. Zusammengefasst werden diese als Mikroverunreinigungen bezeichnet. Viele solcher Mikroverunreinigungen können auf Grund der geringen Konzentration und/oder der Stabilität der Moleküle mit den Prozessen konventioneller Wasseraufbereitung nicht ausreichend entfernt werden [4]. Für die Verwendung von Wasser für den menschlichen Gebrauch hat die Europäische Union im Jahr 2020 neue Regeln verfasst [5]. Diese umfassen entsprechend der Empfehlung der WHO drei repräsentative Stoffe mit endokriner Wirkung, mit Werten von 0,1 µg/L für Bisphenol A, 0,3 µg/L für Nonylphenol und 1 ng/L für β-Östradiol. Mit diesen soll die Wirksamkeit der Wasseraufbereitung bewertet werden.

Wasser ist eine essenzielle Ressource auch für alle weiteren Lebewesen. Aus diesem Grund hat das Europäische Parlament und die Europäische Kommission beschlossen, die aquatischen Ressourcen im Sinne der Daseinsvorsorge zu schützen. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) fordert: „Die Wasserverschmutzung durch Einleitungen, Emissionen oder Verluste prioritärer gefährlicher Stoffe muss beendet oder schrittweise eingestellt werden“ [6]. Der Anhang X „PRIORITÄRE STOFFE“ wurde in mehreren Schritten ergänzt [7, 8]. Die letzte Ergänzung erfolgte 2020 [9]. Auch soll zur Verhinderung der Wasserverknappung und Verschlechterung der Wasserqualität eine umfassendere Wiederverwendung von behandeltem Abwasser angestrebt werden [10]. Eine Rezirkulierung von Wasser stellt dabei auf Grund des kleineren Wasserkreislaufes und reduzierter Verdünnung eine besondere Herausforderung dar [11].

Wie man sieht, steigt der Bedarf an sauberem Frischwasser permanent und gleichzeitig nimmt die Belastung der aquatischen Ressourcen ständig zu. Die oben erwähnten steigenden Regularien sind mittels konventioneller Methoden nicht zu erfüllen. Es gibt daher einen ständig wachsenden Bedarf an Lösungen, die Belastung der aquatischen Ressourcen zu minimieren. Hier bedarf es effizienter und kostengünstiger Methoden, sowohl Rohwasser als auch Abwasser zu reinigen.

Ein Ansatz ist der Einsatz fortschrittlicher Oxidationsmethoden, wie z. B. die Photokatalyse [12]. In dieser Doktorarbeit wird der vielversprechende Einsatz von Photokatalysatoren als Beschichtung auf einer Membran und deren Anwendung im einmaligen Durchfluss untersucht und unter ingenieurtechnischen Aspekten beschrieben.

2. Methoden der Wasseraufbereitung

Wie im Taschenbuch der Wasserversorgung [13] dargestellt, gliedert sich die wasserwirtschaftliche Tätigkeit des Menschen in die Bereiche:

- Bewirtschaftung von Oberflächen- und Grundwasser
- Bewirtschaftung von Regen- und Abwasser
- Wassergewinnung zur Trink- und Brauchwasserversorgung sowie für die Bewässerung.

All diese Bereiche sind von Verunreinigungen durch menschliche Aktivitäten betroffen. Die Entfernung oder Reduzierung dieser Verunreinigungen durch technische Maßnahmen zur Wasseraufbereitung erfolgt fast ausnahmslos bei der Gewinnung von Trinkwasser oder bei der Behandlung von Abwasser. Wasseraufbereitung kann in drei Stufen erfolgen:

1. mechanische Wasseraufbereitung
2. biologische Wasseraufbereitung
3. chemische Wasseraufbereitung

Sowohl auf Seiten der Abwasserbehandlung als auch bei der Frischwasseraufbereitung können die konventionellen Methoden die aufgestellten Grenzwerte für Mikroverunreinigungen nur unzureichend einhalten [14, 15]. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Wasseraufbereitung durch eine "vierte- Reinigungsstufe zu erweitern. Diese "vierte- Reinigungsstufe befindet sich aktuell in der Einführung und kann aus verschiedenen Prozessen bestehen. Dazu gehören verschiedene physikalische, biologische, absorptive und oxidative Verfahren, die in folgenden Kapiteln dargestellt werden.

2.1. Weitergehende Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen

2.1.1. Physikalische Verfahren

Bei den physikalischen Verfahren der Wasseraufbereitung zur Entfernung von Mikroverunreinigungen sind Membranfiltrationsverfahren die wichtigsten Verfahren. Dabei wird mittels Druck das Wasser durch semipermeable Membranen gepresst. Diese halten die Mikroverunreinigungen sowie andere organische und anorganische Verunreinigungen zurück und konzentrieren diese in einem sogenannten Retentat. Unter den Membranfiltrationsverfahren sind jedoch lediglich die Nanofiltration oder Umkehrosmose geeignet, Mikroverunreinigungen zu entfernen. Verfahren wie Mikrofiltration und Ultrafiltration können diese nicht ausreichend zurückhalten [15].

Obwohl weder die Nanofiltration noch die Umkehrosmose in der Lage sind, eine Abscheidung von 100 % der Mikroverunreinigungen zu erreichen [16], sind diese Prozesse einer der erfolgversprechendsten Ansätze.

Bei der Nanofiltration oder Umkehrosmose werden parallel Salze zurückgehalten und führen somit zur Zunahme des osmotischen Drucks, welcher zusätzlich zum hydrodynamischen Druck der Membran überwunden werden muss. Aus diesem Grund gelten diese Verfahren als besonders Energie intensiv. Zusätzlich ist ein gewisser Gehalt an Salzen

für die Nutzung als Trinkwasser notwendig, so dass diese wieder hinzugegeben werden müssen.

Bei Filtrationsverfahren konzentrieren sich die abgeschiedenen Stoffe in einem Retentat. Dieser Retentatstrom muss mit zusätzlichem Aufwand entsorgt oder nachbehandelt werden [17]. Dies ist mit biologischen Risiken verbunden.

2.1.2. Adsorptive Verfahren

In der Trinkwasseraufbereitung werden adsorptive Verfahren, vor allem die Adsorption an Aktivkohle, zur Geschmacks- und Geruchsverbesserung eingesetzt. Dieses Verfahren ist ebenfalls zur Entfernung von Mikroverunreinigungen geeignet [18].

Bei der Adsorption werden organische Verunreinigungen an der Oberfläche des Adsorbens gebunden. Das Adsorbens kann als Partikel oder Pulver dispergiert, oder als Festbett angewendet werden. Die Entfernung der dispergierten Partikel stellt dabei eine Herausforderung dar.

Die Effektivität der Adsorption ist abhängig von den Eigenschaften des verwendeten Adsorbens (Oberfläche, Porengröße und Oberflächenchemie), der Wasserbeschaffenheit, den Verunreinigungen und der Kontaktzeit. Da die Adsorption unspezifisch gegenüber den Verunreinigungen ist, können große Mengen an Verunreinigungen, welche nicht gezielt entfernt werden sollen, die Effektivität reduzieren und unter anderem zu einem schnellen Erreichen der Adsorptionskapazität führen. Bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen wurden dabei Entfernungsgrade zwischen 15 % bis 100 % erreicht [15].

2.2. Oxidative Verfahren

Oxidative Verfahren und fortgeschrittene oxidative Verfahren ('Advanced Oxidation Processes' (AOP)) zielen auf eine chemische Zersetzung von Verunreinigungen ab. Verunreinigungen organischer oder anorganischer Natur sollen dabei in weniger schädliche Substanzen überführt werden. Im Falle von organischen Verbindungen können diese in kleinere, weniger toxische Moleküle oder letztendlich in Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden. Dies ist ein grundsätzlicher Unterschied zu den meisten anderen Methoden der Wasseraufbereitung, in welchen die Verunreinigungen abgetrennt, aber nicht zerstört werden. Dies ist vor allem für Verunreinigungen wichtig, welche biologisch nicht zersetzt werden können.

Die Oxidation wird entweder mittels Zugabe von oxidativen Stoffen wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Ozon (O_3) oder mittels Energieeintrag durch beispielsweise ultraviolettes (UV) Licht (als Photolyse bezeichnet) erreicht. Als AOP werden diese bezeichnet, wenn dabei mehrere Verfahren kombiniert werden, um damit deutlich erhöhte Umsätze zu erreichen. Dazu zählen Verfahren wie die Kombination von UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , H_2O_2/O_3 , sowie H_2O_2 oder O_3 mit einem Katalysator. Des Weiteren wird die photokatalytische Wasseraufbereitung den AOPs zugeordnet. Bei all diesen oxidativen Verfahren werden reaktive Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species') produziert. Auf diese ROS wird im folgenden Kapitel 2.2.1 näher eingegangen.

Vor allem die Ozonierung wird bereits großtechnisch in der Wasseraufbereitung als zusätzli-

che Reinigungsstufe eingesetzt [19]. Dabei wurden für verschiedene Mikroverunreinigung Entfernungsggrade von 20 % bis 100 % erreicht [15, 20].

Die AOPs befinden sich in einer Übergangsphase, in der sie bereits vielfältig in der Literatur beschrieben sind und schrittweise den Weg in die großtechnische Anwendung finden [12, 14, 20–24]. Jedoch sind dabei zum Teil Hindernisse zu überwinden. So müssen die Reaktionsprodukte noch auf ihre Toxizität und Umweltverträglichkeit überprüft werden. Ebenfalls sind AOPs häufig energieintensiv und haben Optimierungsbedarf. Zusätzlich können die ROSs mit organischen Stoffen und anderen Verbindungen reagieren, und damit nicht mehr für die angestrebten Verunreinigungen ausreichen. Des Weiteren sind die ingenieurtechnischen Lösungen für die Umsetzung noch nicht ausgereift und benötigen weitere Untersuchung [12].

2.2.1. Oxidative Spezies

Die oxidative Wasseraufbereitung beruht auf der Produktion von reaktive Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species') (ROS) welche unspezifisch mit wässrigen Verunreinigungen reagieren können.

Unter diesen ROS werden die freien Radikale wie das Hydroxyl-Radikal ($\text{OH}\cdot$), Hydroperoxyradikal-Anion ($\text{O}_2^-\cdot$), Hydroperoxy-Radikal ($\text{HO}_2\cdot$) und auch nicht radikale Spezies wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) zusammengefasst.

Aus den in Tabelle 2.1 aufgeführten Normalpotentialen lässt sich ableiten, wie diese ROS reagieren können. Dabei kann jede reduzierte Spezies einer, in der Tabelle darunter befindlichen oxidierten Spezies ein Elektron (oder Wasserstoffatom) stehlen. Da das Hydroxyl-Radikal ein sehr hohes Oxidationspotential besitzt, ist es hochreaktiv und kann eine Vielzahl von Verunreinigungen zersetzen, darunter nahezu alle organischen Verbindungen. Aus diesem Grund wird $\text{OH}\cdot$ häufig als wichtigste reaktive Spezies der AOP und der Photokatalyse bezeichnet [26].

Die Produktion der ROS ist stark von der verwendeten AOP und der Wasserchemie beeinflusst. Die Reaktionen und Produktion der ROS in der Photokatalyse werden in Kapitel 3.1.2 genauer betrachtet.

Tabelle 2.1.: Auflistung verschiedener für AOPs relevanter Reduktion/Oxidations Spezies und deren Normalpotential [25]

Ox. Spezies	Red. Spezies	E^0 (V)
$\text{OH}\cdot$	$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	2,31
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot$	$\text{H}^+/\text{CH}_3\text{CH}_3$	1,90
$\text{O}_3^-\cdot$	$2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,80
$\text{RO}\cdot$	H^+/ROH	1,60
$\text{N}_3\cdot$	N_3^-	1,33
$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}$	1,20
$\text{HO}_2\cdot$	$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$	1,06
$\text{ROO}\cdot$	H^+/ROOH	1,00
$\text{O}_2^-\cdot$	$2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$	0,94
O_3	$\text{O}_3^-\cdot$	0,98
$^1\text{O}_2$	$\text{O}_2^-\cdot$	0,65
H_2O_2	$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}\cdot$	0,32
O_2	$\text{O}_2^-\cdot$	-0,33
O_2	$\text{H}^+/\text{HO}_2\cdot$	-0,46
CO_2	$\text{CO}_2\cdot$	-1,80
H_2O	e^-_{aq}	-2,87

2.2.2. Übersicht über zersetzbare Verunreinigungen

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, sind nahezu alle organischen Verunreinigungen und einige anorganische Verunreinigungen mittels AOP zersetzbar. Ein Überblick über verschiedene Klassen von zersetzbaren Verunreinigungen sind in Abbildung 2.1 aufgeführt. Bei der Behandlung der anorganischen Verunreinigungen, wird deren Oxidationsstufe verändert und dabei deren Toxizität reduziert.

Für die Reaktion von den verschiedenen ROS gibt es große Datenbanken mit kinetischen Daten zu der Zersetzung von verschiedensten wässrigen Verunreinigungen [27]. Des Weiteren gibt es weitere Methoden, die Reaktion von ROS mit organischen Verbindungen vorherzusagen (zu Beispiel 'quantitative structure activity relationships' (QSARs), 'quantum chemical computations' und die 'group contribution method') [27].

Die Herausforderungen in der Anwendung von AOPs liegen demnach weniger auf Seiten der zersetzbaren Verunreinigungen, sondern zum einen bei unerwünschten Nebenprodukten, auf welche im folgenden Kapitel (2.2.3) eingegangen wird. Und zum anderen in der ingenieurtechnischen Umsetzung von AOPs, welches Thema dieser Doktorarbeit ist.

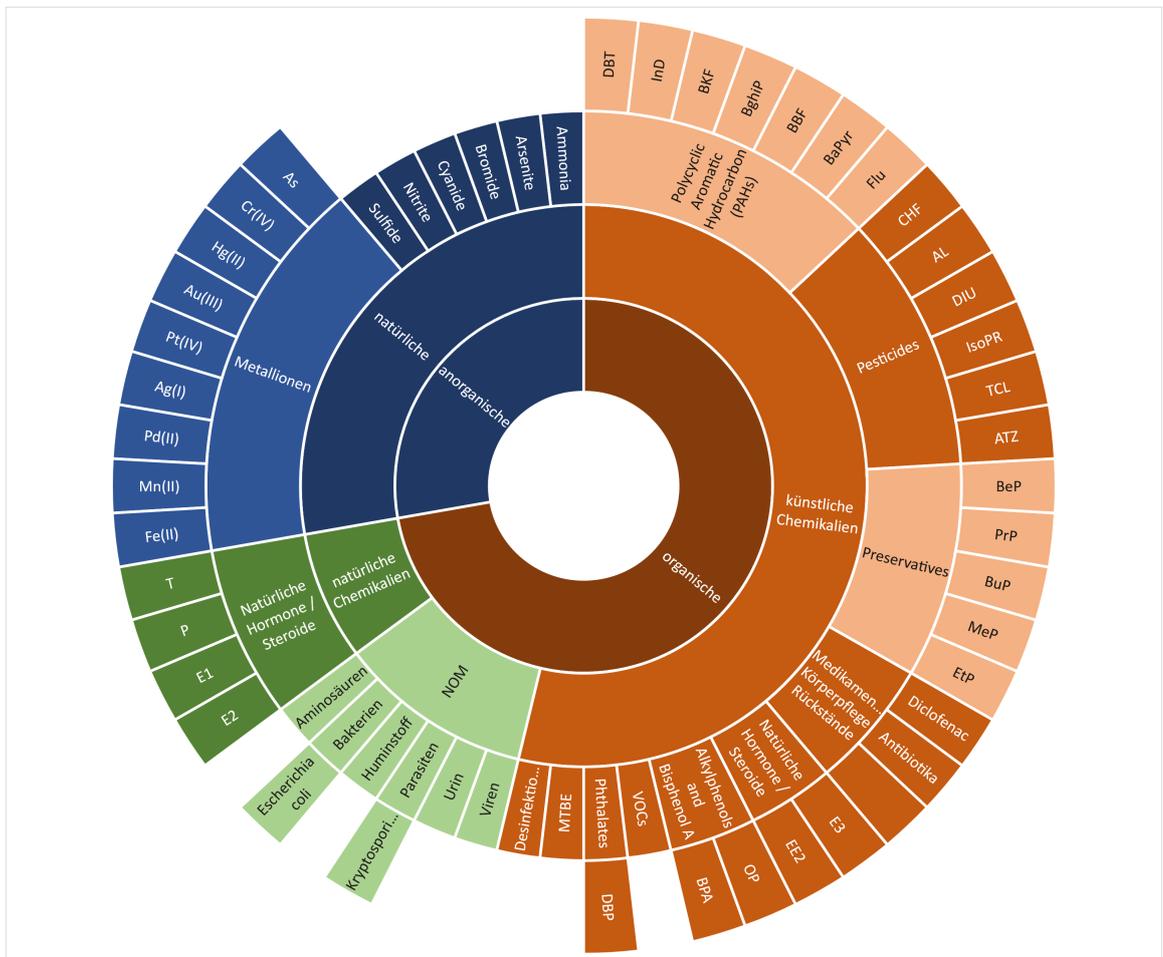


Abbildung 2.1.: Übersicht über zersetzbare Verunreinigungen aus verschiedenen Veröffentlichungen [21, 28, 29]

2.2.3. Unerwünschte Nebenprodukte und Hindernisse der Anwendung

Bereits bei frühen Veröffentlichungen zu oxidativen Verfahren in der Behandlung von wässrigen Verunreinigungen wurde beobachtet, dass nur selten eine vollständige Mineralisierung erreicht werden kann. Demnach ist die Untersuchung der Reaktionsprodukte und unerwünschter Nebenprodukte eine der größten Herausforderungen in der Anwendung von oxidativen Verfahren [30]. Diese Herausforderung und der aktuelle wissenschaftliche Stand wurde von von Gunten untersucht und zusammengefasst [12]. Dabei kommt er zur Schlussfolgerung, dass es unmöglich ist, jedes mögliche Reaktionsprodukt im Wasserkreislauf zu untersuchen. Hierzu werden wissensbasierte, automatisierte Systeme benötigt. Mit diesen könnten mögliche Reaktionsprodukte systematisch untersucht werden.

Der Vorteil, dass die ROS unspezifisch reagieren, ist zugleich eine Herausforderung, da zumeist die gelöste organische Masse im Wasser mit Konzentrationen $>100 \mu\text{g/L}$ deutlich über der Summe der Konzentration der Mikroverunreinigungen im Bereich von $25 \mu\text{g/L}$ liegt. Die gezielte Entfernung von Mikroverunreinigungen ist aus diesem Konzentrationsunterschied heraus schwierig.

Viele der unvollständig reagierten organischen Verunreinigungen sind in ihrem teiloxidierten Zustand weniger toxisch als die Ausgangsmaterialien [31]. Diese Nebenprodukte können in einer weiteren Aufbereitung, etwa durch eine biologische Nachbehandlung erfolgreich entfernt werden [12].

Ein weiteres Hindernis ist die ingenieurtechnische Umsetzung der verschiedenen Verfahren. Bei aktuell angewendeten Umsetzungen bleiben große Potentiale ungenutzt. Dies betrifft den Energie- und Chemikalieneinsatz sowie die Kosteneffizienz. Ebenso ist die Skalierbarkeit auf die großtechnische Umsetzung vieler Forschungskonzepte nicht gegeben. Hier benötigt es weitere Forschung, um mit den verschiedenen Verfahren die gesteckten Ziele in der Wasseraufbereitung zu erfüllen [12, 32].

3. Photokatalytische Wasseraufbereitung

Die 'International Union of Pure and Applied Chemistry' (IUPAC) beschreibt *Photokatalyse* als Beschleunigung oder Einleitung einer Reaktion unter ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Strahlung in Anwesenheit eines *Photokatalysators*, welcher das Licht absorbiert und an der Umwandlung der Reaktionspartner beteiligt ist [33].

Die erste wissenschaftliche Beschreibung der heterogenen Photokatalyse erfolgte in den Veröffentlichungen von Doerffler *et al.* im Jahr 1964 [34, 35]. Seit dieser Zeit hat die Zahl der Veröffentlichungen über Photokatalyse stetig zugenommen und erreichte im Jahr 2017 bereits 8000 wissenschaftliche Veröffentlichungen pro Jahr. Hiervon behandeln etwa 10 % den Einsatz zur Aufbereitung von Wasser [36].

Die Ergebnisse dieser Studien über photokatalytische Wasseraufbereitung sind in vielen Übersichtsartikeln beschrieben [28, 36–51].

In den folgenden Unterkapiteln werden die Grundlagen der Photokatalyse beschreiben. Ausgehend von den physikalischen Vorgängen im Photokatalysator als Halbleiter (Kapitel 3.1.1) werden die darauf folgenden chemischen Vorgänge und Reaktionen (Kapitel 3.1.2) beschrieben. Es folgen die häufigsten Beschreibungen der Reaktionskinetik (Kapitel 3.1.3). Dabei zeigt sich, dass die Grundlagen der Photokatalyse bereits tief-greifend erforscht wurden.

Ebenso sind die Materialien, welche für die Photokatalyse zur Verfügung stehen für das Ziel dieser Arbeit ausreichend untersucht (Kapitel 3.2).

3.1. Grundlagen der heterogenen Photokatalyse

3.1.1. Halbleiter Grundwissen der Photokatalyse

Die Grundlagen der Halbleiterphysik und Photokatalyse sind in vielen Lehrbüchern beschrieben und werden hier nur in Kürze aufgegriffen, um die Grundlagen für die weiteren Beschreibungen zu legen.

Halbleitermaterialien besitzen zwischen dem nahezu mit Elektronen voll besetzten Valenzband und dem nahezu unbesetzten Leitungsband eine Bandlücke. Ist die Energie eines interagierenden Photons ($h\nu$) größer als die der Bandlücke (E_B), kann dieses absorbiert werden und damit ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anheben (siehe Abbildung 3.1, links). Photonen mit niedrigerer Energie durchscheiden den Halbleiter oder werden reflektiert. An der Stelle des angeregten Elektrons (e_{LB}^-) verbleibt im Valenzband ein Defektelektron, Elektronenloch (h_{VB}^+) genannt. Die Kombination des angeregten Elektrons im Leitungsband und dem Loch, nennt man Ladungspaar. Dieses Ladungspaar besitzt eine gewisse Lebenszeit bevor es rekombiniert und die Energie erneut als Photon abgeben wird oder durch Abgabe von Phononenergie ohne Strahlung rekombiniert.

Die Energie, die in dem Ladungspaar vor der Rekombination gespeichert ist, kann für katalytische Reaktionen genutzt werden. Dabei ist sowohl die Energie der Bandlücke als auch die Position des Valenz- und Leitungsbandes in Relation zur Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) entscheidend. Diese bestimmt welche chemische Energie die angeregten

Elektronen und Löcher besitzen.

Im Fall von Anatase-TiO₂ liegt das Valenzband bei 3,1 V und das Leitungsband bei -0,1 V. Das ergibt eine Bandlücke von 3,2 eV [52]. Dieses Energieniveau entspricht einem Photon mit einer Wellenlänge von ≈ 378 nm. Das Redoxpotential bestimmt, welche Reduktionsreaktionen das angeregte Elektron und welche Oxidationsreaktionen das Elektronenloch ermöglichen kann.

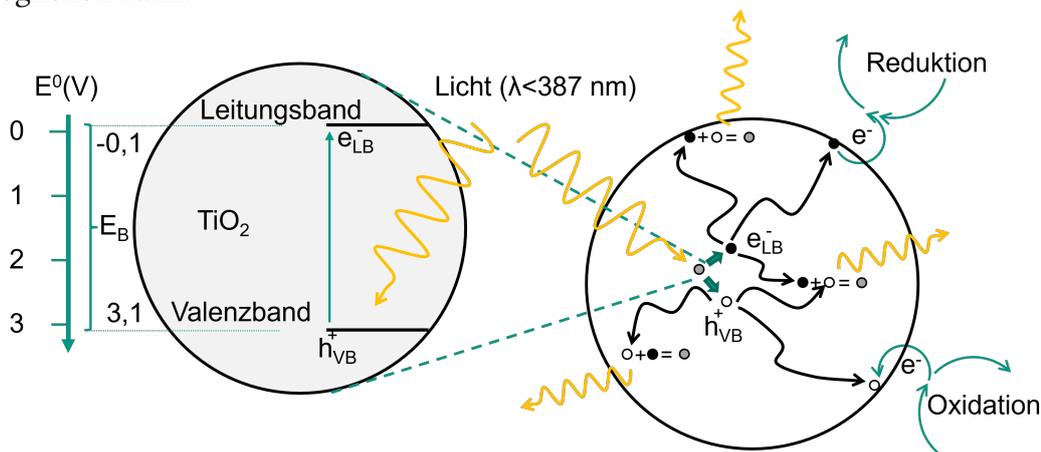


Abbildung 3.1.: Links: Bändermodell von TiO₂ als Beispiel für einen Halbleiter als Photokatalysator (ähnlich zu [53]); Rechts: ungerichtete Migration der Ladungsträger bei der eine Vielzahl rekombiniert und wenige an der Oberfläche reagieren.

Um zu reagieren, müssen die Ladungsträger vom Ort ihrer Generierung zur aktiven Oberfläche migrieren (siehe Abbildung 3.1, rechts). Auf dem Weg dorthin rekombiniert bereits eine Großzahl der Ladungsträger. Die Rekombination der Ladungsträger stellt die größte Limitierung eines Photokatalysators dar.

Die physikalischen Vorgänge der Photokatalyse laufen sehr schnell ab. Die Lichtabsorption und Generierung der Ladungsträger passiert innerhalb von Femtosekunden (10×10^{-15} s) [54]. Die Zeiträume der Rekombination und Reaktionen befinden sich in der Größenordnung von Nanosekunden bis Mikrosekunden [54]. Geschwindigkeitslimitierend sind somit zum großen Teil die Vorgänge, welche außerhalb des Photokatalysators ablaufen. Dazu gehören weitere chemische Reaktionen und Stoffübertragungen inklusive Adsorption an der Oberfläche. Stehen an der Oberfläche nicht ausreichend Reaktionspartner zur Verfügung, steigt die Rekombinationsrate an.

3.1.2. Reaktionen

Die Reaktionen der Photokatalyse sind in zahlreichen Studien untersucht worden. Über die Jahre der Forschung haben sich verschiedene Beschreibungen verfestigt. Ausgehend von der Beschreibung durch Turchi *et al.* [55], entwickelte sich das Modell von Gerischer und Heller [56]. Der aktuelle Wissensstand über die Oberflächenreaktionen der Photokatalyse an TiO₂ wurden von Fujishima *et al.* zusammengefasst [54]. Zwischen den Reaktionen und den Reaktionswegen wird in dieser Arbeit nicht unterschieden. Diese legen jedoch die Grundlage für Hypothesen, vor allem für Teil III der Arbeit.

Im Folgenden werden die grundlegenden Reaktionsgleichungen aufgelistet, auf denen die meisten Modelle aufbauen. Die Gewichtung zwischen den Reaktionen ist stark abhängig von den vorliegenden Reaktionsbedingungen, wie dem pH-Wert und den zu zersetzenden Verunreinigungen.

Aufteilen lassen sich die physikalischen Vorgänge in Adsorption, Licht-Absorption und Rekombination. Die chemischen Reaktionen lassen sich in Oxidations- und Reduktionsreaktionen, so wie Reaktionen des Hydroxyl-Radikals und anderer Radikale gruppieren. Die Adsorptionvorgänge für Wasser (Gleichung 3.1), möglicher Verunreinigungen (R_1 , Gleichung 3.3) und verschiedener Radikale ($\text{OH}\cdot$ als Beispiel, Gleichung 3.4) sind reversibel und bilden in einem stationären Zustand ein Gleichgewicht von Ad- und Desorption. Adsorbiertes Wasser kann an der TiO_2 -Oberfläche dissoziieren und Oberflächen- OH^- bilden (3.2). Im Besonderen können an der Oberfläche produzierte Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$) von der Oberfläche desorbieren und von der TiO_2 -Oberfläche weg diffundieren, bis sie auf einen Reaktionspartner treffen.

Die Licht-Absorption und Rekombination (Gleichungen 3.5 bis 3.7) sind bereits in Kapitel 3.1.1 erläutert.

An Elektronenlöchern (h_{VB}^+) können adsorbiertes oder dissoziiertes Wasser oxidiert werden, dabei bilden sich Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$). Ebenfalls können an Elektronenlöchern Verunreinigungen direkt oxidiert werden. Weiter kann Superoxid ($\text{O}_2^{\cdot -}$) an Elektronenlöchern zu Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) oxidieren.

Angeregte Elektronen im Leitungsband (e_{LB}^-) haben ein großes Reduktionspotential, womit entweder über die Reduktion von Ti^{IV} nach Ti^{III} (Gleichung 3.12 & 3.13), oder direkt Sauerstoff (O_2) zu Superoxid ($\text{O}_2^{\cdot -}$) reduziert werden kann (Gleichung 3.14). Diese kann weiter mit zwei Protonen H^+ und einem weiteren e_{LB}^- zur H_2O_2 reagieren (Gleichung 3.15). H_2O_2 kann über eine weitere Reduktion Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$) erzeugen (Gleichung 3.16). Außerdem können Verunreinigungen an einem angeregten Elektron direkt reduziert werden (Gleichung 3.17).

Die produzierten ROS stehen zu einander im Gleichgewicht (Gleichungen 3.18 bis 3.25). Die über verschiedene Reaktionswege aufgestellten Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$) können entweder im adsorbierten Zustand mit einer ebenfalls adsorbierten Verunreinigung (Gleichung 3.26) oder mit einer freien Verunreinigung (Gleichung 3.28) reagieren. Oder desorbierte Hydroxylradikale können mit adsorbierten Verunreinigung (Gleichung 3.27) oder freien Verunreinigung reagieren (Gleichung 3.29). Ebenfalls können die anderen ROS mit Verunreinigungen reagieren und diese zersetzen (Gleichungen 3.30 bis 3.32).

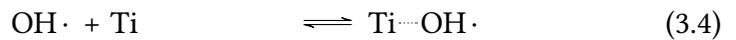
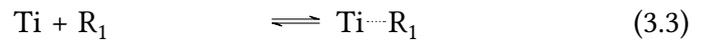
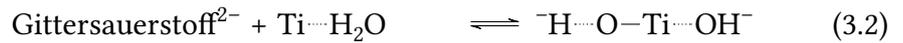
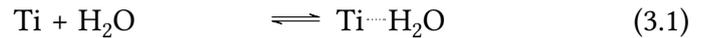
Die Reaktionen lassen sich zu der Aussage zusammenfassen, dass in großen Teilen verschiedene ROS produziert werden. Diese können im adsorbierten Zustand auftreten oder desorbieren und von der TiO_2 -Oberfläche weg diffundieren, bevor sie reagieren. Des Weiteren können die Verunreinigungen auch direkt mit den Ladungsträgern an der TiO_2 -Oberfläche reagieren und dabei sowohl reaktiv als auch oxidativ zersetzt werden.

Von Turchi *et al.* berechnet, dass abhängig von der Konzentration der Verunreinigungen die Radikale über eine Distanz von 10^{-6} bis 10^{-8} m diffundieren können, bevor diese reagieren [55]. Hierzu wurde das Verhältnisses der Diffusionsgeschwindigkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit der desorbierten Radikale abgeschätzt.

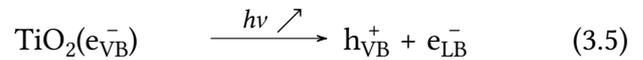
I. 3 – Photokatalytische Wasseraufbereitung

In dieser Doktorarbeit werden all diese Reaktionen vereinfacht als Produktion von ROS zusammengefasst und nicht weiter unterschieden. Somit wird, wenn in dieser Arbeit von der Produktion von ROS gesprochen wird, Bezug auf das komplexe Zusammenspiel der vielen Reaktionen der Photokatalyse genommen.

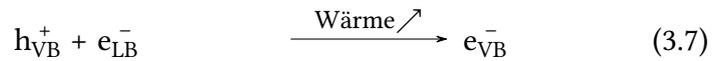
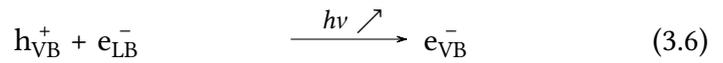
Adsorption / Desorption



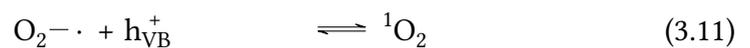
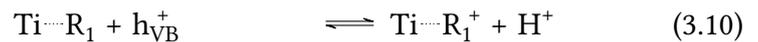
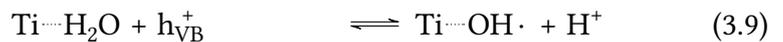
Licht-Absorption



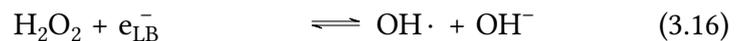
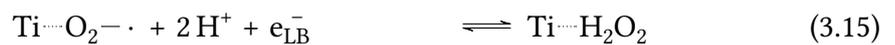
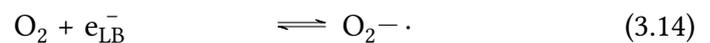
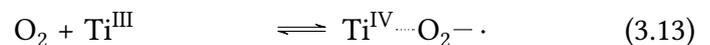
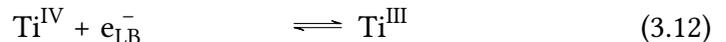
Rekombination



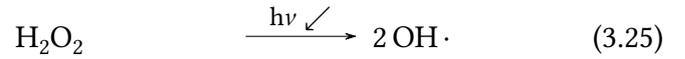
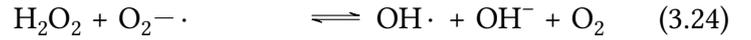
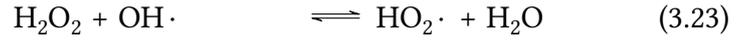
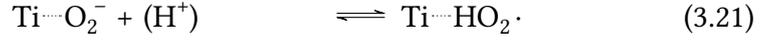
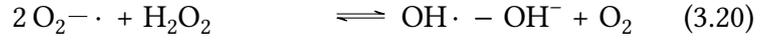
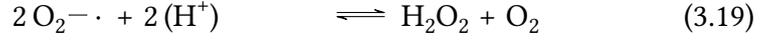
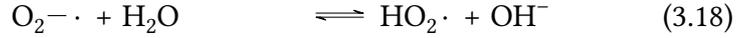
Oxidationsreaktion



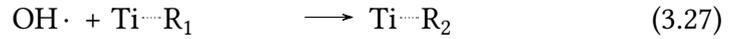
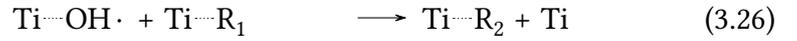
Reduktionsreaktionen



Gleichgewichte der Radikale



Reaktionen der Radikale



3.1.3. Kinetik

In den meisten Veröffentlichungen wird die Kinetik der Photokatalyse mittels TiO_2 als Langmuir-Hinshelwood (LH)-Modell beschrieben. Dieses besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit r_{R_1} abhängig des Bedeckungsgrad von R_1 an der TiO_2 -Oberfläche Θ_{R_1} und einer Geschwindigkeitskonstanten k_{LH} ist (Gleichung 3.33). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist als Änderung der Stoffmenge dn_{R_1} über die Zeit dt definiert. Die Herleitung der LH-Kinetik orientiert sich an der Vorlesung *Heterogene Katalyse I* von Prof. Kraushaar-Czarnetzki [57], in Kombination mit der Beschreibung der photokatalytischen Kinetik von Turchi et al. [55].

$$r_{R_1} = \frac{dn_{R_1}}{V dt} = k_{LH} \Theta_{R_1} \quad (3.33)$$

Die Änderung des Bedeckungsgrades ergibt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption ($k_{+3.3}$), der noch unbesetzten Fläche ($1 - \Theta_{R_1}$) und der Konzentration c_{R_1} , sowie dem Bedeckungsgrad mal der Desorption ($k_{-3.3}$) der Gleichung 3.3 und der Abreaktion zum Beispiel Gleichung 3.27. Da verschiedene Reaktionen möglich sind, wurde hierfür die Geschwindigkeitskonstante k_{LH} eingeführt. Im stationären Zustand gibt es keine Änderung des Bedeckungsgrades über die Zeit.

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{+3.3}(1 - \Theta_{R_1})c_{R_1} - k_{-3.3}\Theta_{R_1} - k_{LH}\Theta_{R_1} = 0 \quad (3.34)$$

I. 3 – Photokatalytische Wasseraufbereitung

Aufgelöst nach dem Bedeckungsgrad im stationären Zustand $\Theta_{R_1,stat}$:

$$\Theta_{R_1,stat} = \frac{k_{+3.3}c_{R_1}}{k_{+3.3}c_{R_1} + k_{-3.3} + k_{LH}} \quad (3.35)$$

Eingesetzt in die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{R_1} = \frac{k_{LH}k_{+3.3}c_{R_1}}{k_{+3.3}c_{R_1} + k_{-3.3} + k_{LH}} = \frac{k''c_{R_1}}{1 + bc_{R_1}} \quad (3.36)$$

Durch die Einführung von k'' und b :

$$k'' = \frac{k_{+3.3}k_{LH}}{k_{-3.3} + k_{LH}} \quad \text{und} \quad b = \frac{k''}{k_{-3.3} + k_{LH}} \quad (3.37)$$

Mit Annahme des Grenzfalles, dass die Geschwindigkeit der Desorption $k_{-3.3}$ deutlich größer als die Geschwindigkeit der Reaktion k_{LH} ist, ergibt sich ein vorgelagertes Adsorptionsgleichgewicht K_{GGW} .

$$k_{-3.3} \gg k_{LH} \Rightarrow \Theta_{R_1,stat,GGW} = \frac{\frac{k_{+3.3}}{k_{-3.3}}c_{R_1}}{1 + \frac{k_{+3.3}}{k_{-3.3}}c_{R_1}} = \frac{K_{GGW}c_{R_1}}{1 + K_{GGW}c_{R_1}} \quad (3.38)$$

$$r_{R_1,GGW} = \frac{k_{LH}K_{GGW}c_{R_1}}{1 + K_{GGW}c_{R_1}} \quad (3.39)$$

In verschiedenen Veröffentlichungen wird diese Reaktionsgeschwindigkeit für niedrige Konzentrationen weiter vereinfacht, unter der Annahme, dass $K_{GGW}c_{R_1} \ll 1$ folgt [53]:

$$r_{R_1}' = k_{LH}K_{GGW}c_{R_1} \quad (3.40)$$

Oder sogar noch weiter wird die Geschwindigkeitskonstante mit der Gleichgewichtskonstante mit in eine scheinbare kinetische Reaktionskonstante k_{app} zusammengefasst.

$$r_{R_1}'' = k_{app}c_{R_1} \quad (3.41)$$

Die scheinbare kinetische Konstante k_{app} wird genutzt, um unterschiedliche Photokatalysatoren zu vergleichen [51]. Die scheinbare kinetische Konstante k_{app} beruht auf vielen oben beschriebenen Vereinfachungen und fasst mögliche Einflussfaktoren in einen Wert zusammen. Daher ist ein Rückschluss der Einflüsse auf den photokatalytischen Prozess schwierig und bedarf einen komplexeren Ansatz. Verschiedener solcher Ansätze sollen hier beschrieben werden.

Turchi et al.

Turchi *et al.* beschreiben die Kinetik anhand der vier verschiedenen Fälle für die Reaktion der Hydroxyl-Radikale, welche hier als Gleichungen 3.26 bis 3.29 aufgestellt sind [55]. Gleichung 3.27, welche auf Grund der Adsorption von R_1 und Desorption von $\text{OH}\cdot$ als

I. 3 – Photokatalytische Wasseraufbereitung

kompliziertester Fall angenommen wird, kann in eine Reaktionskinetik zweiter Ordnung (r_{II}) mit der Konzentration der ROS c_{ROS} formuliert werden.

$$r_{II} = k_{+3.27} c_{ROS} c_{R_1} \quad (3.42)$$

In die Berechnung der ROS-Konzentration fließen, neben verschiedener kinetischer Konstanten, die Einflussfaktoren Lichtintensität I_0 und Oberfläche des Photokatalysators A_{Kat} ein. Als Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich unter Annahme verschiedener Fälle allgemein formuliert:

$$r_{II} = \frac{k_{obs} \kappa_{R_1} c_{R_1}}{1 + \kappa_{R_1} c_{R_1} + \sum_{i=2}^n \kappa_{R_i} c_{R_i}} \quad (3.43)$$

Dabei steht k_{obs} je nach Lichtintensität für

$$k_{obs} = \beta A_{Kat} k_1 I_0 \quad \text{niedrige } I_0 \quad (3.44)$$

$$k_{obs} = \beta A_{Kat} k_{3.8} \left(\frac{k_1 I_0 A_{Kat}}{k_{3.6} V_{Kat}} \right)^{1/2} \quad \text{hohe } I_0 \quad (3.45)$$

κ_{R_1} und κ_{R_i} sind kinetische Faktoren, welche davon abhängig sind, ob bzw. welche Spezies adsorbiert ist (siehe Gleichungen 3.18 bis 3.32).

Phan *et al.*

Phan *et al.* haben ebenfalls auf der Basis von LH eine Kinetik entwickelt, welche den Einfluss der Lichtintensität I mittels Potenzgesetz I^Y abbilden kann [58].

$$k = \kappa I^Y \quad (3.46)$$

Ergänzt wird die Lichtabsorption über die Schichtdicke z . Dabei wurde die Lichtabsorption mittels Lamber-Beer'schen Gesetz und dem Absorptionskoeffizient α angenommen.

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.47)$$

Wang *et al.*

In einem anderen Ansatz bilden Wang *et al.* die Einflüsse von Konzentration (c_A), Lichtintensität (I_0) und Beladung der Membran (W) ab [59]. Ausgehend von einem Potenzansatz wurden empirische Faktoren bestimmt. Daraus entstand folgende Formel:

$$-r_A = \frac{0,0024 W I_0^{0,5}}{1 + 18,1 W} c_A^{0,3} \quad (3.48)$$

3.2. Materialien der heterogenen Photokatalyse

Ausgehend von den ersten Entdeckungen photokatalytischer Effekte an ZnO und TiO₂ hat sich eine große Bandbreite an Materialien als photokatalytisch aktiv erwiesen. Eine Übersicht wurde von Belder *et al.* aufgestellt [36].

I. 3 – Photokatalytische Wasseraufbereitung

Eine Übersicht von verschiedenen Halbleitermaterialien, welche als Photokatalysator verwendet wurden und den dazu gehörigen Bandlücken, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Materialien lassen sich dabei in die verschiedenen Ausgangsmaterialien unterscheiden. Darunter fallen Oxide, ternäre Oxide, Nitride, Oxynitride und Sulfide. Weiter können diese Ausgangsmaterialien in verschiedener Hinsicht verändert werden, um die Eigenschaften zu ändern und zu verbessern. Dazu gehören Dotierungen, Kombination der Halbleiter, Co-Katalysatoren, und Photosensibilisatoren.

Das Ziel der Dotierung ist in der Regel die Bandlücke zu verändern, um beispielsweise den Bereich der nutzbaren Wellenlängen zu erweitern. So soll die Nutzbarkeit von terrestrischem Sonnenlicht verbessert werden. Jedoch führt eine Reduzierung der Bandlücke ebenfalls zu einer Reduzierung der in den Ladungsträger gespeicherten chemischen Energie, sodass verschiedene Reaktionen nicht mehr möglich sind.

Bei der Kombination verschiedener Halbleiter ist das Ziel mittels Heteroübergang die Ladungsträgerseparation zu verbessern und die Rekombination zu reduzieren. Ein ähnliches Ziel wird beim Einsatz von Co-Katalysatoren angestrebt. Dabei werden beispielsweise an der Oberfläche des Halbleiters katalytische Edelmetalle angebracht. In diese können Ladungsträger migrieren und dort an der katalytischen Oberfläche reagieren. Dies kann ebenfalls die Rekombination der Ladungsträger reduzieren.

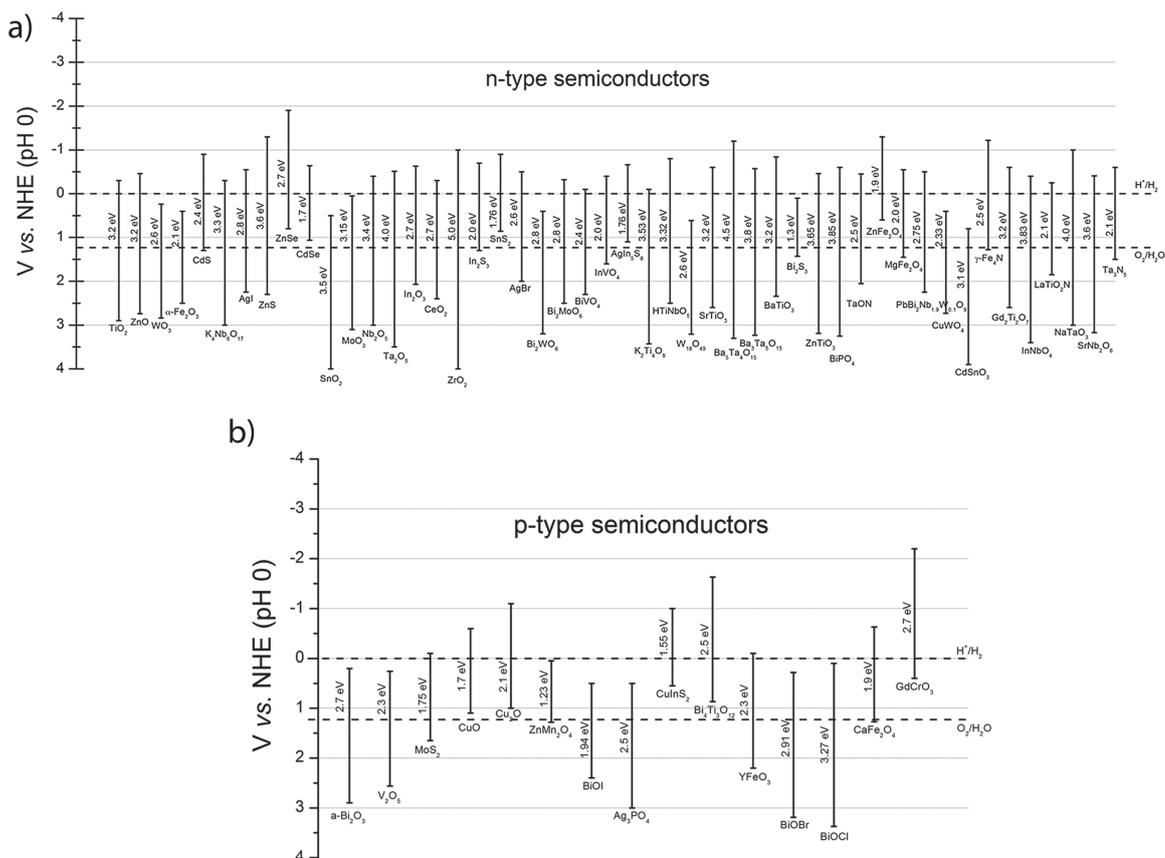


Abbildung 3.2.: Übersicht verschiedener Halbleitermaterialien welche bereits zur Photokatalyse genutzt wurden mit ihren dazugehörigen Bandlücken von Marschall *et al.* [60] aufgeteilt nach a) n-Halbleitern und b) p-Halbleitern

3.2.1. Titandioxid

In über 35 Jahren Forschung an den photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid (TiO_2) hat sich ein enormes Wissen über die Eigenschaften des Materials gesammelt [61]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist TiO_2 immer noch einer der erfolgversprechendsten Photokatalysatoren für die praktische Anwendung. Die Gründe für die Wahl des Materials als Beschichtung in dieser Doktorarbeit und die wichtigsten Materialeigenschaften werden in diesem Kapitel erläutert.

TiO_2 ist weitgehend verfügbar, kostengünstig, ungiftig, besitzt eine gute chemische Stabilität und eine hohe photokatalytische Aktivität [51, 54, 62–64]. Da der Fokus der Doktorarbeit in der ingenieurtechnischen Untersuchung einer beschichteten Membran für die photokatalytische Wasseraufbereitung lag, und nicht auf der Optimierung von Materialien, wurde TiO_2 gewählt.

Bei Titandioxid handelt es sich um das Oxid des IV-wertigen Titans, welches gegenüber dem hoch-reaktiven $\text{Ti}^{\text{II}}\text{O}$ das stabile Oxid des Titans darstellt.

TiO_2 besitzt drei Polymorphe: Rutil, Anatase und Brookit. Dabei ist Rutil die stabile Phase; Anatase als auch Brookit sind metastabil. Weiter kann TiO_2 amorph vorliegen. Die Kristallisation von amorph nach Anatase findet bei Temperaturen zwischen 200 °C bis 750 °C statt [65]. Die Rekristallisation von Anatase zu Rutil findet zwischen 390 °C bis 900 °C statt [66]. Die Kristallisationsbedingungen hängen dabei stark von weiteren Umgebungsbedingungen wie Zeit, Atmosphäre und Partikelgröße ab.

Die bevorzugte Phase für die Nutzung von TiO_2 als Photokatalysator auf Grund einer höheren photokatalytischen Aktivität ist Anatase [67, 68]. Dies ist laut Luttrell *et al.* auf die bessere Ladungsträger-Lebensdauer zurückzuführen (siehe Kapitel 3.1.1) [67]. Die unterschiedliche Ladungsträger-Lebensdauer steht im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Bandlücken der Kristallstrukturen. Demnach erlaubt die direkte Bandlücke in Rutil eine schnellere Ladungsträgerrekombination als in Anatase, welches eine indirekte Bandlücke besitzt [69].

TiO_2 ist als Lebensmittel zugelassen (E171). Damit eignet es sich auch im Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung. Jedoch wird diese Zulassung aktuell diskutiert [70]. Seit 2020 müssen Gemische welche TiO_2 in Partikeln $<10\text{ }\mu\text{m}$ enthalten, die Kennzeichnung 'Karzinogenität Kategorie 2, H351 (Einatmen)' tragen [71]. Diese Karzinogenität ist jedoch auf die Partikelgröße zurückzuführen, welche ein Eindringen in den Körper ermöglicht und weniger auf die Materialeigenschaften. Entsprechend ist eine Nutzung als Beschichtung einer Anwendung als feine Partikel vorzuziehen.

3.3. Technischen Umsetzung der photokatalytischen Wasseraufbereitung

Die technische Umsetzung der photokatalytischen Wasseraufbereitung stellt nach aktuellem Stand der Wissenschaft die größte Herausforderung der Anwendbarkeit dar und bedarf weiterer Forschung.

Die häufigste Umsetzung ist die Anwendung des Photokatalysators als Suspension feiner

I. 3 – Photokatalytische Wasseraufbereitung

Partikel [51]. Dabei kann die große Oberfläche der Partikel genutzt und gute Umsätze erreicht werden. Diese Anwendungsart ist für Labortests im Batch-Versuch gut geeignet und auf nahezu alle Materialien anwendbar. Für eine reale Anwendung stellt sich jedoch die große Herausforderung, die feinen Partikel vom gereinigten Wasser wieder abzutrennen. Als häufigste Lösung dieser Herausforderung hat sich die Partikelabtrennung mittels Membranen etabliert [50]. Diese Kombination wird häufig als 'Photocatalytic membrane reactor' (PMR) beschrieben. Die Abtrennung der photokatalytischen Partikel mittels Membranen führt häufig zu Problemen mit Membranfouling und die feinen Partikel können auf Grund ihrer Abrasivität die Lebensdauer der Membranen reduzieren [72].

Ein alternativer, zielgerichteter Lösungsansatz zum Einsatz der feinen photokatalytischen Partikel ist deren Immobilisierung. Häufig wird diesem Ansatz nachgesagt, dass dabei nur eine niedrige Effizienz erreicht werden kann [50, 73]. Zurück geführt wird dies auf eine reduzierte Oberfläche und/oder den nachteiligen Stofftransport.

Bei einer Immobilisierung des Photokatalysators auf die geometrische Oberfläche, beispielsweise eines Reaktorrohres, ist die aktive Oberfläche gering. Ebenso ist der Stofftransport in einem Reaktorrohr mit beschichtetem Katalysator häufig durch eine Grenzschicht limitiert. Eine Reduzierung des Rohrdurchmessers erhöht das Oberflächen/Volumen-Verhältnis und reduziert den unterstellten Nachteil der Immobilisierung. Deshalb sollte der Rohrdurchmesser möglichst klein gewählt werden. So erreichen photokatalytische Mikroreaktoren sehr hohe Umsätze [44, 74] und sind nahezu nicht vom Stofftransport limitiert [75].

Ein weiterer Schritt in Richtung verbessertem Oberflächen/Volumen-Verhältnis sind Nanoreaktoren. Diese besitzen in mindestens einer Dimension sub-Mikrometer Ausmaße. Als ein Spezialfall solcher Nanoreaktoren können durchströmte photokatalytische Membranen (PKMs) betrachtet werden.

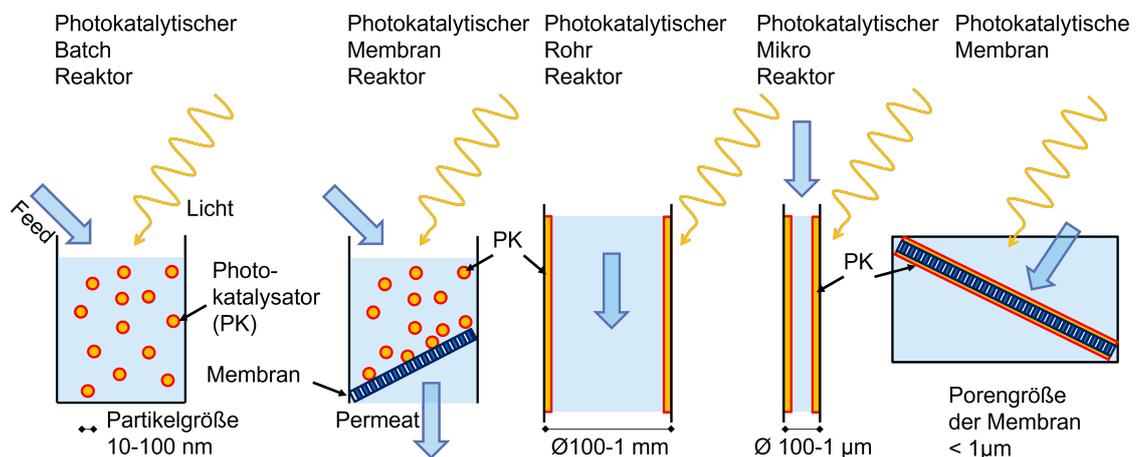


Abbildung 3.3.: Schema verschiedener technischer Umsetzungen photokatalytischer Reaktoren (adaptiert aus [1]).

3.4. Photokatalytische Membranen

Die Immobilisierung des Photokatalysators zur Wasseraufbereitung wurde in Kapitel 3.3 eingeführt. Die Kombination Membranfiltrationsverfahren mit der photokatalytischen Wasseraufbereitung nutzt die Vorteile beider Verfahren [50]. So ist die Abtrennung und Rezirkulation des Photokatalysators und auch die mechanische Abrasivität der Partikel an der Membran gelöst.

Durch die Filterfunktion der Membran können Verunreinigungen im Retentat zurückgehalten werden. Damit verbleibt eine geringere Menge an Verunreinigungen, welche photokatalytisch zersetzt werden müssen. Dies reduziert das in Kapitel 2.2.3 angesprochen Problem der gezielten Zersetzung von Mikroverunreinigungen.

Photokatalytische Membranen neigen aufgrund zweier Eigenschaften zu weniger Fouling. Zum einen erhöhen photokatalytische Beschichtungen die Hydrophilie [76]. Dies kann die Anti-Fouling-Eigenschaften einer Membran positiv beeinflussen. Zum anderen kann eine Foulingschicht auf der Membran photokatalytisch zersetzt werden [77].

PKMs lassen sich unter verschiedenen Aspekten kategorisieren. Diese Unterteilung wird in den folgenden Unterkapiteln genauer betrachtet.

3.4.1. Unterteilungen von photokatalytischen Membranen

Die erste Unterteilung von photokatalytischen Membranen erfolgt entsprechend ihrer Porengröße. Die Porengröße beziehungsweise die Größe der zurückhaltbaren Verbindungen wird zur Unterscheidung zwischen Membranen genutzt: Mikrofiltration (MF, 100 µm bis 0,1 µm), Ultrafiltration (UF, 100 nm bis 5 nm), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (RO).

Zur Nutzung als PKM können prinzipiell alle oben genannten Membranen genutzt werden. Dabei kann bei allen die photokatalytische Wirkung zur Reduzierung von Membranfouling genutzt werden. Für die Zersetzung von Verunreinigungen

sind Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen wenig relevant, da diese die Verunreinigungen bereits abscheiden können (siehe Kapitel 2.1.2). Aus diesem Grund wurden für diese Arbeit Membranen im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration gewählt.

Die zweite Unterteilung entstammt der Porenform und Verteilung, so wird zwischen isotropischen und anisotropischen Membranen unterschieden (siehe Abbildung 3.4). Bei isotropischen Membranen bleibt der Querschnitt der Poren über die Dicke der Membran konstant. Membranen zur Wasseraufbereitung sind häufig anisotropischen aufgebaut und haben auf der Oberseite deutlich kleinere Poren für eine gute Filterwirkung. Zur Reduzierung des hohen Druckverlusts der kleinen Poren ist diese Schicht möglichst dünn und wird von einer Stützstruktur mit großen Poren getragen. Inwieweit die isotropischen und anisotropischen Porenform die PKM beeinflusst, ist nicht wissenschaftlich beschrieben.

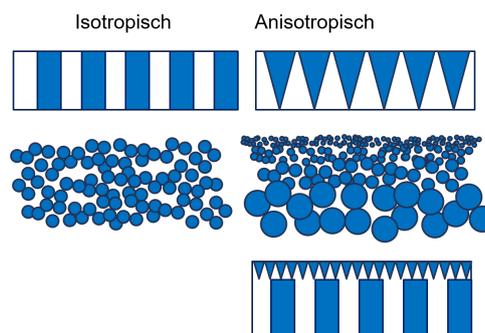


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung verschiedener keramischer Membranen

Deshalb wurden in dieser Arbeit beide Arten untersucht. Weitere Unterscheidungen werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Einbringung des Photokatalysators

Der photokatalytisch-aktive Teil der Membran kann auf verschiedene Arten in die Membran eingebracht werden. Als Beschichtung auf der Membranoberfläche, als Beschichtung der gesamten Membran, eingebettet in das Trägermaterial oder Membranen vollständig aus photokatalytischem Material (siehe Abbildung 3.5).

Wird der Photokatalysator, beispielsweise als Filterkuchen von Partikel auf einer Membran aufgebracht, so muss auf eine ausreichende Porosität und Permeabilität der Schicht geachtet werden. Ebenfalls wird die vorhandene Porenstruktur der Membran lediglich zum Rückhalt der Partikel genutzt.

Photokatalytische Nanopartikel können ebenfalls beim Herstellungsprozess in das Trägermaterial eingebettet werden. Hierdurch können diese effektiv immobilisiert werden. Jedoch kann das Trägermaterial tief eingebettete Partikel abschirmen, sodass deren Aktivität reduziert wird.

Eine Herstellung von Membranen vollständig aus photokatalytischem Material, beispielsweise TiO_2 ist möglich, stellt jedoch vor allem aufgrund der benötigten Kristallstruktur eine große Herausforderung dar.

Durch eine Beschichtung der Porenstruktur der Membran, entweder mit Nanopartikeln oder einer konformen Beschichtung, kann die bestehende Struktur genutzt werden. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, können die beschichteten Poren einer durchströmten Membran als einzelne Nanoreaktoren betrachtet werden. Auf verschiedene Verfahren zur Beschichtung wird in Kapitel 3.4.2 genauer eingegangen.

Bei der Verwendung von Nanopartikel stellt das Auswaschung der Partikel ein Problem dar. Diese können im Trinkwasser ein Gesundheitsrisiko darstellen, siehe Kapitel 3.2.1. Für diese Arbeit wurden beschichtete Membranen gewählt. Der Fokus lag dabei nicht auf der Herstellung der Trägermembran, sondern auf der Herstellung der Beschichtung, deren Charakterisierung und der Testung der hergestellten PKM. Dabei lag das Ziel in der vollständigen Beschichtung der Membranporen über die komplette Dicke der Membran hinweg.

Material der Trägermembran

Polymerische Membranen stellen den größten Anteil der zur Wasseraufbereitung genutzten Membranen. Die Nutzung dieser als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von PKM liegt daher nahe.

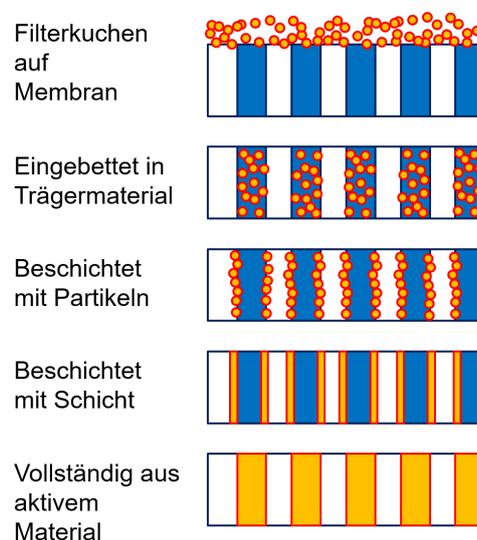


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung verschiedener PKMs

Verschiedene Polymere wurden bereits als Träger genutzt: Polyamid (PA), Polyethersulfon (PES), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyurethane (PU), Polyethylenterephthalat (PET), Polyester (PE), Polyacrylnitril (PAN) und Polytetrafluorethylen (PTFE) [51].

Die Polymere werden jedoch zum einen dem UV-Licht und zum anderen den ROS ausgesetzt. Dies reduziert die Lebensdauer der polymerischen Membranen [78] und stellt die größte Herausforderung als Träger für PKM da.

Als Alternative zeigen sich keramische Membranen. Da diese anorganisch und meist oxidisch sind, sind sie deutlich unempfindlicher gegenüber UV-Licht und ROS. Dies ist der Hauptgrund für die Wahl einer keramischen Membran als Trägermembran dieser Arbeit. Keramische Membranen sind zumeist mechanische, chemisch und thermisch sehr stabil. Dies ist ein weiterer Grund für die Wahl keramischer Trägermembranen. Bei der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kalzinierung des Photokatalystors werden Temperaturen benötigt, bei welchen polymerische Membranen zerstört werden.

Keramische Membranen als Trägermembranen

Keramische Membranen werden ausgiebig von Gitis und Rothenberg in ihrem Buch beschrieben [79]. Keramische Membranen gibt es in einer großen Bandbreite. Homogene, keramische Membranen sind durchgehend aus dem gleichen Material aufgebaut. Dabei können diese sowohl isotropisch als auch anisotropisch sein. Komposit-keramische Membranen bestehen aus verschiedenen Schichten, oft aus verschiedenen Materialien. Dabei bilden die unteren großporigen Schichten eine Grundstruktur und verleihen der Membran die notwendige Stabilität. In den darüberliegenden Schichten wird die Porengröße von Schicht zu Schicht reduziert. Die oberste Schicht bildet die möglichst dünne Filtrationsschicht.

Keramische Membranen gibt es auch in unterschiedlicher Bauform. Großtechnisch werden vielfach tubulare oder Hohlfaser-Membranen eingesetzt. Diese besitzen einen runden Querschnitt und werden entweder von außen nach innen oder von innen nach außen durchströmt. Für Laboranwendungen werden zur einfacheren Handhabung meist flache Membranen verwendet.

Keramische Membranen werden vor allem aus oxidischen Materialien hergestellt. Dazu zählen Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid und Zeolithe.

Diese Materialien können mittels verschiedener Verfahren in die Form einer Membran gebracht werden. Diese Methoden unterscheiden sich grundlegend darin, ob von Partikeln ausgegangen wird oder von gasförmigen, flüssigen oder festen Vorläufermaterialien [79]. Ausgehend von Partikeln wird in der Regel eine Suspension und daraus ein Grünkörper hergestellt. Dies kann mittels Doctor-Blading, Sprüh-, Press- oder Druckverfahren erfolgen. Aus diesen Grünkörpern werden die Lösungs- und Bindemittel ausgebrannt und anschließend die Keramik versintert.

Die Herstellung aus Vorläufermaterialien können durch Hydrothermalverfahren, chemical vapour deposition oder oxidativer Verfahren Membranen erfolgen. Darunter fällt ebenfalls die anodische Oxidation, die im kommenden Abschnitt genauer beschrieben wird.

Anodiertes Aluminiumoxid

Bei der anodischen Oxidierung verschiedener Materialien können gezielt geordnete Strukturen hergestellt werden. Dies gilt unter anderem für Silizium, Titan und Aluminium. Bei diesem selbst-organisierenden Verfahren, wird die Bewegung von Ionen im elektrischen Feld genutzt, um geordnete Strukturen herzustellen [80].

Die AAO-Membranen zeichnen sich durch ihre geordnete Struktur aus, welche nahezu zylindrische Poren besitzt. Mit einem Porendurchmesser von beispielsweise 200 nm bei einer Dicke von 60 μm besitzen die Poren ein extremes Längen/Durchmesser-Verhältnis und damit ebenfalls ein sehr hohes Oberflächen/Volumenverhältnis. Dieses ist, wie im Beginn des Kapitels 3.3 beschrieben, für die photokatalytische Wasseraufbereitung entscheidend. Die nahezu zylindrischen Poren vereinfachen eine modellhafte Beschreibung und wurden aus diesem Grund für diese Arbeit gewählt.

3.4.2. Beschichtungsverfahren

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, ist eine der Methoden zur Herstellung von PKM die Beschichtung von Trägermembranen mit Photokatalysator. Dieses kann mittels unterschiedlicher Verfahren erfolgen. Darunter fallen Methoden wie der Sol-Gel-Prozess, Elektrospray, Sputtering so wie Beschichtungen aus der Gasphase wie 'Chemical Vapor Deposition' (CVD) und 'Atomic Layer Deposition' (ALD) [81].

Die Beschichtung der Trägermembran ist vor allem dann herausfordernd, wenn die gesamte Porenstruktur beschichtet werden soll. Dies stellt bei geschlossenen Porenstrukturen und Membranporen mit großen Längen/Durchmesser-Verhältnis eine Herausforderung dar.

Ebenfalls hat die Stabilität der Beschichtung und damit das Verhindern vom Auswaschen des Photokatalysators eine hohe Priorität.

Als Beschichtungsmethode, welche die Kriterien erfüllen kann, hat sich besonders die ALD gezeigt und wurde für die Arbeit gewählt. Im Folgenden wird die ALD und deren Anwendung für die Beschichtung von Membranen genauer beschrieben.

Atomic Layer Deposition

Das Prinzip von ALD beruht auf selbst limitierenden Oberflächenreaktionen, welche alternierend geführt werden, um eine Oberfläche mit einzelnen Atomlagen eines Materials zu beschichten [83]. Meistens werden in der ALD zweistufige Reaktionen genutzt. Die endliche Anzahl von Oberflächen-Adsorptionsplätzen wird im ersten Schritt genutzt um eine Monolage des Präkursors 1 auf der Oberfläche abzuscheiden (Siehe Abbildung 3.6, Schritt 1). In einem zweiten Schritt wird mittels Inertgas überflüssiger Präkursor weggespült. Darauf folgte ein dritter Schritt in dem ein Präkursor 2 mit dem bereits an der Oberfläche adsorbierten ersten Präkursor reagiert. Nach einem vierten Schritt, einer erneuten Spülung mit Inertgas kann der Prozess wiederholt werden.

Dieses selbst limitierende Verfahren ermöglicht eine präzise Kontrolle der Beschichtungsdicke. Der Name 'Atomic Layer Deposition' entstammt der Tatsache, dass in einem einzelnen Zyklus eine einzelne Monolage abgeschieden wird.

Meist werden für den ALD-Prozess hochreaktive Präkursoren verwendet. Um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern und die Adsorption einer Monolage zu ermöglichen, findet der Prozess in Vakuum statt.

Die Bandweite der Materialien, welche mittels ALD beschichtet werden können, umfasst einen Großteil der Elemente des Periodensystems. Dabei können beispielsweise Metalle elementar abgeschieden werden. Als weitere Materialien können mittels ALD folgende beschichtet werden: Oxide, Nitride, Phosphide/Arsenide, Sulfide/Selenide/Telluride, Carbide, Fluoride, Silicide.

In der Anwendung für Photokatalysatoren ist auch die Kombination von beispielsweise ZnO und TiO₂, so wie die zusätzliche Auftragung von Edelmetallen als Co-Katalysatoren als mögliche Erweiterungen interessant.

Da die Beschichtungsmethode auf der Adsorption aus der Gasphase beruht, ist sie besonders geeignete Materialien mit großer spezifischer Oberfläche zu beschichten und auch in Poren mit extremen Längen/Durchmesser-Verhältnis einzudringen [84]. Die ALD hat sich als Beschichtungsmethode von Membranen aus verschiedenen Gründen als geeignet und interessant erwiesen, diese werden im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

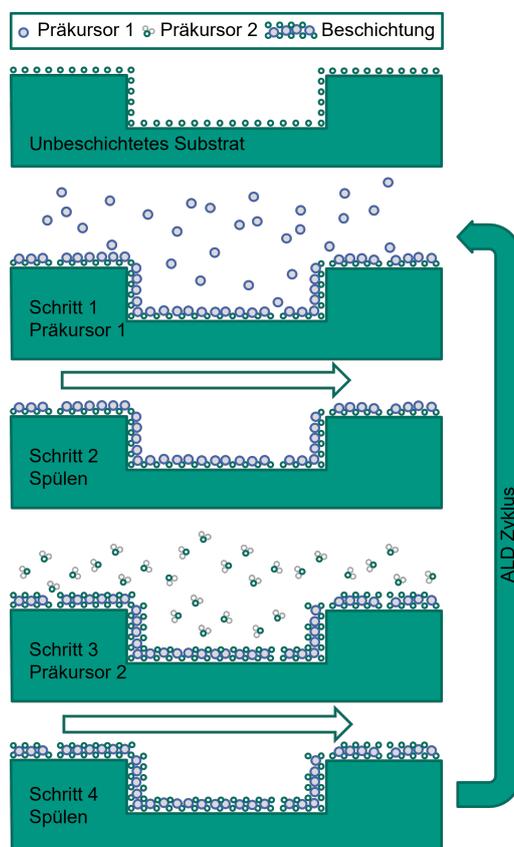


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des ALD-Prozesses (ähnlich zu [82])

Weitere Modifikationen von Membranen mittels ALD

ALD wird für weitere Modifikationen von Membranen angewendet. Die Anwendung von ALD für Membranen sind in Übersichtsartikeln von Weber *et al.* und Yang *et al.* zusammengefasst [85, 86].

Zum einen kann mittels ALD die Porengröße von Membranen auf das Ångstrom genau angepasst werden [87]. Zum anderen können Oberflächeneigenschaften der Membranen durch eine ALD-Beschichtung verändert werden. Beispielweise wurde die Hydrophilie von hydrophoben, vor allem polymerischen Membranen durch die Beschichtung mit Al_2O_3 oder TiO_2 verbessert.

So beschreiben Xu *et al.*, dass sie durch die ALD-Beschichtung von TiO_2 auf hydrophoben Polypropylen Membranen gleichzeitig den Rückhalt von SiO_2 -Partikeln und die Permeabilität verbessern konnten [76]. Dies führen sie auf die reduzierte Porengröße und erhöhte Hydrophilie der beschichteten Membran zurück.

ALD beschichtete photokatalytische Membranen

In mehreren Veröffentlichungen wurden Membranen mittels ALD photokatalytisch beschichtet. Eine Übersicht ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1.: Veröffentlichungen über ALD beschichtete photokatalytische Membranen

Jahr	Material der Membran	Material der Beschichtung	Zersetzung von	Quelle
2007	AAO	TiO_2	MB (Batch)	[88]
2009	Eierschale	ZnO , TiO_2	<i>Escherichia coli</i> (Batch)	[89]
2011	AAO	TiO_2 , Ag	MB (Batch)	[90]
2012	Nylon	ZnO	RB (Batch)	[91]
2013	Nylon	ZnO	RB (Batch)	[92]
2014	AAO	TiO_2 , Pt	MB (mehrfacher Durchfluss)	[93]
2014	Polysulfone (PSU)	ZnO	MB (Batch)	[94]
2014	PAN	ZnO	RB (Batch)	[95]
2015	Polycarbonat (PC)	ZnO , Au	RB (mehrfacher Durchfluss)	[96]
2016	PTFE	ZnO	MO(Batch)	[97]
2017	PVDF	ZnO , TiO_2	MB (Batch)	[98]
2018	PC	Al_2O_3 , ZnO , TiO_2	MB (Batch)	[99]

3.5. Photokatalytische Membranen im Durchfluss

Im Kapitel 3.4 wurde beschrieben, dass die Idee von PKM nicht neu ist und bereits in mehreren Studien untersucht wurde. Im Kapitel 3.4.2 wurden auch die Studien aufgelistet in denen ALD beschichtete PKM untersucht wurden, darunter ebenfalls mehrere ALD beschichtete AAO-Membranen. Dabei stellt sich jedoch heraus, dass in diesen Studien die photokatalytische Aktivität nicht im Durchfluss getestet wurde (siehe Hinweis Batch in der Tabelle). Das gilt auch weitestgehend für photokatalytische Membranen, die auf andere Weise hergestellt wurden [51]. Warum bei einem Test der photokatalytischen Aktivität

die Durchströmung einer PKM jedoch notwendig ist, wird in diesem Kapitel gezeigt. Entsprechend der Konvektions-Diffusions-Gleichung und den in der Flüssigphase niedrigen Diffusionskoeffizienten ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) ist der Massentransport durch Diffusion um Größenordnungen kleiner als der Massentransport durch Konvektion [100]. Deshalb wird im Gegensatz zur Diffusion bei Konvektion durch die Membranen die photokatalytische Reaktion nicht durch den Massentransport limitiert.

In den oben beschriebenen Batch-Versuchen, findet kein konvektiver Massenstrom in den Membranporen bei gleichzeitiger Photokatalyse statt. Dies gilt ebenfalls, wenn eine Membran überströmt, aber nicht durchströmt wird. In diesem Fall ist die konvektive Strömung parallel zur porösen Katalysatorschicht. Diese Einschränkung gilt auch für beschriebene 'Continuous Stirred-Tank Reactor' (CSTR). In diesen wird lediglich das Volumen oberhalb der Membran durchmischt.

Die Beobachtung, dass bei einer Durchströmung einer PKM der drei bis fünffache Umsatz im Vergleich zur nicht durchströmten Membran, bei konstanter Verweilzeit, erreicht werden kann, wurde von Wang *et al.* beschreiben [59]. Ebenso berichten Horovitz *et al.* von einer in direkten Vergleich 90 % reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit ohne Durchströmung der Membran [101].

3.5.1. Einmaliger Durchfluss

Viele Studien, die die PKM im Durchfluss testeten, betreiben die Systeme im "Recirculating-Batch"[101–105]. Das Volumen wird mehrfach durch die Membran gepumpt und das Permeat zurück in den Feed-Tank geleitet. Selten wird die Konzentration im Permeat vor der Vermischung mit unbehandeltem Feed bestimmt. Diese Prozessführung wird aufgrund der Einfachheit für Labortest häufig verwendet [101, 103, 104, 106–108], jedoch für eine großtechnische Umsetzung zu energieintensiv.

Für eine großtechnische Nutzung von Verfahren sind nahezu immer kontinuierliche Prozessführungen gegenüber Batch-Prozessen, sowie einer Rezirkulation zu bevorzugen [109]. Für die Entwicklung und Bewertung eines kontinuierlichen Prozesses ist die Messung der Änderung der Konzentration im einmaligen Durchfluss notwendig. Nur so kann die Effizienz bestimmt werden.

Studien in denen eine PKM in einmaligen Durchfluss untersucht werden, sind selten. Die Untersuchung der Einflussparameter wurde von Wang *et al.* beschrieben [59]. Dabei wurden, neben dem Vergleich zwischen Durchströmung und Überströmung, die Parameter Lichtintensität, Katalysatorbeladung, Farbstoff-Konzentration und Volumenstrom untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden mittels einer Kinetikgleichung beschrieben (siehe Kapitel 3.1.3). Dabei wurden die Einflüsse in einem begrenzten Bereich mit einer geringen Anzahl an Versuchen untersucht.

Falaras *et al.* Gruppe

Die Arbeitsgruppe um Falaras *et al.* hat eine photokatalytische Reinigungsvorrichtung entwickelt und patentiert [110]. In dieser wird eine mittels CVD mit TiO_2 beschichtete tubulare keramische Membran durchströmt und dabei von innen und außen mit UV-

Licht beleuchtet. Die Ergebnisse dieser Studien wurden in mehreren Veröffentlichungen beschrieben [111–113]. Es wurden Ultrafiltrations- und Nanofiltrationsmembranen verwendet. Dabei wurde im einfachen kontinuierlichen Durchfluss bei der photokatalytischen Zersetzung von Methylorange (MO) eine relative Konzentration im Permeat von bis zu 0,6 und somit eine Zersetzung von 40 % erreicht. In den Studien wurde besonderer Wert auf die Charakterisierung der Membranbeschichtung und dem Vergleich der Strömung durch die Membran und entlang der Membran gelegt. In darauf folgenden Studien wurden die Membranen durch den Einsatz von Graphenoxid und modifiziertem TiO_2 verbessert und ebenfalls mit sichtbarem Licht getestet [114, 115].

In einer Weiterentwicklung wurde die Versuchsanlage durch mehrere parallel geschaltete, tubuläre Membranen und fiberoptische Lichteinspeisung für höhere Durchflussmengen optimiert [116] und stellt aktuell eine der am weitesten entwickelten technischen Umsetzungen der photokatalytischen Wasseraufbereitung dar.

Perng *et al.* Gruppe

Die Arbeitsgruppe um Perng *et al.* nutzte ALD um AAO-Membranen mit TiO_2 zu beschichten [90, 117, 118]. Diese wurden im mehrfachen Durchfluss für die photokatalytische Zersetzung von MB getestet, wobei der Umsatz pro einfachem Durchfluss ersichtlich ist [93]. So wurden im ersten Durchfluss etwa 12 % Umsatz erreicht. Dieser konnte durch die Aufbringung von Pt als Co-Katalysator leicht verbessert werden.

In einer weiteren Studie der Forschungsgruppe konnte mit einer, mit Gold auf Zink beschichteten Track-etched Polycarbonat-Membran der Umsatz auf fast 20 % Umsatz im einfachen Durchfluss verbessert werden [96]. In dieser Studie wurden zwei Volumenströme (6 mL/min und 3 mL/min) verglichen.

Weitere Veröffentlichungen

In weiteren Studien wurden PKM in einmaligen Durchfluss untersucht. In diesen ist jedoch die Beschreibung des Versuchsablauf oder der Ergebnisse nicht ausreichend oder der Versuchsaufbau bringt nicht die erwarteten Ergebnisse [58, 119–127]. Diese Veröffentlichungen konnten in dieser Arbeit nur bedingt berücksichtigt werden.

3.5.2. Modellierung des photokatalytischen Prozesses bei Durchströmung der Membranen

Als weiteres Hilfsmittel zur Entwicklung und Optimierung von Prozessen dient die Modellierung. In verschiedenen Veröffentlichungen werden solche Modellierungen durchgeführt und beschrieben.

Für diese Arbeit ist eine Modellierung des Ansatzes der PKM im einmaligen Durchfluss ein weiteres Ziel. Hierzu werden Veröffentlichungen analysiert und bewertet, die eine Modellierung mit folgenden Eigenschaften aufzeigen:

1. Modellierung eines Photokatalyse-Prozesses
2. Einsatz einer photokatalytischen Membran

3. Den Betrieb im einmaligen Durchfluss

4. Berücksichtigung des Einflusses der wichtigsten Betriebsparameter

In einem solchen Modell sollen die Ansätze der Reaktionskinetik aus Kapitel 3.1.3 in eine Massenbilanz integriert werden.

Ein Ansatz der Modellierung, bei dem der Massentransport mit der Kinetik zusammengeführt wird, wurde von Dijkhuis beschrieben [128]. In diesem wurde der Massentransport durch eine Membran mit der Reaktion einer photokatalytischen Membran im einmaligen Durchfluss beschrieben. Die sich daraus ergebenden Differentialgleichungen wurden mittels Matlab numerisch gelöst. Die kinetische Konstante und die Porosität der Membran wurden als Anpassungsfaktoren auf experimentelle Werte genutzt. Mittels einer Sensitivitätsanalyse wurde der Einfluss der Parameter Membranfläche, Porosität, Membrandicke und Volumenstrom untersucht. Diese Untersuchung wurde jedoch nicht mittels Experimente validiert. Ebenfalls wurden die Parameter Lichtintensität, Katalysatormenge und Konzentration nicht berücksichtigt.

Phan *et al.* entwickelten ein Modell, welches sowohl den Massentransport durch eine durchströmte poröse photokatalytische Schicht, inklusive der Adsorption, als auch den Einfluss der orts aufgelösten Lichtintensität beschreibt [58]. Das Modell basiert auf einem modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, welcher entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.1.3 um den Einfluss von Lichtintensität erweitert wurde. Die Kinetik wird, unter Annahme eines 'Plug Flow Reaktor' (PFR)-Verhaltens im rezirkulierenden Batch, in einer Massenbilanz beschrieben. Das Modell wurde mittels Versuchsaufbau validiert. Aus der angepassten scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeit wurde auf eine intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit und den Massentransferkoeffizienten geschlossen. In einer Folgestudie wurde mittels dem Modell und Versuchen verschiedene Reaktorkonfigurationen verglichen [124]. Dabei wurde der Volumenstrom und die Lichtintensität variiert. Der spezifische Energieverbrauch der verschiedenen Reaktormodelle wurde ebenfalls verglichen.

4. Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die Beantwortung der Frage, ob zur Reinigung von belasteten Wässern der Einsatz von Photokatalysatoren zu einer effizienten Methode führen kann. Hierzu soll eine mit Photokatalysator beschichtete Membran im einmaligen Durchfluss zum Einsatz kommen. Die Grundlagen im Bereich der Chemie und der Physik sind in bereits vorliegenden Studien ausreichend untersucht und beschrieben. Untersuchungen für einen technischen Realisierungsansatz liegen bisher nicht in ausreichender Form vor und sollen in dieser Arbeit erarbeitet werden. Hierbei ist zu klären, ob eine sinnvolle Lösung als kontinuierlicher Prozess umsetzbar ist und welche Grenzen hierbei auftreten. Die Realisierbarkeit und die Grenzen sollen zur Reproduzierbarkeit in Reinstwasser und mit einer leicht zu analysierenden Modellverunreinigung geprüft werden. Hierzu solle eine keramische Membran mittels ALD mit TiO_2 beschichtet werden. Bevor die hergestellten PKM auf ihre photokatalytische Aktivität getestet werden, sollen diese charakterisiert werden. Aus zu untersuchenden Parametern wurde für die PKM die Porengröße, Beschichtungsdicke, so wie zwei unterschiedliche Membranhersteller gewählt. Als Betriebsparameter wurden Konzentration der Modellverunreinigung, Volumenstrom und Lichtintensität gewählt. Die Ergebnisse sind im Rahmen einer Modellierung zu verifizieren. Mit Hilfe dieser sollen weitere Erkenntnisse über den Prozess gewonnen werden.

II.

Herstellung photokatalytische Membranen und Testung dieser für die Zersetzung von Methylenblau

Im vorherigen Teil der Arbeit wurde die Bedeutung und das Potential der photokatalytischen Wasseraufbereitung dargelegt. Ebenso wurden die physikalischen und chemischen Grundlagen der Photokatalyse erläutert.

In der Diskussion der vorhandenen Literatur zeigte sich, dass die Beschichtung einer keramischen Membran mit TiO_2 mittels 'Atomic Layer Deposition' (ALD) ein vielversprechender Ansatz ist. Die Untersuchung einer solchen Membran im einmaligen Durchfluss wurde bisher, trotz seinem Potential für eine großtechnische Umsetzung, nicht ausreichend untersucht.

Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Beschichtung kommerzieller keramischer Membranen mit TiO_2 mittels ALD. Die Trägermembranen und hergestellten photokatalytische Membran (PKM) sollen charakterisiert und anschließend für ihre Anwendung im einmaligen Durchfluss untersucht werden. Die hierfür verwendeten Materialien und Methoden werden im Kapitel 1 beschrieben. Darunter fallen die für die Beschichtung und Charakterisierung verwendeten Geräte. Ebenso die für diese Doktorarbeit entwickelte photokatalytische Membran Filtrations Anlage.

Die Ergebnisse der Charakterisierung und der photokatalytischen Zersetzung der Modellverunreinigung Methylenblau (MB) werden in Kapitel 2 beschrieben und diskutiert.

Das Kapitel entspricht inhaltlich weitestgehend dem Manuskript [1] im Journal of Membrane Science. Die direkt übernommenen Tabellen und Grafiken sind entsprechend gekennzeichnet.

1. Materialien und Methodik

In diesem Kapitel werden die Materialien und Methodik beschrieben, welche zur Herstellung und anschließende Testung der PKM verwendet wurden.

1.1. Trägermembranen

Wie in Kapitel I.3.4 beschrieben, ist die Auswahl an möglichen PKM und dafür verwendeter Trägermembranen groß. Die Trägermembranen dieser Arbeit mussten die folgenden Kriterien erfüllen:

- Die Kalzinierung der TiO₂-Beschichtung erfordert eine Temperaturstabilität für über 400 °C.
- Chemische Stabilität gegenüber der Photokatalyse.
- Kommerziell verfügbare Membranen, um die gleichbleibende Qualität der Trägermembran zu gewährleisten.
- Geringe Absorption und gute Durchlässigkeit des Lichtes im Bereich der Bandlücke des Photokatalysators.
- Einfache Porenstruktur, um eine modellhafte Beschreibung zu vereinfachen.

Aufgrund der hohen erforderlichen Kalzinierungstemperatur war die Anwendung einer organischen Membran wegen der Gefahr des Schmelzens oder der Zersetzung nahezu unmöglich. Keramische Membranen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Organische Membranen neigen unter ultraviolett (UV)-Licht zur Zersetzung. Durch einen Photokatalysator wird diese Zersetzung weiter verstärkt [129]. Keramische Membranen (siehe Kapitel 3.4.1) besitzen eine hohe chemische Stabilität, neigen nicht zur Zersetzung und sind nicht anfällig für Oxidation.

Keramische Membranen aus Anodisiertes Aluminiumoxid (AAO) (siehe Kapitel 3.4.1) besitzen eine nahezu zylindrische Porenstruktur. Diese kann für eine modellhafte Beschreibung gut vereinfacht werden. Zum Vergleich wurden zwei kommerzielle Hersteller von AAO-Membranen ausgewählt: GE Whatman und SmartMembranes. Zur Untersuchung des Einflusses der Porengröße wurden von beiden Herstellern Membranen mit jeweils 20 nm und 200 nm gewählt. Diese waren von beiden Herstellern verfügbar und bilden mesoporöse (2 nm bis 50 nm [130]) und makroporöse (>50 nm [130]) Membranen ab. Um die Membranen der Firma Whatman-Anodiscs bestmöglich zu nutzen, wurden die Membranscheiben mit dem Durchmesser von 47 mm in drei Stücke von 16 × 26 mm geschnitten. Die Membranschnitte sind im Appendix, Abbildung A.1 dargestellt. Die durch die Überschneidung fehlenden Ecken, sind auf Grund der Übergröße der Stücke gegenüber der aktiven Membranfläche unerheblich. Das Schneiden wurde von Giuseppe Papagno (IMT) unter Verwendung eines gepulsten Lasers (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser bei 1,06 µm, Haas Laser Technologies Inc., USA) durchgeführt. Die SmartMembranes wurden als Stücke mit 25 mm Durchmesser erhalten und wie geliefert verwendet.

Tabelle 1.1 zeigt die vier ausgewählten Membranen mit der Angabe ihrer wesentlichen Eigenschaften. Diese Tabelle zeigt, dass die ausgewählten AAO-Membranen ähnliche Eigenschaften bei Material, Herstellungsverfahren, Porosität und Dicke besitzen. Dennoch

gib es signifikante Unterschiede in der Morphologie. Diese werden erst durch Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen sichtbar. Dies wird in Kapitel 2.1 beschrieben.

Tabelle 1.1.: Spezifische Daten der in dieser Arbeit verwendeten AAO-Trägermembranen, laut Hersteller (Porengröße, Porosität, Dicke) [131],[132] oder gemessen (Permeabilität) (aus [1])

Membran Name	Hersteller	Porengröße nm	Porosität min-max %	Dicke μm	Permeabilität $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$
WA200	GE Whatman Anodisc	200	25-50	60	3850
WA20	GE Whatman Anodisc	20	25-50	60	1100
SM200	SmartMembranes	200	25-50	60	3150
SM20	SmartMembranes	20	25-50	60	850

1.2. Photokatalytische Beschichtung

Die Auswahl eines Photokatalysators für die Nutzung als dünne Beschichtung der Membran in dieser Doktorarbeit war notwendig. Zur Reduzierung der Parameter wurde der bestuntersuchte Photokatalysator TiO_2 gewählt [61, 133] (siehe Kapitel I.3.2.1).

Wie in Teil I beschreiben, war es das Ziel, die Membran als monolythischen Nanoreaktor zu betreiben. Die innere Oberfläche kann in dieser Anwendung durch die Durchströmung der beschichteten Poren bestmöglich genutzt werden. Die Beschichtung der inneren Oberfläche der Poren mit einem Aspektverhältnis von $6 \times 10^{-5} \text{ m} : 2 \times 10^{-7} \text{ m} = 300$ stellt eine große Herausforderung dar. Die Beschichtung mittels ALD hat hierzu großes Potential [134] (siehe Kapitel I.3.4.2) und wurde aus folgenden Gründen gewählt:

- Möglichkeit der Beschichtung innerhalb der Membran-Poren mit extremen Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis
- Möglichkeit der Schichtdickenkontrolle im Å-Bereich
- Schichtdicken bis mehrere Hundert nm
- Flexibilität der Beschichtungsmethode auf viele Materialien (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO und Edelmetalle)

Bei der Verwendung von Membranen aus AAO ist zu beachten, dass diese als Rückstände des Herstellungsprozesses, Oberflächenanomalien wie Aluminiumoxalate aufweisen können [135]. Zur Reduzierung dieser wird zunächst eine dünne Al_2O_3 -Schicht ($<1 \text{ nm}$) aufgetragen (siehe Abbildung 1.1). Dieser Vorteil eines solchen, in der Zusammensetzung gleichmäßigen, Al_2O_3 -Films unter einer TiO_2 -Beschichtung wurden von Xiong *et al.* beschrieben [135].

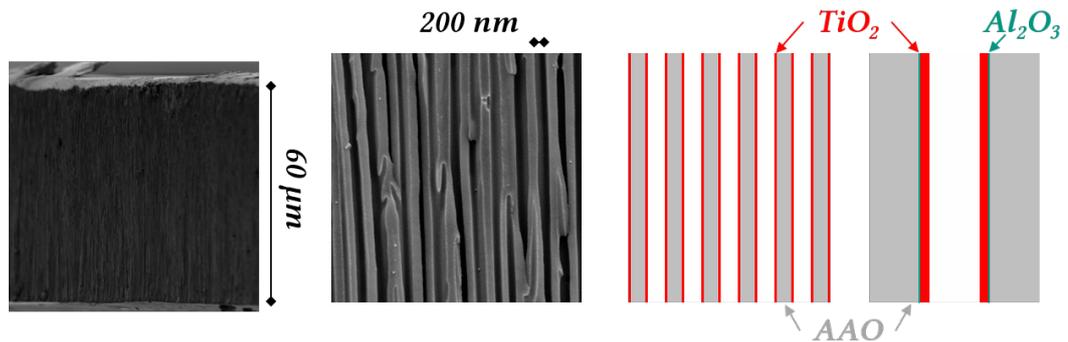


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der geplanten Beschichtung ausgehend von REM-Aufnahmen (links) der Membran im Querschnitt, zur Darstellung der ALD-Schichten (rechts)

1.2.1. ALD-Methode

Als ALD-Anlage wurde eine PicoSun R-200 Advanced (PicoSun, Finnland) des Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF) am Institut für Nanotechnologie (INT) verwendet. Alle Beschichtungen dieser Arbeit wurden selbstständig durchgeführt, nachdem eine Einweisung als einer der wenigen Gerätebediener erfolgte. Es wurden auch weitere Beschichtungen für Kollegen der Arbeitsgruppe getätigt, welche in verschiedenen Veröffentlichungen Verwendung fanden [137].

Als Anhaltspunkte wurden die veröffentlichten Rezepte von Perng *et al.* genutzt [90, 93, 118, 138]. Diese wurden durch Erfahrungswerte des KNMF und des INT für die vorhandene ALD-Anlage angepasst.

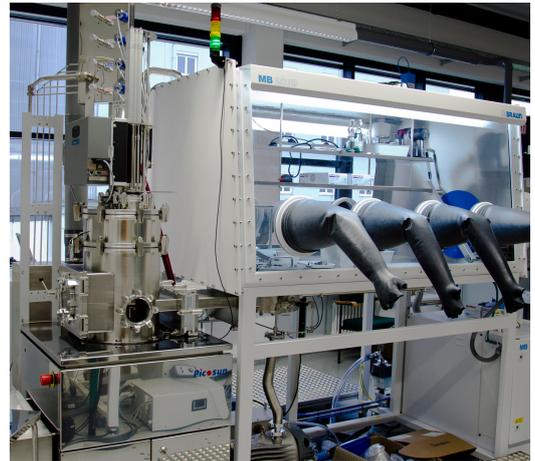


Abbildung 1.2.: Bild der ALD [136]

Beladen der ALD

Da die ALD-Anlage an eine Ar-Glovebox angeschlossen ist, um inertes Arbeiten zu ermöglichen, war das Beladen der Membranen in die Anlage aufwendig und erforderte ein Protokoll:

- Reaktor vorheizen (250 °C)
- Platzieren der Membranen auf einem 200 mm Si-Wafer, zusätzlich mit einem Glasstück und einem Si-Wafer-Stücks für weitere Analytik
- Beschweren der Membranen mit Si-Wafer-Stücken, um Verbiegen und Herumwirbeln zu verhindern (siehe Kapitel 1.6)
- Beladenen Si-Wafer in Vakuumkammer auf Reaktor-druck (3 mbar) bringen
- Beladenen Si-Wafer in Reaktor schleusen und Reaktor schließen
- Beschichtungsprozess starten
- Beladenen Si-Wafer aus Reaktor und Vakuum in Ar-Glovebox schleusen
- Si-Wafer-Stücken entfernen
- Membranen zwischen zwei Si-Wafern zur Beschwerung wieder einschleusen
- Reaktor auf Kalzinierungstemperatur heizen (400 °C)
- Membranen kalzinieren (2 h)
- Membranen aus Reaktor und Glovebox ausschleusen

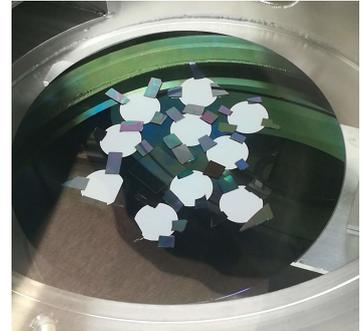


Abbildung 1.3.: Membranen vor dem Beladen in die ALD.

Beschichtung

Zur Stabilisierung der AAO-Membran wurden fünf Zyklen Aluminiumoxid aus Trimethylaluminium (TMA) (C_3H_9Al , Sigma-Aldrich, USA, 97 %, 0,1 s Pulszeit) und Wasser (H_2O , 0,1 s Pulszeit) mit Stickstoff (N_2) als Trägergas (300 sccm Durchfluss; Spülzeit: 4 s für TMA, 6 s für H_2O) bei einer Reaktortemperatur von 250 °C bei 3 mbar verwendet.

Das TiO_2 wurde aus Titantetrachlorid ($TiCl_4$; SAFC Hitech, USA, elektronische Qualität, 0,1 s Pulszeit) und H_2O (0,1 s Pulszeit) mit N_2 -Trägergas (300 sccm Fluss; Spülzeit: 4 s für $TiCl_4$, 6 s für H_2O) bei einer Reaktortemperatur von 250 °C bei 3 mbar abgeschlossen.

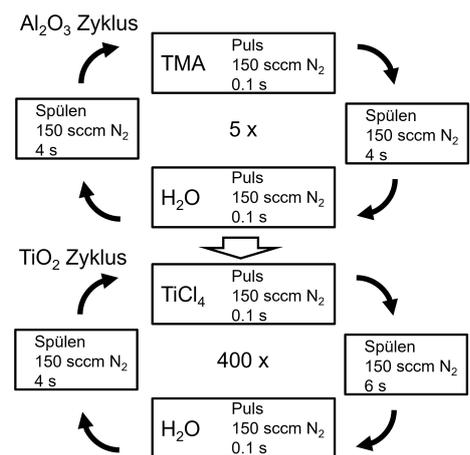


Abbildung 1.4.: ALD-Zyklen als Schema.

Kalzinierung

Die beschichteten Membranen wurden in situ im ALD-Reaktor 2 h bei 400 °C und 3 mbar getempert, um zu erreichen, dass das abgeschiedene TiO_2 in die photokatalytisch aktivere Anatasphase umgewandelt wird [67, 93]. Eine Optimierung der Kalzinierungsbedingungen (Atmosphäre, Temperatur und Zeit) wäre dabei noch möglich.

Die hergestellten photokatalytischen Membranen werden im Folgenden als TiO_2 -AAO-Membranen bezeichnet.

1.3. Charakterisierung der Trägermembranen und beschichteten Membranen

Die Morphologie der unbeschichteten Membranen wurde unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (Zeiss Supra 60VP, Deutschland) charakterisiert.

Die Beschichtungsdicke des durch ALD aufgetragenen TiO_2 wurde indirekt durch Röntgenreflektometrie (XRR) (Bruker D8 Discover, USA) auf einem Referenzsubstrat (polierter Siliziumwafer) gemessen, das zusammen mit den Membranen ALD-beschichtet und kalziniert wurde. Eine direkte Messung der Dicke auf der Membran war auf Grund der Porosität nicht möglich.

Die Kristallstruktur der Beschichtung wurde durch Röntgendiffraktometrie (XRD) (Bruker D2 Phaser, USA) ebenfalls auf dem Referenzsubstrat gemessen.

Die Eindringtiefe der ALD-Beschichtung in die Membranporen wurde durch Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) (Vega 3, Tescan, Tschechische Republik mit XFlash 610M-Detektor, Bruker, USA) im Querschnitt der Membranen ermittelt. Die Membranen wurden hierzu gebrochen und die Bruchkanten untersucht. Da sich die Signalstärke auf Grund der Messmethodik zwischen den Proben stark unterschied, wurden die lokalen Ti-Zähler in der Auftragung auf die gesamt gemessenen Ti-Zähler normiert. So kann die Ti-Verteilung in der Membran dargestellt werden. Damit ist jedoch ein quantitativer Vergleich der Ti-Mengen zwischen den Proben nicht möglich.

Zur Messung der von den beschichteten Membranen absorbierten Menge an UV Licht, wurden die Membranen in eine wassergefüllte Quarzglas-Fluoreszenzküvette mit 10 mm Lichtweg (Starna Scientific, Spectrosil Quartz, Vereinigtes Königreich) gegeben. Diese Küvette wurde in der Mitte der Ulbricht-Kugel eines UV-Vis-Spektrophotometer (Perkin Elmer Lambda 950, USA) montiert. Die Küvettenhalterungen hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen (siehe Abbildung 1.5) und 3D-gedruckt. Da die Membran in der späteren Anwendung unter Wasser eingesetzt wird und Brechungsindex der AAO-Membran dem Wert von Wasser näher ist als dem der Luft, sollte die Messung in Wasser erfolgen. Zum anderen sollte in der Ulbricht-Kugel das an der Membran reflektierte und gestreute Licht erfasst werden und nicht fälschlich dem absorbierten Licht zugeordnet werden.

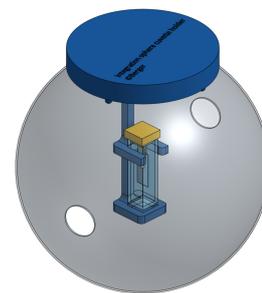


Abbildung 1.5.: 3D-Ansicht des entworfenen Küvettenhalter in inneren der Ulbricht-Kugel

Die Oberflächenladung der Membranen wurde mittels elektrokinetischen Messgerät SurPASS (Anton Paar GmbH, Österreich), in 0,001 M KCl Lösung und pH-Anpassung mittels 0,05 M NaOH und HCl bestimmt.

1.4. Photokatalytische Membran-Filtrations-Anlage

Die Tests der hergestellten PKM sollten im kontinuierlichen einmaligen Durchfluss erfolgen. Hierfür wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine neue Membran-Filtrations-Anlage aufgebaut. Dies stellte eine ingenieurtechnische Herausforderung dar. Ausgehend vom Entwurf einer, noch nicht funktionsfähigen, Nanofiltrations-Labor-Anlage wurde diese dupliziert und um eine Photokatalytische-Membran-Zelle (PKMZ) mit Licht-Fenster und Beleuchtungssystem, und um Online-Analysegeräte ergänzt. Die ursprüngliche Nanofiltrations-Labor-Anlage wurde in der Zwischenzeit von Imbrogno *et al.* beschrieben und charakterisiert [139].

Die Filtrationsanlage für PKM wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit Kollegen entwickelt und aufgebaut. Die Steuerung erfolgte über ein LabView-Programm. Dabei musste unter anderem ein LabView-Treiber für die Pumpe programmiert werden. Dieser konnte nicht vom Hersteller geliefert werden und wurde ausgehend von Hardware-Kommunikation-Protokollen neu geschrieben.

Die Filtrationsanlage für PKM ist in Abbildung 1.6 dargestellt und besteht aus folgenden Hauptkomponenten: Pumpe, PKMZ, Lichtquelle und Analytik. Die Photokatalytische Membran Filtrations Anlage wurde für zahlreiche weitere Veröffentlichungen verwendet und wurde auf vier Anlagen repliziert [1, 140–143].

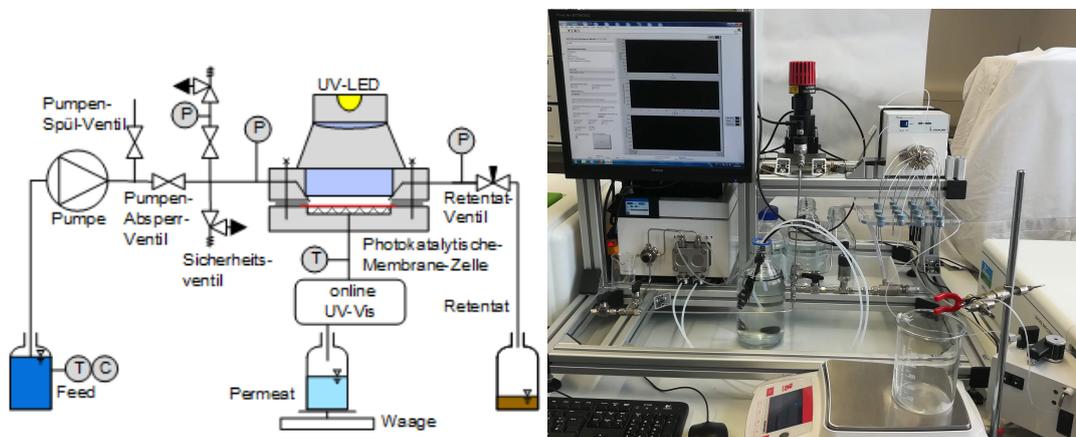


Abbildung 1.6.: Schema (adaptiert aus [1]) und Foto der Filtrationsanlage für PKM

1.4.1. Pumpe

Die photokatalytische Membran-Filtrations-Anlage wird von einer Doppelkolbenpumpe (Blue Shadow 80p, Knauer, Deutschland) durchströmt.

Die Pumpe kann einen Volumenstrom von 0,1 mL/min bis 500 mL/min bei bis zu 100 bar leisten. Über das LabView-Programm kann diese sekundengenau programmiert werden.

1.4.2. Photokatalytische-Membran-Zelle

Die Abbildung 1.7 zeigt in Form einer Explosionszeichnung den Aufbau der PKMZ. Das Oberteil aus Edelstahl beinhaltet die Anschlüsse zur Zuleitung des Feeds und zur Ableitung des Retentats. Bohrungen in diesem Oberteil verbinden die Zuleitung und die Ableitung mit der Kammer zwischen dem Oberteil und dem Unterteil. In den Ausschnitt im Oberteil wurde ein Quarzfenster (Zell Quarzglas, Deutschland) eingeklebt, mit dem die Membran von oben beleuchtet werden konnte. Die Lichtquelle aus Kapitel 1.4.3 wird auf das Oberteil aufgesetzt und beleuchtet durch das Quarzfenster die Membran.

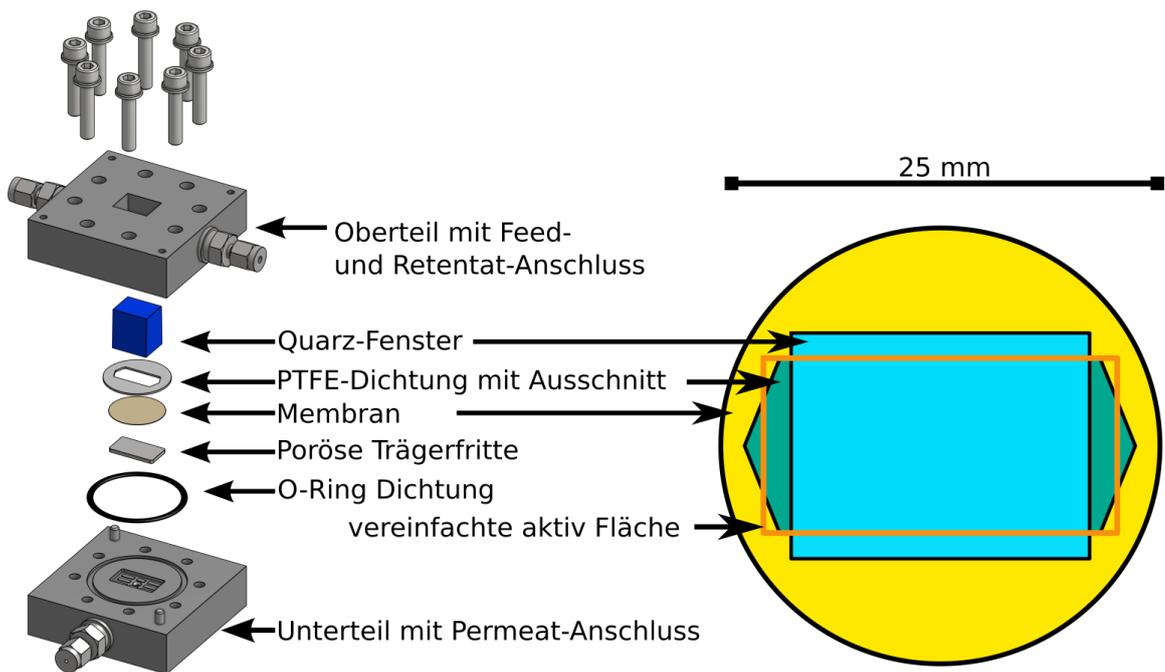


Abbildung 1.7.: Explosionszeichnung (links) und schematische Darstellung der Flächen (rechts) in der PKMZ

Unterhalb des Quarzfensters sorgt eine PTFE-Dichtung mit einem länglich sechseckigen Ausschnitt für das aktive Volumen oberhalb der Membran. In diesen Ausschnitt führen die Kanäle für Zuleitung des Feed und Ableitung des Retentats. Unterhalb der Membran sorgt eine poröse Edelstahlfritte für die Ableitung des Permeats. Das Unterteil wird mit dem Oberteil mit acht Schrauben verschlossen und durch eine O-Ring-Dichtung wird der Reaktionsraum abgedichtet.

Das Schema rechts in Abbildung 1.4.3 zeigt die durch den Ausschnitt (grün) in der PTFE gebildete aktive Filtrations-Fläche der Membran (gelb) und das sich darüber befindende Quarzfenster (blau), durch welches das Licht einfällt. Durch Reflexion und Streuung wird das Licht auch in nicht direkt beleuchtete Bereiche weitergeleitet. Zur Vereinfachung der Beschreibung wird von einer aktiven Membranfläche von 2×1 cm ausgegangen (siehe orangenes Rechteck).

1.4.3. Lichtquelle

Als Lichtquelle der PKMZ wurde eine Leuchtdiode verwendet (UV- 'Light Emitting Diode' (LED), M365LP1, Thorlabs, USA). Diese hat eine maximale Nennleistung von 1150 mW mit einer nominalen Wellenlänge laut Hersteller von 365 nm. Die Wellenlänge wurde mit einem kalibrierten Spektrometer (AvaSpec-ULS2048x64TEC, Avantes, Niederlande) bestätigt. Die LED wurde mit Lichtintensitäten von unter 15 mW/cm² durch einem LED-Treiber (LEDD1, Thorlabs, USA) angesteuert. Zur Steuerung von diesem via LabView wurde ein einfacher Digital-Analog-Wandler gebaut. Zur Erzeugung von Lichtintensitäten von mehr als 15 mW/cm² wurde die LED mit einem Hochleistungs-LED-Treiber (DC2200, Thorlabs, USA) betrieben und direkt über LabView gesteuert. Das Licht wurde mittels einstellbarem Kollimationsadapter (SM1U25-A, Thorlabs, USA) und einer Linse (ACL5040U-DG15-A, Thorlabs, USA) gleichmäßig über die bestrahlte Fläche verteilt.

Die LED-Emissionswellenlänge wurde so gewählt, dass sie geringfügig höher ist als die Bandlücke der Anataskristallphase von TiO₂ 387 nm. Die aus der maximalen Leistung von 1150 mW resultierende maximale Einfallleistungsdichte von 24 mW/cm² wurde direkt über dem Quarzfenster unter Verwendung eines Wärmeleistungssensors (S175C mit PM100D-Messgerät, Thorlabs, USA) gemessen. Die für die Reaktion verfügbare Intensität innerhalb der PKMZ konnte aufgrund der Geometrie der Zelle nicht gemessen werden. An der Luft-Quarz- und Quarz-Wasser-Grenzfläche treten Reflexionsverluste auf. Ebenfalls besitzt der Lichtstrahl eine Divergenz. In Anbetracht dessen wird geschätzt, dass die Lichtintensität, die auf die Oberseite der TiO₂-AAO-Membran zur Verfügung steht, um 35 % niedriger ist. Aus Gründen der Konsistenz sind alle in dieser Arbeit angegebenen Lichtintensitätswerte die tatsächlichen gemessenen Messwerte über dem Quarzfenster.



Abbildung 1.8.: Lichtquelle zur Beleuchtung der PKMZ (aus [1]).

1.4.4. Analytik

Die Inline-Messungen der Konzentration des Farbstoffs im Permeat wurden mittels UV / Vis-Spektrophotometers (PerkinElmer Lambda 25; Position) durchgeführt. Hierzu wurde der Volumenstrom nach der PKMZ über ein 16-Wege-Ventil in eine Quarzglas-Durchflussküvette (QS 10 mm, Suprasil, 160 µL, PerkinElmer, USA) geleitet. In dieser wurde im Absorptionsmaximum von MB ($\lambda = 664$ nm) alle 30 s die Lichtabsorption (1 nm Spaltbreite, 2 s Integrationszeit, mit MilliQ-Wasser als Referenz) gemessen.

Die Volumenströme der Pumpe wurden mittels einer Waage (AX622 / E, Ohaus, USA) überprüft und die Masse bei 20 °C in ein Volumen mit einer Dichte von 998,21 kg/m³ umgerechnet [144].

Der Transmembrandruck wurde mit einem Druckwandler (S-20, 0-1 bar, WIKA, Deutschland) gemessen.

Die Temperaturen des Feeds und der PKMZ wurden von zwei Temperatursensoren aufzeichnet und betragen entsprechend der geregelten Raumtemperatur (21 ± 1) °C.

1.5. Versuchsablauf und Berechnungen

Die Leistung der photokatalytischen Membranen wurde durch Abbau von MB (Sigma-Aldrich, USA; 319,86 g/(mol L); Farbstoffgehalt 99,00 %) in MilliQ-Wasser (MilliQ A + System, Millipore, Deutschland) als Beispielmolekül bestimmt. Dabei wurde der Versuchsaufbau und das Versuchprotokoll an den ISO-Standards 10678 und 22197 orientiert [146]. Der MB-Abbau wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Diese Methode misst die Endfärbung des Modellmoleküls quantitativ und kann wenig Rückschlüsse auf den qualitativen Abbau geben. Die photokatalytische Zersetzung von MB ist in der Literatur beschrieben und in Abbildung 1.9 dargestellt [145]. In wieweit das Beispielmolekül diesen Abbauweg in der kurzen Verweilzeit erreicht, ist für die Beurteilung der Membranen nicht ausschlaggebend und muss für eine Anwendung an realen Verunreinigungen erneut untersucht werden.

Die Zersetzung wurde im einmaligen, kontinuierlichen Durchfluss (Retentatventil geschlossen) und ohne Rezirkulation durchgeführt.

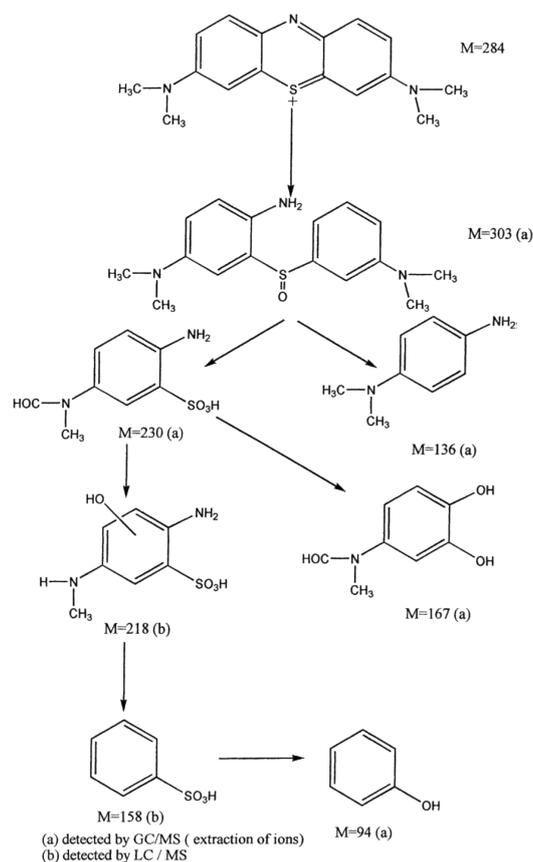


Abbildung 1.9.: Photokatalytischer Abbauweg von MB beschrieben von Houas *et al.* [145].

1.5.1. Versuchsablauf

Für die photokatalytischen Experimente zur Zersetzung von MB wurde ein Versuchsablauf entwickelt, welcher die Reproduzierbarkeit gewährleisten soll. Demnach wurden folgende Schritte durchgeführt (adaptiert aus [1]):

1. Einbauen der neu hergestellten Membran
2. Anziehen der Schrauben der Membranzelle mit 1 N m
3. Spülen der Pumpe (500 mL für 2 min, Pumpen-Spülventil offen)
4. Entfernen von Luft aus der Anlage durch Spülen mit Wasser (100 mL für 2 min, Retentatventil offen)
5. Spülen und Vorbereiten der Membran (5 mL/min für 8 min, Retentatventil geschlossen)
6. Permeabilitätsmessung mit MilliQ-Wasser (lineare Regression der gemessenen Drücke bei fünf festen Flussraten (5, 2, 1, 0,5 und 0,1 mL/min für 2 min)
7. Messen der Grundlinie des UV / Vis-Systems

8. Füllen der Anlage mit Feed-Lösung (30 mL für 2 min, Pumpen-Spülventil offen)
9. Starten des Versuchs mit kontinuierlichem Volumenstrom durch die PKM
10. Starten der UV / Sichtbarer Bereich ('visible') (Vis)-Messungen alle 30 s
11. Adsorptionsschritt im Dunkeln (50 mL)
12. Tatsächlichen MB-Abbau (200 mL)
13. Spülen der Anlage mit MilliQ-Wasser

Zur Untersuchung von Prozessparametern wurde ein Standardexperiment mit folgenden Bedingungen definiert, die bis auf die zu variierenden Parameter konsistent gehalten wurden: SmartMembrane 200 nm mit 400 ALD-Zyklen (~12 nm) TiO₂, Volumenstrom 0,5 mL/h, Konzentration 1 mg/L MB, Lichtintensität 10 mW/cm².

1.5.2. Berechnungen

Im folgenden Abschnitt werden die erforderlichen Gleichungen zum Verständnis der Ergebnisse vorgestellt. Für Membranen wird der Volumenstrom in der Regel auf die aktive Membranfläche bezogen:

$$J_m = \frac{\dot{V}}{A_m} \quad (1.1)$$

mit J_m : Membranflux (L/(m² h)).

Der Durchströmungswiderstand einer Membran wird als Permeabilität angegeben:

$$L = \frac{J_m}{\Delta p} \quad (1.2)$$

mit L : Permeabilität (L/(m² bar h)); Δp : Druckabfall über Membran (bar).

Die gemessenen Werte der Permeabilität wurden mit theoretisch abgeschätzten Werten verglichen, um deren Plausibilität zu überprüfen. Auf Grund der nahezu zylindrischen Poren wurde hierfür das Hagen-Poiseuille Modell gewählt [79]:

$$L_{HP} = \frac{\epsilon d_p^2}{32\nu h_m} \quad (1.3)$$

mit L_{HP} : berechnete Permeabilität mittels Hagen-Poiseuille Modell (L/(m² bar h)); d_{pore} : Porendurchmesser (200 nm); ν : Dynamische Viskosität von Wasser (1 kPa s bei 20 °C [144]); h_m : Membrandicke (60 µm).

Die Verweilzeit wird definiert als die Zeit, welche das Reaktionsmedium in den Poren der Membran verbringt. Es wird angenommen, dass dies die Zeit ist, die für die Reaktion zur Verfügung steht.

$$\bar{\tau} = \frac{V_{Reaktion}}{\dot{V}} = \frac{A_m \epsilon h_m}{\dot{V}} = \frac{\epsilon h_m}{J_m} \quad (1.4)$$

mit $\bar{\tau}$: mittlere Verweilzeit des Reaktionsmediums in der Membran; $V_{Reaktion}$: Reaktionsvolumen; \dot{V} : Volumenstrom (L/min); A_m : aktive Membranfläche (2 × 10⁻³ m²); ϵ Porosität der Membran (siehe Tabelle 1.1, 37,5 % wurden für Berechnungen verwendet).

1.5.3. Reproduzierbarkeit

Da bei jedem Versuch eine neue Membran verwendet werden musste, wurde die Reproduzierbarkeit in der Membranherstellung und des Versuchsablaufs untersucht. Hierzu wurden ausgewählte Membranen zweimal hergestellt und damit der MB-Abbau durchgeführt. Die Abweichung zwischen zwei Messungen derselben Membran lag unter 10 % absolut, mit zwei Ausreißern von 15 % für WA200 mit 500 ALD-Zyklen (~ 15 nm) TiO_2 und 39 % für SM20, beschichtet mit 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) TiO_2 (siehe Abbildung 2.9).

Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit des MB-Abbaus wurden die Standardexperimente vier mal, mit jeweils neuen Membran-Stücken wiederholt. Die Wiederholungen sind in den Diagrammen dargestellt.

Auf die Darstellungen von Fehlerbalken wurde bewusst verzichtet. Die Anzahl der Versuche reicht nicht um eine Standardabweichung zu berechnen. Die Berechnung anderer Fehlerbalken führt eher zur einer Fehleinschätzung, als dass diese hilfreich wäre. Die Darstellung der wiederholten Standardbedingungen bildet die Abweichung ehrlich ab.

Bei den dickeren Beschichtungen wurde eine erhöhte Fragilität beobachtet, so dass SM20 mit 500 ALD-Zyklen (~ 15 nm) TiO_2 aufgrund von Membranbruch nicht getestet wurde und möglicherweise die anderen Ausreißer erklären könnte.

Es wurde eine hohe Variabilität der Permeabilität beobachtet (Abbildung 2.7). Mögliche Erklärungen sind Variationen in unbeschichteten Membranen, Variationen in der Beschichtungsdicke oder „Mikrorisse“. Dies schien den MB-Abbau nicht zu beeinflussen und wurde nicht weiter untersucht.

Ein Foto einiger hergestellter PKM ist in Abbildung A.2 dargestellt.

1.6. Probleme und Lösungen

1.6.1. Verbogene und gebrochene Membranen

Ein Hauptproblem bei der ALD-Beschichtung war die Verformung der AAO-Membranen. Diese war die Folge der ungleichmäßigen Erwärmung der Membranen auf dem Träger-Wafer. Die beste Lösung, die hierfür gefunden wurde, war die Beschwerung der Membranen mittels kleiner Wafer-Bruchstücke. Damit wurde ebenfalls verhindert, dass die Membranen beim Einschleusen in den ALD-Reaktor herumgewirbelt werden.

1.6.2. Brüchigkeit

Alle Membranen haben sich als mechanisch sehr empfindlich herausgestellt. Durch die Härte der Keramik, die hohe Porosität und geringe Dicke, brechen die Membranen schnell. Dies hat sich über den Verlauf der Arbeit immer wieder als Problem erwiesen. Teilweise lag die Zahl der erfolgreich, geschnittenen, beschichteten und getesteten Membranen unter 50 %.

1.6.3. Gebrochenes Quarzfenster

Trotz aufwendiger Verbesserungen und Wiederholungen konnte im Herstellungsprozess der PKMZ ein Sprung des Quarz-Glases nicht vermieden werden (siehe Abbildung 1.11). Ein Einfluss dessen auf die Dichtigkeit oder die Lichtverteilung konnte nicht beobachtet werden.

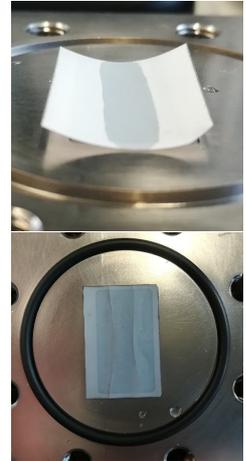


Abbildung 1.10.:
Verbogene und
gebrochen Mem-
branen



Abbildung 1.11.:
Nahaufnahme des
gesprungenen
Glasfensters

2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Analysen und Versuche dargestellt. Ausgehend von der Morphologie der Trägermembranen, wurde die Beschichtung charakterisiert und weiter wurden die hergestellten PKM für die Zersetzung von MB im einmaligen Durchfluss getestet.

2.1. Morphologie der Membranen

Die vier verschiedenen, unbeschichteten Trägermembranen wurden charakterisiert. Die hierzu erstellten REM-Bilder aller getesteten AAO-Trägermembranen zeigen eine vertikal ausgerichtete Struktur nahezu zylindrischer Poren über die Membrandicke von 60 μm .

Die Poren der Membranen mit einem Durchmesser von 200 nm (WA200 und SM200) sind über den Membranquerschnitt durchgehend konstant. Davon abweichend wird bei den Membranen mit einem Porendurchmesser von 20 nm (WA20 und SM20) diese Porenweite nur auf Oberseite und einer Länge von 200 nm bis 400 nm eingehalten (Abbildung 2.1, C & D). Im weitere Porenverlauf erweitern sich die Poren auf ebenfalls einen Durchmesser von 200 nm.

Die Membranen der beiden Lieferanten sind sich in wesentlichen Teilen gleich, zum Beispiel

Membrandicke, Porenform und -größe. Allerdings gibt es Unterschiede bei der Häufigkeit der Verbindungen zwischen den Poren. Bei den Membranen der Firma SmartMembran sind die Poren häufig miteinander verbunden (siehe Abbildung 2.1, B & D). Diese Verbindungen können die innere Oberfläche vergrößern. Eine Messung der inneren Oberfläche und Porosität der Membranen wurde nicht durchgeführt, könnte jedoch diese Vermutung bestätigen. Geeignet Messverfahren wären Quecksilberporosimetrie oder Stickstoffadsorption.

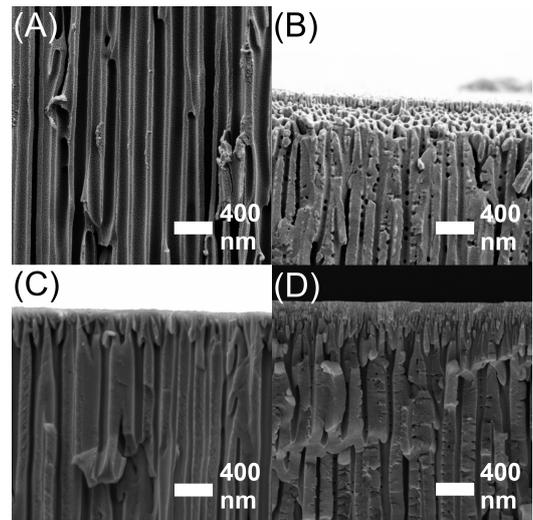


Abbildung 2.1.: REM-Querschnittsbilder von unbeschichteten Membranen: (A) WA200; (B) SM200; (C) WA20; (D) SM20 (aus [1])

2.2. Charakterisierung der Beschichtung

Um zu bewerten, ob und wie erfolgreich die ALD-Beschichtung der Trägermembranen mit TiO_2 war, wurden die beschichteten Membranen charakterisiert. Dazu gehört zunächst die Messung der Beschichtungsdicke, sowie die Eindringtiefe in die Membranporen, daraufhin wurde die Kristallstruktur der Beschichtung untersucht. Weiter wurden die beschichteten Membranen auf ihre Lichtabsorption, die Oberflächenladung und ihre Permeabilität getestet.

2.2.1. TiO₂-Beschichtungsdicke

Eine direkte Messung der Beschichtungsdicke in den Membranporen war nicht möglich. Die TiO₂-Beschichtungsdicke wurde indirekt aus XRR-Messungen an dem polierten Siliziumwafer bestimmt, der zusammen mit den Membranen mit der ALD beschichtet wurde. Die Messungen wurden nach der Kalzinierung durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass die lineare Anpassung der Beschichtungsdicke nicht durch 0 verläuft (Abbildung 2.2). Daraus lässt sich ableiten, dass das gleichmäßige Wachstum erst nach etwa 50 ALD-Zyklen beginnt. Das Wachstum wurde mit etwa 0,03 nm pro ALD-Zyklus bestimmt.

In der Kristallstruktur von TiO₂ in der Anatase-Struktur haben die Bindungen von Ti–O einen Atomabstand von 1,937 Å und 1,964 Å [147]. Die Abstände zweier Sauerstoffatome haben Abstände >2,4 Å [147]. In einem ALD-Zyklus wird somit keine vollständige TiO₂-Schicht abgeschieden. Damit lässt sich erklären, dass ca. 50 ALD-Zyklen benötigt werden, bis sich eine vollständige Schicht bildet und ein gleichmäßiges Wachstum beginnen kann. Bei einer Übertragung einer solchen Abschätzung ist zu beachten, dass die Trägermembranen aus einem anderen Material bestehen und porös sind. Dieser Unterschied kann sich auf das Schichtwachstum im ALD-Prozess auswirken [148].

2.2.2. TiO₂-Eindringtiefe

Die ALD-Beschichtung kann in Poren mit hohem Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis anders verlaufen als auf einem ebenen Substrat. Die Penetration der TiO₂-Beschichtung wurde daher mittels EDX-Linien-Messungen über den Membranquerschnitt bestimmt. Die Messungen zeigen, dass die Beschichtung hauptsächlich in den ersten 25 µm der Membrandicke erfolgte (Abbildung 2.3). Bei einigen Membranen wurde auf deren Rückseite (40 µm bis 60 µm) ebenfalls Ti nachgewiesen.

Weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang der Eindringtiefe mit den ALD-Zyklen oder den vier Trägermembranen sind nicht möglich, denn die Messungen haben sich aufgrund des porösen Materials als schwierig erwiesen und unterliegen großen Schwankungen. Die Messsignale im Bereiche von <0 µm und >60 µm sind auf die Messmethodik zurück zu führen, bei der teilweise die angewinkelte Oberfläche an der Bruchkante mitgemessen wurde. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, kann auf Grund der Normierung nur die Ti-Verteilung und nicht die Ti-Menge zwischen den Messungen verglichen werden. Ebenfalls ist anzumerken, dass für die Messung der Beschichtungsdicke, für die Proben mit 400 und 300 Zyklen keine WA200 Membranen vorhanden waren. Aus diesem Grund wurde auf SM200 Membranen zurück gegriffen.

Die ungleichmäßige Beschichtung über den Membranquerschnitt weist darauf hin, dass

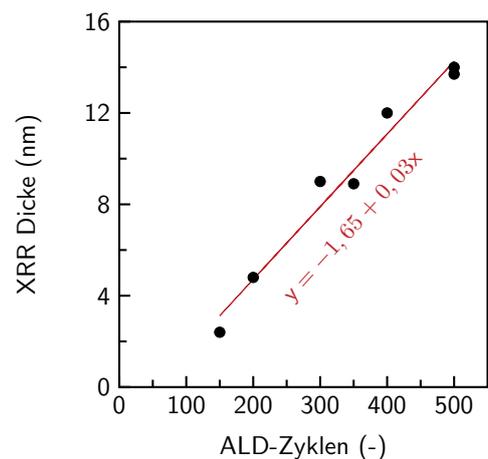


Abbildung 2.2.: ALD-Beschichtungsdicke gemessen als XRR Dicke gegen Anzahl an ALD-Zyklen mit linearer Regression auf einem Siliziumwafer (aus [1]).

der ALD-Prozess nicht mit optimierten Parametern durchgeführt wurde. Eine mögliche Diffusionsbegrenzung könnte dabei eine gleichmäßige Beschichtung über die gesamte Membrandicke verhindert haben [149, 150].

Die innere Oberfläche der Membranen wurde somit nur zu etwa 50 % mit TiO_2 beschichtet. Da nur die beschichtete Oberfläche zur photokatalytischen Aktivität beiträgt, bleibt ein großes Potential der PKM ungenutzt. Dieses kann durch eine Optimierung des ALD-Prozesses ausgeschöpft werden. Eine Abschätzung dieses Potentials wird in Kapitel III.2.2.1 beschrieben.

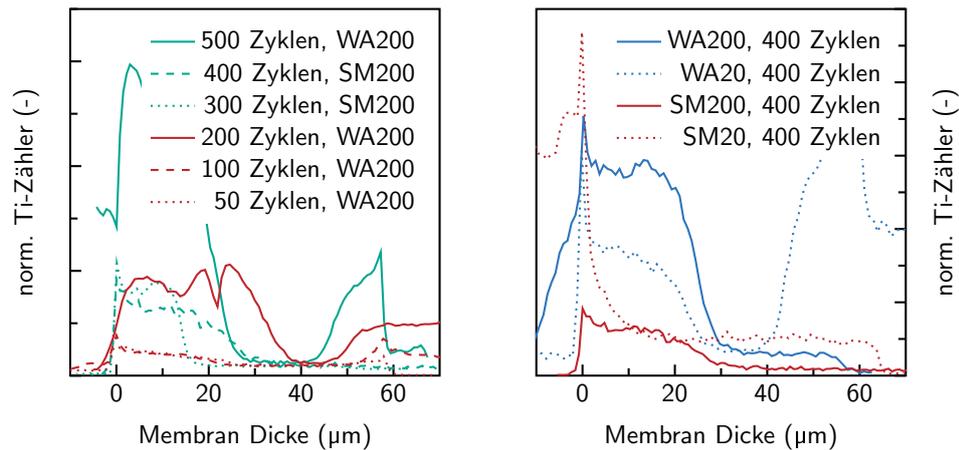


Abbildung 2.3.: EDX-Linienmessung über die Membranquerschnitte für verschiedene Anzahlen an ALD-Zyklen (links) und verschiedene Trägermembranen (rechts) (adaptiert aus [1]).

2.2.3. Kristallographie

Die Kristallstruktur des beschichteten TiO_2 ist ausschlaggebend für dessen Aktivität. Die Messung der dünnen Schicht auf dem porösen Träger war auf Grund der geringen Menge und des starken Signals des amorphen Al_2O_3 weder als Membran noch pulverisiert möglich. Daher wurde die ALD-Beschichtung auf einem Si-Wafer analysiert.

Das Ergebnis der XRD des unbeschichteten Wafers, des mit TiO_2 beschichteten Wafers vor und nach dem Kalzinieren ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Si-Wafer zeigt dabei bereits starke Signale, welche für die Analyse nicht relevant sind. Die beschichtete Membran vor dem Kalzinieren zeigt keine Signale einer kristallinen Phase. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die ALD-Beschichtung von TiO_2 zunächst amorph

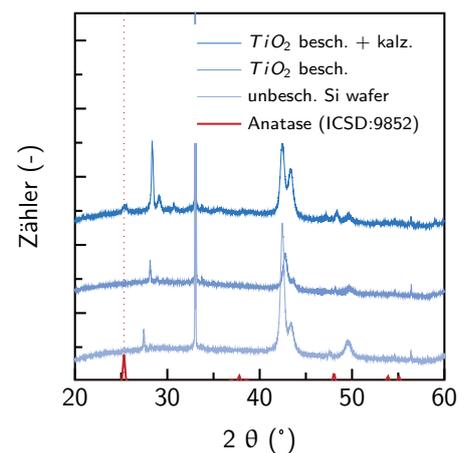


Abbildung 2.4.: Röntgendiffraktogramm eines unbeschichteten Si-Wafers, mit TiO_2 -beschichtet und im beschichteten und kalzinierten Zustand mit dem Referenzdiffraktogramm der Anatase-Phase aus der ICSD (Code: 9852) [151] (aus [1]).

erfolgte. Die getemperte Probe zeigt ein schwaches Signal bei $25,3^\circ$ in Verbindung mit der Anatase-Phase, die mit der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)-Karte Nr. 9852 übereinstimmt [151]. Signale für andere Kristallstrukturen von TiO_2 konnten nicht gefunden werden. Ob die Kristallisation bei der Kalzinierung vollständig erfolgte oder nur zum Teil in die Anatase-Phase erfolgreich war, kann damit nicht beantwortet werden. Eine Optimierung der Kalzinierung wurde nicht durchgeführt, bietet jedoch möglicherweise noch nicht ausgeschöpftes Potential.

2.2.4. Lichtabsorption

Im sichtbaren Bereich des Lichts erscheinen die PKM im trockenen Zustand opak und im nassen Zustand durchscheinend. Dies ist auf die Nähe des Brechungsindex von Al_2O_3 zu Wasser zu erklären. Die Lichtabsorption der beschichteten Membranen in Wasser wurde in einem Spektrophotometer bestimmt (siehe Abbildung 2.5). Dies zeigt, dass die unbeschichteten Membranen das Licht in der relevanten Wellenlänge nur in geringem Maße absorbieren. Das ist auf die Bandlücke von Al_2O_3 zurück zu führen, welche mit $6,2\text{ eV}$ weit über der Energie des verwendeten Lichtes ($3,4\text{ eV}$) liegt [152]. Damit kann das von den PKM absorbierte Licht größtenteils der TiO_2 -Beschichtung zugeordnet werden. Die optischen Dichten für eine unbeschichtete und eine beschichtete SM200 Membran über das gesamte gemessene Wellenlängenspektrum sind in Abbildung A.3 aufgetragen.

Die beschichteten Membranen absorbieren das Licht bei 365 nm mit zunehmender TiO_2 -Beschichtungsdicke bis über 90% (Optische Dichte >1). Das verzögerte ALD-Schichtwachstum, welches in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, zeigt sich durch geringe Lichtabsorption unterhalb von 100 ALD-Zyklen.

Die starke Lichtabsorption bestätigt, dass TiO_2 in die Porenstruktur eingedrungen ist. Die optische Dichte von $0,92$ ist deutlich höher als bei einer planaren Schicht von etwa 12 nm TiO_2 (bei 400 ALD-Zyklen) zu erwarten wäre. Die Beschichtung in den Membranporen, führt dazu, dass die Schicht parallel zum einfallenden Licht ist. Das Licht kann in der PKM durch Lichtstreuung mehrfach auf TiO_2 -Schichten treffen. Zusätzlich ist die Struktur der Poren mit 200 nm in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichts, daraus können zusätzliche optische Effekte auftreten, welche die Absorption verstärken können. Für die beschichteten Membranen ergibt sich eine effektive Dicke, die zwei Größenordnungen höher ist als die eines planaren Dünnsfilms. Mit einem Extinktionskoeffizienten von $0,0177$ bei 365 nm entspräche dies einer effektiven Dicke für einen planaren TiO_2 -Film von $4,5\text{ }\mu\text{m}$ [153].

Für eine Optimierung des ALD-Prozesses sollte bedacht werden, dass bereits ein Großteil des Lichts bei den hier hergestellten Membranen absorbiert wird. Dennoch kann durch

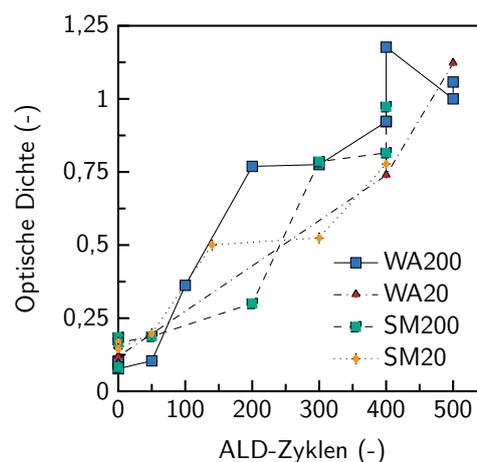


Abbildung 2.5.: Messung der optischen Dichte bei 365 nm der PKM in Abhängigkeit der ALD-Zyklen (adaptiert aus [1]).

eine Optimierung der ALD-Parameter und damit verbundenen verbesserten Eindringtiefe der TiO_2 -Beschichtung die Lichtabsorption besser auf die innere Oberfläche der Membran verteilt werden. Somit kann bei konstanter TiO_2 -Menge und damit konstanter Lichtabsorption die aktive photokatalytische Fläche vergrößert werden.

Ein Einfluss der beiden Hersteller oder der Porengröße auf die Lichtabsorption wird aus den Messungen nicht ersichtlich. Die scheinbaren Unterschiede liegen im Rahmen der Schwankungen der Messungen und Beschichtungen.

2.2.5. Oberflächenladung

Die Oberflächenladung bestimmt die elektrostatische Adsorption von MB an die Oberfläche der PKM oder kann zu elektrostatischer Abstoßung führen. Zur Abschätzung dieser Effekte wurde die Oberflächenladung mittels Messung des Zetapotentials bestimmt. Das Zetapotential der PKM liegt bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes (IEP) (pH 5,5) im positiven Bereich (Siehe Abbildung 2.6). In diesem kann es zu Physisorption der negativ geladenen MB-Moleküle an die PKM kommen. Umgekehrt kann es bei pH-Werten oberhalb des IEP zu elektrostatischer Abstoßung der MB-Moleküle von der PKM kommen.

Die Erkenntnis der Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Werts kann zur Erklärung des Versuchsverlaufs in Kapitel 2.3 herangezogen werden.

Zu beachten ist, dass sich die Oberflächenladung der PKM unter UV-Licht auf Grund der photokatalytischen Reaktionen verändern kann. Dies könnte zu einer Licht-induzierten Adsorption oder Desorption führen.

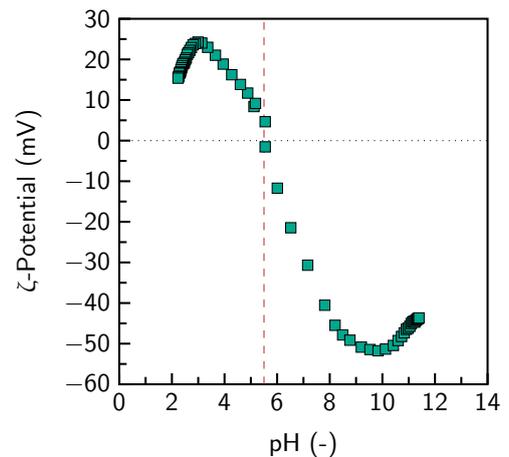


Abbildung 2.6.: Messung der Oberflächenladung der PKM, aufgetragen als Zetapotential gegen den pH-Wert (SM200 mit 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) (aus [1])).

2.2.6. Permeabilität

Die Permeabilität einer Membran beschreibt deren Durchlässigkeit und bestimmt die benötigte Energie bei der Durchströmung. Da die Möglichkeit besteht, dass die ALD-Beschichtung der Membranen die Permeabilität reduziert, wurde diese vor jedem MB-Versuch überprüft und in Abbildung 2.7 aufgetragen.

Beobachtet wurde, dass bei WA200 und SM200 Membranen, die Permeabilität von entsprechend ~ 3800 und ~ 3100 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ auf minimal ~ 2300 und ~ 1100 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ bei 200 beziehungsweise 400 ALD-Zyklen TiO_2 -Beschichtungsdicke reduziert wurde. Ähnlich wurde bei WA20 und SM20 die Permeabilität von ~ 1100 und ~ 800 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ auf minimal ~ 400 und ~ 300 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ bei 500 (WA20) und 400 ALD-Zyklen (SM20) reduziert. Die Permeabilitäten der unbeschichteten Membranen entsprechen in hinreichender Näherung den durch Hagen-Poiseuille errechneten Werten von 2800 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ bei 200 nm Poren.

II. 2 – Ergebnisse und Diskussion

Die Permeabilität der beschichteten Membranen wurde somit reduziert, liegt dennoch im Rahmen anderer Mikrofiltrationsmembranen [154]. Diese Reduzierung der Permeabilität mit zunehmender Zahl der ALD-Zyklen kann durch die Beschichtung von TiO_2 in die Membran Poren erklärt werden, welche den Porendurchmesser reduzieren.

Eine vollständige Verstopfung der Poren wurde nicht beobachtet, auch wenn diese bei einer Beschichtung von mehr als 10 nm in Poren mit einem Durchmesser von 20 nm zu erwarten wäre. Jedoch konnten keine SM20 Membranen mit 500 ALD-Zyklen getestet werden, da diese zu fragil waren und bereits beim Einbau in die PKMZ brachen. Dies könnte auf eine Verstopfung der Poren hindeuten.

Die großen Unterschiede in der Permeabilität sind auf Schwankungen der unbeschichteten Membranen und Schwankungen im ALD-Prozess zurück zu führen. Der Eindruck der stärkeren Schwankungen die Permeabilität der SM200 Membranen ist vermutlich lediglich auf die größere getestete Anzahl zurück zu führen. Ein Einfluss der schwankenden Permeabilität auf die photokatalytische Aktivität wurde nicht beobachtet.

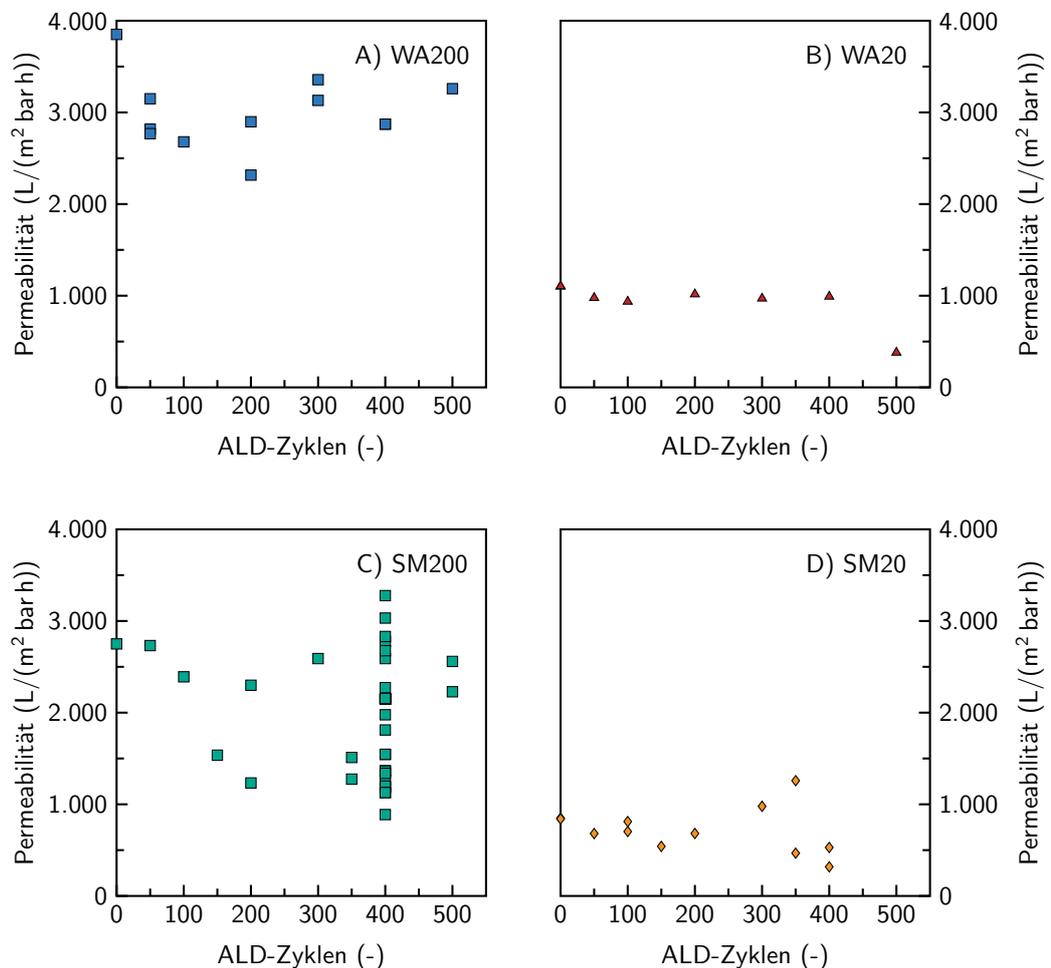


Abbildung 2.7.: Einfluss der TiO_2 -Beschichtungsdicke auf die Permeabilität der vier Trägermembranen (adaptiert aus [1]).

2.3. Zersetzung von Methylenblau im Durchfluss

Jenseits der Charakterisierung der Trägermembranen und der beschichteten Membranen, steht deren photokatalytische Aktivität im Fokus dieser Arbeit. Dabei soll die Einsetzbarkeit und die Einflussparameter im einmaligen Durchfluss am Beispiel der Zersetzung der Modellverunreinigung MB untersucht werden. Um die folgenden Ergebnisse verständlich zu machen wird zunächst der Ablauf eines Standard-Experiments beschrieben.

Das MB-Konzentrationsprofil über den Verlauf eines typischen Versuchs ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Hier ist darauf zu hinzuweisen, dass wie bei allen anderen Versuchen, der Volumenstrom durch die PKM konstant gehalten wird. Zu Beginn jedes Versuches ist das System mit MilliQ-Wasser gefüllt. Nach dem Wechsel auf die Feed-Lösung (Volumen = 0, Zeit = 0 min) steigt die MB-Konzentration entsprechend dem Verweilzeitspektrum als Antwort auf diese Verdrängungsmarkierung zügig an. Nach Erreichen des stationären Zustands ohne Licht (bei 50 mL), entspricht die Permeat-Konzentration der Feed-Konzentration $c_{MB}/c_{MB,0} = 1$.

Demnach findet keine Abtrennung von MB durch die Membranen statt, etwa durch Größenausschluss oder elektrostatische Abstoßung [111]. Es wurde keine merkliche Adsorption von MB an die TiO₂-AAO-Membran beobachtet. Dies kann durch die Nähe des pH-Werts der MB-Lösung (pH 5,6) zum IEP (pH 5,5) erklärt werden. Demnach ist die Membran unter diesen Bedingungen nicht geladen.

Sobald das UV-Licht eingeschaltet wird (Volumen = 50 mL, Zeit = 100 min), beginnt die photokatalytische Reaktion. Ladungsträger werden generiert und die chemische Reaktion beginnt. Die Konzentration an MB im Permeat nimmt ab. Es kann eine Verzögerung festgestellt werden, bis die Sprungantwort auf das Einschalten der Lichtquelle die Messstelle des UV/Vis-Spektrophotometers erreicht. Der stationäre Abbau mit Licht bei kontinuierlichen Volumenstrom wird nach 250 mL (500 min) erreicht. Dieser stationäre MB-Abbau wird für alle folgenden Experimente angegeben.

Um zu überprüfen, ob der Hauptteil der Reaktion im Kanal über der Membran oder in den Poren der Membran stattfindet, wurde ein Versuch ohne Permeation der Membran durchgeführt. Dazu wurde der Permeat-Ablauf verschlossen und das Retentat analysiert. Hierbei wurde weniger als 10 % an MB-Abbaus gemessen.

Bei unbeschichteten Membranen wurde kein MB-Abbau beobachtet, so dass der Effekt der Photolyse bei allen Versuchen vernachlässigt werden kann (Siehe Abbildung 2.8 gestrichelte Linie und Abbildung 2.9 bei 0 Zyklen). Dies ist auf die kurze Verweilzeit der

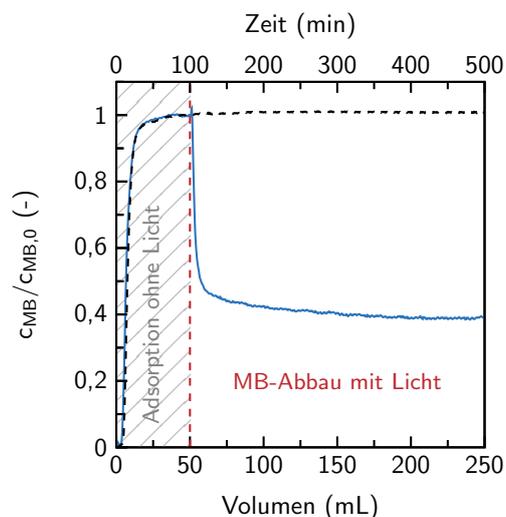


Abbildung 2.8.: MB-Konzentrationsprofil ($c_{MB}/c_{MB,0}$) im Verlauf eines Standard-Experiments unter Verwendung einer unbeschichteten Membran (gestrichelte Linie) und einer TiO₂-AAO-Membran (durchgezogene Linie). Konditionen: SM200, 0 & 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) TiO₂, $\dot{V} = 0,5$ mL/h $\hat{=} J_m = 150$ L/(m² h), $c_{MB,0} = 1$ mg/L, $I_0 = 10$ mW/cm² (aus [1]).

MB-Lösung im beleuchteten Volumen über und in der Membran zurück zu führen. Der Einfluss der Verfahrensparameter auf den MB-Abbau wird in diesem Kapitel nur beobachtend beschrieben. Die kinetische Beschreibung wird im Teil III aufgegriffen und mit Hilfe eines Modellansatzes erklärt.

2.3.1. Einfluss der Beschichtungsdicke und Trägermembranen

Der Einfluss der TiO_2 -Beschichtungsdicke auf den MB-Abbau wurde für alle vier Trägermembranen (WA200, WA20, SM200 und SM20) untersucht. Ab 100 ALD-Zyklen wurde ein deutlicher MB-Abbau von $>17\%$ beobachtet, die hergestellten Membranen waren somit photokatalytisch aktiv. Bei den Whatman-Trägermembranen scheint jedoch bei mehr als 200 ALD-Zyklen, die Aktivität wieder abzunehmen (siehe Abbildung 2.9, A) und B)). Im Gegensatz dazu steigt diese bei den SmartMembran-Trägermembranen bis zu 400 ALD-Zyklen weiter an (siehe Abbildung 2.9, C) und D)). So wurden bei SM200 und SM20 ein MB-Abbau von $>60\%$ beobachtet. Die Beschichtung mit 400 ALD-Zyklen entspricht etwa einer Dicke von 12 nm. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede zwischen den Membranen der beiden Membranherstellern ist aus den REM-Aufnahmen zu schließen. Die Verbindungen zwischen den zylindrischen Poren bei den Membranen von SmartMembranes und die damit verbundene größere innere Oberfläche könnte eine höhere photokatalytische Aktivität erklären.

Darüber hinaus wurde ein geringer Unterschied zwischen Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen beobachtet. Der Unterschied der Porengröße ist, wie im Kapitel 2.1 beschrieben, nur an der oberen Oberfläche vorhanden. Aus dem Versuch ohne Permeation der PKM mit geringem MB-Abbau lässt sich schließen, dass der Hauptteil der Reaktion im Inneren der Membranen stattfindet. In diesem Bereich der Membranen unterscheiden sich die Trägermembranen nicht grundsätzlich.

Da die Membranen mit 20 nm Porendurchmesser eine reduzierte Permeabilität bei einer unveränderten photokatalytischen Aktivität haben, ist deren Anwendung als Trägermembranen demnach nicht zu empfehlen. Falls deren kleinere Poren jedoch zur Abtrennung genutzt werden, ist die photokatalytische Aktivität nicht dadurch behindert.

Die Verbesserung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmender TiO_2 -Beschichtungsdicke scheint begrenzt zu sein. Ab 200 ALD-Zyklen bei Whatman-Trägermembranen und ab 400 ALD-Zyklen bei SmartMembrane-Trägermembranen scheint die Beschichtungsdicke nicht mehr der begrenzende Faktor zu sein. Ein Großteil des UV-Lichtes wird bei dieser Dicke bereits absorbiert (siehe Kapitel 2.2.4).

Die Experimente der SM200-Membranen mit 400 ALD-Zyklen TiO_2 haben den höchsten MB-Abbau (40 % bis 60 % bei $\dot{V} = 0,5 \text{ mL/h} \hat{=} J_m = 150 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, 1 mg/L MB , $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$) und die größte Reproduzierbarkeit gezeigt. Daher wurden diese für die weitere Untersuchung der Betriebsbedingungen ausgewählt.

II. 2 – Ergebnisse und Diskussion

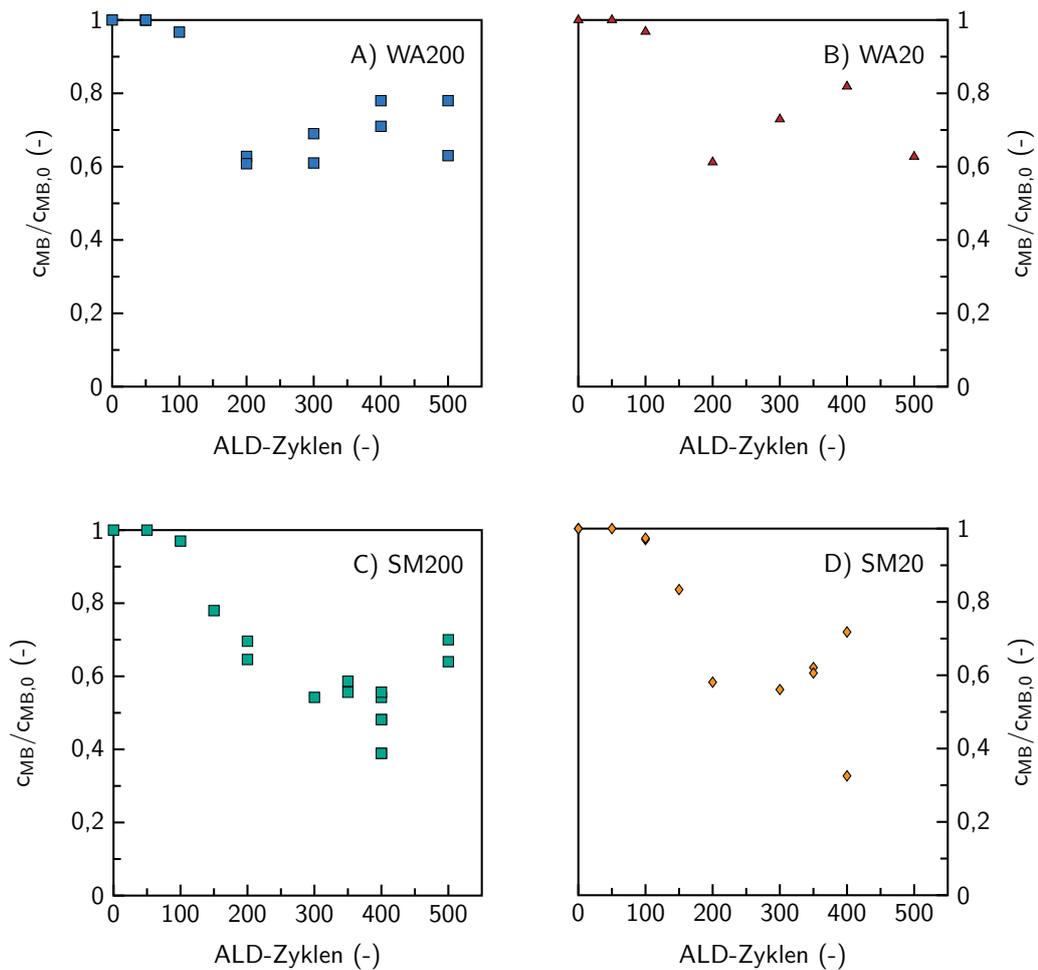


Abbildung 2.9.: Einfluss der TiO_2 -Beschichtungsdicke auf den MB-Abbau der vier Trägermembranen. Konditionen: $\dot{V} = 0,5 \text{ mL/h} \hat{=} J_m = 150 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, $c_{\text{MB},0} = 1 \text{ mg/L}$, $I_0 = 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (adaptiert von [1]).

2.3.2. Einfluss des Volumenstroms

Durch das Variieren des Volumenstroms \dot{V} wird die Verweilzeit τ verändert. Bei steigendem Volumenstrom steht der Reaktion somit weniger Zeit zur Verfügung. Es wird erwartet, dass dies den MB-Abbau beeinflusst. Der Volumenstrom \dot{V} pro Membranfläche A_m - der Membranflux J_m - ist der maßgebliche Parameter in der Auslegung und dem Betrieb einer Membranfiltration.

Bei einem Vergleich der Volumenstromwerte mit den Fluxwerten von Membranen aus der Literatur [155], liegt der niedrige Volumenstrom von $\dot{V} = 0,1 \text{ mL}/\text{min}$ mit umgerechnet $J_m = 25 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ im oberen Bereich der Nanofiltration [156]. Der Volumenstrom von $2 \text{ mL}/\text{min}$ liegt mit $J_m = 600 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ im Bereich der Mikrofiltration [156]. Diese Werte werden für den Einsatz im industriellen Bereich als sinnvoll erachtet.

II. 2 – Ergebnisse und Diskussion

Der MB-Abbau von $>80\%$ ($c_{MB}/c_{MB,0} < 0,2$) bei $\dot{V}=0,1$ mL/min ($\bar{\tau}=2,7$ s) nimmt mit zunehmendem Volumenstrom auf $<30\%$ bei $\dot{V}=2$ mL/min ($\bar{\tau}=0,135$ s) ab.

Der Trend der Kurve indiziert eine Abflachung oberhalb von 1 mL/min. Die absolut zersetzte Menge an MB steigt dabei weiter an. Bei 2 mL/min wird 40 % mehr mol/(m² s) MB im Vergleich zu 1 mL/min abgebaut. Der prozentual abnehmende MB-Abbau bei erhöhtem Volumenstrom und damit reduzierter Verweilzeit entspricht der Erwartung und stimmt mit Beobachtungen aus der Literatur überein [44, 59]. Der zunehmende absolute MB-Abbau wird jedoch in der Literatur selten beschrieben. Dies ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass bei der Variation des Volumenstroms nicht nur die Verweilzeit, sondern auch der Stofftransport beeinflusst wird. In wieweit dies einen Einfluss auf die Kinetik der photokatalytischen Reaktionen hat wird in Teil III genauer untersucht.

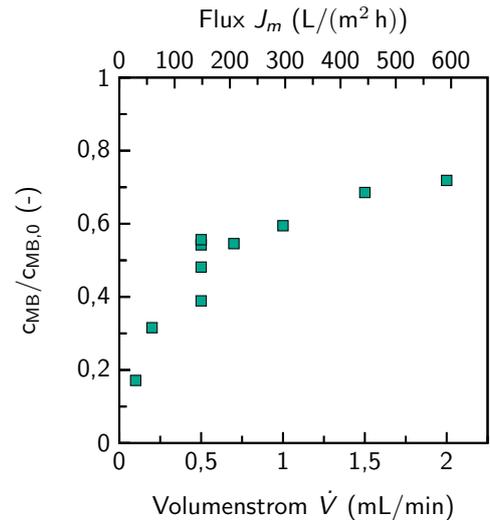


Abbildung 2.10.: Einfluss der Volumenstroms auf den MB-Abbau. Konditionen: SM200, 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) TiO₂, $c_{MB,0} = 1$ mg/L, $I_0 = 10$ mW/cm² (adaptiert von [1]).

2.3.3. Einfluss der Methylenblau-Konzentration

Die Konzentration der Verunreinigung, hier des Modellfarbstoffs MB, bestimmt maßgeblich dessen Abbau. Die Konzentration unterliegt in einer realen Anwendung zum Teil großen Fluktuationen, welche nur in geringem Maße beeinflusst werden können. Die Konzentration wurde in den Versuchen von 0,1 mg/L bis 5 mg/L variiert.

Der MB-Abbau durch die photokatalytische Membran, nimmt von $>92\%$ auf 37% ab, wenn die MB-Konzentration von 0,1 mg/L auf 5 mg/L erhöht wird. Dabei ist der Einfluss auf den MB-Abbau bei Konzentration unterhalb von 1 mg/L am stärksten und flacht oberhalb von 2 mg/L ab. Ähnlich wie bei der Variation des Volumenstroms steigt hierbei die absolut zersetzte Menge MB nahezu linear weiter an. Der MB-Abbau von ca. 40 % von 2 mg/L entspricht 1×10^{-7} mol/(m² s), die ca 37 % von 5 mg/L entsprechen $2,4 \times 10^{-7}$ mol/(m² s). Der Einfluss der Konzentration auf die Kinetik der photokatalytischen Reaktionen wird in Teil III genauer untersucht.

Die Abflachung des Einflusses der Konzentration weist weiter darauf hin, dass Verun-

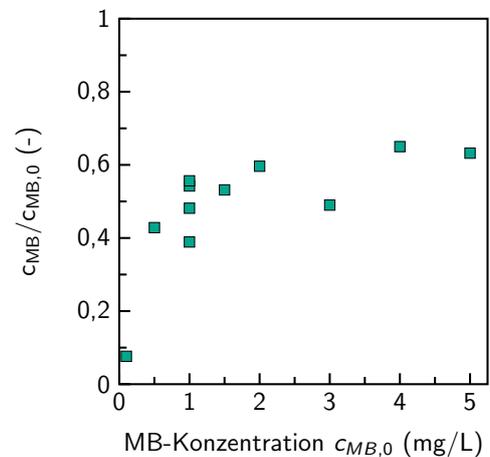


Abbildung 2.11.: Einfluss der MB-Konzentration auf den MB-Abbau. Konditionen: SM200, 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) TiO₂, $\dot{V} = 0,5$ mL/h $\hat{=} J_m = 150$ L/(m² h), $I_0 = 10$ mW/cm² (adaptiert von [1]).

reinigungen in höherer Konzentration effizienter, jedoch auf Kosten der Ablaufqualität abgebaut werden können.

2.3.4. Einfluss der Lichtintensität

Die Energie für die photokatalytische Reaktion wird mittels UV-Licht eingebracht. Dessen Intensität bestimmt somit maßgeblich den MB-Abbau.

Die Reduzierung von MB nimmt mit der Lichtintensität bis zu 5 mW/cm^2 stark zu und erreicht einem MB-Abbau von etwa 50 %. Oberhalb davon führt eine weiter erhöhte Lichtintensität nur zu einer schwachen Verstärkung der Photokatalyse (siehe Abbildung 2.12).

Die in terrestrischen Sonnenlicht verfügbare Menge an UV-Lichts, welche für durch die PKM genutzt werden könnte, beträgt $3,65 \text{ mW/cm}^2$. Dieser Wert wurde aus einem Sonnenlicht-Spektrum berechnet, welcher als Standard im Bereich der Photovoltaik anerkannt ist (ASTM standard G-173) [157]. Hierzu wurde die spektrale Intensität des nutzbaren Wellenlängenbereichs von 300 nm bis 378 nm integriert.

Obwohl nur UV-aktives TiO_2 auf die Membran aufgetragen wurde, kann dieses PKM möglicherweise mit Sonnenlicht verwendet werden. Der UV-Gehalt des Sonnenlichts ist ausreichend, um genügend nutzbares Licht für die Membran bereitzustellen. Diese Beobachtung entspricht nicht dem wissenschaftlichen Konsens. Demnach kann Aufgrund der großen Bandlücke für TiO_2 kein sichtbares Licht genutzt werden, welches den Großteil des natürlichen Sonnenlichts ausmacht. Daraus wurde gefolgert, dass TiO_2 nicht mit Sonnenlicht nutzbar ist [158].

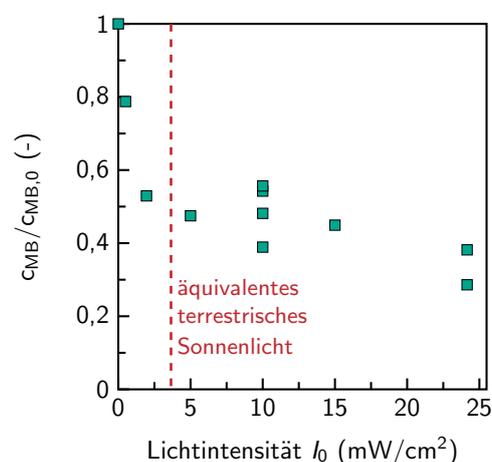


Abbildung 2.12.: Einfluss der Lichtintensität auf den MB-Abbau. Konditionen: SM200, 400 ALD-Zyklen ($\sim 12 \text{ nm}$) TiO_2 , $\dot{V} = 0,5 \text{ mL/h}$ $\hat{=} J_m = 150 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, $c_{MB,0} = 1 \text{ mg/L}$ (adaptiert von [1]).

2.3.5. Stabilität der Membran

Die Stabilität der hergestellten Membran wurde mit einem Versuch über 33 Stunden, bei einem kontinuierlichen Durchfluss von 1 L getestet. In dem Versuch wurde zunächst ein MB-Abbau von ca. 40 % gemessen, welcher sich nach 300 mL auf ca. 30 % reduzierte. Diese Reduzierung des MB-Abbaus liegt bei diesem Versuch genau außerhalb der Länge der sonstigen Versuche. Bei keinem anderen der Versuche wurden Anzeichen für diese Instabilität gegen Ende des Versuchs beobachtet.

Diese Abweichung liegt möglicherweise im Bereich der systematischen Abweichung. Die Messwerte der Temperatur, des Drucks und des Volumenstroms zeigen keine Abweichung und weisen nicht auf eine Instabilität hin.

Die Schwankungen bei 700, 850 und ab 940 mL sind vermutlich auf Luftblasen in der Durchflusszelle des UV/Vis-Spektrometers zurück zu führen.

Sowohl die AAO- Al_2O_3 -Membran, als auch die ALD- TiO_2 -Beschichtung sind dafür bekannt, sowohl eine hohe mechanische Stabilität zu besitzen, als auch nicht anfällig für photokatalytische Zersetzung zu sein.

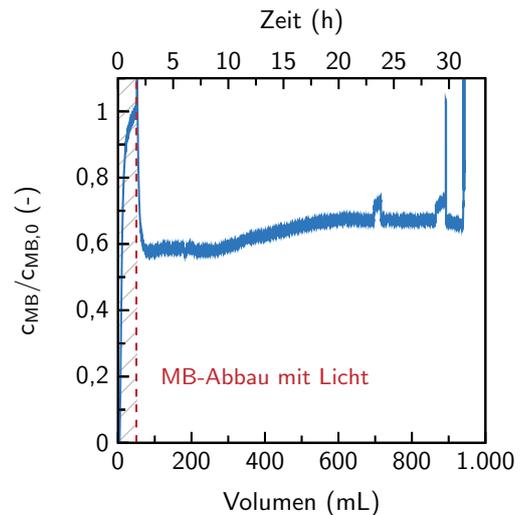


Abbildung 2.13.: Langzeitversuch mit 1 L MB-Abbau bei Standardbedingungen. Konditionen: SM200, 400 ALD-Zyklen (~ 12 nm) TiO_2 , $\dot{V} = 0,5$ mL/h $\hat{=} J_m = 150$ L/(m^2 h), $c_{MB,0} = 1$ mg/L, $I_0 = 10$ mW/ cm^2 (adaptiert von [1]).

3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde beschrieben, wie photokatalytisch aktive Membranen mittels ALD-Beschichtung von AAO-Trägern hergestellt werden konnten. Um dies zu testen wurde zunächst eine Photokatalytische-Membran-Filtrations-Anlage entwickelt, ausgelegt, gebaut, programmiert und validiert. In den Versuchen mit den hergestellten PKMs in der Anlage wurde im einmaligen Durchfluss ein MB-Abbau von mehr als 50 % erreicht. Dies ist im Vergleich zur im Teil I beschriebenen Literatur ein herausragendes Ergebnis.

Die unbeschichteten Membranen zweier Hersteller mit jeweils 200 nm und 20 nm Porendurchmesser wurden mittels REM untersucht und verglichen. Die ALD-Beschichtung mit TiO₂ wurde hinsichtlich ihrer Dicke, Eindringtiefe in die Membranporen und ihrer Kristallstruktur analysiert. Dabei wurde beobachtet, dass die Herstellungsparameter nicht optimal gewählt waren und ungenutztes Potential verbleibt. Dennoch wurde eine hohe photokatalytische Aktivität der Membranen gemessen.

Die Menge an beschichtetem TiO₂ bestimmte maßgeblich den MB-Abbau der PKM, wobei der Einfluss des Herstellers und der Porengröße einen geringen Einfluss zeigten. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Trägermembran von SmartMembrane mit 200 nm Porendurchmesser und einer Beschichtung mit 400 ALD-Zyklen TiO₂ erreicht. Diese PKM wurde für weitere Versuche genutzt. In der Literatur wurden bisher keine derartigen Vergleiche zum Einfluss der Porengröße oder des Herstellers beschrieben. Der Einfluss der Beschichtungsdicke entsprach der Erwartung und wurde durch die vorherige Charakterisierung der PKM erklärt.

Der Einfluss des Volumenstroms und der MB-Konzentration zeigten ähnliche Trends. Bei niedrigem Volumenstrom oder Konzentration wurden ein hoher MB-Abbau gemessen. Mit steigendem Werten des Volumenstrom und der Konzentration nimmt der MB-Abbau ab. Es wurde dabei festgestellt, dass eine tiefer gehende Analyse der Reaktionskinetik weitere Aufschlüsse geben kann.

Die getestete PKM zeigt eine hohe Aktivität bereits bei geringen UV-Lichtintensitäten, sodass eine Nutzung mit Sonnenlicht möglich erscheint.

Zusammenfassend wurde somit erfolgreich eine PKM hergestellt, welche in der verwendeten Anlage herausragende Ergebnisse erreichte. Innerhalb der sehr kurzen Verweilzeit von <3 s wurden Umsätze bis zu 80 % gemessen. Für viele Verunreinigungen werden in der realen Anwendung jedoch häufig Abbauraten über 99,99 % benötigt. Zur Erreichung eines solchen Ziels ist noch viel Entwicklung notwendig.

III.

Modellierung einer photokatalytischen Membran und Konsequenzen für Betrieb und Gestaltung

Im Teil II wurde eine photokatalytische Membran (PKM) hergestellt, charakterisiert und Versuche zur Zersetzung von Methylenblau (MB) durchgeführt. Um daraus weitere Erkenntnisse zu ziehen, ist eine tiefer gehende Untersuchung der Einflussfaktoren notwendig. Dies ist insbesondere deswegen erforderlich, da die PKM unter Bedingungen, einem einmaligen kontinuierlichen Durchfluss, getestet wurde, welche in der Literatur bisher selten beschrieben ist (siehe Kapitel I.3.5.1). Eine Einschätzung der Ergebnisse und ob die Einflussfaktoren das Ergebnis erwartungsgemäß beeinflussen, konnte in Teil II nicht beantwortet werden. In der daraus entstandenen Veröffentlichung [1], wurden Beobachtungen beschrieben, welche viele Fragen unbeantwortet ließen:

Warum weicht die Reaktionsgeschwindigkeit von der häufig verwendeten Beschreibung als Langmuir-Hinshelwood (LH)-Kinetik ab? Wie beeinflusst der Volumenstrom die Kinetik? Wie beeinflussen sich die MB-Konzentration und die Konzentration der reaktiven Spezies? Warum haben die Variation des Volumenstroms und der MB-Konzentration einen ähnlichen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Um ein besseres Verständnis der PKM zu entwickeln und um die offenen Fragen zu beantworten, wird in diesem Kapitel die Reaktionskinetik in einem Modell abgebildet. Hierzu werden die Ergebnisse aus Teil II mithilfe von Stoffbilanzen genauer untersucht und erneut beschrieben.

Zunächst wird im Kapitel 1 das Reaktormodell gewählt. Auf Basis dessen, wird eine Stoffbilanz hergeleitet und ein vereinfachter Langmuir-Hinshelwood (LH)-Ansatz angewandt. Weiter wird in Kapitel 1.3.1 ein neuer Kinetik-Ansatz eingeführt. Dieser wird schrittweise mit einer Stoffbilanz für die reaktiven Spezies und einer Stoffbilanz für MB hergeleitet. Die Ergebnisse dieser Modelle werden in Kapitel 2 dargestellt und diskutiert. Dabei wird festgestellt, dass der erste Kinetik-Ansatz auf Basis von LH die Versuchsergebnisse nur unzureichend abbilden kann. Der hier im folgenden hergeleitete neue Kinetik-Ansatz kann die Einflussverläufe aller untersuchten Parameter abbilden. Hieraus werden auch weitere Schlüsse über das Verbesserungspotential der Membranen gezogen. Ein Vergleich zwischen dem Betrieb mit einmaligem Durchfluss und dem Betrieb mit mehrfacher Rezirkulation wird möglich. Das Modell bietet die Möglichkeit der Extrapolation der Daten.

1. Methodik

In diesem Kapitel werden die in der Literatur üblichen Ansätze angewendet, ein neuer Ansatz aufgestellt und hergeleitet.

In der Literatur werden photokatalytische Reaktionen häufig in einem Batch-Reaktor oder 'Continuous Stirred-Tank Reactor' (CSTR) gemessen. Daher findet man deren Beschreibung am häufigsten für einen CSTR (Ausnahmen siehe Kapitel I.3.3). Die Reaktionskinetik wird größtenteils mit einem stark vereinfachten LH-Ansatz für niedrige Konzentrationen beschrieben. Dabei verbleibt lediglich eine Kinetik erster Ordnung. Der LH-Ansatz und dessen Vereinfachung wurden bereits in Kapitel I.3.1.3 beschrieben.

Die in der Veröffentlichung verwendete Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit als "PM reaction rate", wurde bei genauerer Betrachtung im Nachhinein als nicht zielführend erachtet [1]. Damit wurde weder die Kinetik ausreichend beschrieben noch eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten erreicht.

Zunächst ist es notwendig ein passendes Reaktormodell für die Beschreibung der PKM zu finden.

1.1. Beschreibung der photokatalytischen Membran als ein Plug-Flow-Reaktor

Die Beschreibung der vielen durchströmten Poren als ein Reaktor benötigt die nachfolgende Betrachtung. Die Poren der PKM werden entsprechend Abbildung 1.1 als Modell vereinfacht. Demnach werden die Poren als Zylinder des Durchmesser 200 nm mit einer Länge von 60 μm dargestellt.

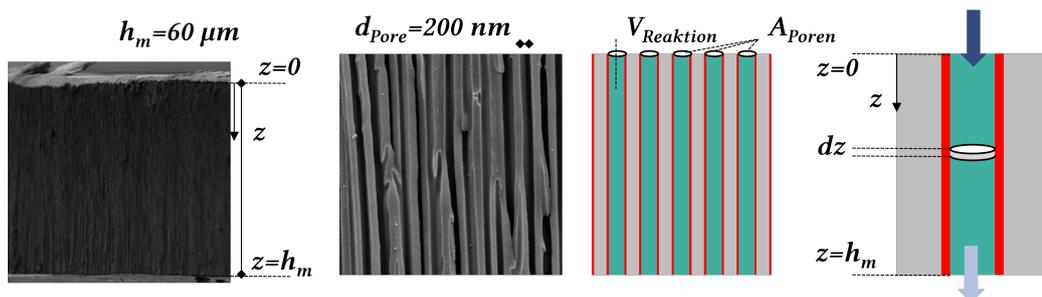


Abbildung 1.1.: Vereinfachung der Membran aus Elektronenmikroskop Aufnahmen zur Modellskizze; grau: AAO-Membran, rot: TiO_2 -Beschichtung, grün: Pore

Für die Dicke der Membran h_m (60 μm [131]) wird die axiale Koordinate z eingeführt und in differentielle Elemente dz eingeteilt. Das Volumen aller Poren wird zu einem Reaktionsvolumen V_{Reaktion} zusammengefasst. Hierzu wird über die Porosität ε (20 % bis 50 % [131], hier Mittelwert angenommen 37,5 %) der Anteil der offenen Porenfläche A_{Poren} aus der aktiven Membranfläche A_m ($2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) berechnet. Mit dem Volumenstrom \dot{V}

III. 1 – Methodik

(0,5 mL/min $\hat{=}$ $8,3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ unter Standardbedingungen) ergibt sich eine Verweilzeit $\bar{\tau}$, in welcher die Reaktion erfolgt, nach folgender Gleichung:

$$\bar{\tau} = \frac{V_{\text{Reaktion}}}{\dot{V}} = \frac{A_m \varepsilon h_m}{\dot{V}} = \frac{A_{\text{Poren}} h_m}{\dot{V}} = 0,54 \text{ s.} \quad (1.1)$$

Zunächst wird des Strömungsprofil in den Membranporen mittels der Reynoldszahl untersucht [109]:

$$Re = \frac{u d_{\text{Pore}}}{\nu} = \frac{\dot{V} d_{\text{Pore}}}{A_{\text{Poren}} \nu}, \quad (1.2)$$

mit: Re : Reynolds-Zahl; u : Strömungsgeschwindigkeit; d_{Pore} : Porendurchmesser (200 nm [131]).

Für die Standardbedingungen dieser Arbeit liegt die Reynolds-Zahl bei $2,22 \times 10^{-5}$. Die Strömung ist somit laminar.

Bei der laminaren Durchströmung einer Membran kommt es zum Zusammenspiel von konvektiven und diffusivem Massentransport sowie der Reaktion. Der diffusive Anteil des Massentransport beruht auf der Fick'schen Gleichung [109]:

$$\frac{dc}{dt} = \mathcal{D} \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (1.3)$$

Dabei beschreibt \mathcal{D} den molekularen Diffusionskoeffizienten, welcher mit der zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort eine Konzentrationsänderung dc über die Zeit dz bewirkt.

Bei einer laminaren Strömung kommt es zum Zusammenspiel von Diffusion und Konvektion in Richtung x . Hierfür wird Dispersionsmodell die axiale Dispersion D_{ax} eingeführt [159]:

$$\frac{dC}{dt} = D_{ax} \frac{d^2C}{dx^2} + u \frac{dC}{dx}. \quad (1.4)$$

Die axiale Dispersion kann für runde Querschnitte mittels der Korrelation von Aris und Taylor berechnet werden [160, 161]:

$$D_{ax} = \mathcal{D} + \frac{u^2 L^2}{192 \mathcal{D}}. \quad (1.5)$$

Um zu bewerten, wie groß der Anteil des diffusiven und des konvektiven Massentransports ist werden dimensionslose Kennzahlen herangezogen. Der Einfluss der Diffusion auf eine konvektive Strömung wird als dimensionslose Kennzahl mittels der Bodenstein-Zahl beschrieben [159]:

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}}. \quad (1.6)$$

Dabei kann für eine Bodenstein-Zahl >100 ideales 'Plug Flow Reaktor' (PFR)-Verhalten angenommen werden. Unter den Standardbedingungen dieser Arbeit liegt die Bodensteinzahl bei $Bo = 12$. Ein ideales PFR-Verhalten liegt somit nicht vor, dennoch überwiegt der konvektive Anteil im Massentransport innerhalb der Membranporen.

Um die folgenden Massenbilanzen zu vereinfachen, beziehungsweise um die folgenden Differentialgleichungen (DGL) lösbar zu halten wird ideales PFR-Verhalten angenommen.

1.2. Reaktionsgeschwindigkeit aus Stoffbilanz

Wie in Kapitel I.3.1.3 beschrieben, wird in der Literatur oft die scheinbare kinetische Konstante k_{app} benutzt um die Effizienz eines Photokatalysators zu vergleichen [51]. Um die Versuchsergebnisse aus Teil II mit diesen Literaturwerten zu vergleichen, wird deren Berechnung aus der Stoffbilanz des PFR hergeleitet.

Die Stoffbilanz für MB im differentiellen Volumenelement $A_{Poren}dz$ entsprechend Abbildung 1.1, berechnet sich als:

$$\frac{dn_{MB}}{dt} = \dot{n}_{MB,ein} - \dot{n}_{MB,aus} - Reak_{MB}, \quad (1.7)$$

mit dn_{MB} : Änderung der Stoffmenge MB (mol); dt : Änderung der Zeit (s); \dot{n}_{MB} : Stoffstrom (mol/s); $Reak_{MB}$: Reaktionsterm (mol/s).

Die dieser Betrachtung zugrunde liegenden Messwerte wurden im stationären Zustand erfasst (siehe Kapitel II.1.5). Im stationären Betrieb gibt es keine Änderung über die Zeit, daher gilt:

$$\frac{dn_{MB}}{dt} = 0. \quad (1.8)$$

Der Stoffstrom berechnet sich aus dem Volumenstrom und der lokalen Konzentration:

$$\dot{n}_{MB} = c_{MB(z)}\dot{V}, \quad (1.9)$$

mit $c_{MB(z)}$: lokale MB-Konzentration an der Stelle z .

Der Reaktionsterm ergibt sich aus dem Produkt der Reaktionsgeschwindigkeit und dem differentiellen Volumenelement:

$$Reak_{MB} = r_{app}A_{Poren}dz, \quad (1.10)$$

mit r_{app} : scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung von MB (mol/(m³ s)).

Aus Gleichung 1.7 mit folgt mit den Gleichungen 1.8, 1.9, und 1.10:

$$0 = c_{MB(z)}\dot{V} - c_{MB(z+dz)}\dot{V} - r_{app}A_{Poren}dz, \quad (1.11)$$

mit $c_{MB(z)} - c_{MB(z+dz)} = dc_{MB}$ folgt:

$$0 = -dc_{MB(z)}\dot{V} - r_{app}A_{Poren}dz. \quad (1.12)$$

Auflösen der Gleichung nach $dc_{MB(z)}$:

$$dc_{MB(z)} = -r_{app} \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} dz. \quad (1.13)$$

1.2.1. LH-Kinetik-Ansatz

Als Kinetik-Ansatz wird die vereinfachte LH-Kinetik für niedrige Konzentrationen als Reaktion erster Ordnung verwendet (siehe Kapitel I.3.1.3):

$$r_{app} = k_{app}c_{MB(z)}, \quad (1.14)$$

mit k_{app} : scheinbare kinetische Reaktionskonstante (1/s).

Durch Einsetzen der Gleichung 1.14 in Gleichung 1.13 folgt:

$$dc_{MB(z)} = -k_{app}c_{MB(z)} \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} dz. \quad (1.15)$$

Diese homogene DGL erster Ordnung kann analytisch gelöst werden. Hierzu wird eine Schließbedingungen benötigt. Dazu wird $c_{MB(z=0)} = c_{MB,0}$ definiert. Die Lösung der DGL lautet:

$$c_{MB(z)} = c_{MB,0} e^{-k_{app} \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} z}. \quad (1.16)$$

Am Ende der Membran wird die Permeat-Konzentration erreicht $c_{MB(z=h_m)} = c_{MB}$. Mit der Gleichung 1.1 und aufgelöst nach der relativen MB-Konzentration folgt:

$$\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = e^{-k_{app} \bar{\tau}}. \quad (1.17)$$

Gleichung 1.17 kann linearisiert werden:

$$\ln \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = -k_{app} \bar{\tau}. \quad (1.18)$$

Und aufgelöst nach k_{app} :

$$k_{app} = -\frac{\ln \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}}{\bar{\tau}}. \quad (1.19)$$

1.3. Kinetik-Ansatz mit Einfluss von ROS

Die photokatalytische Wasseraufbereitung beruht auf reaktiven Spezies (siehe Kapitel I.3.1.2). Um deren Einflussfaktoren richtig abzubilden, wird die Produktion der reaktive Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species') (ROS) in den Kinetik-Ansatz mit aufgenommen. Um einen Kinetik-Ansatz zu erstellen, der einen PFR in Kombination mit dem Einfluss der ROS abbildet, benötigt man mehrere DGL's mit unbekanntem Einflüssen und unbekanntem Konzentrationen. Daher wurde eine solche Kombination in der Literatur bisher nicht beschrieben. Ein solcher Ansatz wird im Folgenden hergeleitet.

Wie in Kapitel I.3.1.3 beschrieben, ist eine Unterscheidung zwischen den reaktiven Spezies für die Kinetik nicht notwendig. Daher wurden alle reaktiven Spezies (e_{CB}^- , h_{VB}^+ , $HO_2\cdot$, H_2O_2 , $OH\cdot_{ads}$, $OH\cdot_{frei}$, etc.) zusammengefasst und als ROS abgekürzt.

Der Ansatz beruht auf der gleichen Massenbilanz (Gleichung 1.7 und Gleichung 1.11) wie in Kapitel 1.2. Dieser wurde durch einen veränderten Kinetik-Ansatz erweitert. Er beruht

auf dem Ansatz von Turchi *et al.* [55], welche als Kinetik-Ansatz zweiter Ordnung die Konzentration der reaktiven Spezies mit einbezieht (siehe Kapitel I.3.1.3):

$$r_{MB} = k_{MB}c_{MB}c_{ROS}, \quad (1.20)$$

mit k_{MB} : Kinetische Konstante für die Zersetzung von MB (L/(mol s)); c_{ROS} : molare Konzentration von ROS.

1.3.1. Stoffbilanz für ROS

Die Konzentration der reaktiven Spezies c_{ROS} wird aus einer eigenen Stoffbilanz für ROS hergeleitet:

$$\frac{dn_{ROS}}{dt} = \dot{n}_{ROS,ein} - \dot{n}_{ROS,aus} + Prod_{ROS} - Reak_{ROS}. \quad (1.21)$$

Diese wird ähnlich der Schritte von Gleichung 1.7 bis 1.13 umgeformt. Mit $Prod_{ROS} = r_{ROS}A_{Poren}dz$: Produktionsterm für ROS und $Reak_{ROS} = Reak_{MB}$ folgt:

$$dc_{ROS(z)} = (r_{ROS} - r_{MB}) \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} dz, \quad (1.22)$$

mit r_{ROS} : Reaktionsgeschwindigkeit für die Produktion von ROS.

Die Beschreibung der Produktion von ROS wird hier als Hypothese eingesetzt. Die Hypothese beruht auf dem Ansatz, dass die Produktion unabhängig von Volumenstrom und MB-Konzentration ist. Als Einflussfaktoren werden die Menge an Katalysator m_{TiO_2} (abgebildet durch die Anzahl an 'Atomic Layer Deposition' (ALD)-Zyklen), die Lichtintensität I_0 und eine Nichtlinearität des Einflusses der Lichtintensität γ angenommen. Zusätzlich wird eine kinetische Konstante für die Produktion von ROS eingeführt. Für die Abnahme der Lichtintensität $I(z)$ über die Dicke der Membran wird eine exponentielle Abnahme über die Membrandicke entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz ($I_0e^{-\alpha z}$) angenommen. Hierfür wird aus den Lichtabsorptionsmessungen (siehe Kapitel II.2.2.4) der Absorptionskoeffizient α für verschiedene ALD-Zyklen berechnet. Die ungleichmäßige Beschichtung von TiO_2 in den Membranporen (siehe Kapitel II.2.2) wird vernachlässigt. Diese Annahmen beruhen auf kinetischen Beschreibungen in der Literatur und wurden bereits im Kapitel I.3.1.3 genauer beschrieben.

$$r_{ROS} = k_{ROS}m_{TiO_2}(I_0e^{-\alpha z})^\gamma, \quad (1.23)$$

mit k_{ROS} : Kinetische Konstante der Produktion von ROS (mol/Ls (mW/cm²)^{- γ}); m_{TiO_2} : Menge an TiO_2 (Beschichtungsdicke als ALD-Zyklen), I_0 : Lichtintensität an der Membran Oberfläche; α Absorptionskoeffizienten der Membran (1/m); γ : Lichtintensitätsabhängigkeit

Aus Gleichung 1.22 mit Gleichung 1.20 und Gleichung 1.23 folgt:

$$dc_{ROS(z)} = (k_{ROS}m_{TiO_2}(I_0e^{-\alpha z})^\gamma - k_{MB}c_{MB(z)}c_{ROS(z)}) \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} dz. \quad (1.24)$$

Die lokale Konzentration von MB ($c_{MB(z)}$) ist zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt. Zur Vereinfachung wird diese lokale Konzentration der Eingangskonzentration ($c_{MB,0}$) gleichgesetzt. Der Reaktionsterm ($Reak_{ROS}$) beziehungsweise der Abbau von ROS wird damit etwas überschätzt.

Wir erhalten eine inhomogene DGL erster Ordnung:

$$dc_{ROS(z)} = (k_{ROS}m_{TiO_2}(I_0e^{-\alpha z})^\gamma - k_{MB}c_{MB,0}c_{ROS(z)}) \frac{A_{Poren}}{\dot{V}} dz, \quad (1.25)$$

mit der Schließbedingung $c_{ROS(z=0)} = 0$, lässt sich die DGL analytisch lösen. Mit diesem Teilergebnis kann orts aufgelöst die lokale Konzentration der reaktiven Spezies über die Dicke der Membran berechnet werden:

$$c_{ROS(z)} = \frac{k_{ROS}m_{TiO_2}I_0^\gamma A_{Poren}}{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} - \alpha \dot{V} \gamma} \left(e^{-\alpha z \gamma} - e^{-\frac{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren}z}{\dot{V}}} \right). \quad (1.26)$$

1.3.2. Stoffbilanz für MB

Mit der im vorherigen Kapitel hergeleiteten lokalen Konzentration der reaktiven Spezies kann nun die Stoffbilanz für MB aufgestellt werden. Aus der Stoffbilanz Gleichung 1.13 folgt mit dem neuen Ansatz Gleichung 1.20:

$$dc_{ROS} = -k_{MB}c_{MB(z)}c_{ROS(z)} \frac{\dot{V}}{A_{Poren}} dz. \quad (1.27)$$

Mit c_{ROS} aus Gleichung 1.26 folgt:

$$dc_{MB} = -k_{MB}c_{MB(z)} \left(\frac{k_{ROS}m_{TiO_2}I_0^\gamma A_{Poren}}{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} - \alpha \dot{V} \gamma} \left(e^{-\alpha z \gamma} - e^{-\frac{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren}z}{\dot{V}}} \right) \right) \frac{\dot{V}}{A_{Poren}} dz. \quad (1.28)$$

Nur durch die oben verwendete Vereinfachung von $c_{MB(z)}$ zu $c_{MB,0}$ im Reaktionsterm von ROS ($Reak_{ROS}$, siehe Gleichung 1.25) ist diese DGL lösbar. Mit der Schließbedingung $c_{MB(z=0)} = c_{MB,0}$ lautet die analytische Lösung der DGL:

$$c_{MB(z)} = c_{MB,0} e^{-\frac{k_{ROS}m_{TiO_2}I_0^\gamma A_{Poren} \left(k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} (1 - e^{-\alpha z \gamma}) + \alpha \dot{V} \gamma \left(e^{-\frac{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren}z}{\dot{V}}} - 1 \right) \right)}{\alpha c_{MB,0} \dot{V} \gamma (k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} - \alpha \dot{V} \gamma)}}}. \quad (1.29)$$

Für die Dicke der Membran $z = h_m$ folgt die relative Permeatkonzentration:

$$\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = e^{-\frac{k_{ROS}m_{TiO_2}I_0^\gamma A_{Poren} \left(k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} (1 - e^{-\alpha h_m \gamma}) + \alpha \dot{V} \gamma \left(e^{-\frac{k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren}h_m}{\dot{V}}} - 1 \right) \right)}{\alpha c_{MB,0} \dot{V} \gamma (k_{MB}c_{MB,0}A_{Poren} - \alpha \dot{V} \gamma)}}}. \quad (1.30)$$

2. Ergebnisse und Diskussion

Die aus den im vorherigen Kapitel hergeleiteten Stoffbilanzen lassen sich mit den Versuchsergebnissen aus Teil II vergleichen. Die Ergebnisse dieser Vergleiche und weitere Schlüsse, welche durch die Modellierung möglich sind, werden in diesem Kapitel diskutiert. Dazu gehören die orts-aufgelösten Konzentrationen von MB und ROS, die Abschätzung des Verbesserungspotentials der Membranen, der Vergleich des einmaligen Durchflusses mit der Rezirkulation, die Möglichkeit der Extrapolation, sowie der Einfluss von Fouling auf die PKM.

2.1. Reaktionsgeschwindigkeit aus Stoffbilanz

Die Feststellung, dass die PKM als PFR und somit die Membranporen als ein Reaktor beschrieben werden kann, bildet die Grundlage der kinetischen Betrachtung. Der erste Ansatz der Beschreibung mittels der in der Literatur üblichen vereinfachten LH-Kinetik für niedrige Konzentration und damit als Kinetik erster Ordnung wurde als nicht hinreichend erkannt. Diese Abweichung wurde bereits in der Veröffentlichung berichtet [1].

Die mittels Gleichung 1.19 berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten und deren kinetische Konstante erster Ordnung k_{app} ist für alle Versuche unterschiedlich (siehe Abbildung 2.1). Das gilt für die Versuche mit Variation der Beschichtungsdicke (ALD-Zyklen) und Lichtintensität I_0 , bei welchen eine Änderung von k_{app} erwartet wird. Es gilt auch für die Versuche mit Variation des Volumenstroms \dot{V} und MB-Konzentration $c_{MB,0}$. Deren Einfluss sollte entsprechend der Gleichung 1.19 abgebildet werden können und k_{app} nicht verändern. Ebenso wird häufig die Linearisierung von Gleichung 1.18 aufgetragen und durch die Steigung k_{app} ermittelt. Dies führte ebenfalls zu keinem nutzbaren Ergebnis (siehe Abbildung Appendix A.4). Es zeigt sich, dass mit dem vereinfachten LH-Ansatz die komplexen Einflüsse im Reaktor nicht abgebildet werden können. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Verweilzeit $\bar{\tau}$ über die Variation des Volumenstroms \dot{V} verändert wurde. Demnach ändert sich ebenfalls die Konzentration der reaktiven Spezies. Ein Vergleich von k_{app} mit Werten aus der Literatur ist so nicht möglich. Deshalb war ein neuer Ansatz notwendig (siehe Kapitel 1.3).

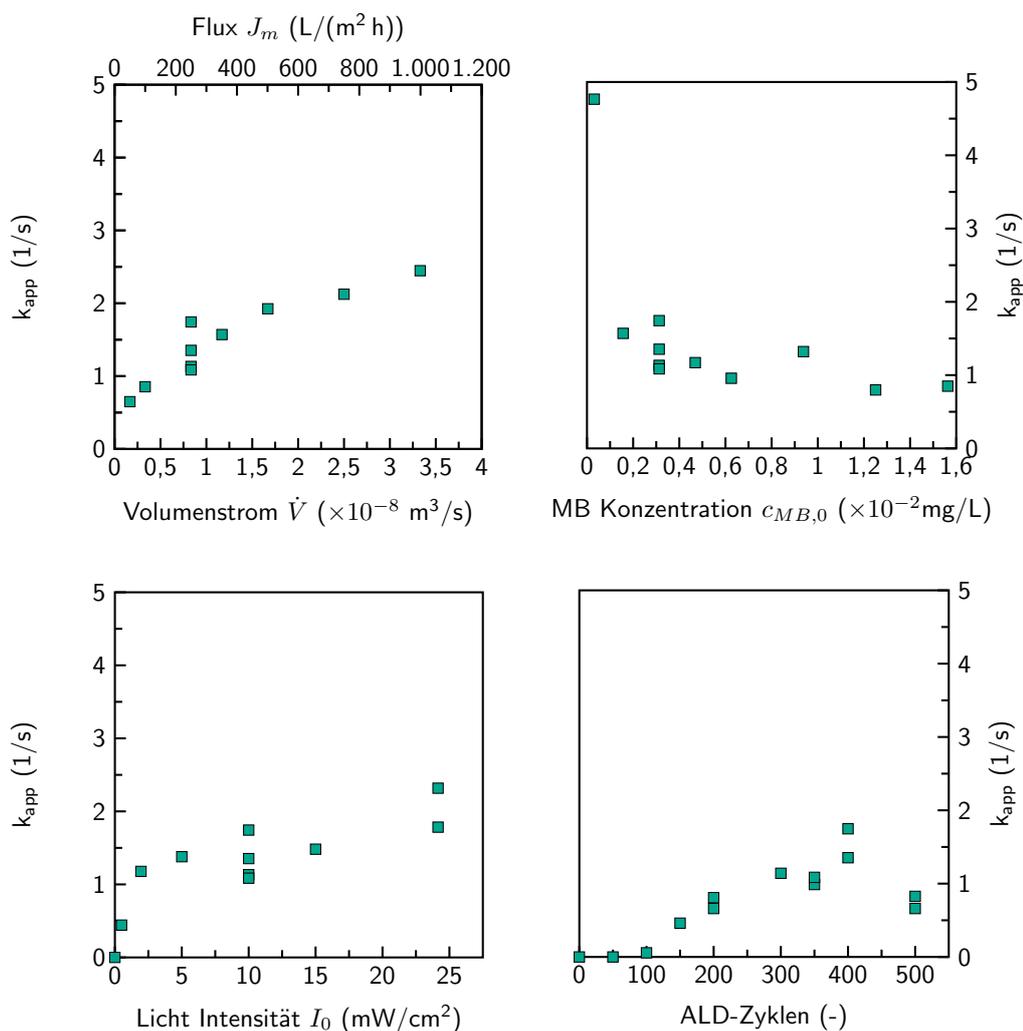


Abbildung 2.1.: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für k_{app} aus Gleichung 1.19 für die Variation von Volumenstrom A), MB-Konzentration B), Lichtintensität C), TiO₂-Beschichtungsdicke als ALD-Zyklen D).

2.2. Kinetik-Ansatz mit Einfluss der ROS

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, kann ein Kinetik-Ansatz erster Ordnung und einer Reaktorbeschreibung als PFR die Einflussfaktoren nicht ausreichend abbilden. Aus diesem Grund wurde in Kapitel 1.3 ein neuer Ansatz hergeleitet. Aus diesem Kinetik-Ansatz zweiter Ordnung mit Einfluss der Konzentration das ROS folgt Gleichung 1.30. In

Tabelle 2.1.: Werte der angepassten Modellierung

Konstante	Wert	Einheit
k_{ROS}	$6,99 \times 10^{-6}$	mol/Ls (mW/cm ²) ^{-γ}
k_{MB}	$6,40 \times 10^4$	L/(mol s)
γ	0,306	-

(Stellen gekürzt, Daten wurden mit ungekürzten Werten berechnet, siehe Appendix B.1)

III. 2 – Ergebnisse und Diskussion

Mathematica wurden die drei Konstanten k_{ROS} , k_{MB} , und γ auf die veröffentlichten experimentellen Daten bei der Variation von \dot{V} , $c_{MB,0}$, I_0 und TiO_2 -Beschichtungsdicke (m_{TiO_2} und α) [1] als „NonlinearModelFit“ angepasst. Mit dem erhaltenen Datensatz (siehe Tabelle 2.1), kann das Modell nun überprüft werden. Das damit aufgestellte Modell erreicht ein adjustiertes Bestimmtheitsmaß von $R_{adj.}^2 = 0,959$.

Das Modell kann die Einflussverläufe aller untersuchten Parameter abbilden (siehe Abbildung 2.2). Der starke Einfluss des Volumenstroms (\dot{V}) bis $1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ und die darauf folgende Abflachung entspricht den experimentellen Ergebnissen (siehe Abbildung 2.2 A). Bei diesem Modell wird der Einfluss des Volumenstroms \dot{V} auf die Verweilzeit $\bar{\tau}$ erweitert und bewirkt eine Änderung der lokalen Konzentration der ROS. Deren Produktion ($Prod_{ROS}$) ist unabhängig vom Volumenstrom \dot{V} , deren Konzentration (c_{ROS}) jedoch von diesem abhängig.

Bei höheren Werten ($\dot{V} > 1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) wird der MB-Abbau um $\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0.1$ unterschätzt. Ein ähnlicher Verlauf ist für den Einfluss der MB-Konzentration zu beobachten. Für niedrige Konzentrationen gibt es einen starken Einfluss, welcher gut abgebildet wird. Bei Werten von $c_{MB,0} > 0,4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ werden niedrigere Umsätze berechnet als gemessen (siehe Abbildung 2.2 B). Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung ist die notwendige Vereinfachung der lokalen MB-Konzentration $c_{MB(z)}$ zur Feed-Konzentration $c_{MB,0}$ in der Herleitung der lokalen ROS-Konzentration (siehe Gleichung 1.25). Diese Vereinfachung führt zu einer erhöhten berechneten Abreaktion der ROS $Reak_{ROS}$ und damit unterschätzten ROS-Konzentration. Durch diese Vereinfachung ist eine Überschätzung des MB-Konzentrationseinflusses erklärbar.

Das Modell bildet den Einfluss der Licht Intensität I_0 entsprechend der experimentellen Daten ab (siehe Abbildung 2.2 C). Der Einfluss der TiO_2 -Beschichtungsdicke durch m_{TiO_2} und α , dargestellt als ALD-Zyklen weicht für 50 und 100 Zyklen sowie für 500 Zyklen von den experimentellen Daten ab (siehe Abbildung 2.2 D). Diese Abweichung lässt sich durch in Kapitel II.2.2 beschriebene Effekte erklären, wonach bei geringen ALD-Zyklen sich erst langsam eine TiO_2 Schicht bildet und für hohe Zyklen die Stabilität der Membranen abnimmt.

Die sehr nahe Beschreibung aller untersuchten Einflussverläufe bestätigt die Annahmen und Hypothesen, auf denen das Modell beruht:

- Beschreibung der Membran-Poren als PFR (Gleichung 1.9),
- Kinetik Ansatz zweiter Ordnung (Gleichung 1.20),
- Abhängigkeit von der ROS-Konzentration (Gleichung (Gleichung 1.20)
- Einflüsse auf die Produktion der ROS (Gleichung 1.23).

III. 2 – Ergebnisse und Diskussion

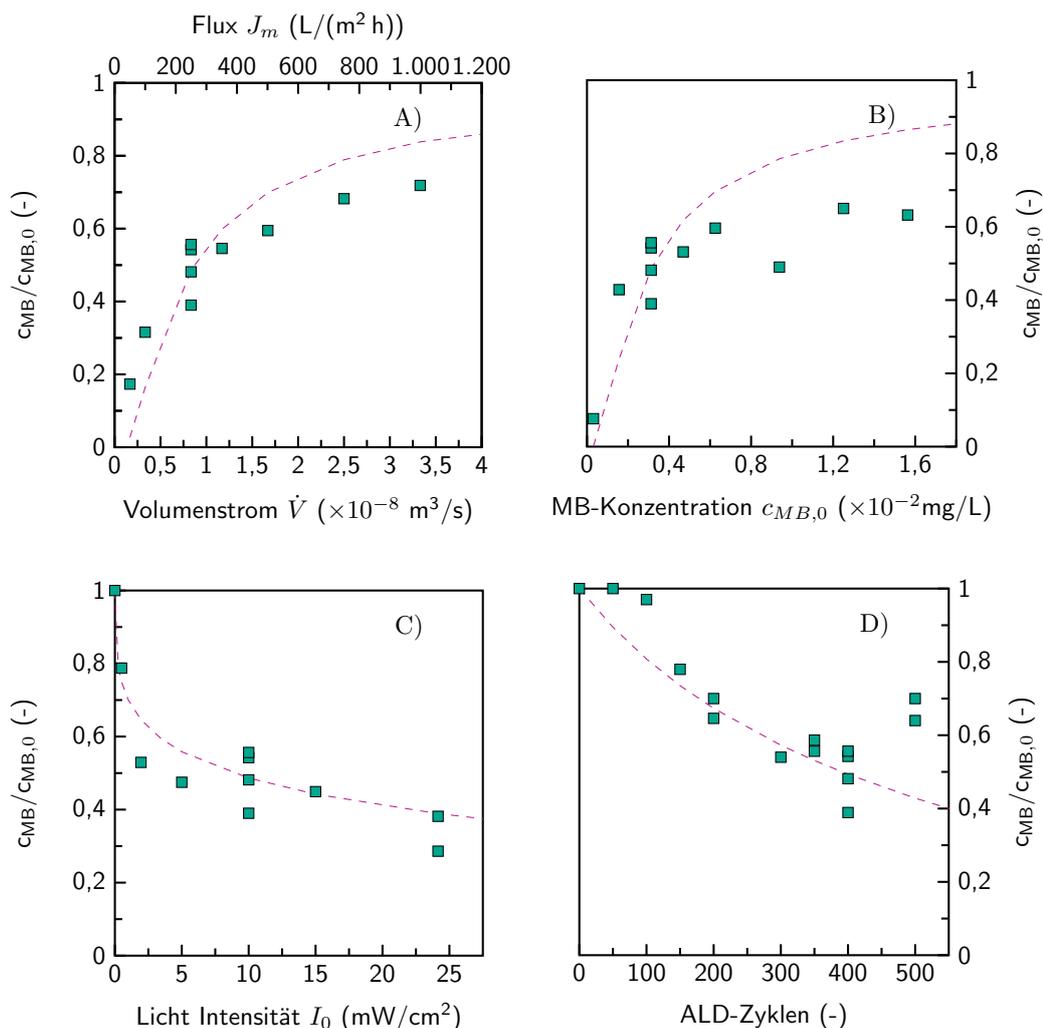


Abbildung 2.2.: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ mit den berechneten Werten aus Gleichung 1.30 für die Variation von Volumenstrom \dot{V} A), MB-Konzentration $c_{MB,0}$ B), Lichtintensität I_0 C), TiO₂-Beschichtungsdicke als ALD-Zyklen D).

Bei der manuellen Variation der kinetischen Konstanten wurde beobachtet, dass eine Erhöhung von k_{MB} um mehrere Größenordnungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis der Gleichung 1.30 hat ($\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} < 0.005$ bei $k_{MB} = 10^{12}$ L/(mol s)). Ein Einfluss von kleineren Werten von k_{MB} wird bei $0.05 \times k_{MB}$ deutlich (siehe Abbildung A.5). Somit hat der Wert von k_{MB} in einem großen Bereich einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Gleichung 1.30. Daraus lässt sich schließen, dass das zu zersetzende Molekül wenig Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Dies entspricht der Beschreibung der Kinetik von photokatalytischen Reaktionen durch Ollis *et al.*, wonach die Struktur des Reaktanten wenig Einfluss auf die Kinetik hat [162].

Dies hat weiterhin zur Folge, dass der Wert nur unpräzise angepasst werden kann. Ein Vergleich der kinetischen Konstanten mit Literaturwerten ist somit notwendig. Für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion von MB mit ROS k_{MB} wurden von Ohno *et al.* Werte in der Größenordnung von 10^{10} L/(mol s) veröffentlicht [163].

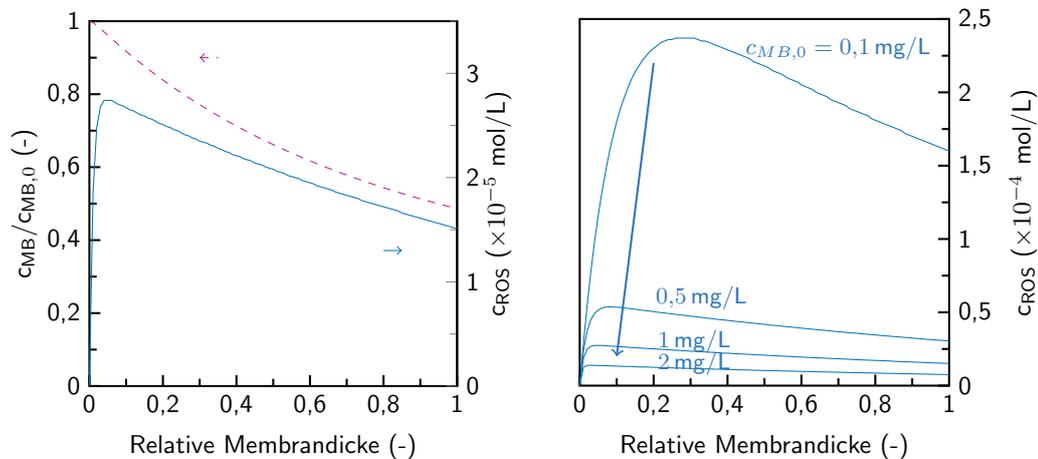


Abbildung 2.3.: Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ (lila) und c_{ROS} (cyan) über relative Membrandicke bei Standardbedingungen (links) und verschiedenen $c_{MB,0}$ (rechts).

Mithilfe der hergeleiteten Gleichungen können die orts aufgelösten Konzentrationen von MB (siehe Gleichung 1.29) und ROS (siehe Gleichung 1.26) berechnet und aufgetragen werden (siehe Abbildung 2.3 (links)). Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der ROS hat zur Folge, dass die Abreaktion der Radikale (r_{MB}) die Produktion (r_{ROS}) überwiegt. Nach initial starkem Anstieg nimmt die ROS-Konzentration über die Dicke der Membran ab. Die Konzentration der ROS erreicht somit bei Standard-Bedingungen $c_{ROS} = 2,74 \times 10^{-5}$ mol/L und fällt über die Dicke der Membran auf $1,51 \times 10^{-5}$ mol/L. Die Produktion der ROS ist somit limitierend. Die Limitierung durch die Produktion der ROS gibt weiterhin Aufschluss über das Verbesserungspotential einer derartigen Membran.

Bei der niedrigsten gemessenen Feed-Konzentration von $c_{MB,0} = 3,13 \times 10^{-4}$ mg/L ist der Reaktionsterm der ROS ($Reak_{ROS}$) geringer. Daher steigt in diesem Fall die Konzentration c_{ROS} auf maximal $2,37 \times 10^{-4}$ mol/L (siehe Abbildung 2.3 (rechts)). In diesem Fall ist die Reaktion nicht durch die Produktion der ROS limitiert. Dies erklärt weiterhin die große Abweichung bei Anwendung der LH-Kinetik (siehe Abbildung Appendix A.4).

2.2.1. Verbesserungspotential der Membranen

Bei der Modellierung der Ergebnisse wurde festgestellt, dass die Produktion von ROS limitierend für die MB-Zersetzung ist. Das größte Verbesserungspotential bietet somit eine Optimierung der photokatalytischen Membranen. Ausgehend von der Trägermembran sind zwei Verbesserungen möglich.

Zum einen kann die Menge an Photokatalysator erhöht werden (m_{TiO_2} und α). Vor allem, wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, wurde nur etwa 50 % der Membrandicke mit TiO_2 beschichtet. Durch eine Optimierung des ALD-Prozesses könnte dieses Potential ausgeschöpft werden. Somit könnte bei gleicher Anzahl an ALD-Zyklen mehr TiO_2 aufgebracht werden und dessen aktive Fläche vergrößert werden. In diesem Modell kann das Potential einer solchen Optimierung abgeschätzt werden.

Die Optimierung der ALD-Beschichtung kann im hergeleiteten Modell durch mehr ALD-

Zyklen abgebildet werden (siehe Abbildung 2.4 A). Eine solche Verdopplung des beschichteten Katalysators kann, entsprechend der Berechnung durch das Modell bei Standardbedingungen eine Verbesserung um $\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0,2$ erreichen.

Zum anderen könnte durch Photokatalysatoren mit höherer Effizienz die kinetische Konstante k_{ROS} erhöht werden. Entsprechend Kapitel I.3.2 sind dabei Verbesserungen um Faktor 2 und mehr möglich [96, 118]. Ein solcher Katalysator hätte entsprechend der Modellvorhersage das Potential bei Standardbedingungen eine Verbesserung um $\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0,25$ zu erreichen (siehe Abbildung 2.4 B).

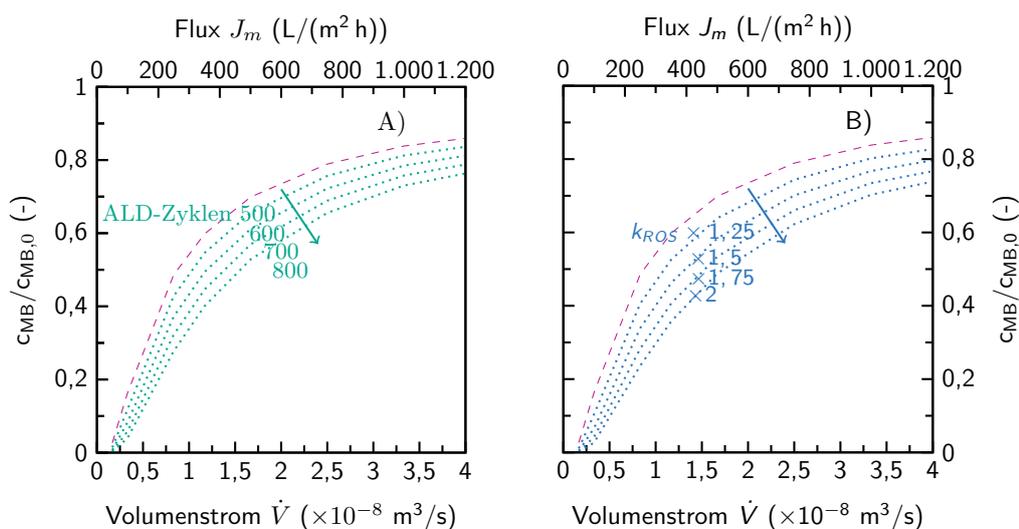


Abbildung 2.4.: Verbesserungspotential als Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ ausgehend von der hergestellten Membran (lila) zu möglichen Verbesserungen durch ALD-Zyklen A) und k_{ROS} B).

2.2.2. Vergleich einmaliger Durchfluss mit Rezirkulation

Durch das Modell kann verglichen werden, wie sich das Ergebnis des einmaligen Durchflusses durch die PKM, im Vergleich zu einer Rezirkulation verhält. Dabei wird die Permeat-Konzentration als Feed-Konzentration des jeweils zweiten, dritten und vierten Durchlaufs durch die PKM angenommen. Bei einem konstanten Standard-Volumenstrom von $\dot{V} = 8,33 \times 10^{-9}$ m³/s kann durch einen zweiten Durchfluss die relative MB-Konzentration von $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0,49$ auf 0,23 verbessert werden (siehe Abbildung 2.5 A). Ein dritter Durchfluss durch die PKM kann den MB-Abbau auf 0,05 erhöhen. Dabei verdoppelt, beziehungsweise verdreifachen sich jedoch auf die Verweilzeit von 0,54 s auf 1,06 s, beziehungsweise auf 1,62 s.

Ein besserer Vergleich ist somit der MB-Abbau bei konstanter Verweilzeit (siehe Abbildung 2.5 B). Daraus kann geschlossen werden, ob es effizienter ist, langsam durch eine PKM oder mehrfach schneller durch die PKM zu strömen. Bei geringen Verweilzeiten $\bar{\tau} < 1$ s ist demnach ein einmaliger Durchfluss im Vorteil.

Der größte Effekt einer Rezirkulation kann erzielt werden, wenn im ersten Durchfluss

die Konzentration soweit reduziert werden kann, dass die Reaktion nicht mehr durch die Produktion der reaktiven Spezies limitiert ist (siehe Kapitel 2.2).

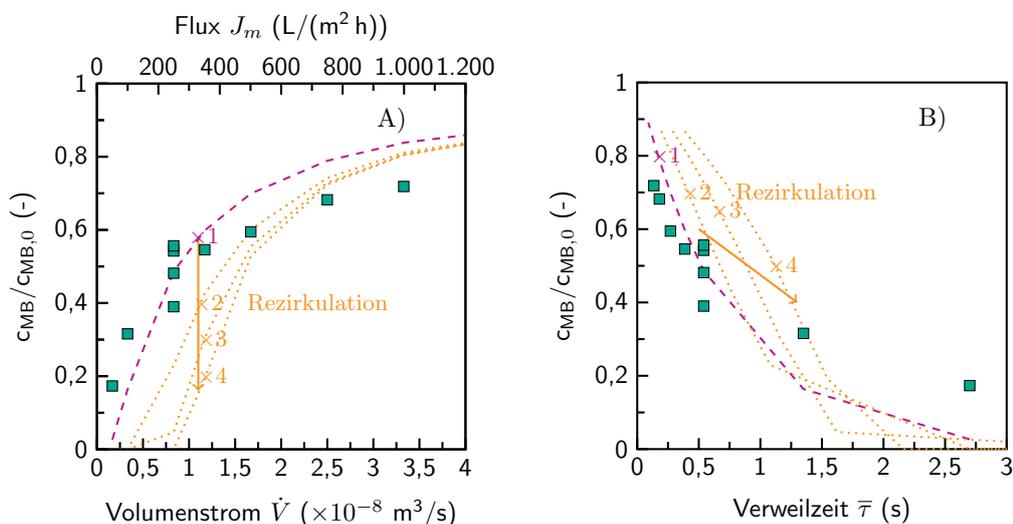


Abbildung 2.5.: Vergleich des einmaligen Durchflusses durch die PKM mit mehrfacher Rezirkulation als $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ aufgetragen gegen \dot{V} A) und gegen $\bar{\tau}$ B).

2.2.3. Möglichkeit der Extrapolation

Das Modell kann zur Extrapolation der Daten eingesetzt werden. Die durchgeführten Versuche wurden mittels eindimensionaler Variation der Parameter ermittelt (ein variiertes Parameter bei gleichbleibenden Standardbedingungen). Durch das Modell können Einflüsse aus gleichzeitig variierten Parametern abgeschätzt werden.

Eine derartige Auftragung ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Die experimentellen Daten sind in der Abbildung als schwarze Punkte eingetragen, die durch das Modell berechneten Werte sind als Fläche darüber gelegt. Dabei werden die Ergebnisse entsprechend dem MB-Abbau von $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 1$ rot nach $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0$ grün eingefärbt. Dabei zeigt sich, dass sowohl für niedrige Volumenströme als auch für niedrige MB-Konzentrationen bis zu einem vollständigen MB-Abbau erreicht werden kann. Für eine Kombination hoher Volumenströme und hoher MB-Konzentrationen ist nahezu kein MB-Abbau zu erwarten.

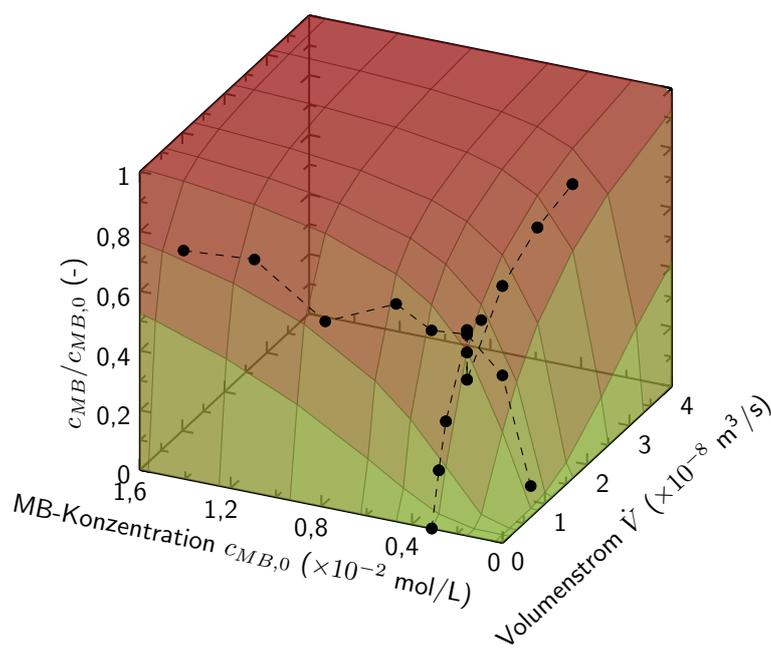


Abbildung 2.6.: Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ für die kombinierten Einflüsse Konzentration $c_{MB,0}$ und Volumenstrom \dot{V} .

2.2.4. Einfluss von Fouling auf die PKM

Eine der größten Herausforderungen von Membranprozessen ist Fouling. Auch wenn die Foulingschicht durch PKM reduziert werden kann [72], macht es Sinn den Einfluss einer Foulingschicht auf eine PKM zu untersuchen.

Bei Fouling handelt es sich um komplexe Vorgänge, welche sich in verschiedensten Arten äußern können. Zur Abbildung in dem hier verwendeten Modell werden die Effekte des Foulings auf zwei Auswirkungen begrenzt.

Zum einen kann eine organische Schicht auf der PKM den Lichteinfall behindern. Zum anderen kann eine Foulingschicht die Permeabilität reduzieren und somit entweder zu einem höheren Druckverlust (bei konstantem Membranflux), oder einem reduzierten Membranflux (bei konstantem Druck) führen. Die Einflüsse dieser Effekte können mit Hilfe des entwickelten Modells untersucht werden.

Bei Versuchen zur Ultrafiltration mit vorgefiltertem Bachwasser wurde innerhalb von 20 Tagen eine Membranfluxreduktion von $21 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ auf $7,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ gemessen [164]. In diesem Zeitraum bildete sich ein Biofilm von etwa $250 \mu\text{m}$ Dicke.

Die Lichtabsorption eines solchen Foulingfilms im relevanten Wellenlängenspektrum ist in der Literatur nicht ausreichend beschrieben. Dies ist auch darauf zurück zu führen, dass die Lichtabsorption sehr stark von den organischen Bestandteilen der verwendeten Wasserquelle abhängt. Eine Abschwächung der Lichtintensität um 90 % überschätzt vermutlich den Einfluss einer Foulingschicht von $250 \mu\text{m}$. Dennoch wurde zur Abschätzung von extremen Bedingungen ein direkter linearer Zusammenhang zwischen Fluxreduktion

und Lichtabschwächung angenommen.

Aus Abbildung 2.7 (links) ist ersichtlich, dass der Effekt der Fluxreduktion und damit verbundenen längeren Verweilzeit zu einem höherem MB-Abbau führt. Die Abschwächung der Lichtintensität wirkt sich weniger gravierend auf den MB-Abbau aus. In der Kombination, selbst mit der beschriebenen Überschätzung der Lichtabschwächung führt das Fouling zu einem verstärkten relativen MB-Abbau. Dieses Ergebnis der Untersuchung des Einflusses von Fouling auf die PKM ist überraschend.

Bei dieser Betrachtung ist jedoch nicht zu vernachlässigen, dass Fouling und damit verbundene Fluxreduktion die behandelte Wassermenge reduziert. Der in Kapitel II.2.3.2 diskutierte absolute MB-Abbau nimmt bei reduziertem Flux durch Fouling ebenfalls ab. Dieser Einfluss ist in Abbildung 2.7 (rechts) dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass sowohl die Fluxreduktion als auch die Lichtreduktion sich negativ auf den absoluten MB-Abbau auswirken.

Des Weiteren wurde bereits in Kapitel I.3.4 beschrieben, dass die photokatalytische Beschichtung einer Membran deren Foulingrisiko reduziert, indem eine organische Foulingschicht photokatalytisch zersetzt werden kann.

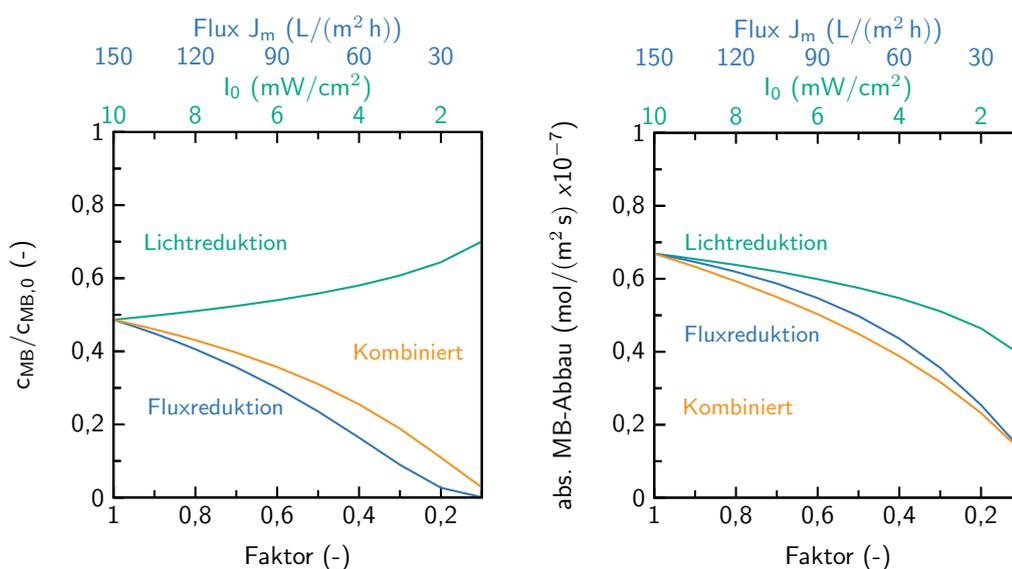


Abbildung 2.7.: Einflüsse von Fouling als dimensionslosem Faktor auf Lichtintensität (grün) und Membranflux (blau) sowie kombiniert (gelb) ausgehend von Standardbedingungen dargestellt als relative Konzentration (links) und absoluten MB-Abbau (rechts).

2.2.5. Limitierungen des Modells und Ausblick

Das in Kapitel 1.3 entwickelte Modell kann die untersuchten Einflussfaktoren abbilden. Jedoch hat das Modell seine Limitierungen. Diese werden im Folgenden besprochen und es wird ein Ausblick in mögliche Weiterentwicklungen gegeben.

Übertragbarkeit auf andere PKM

Das Modell, welches in Kapitel 1.3 entwickelt wurde, ist spezifisch auf die in Teil II hergestellte Membran angepasst. Die Übertragbarkeit auf andere PKM ist aktuell nicht gegeben. Dennoch können mehrere Hypothesen, welche hier angenommen wurden und sich als korrekt erwiesen haben, auf ähnliche Problemstellungen übertragen werden:

Die Beschreibung einer durchströmten Membran als PFR, muss in jedem Einzelfall geprüft werden. Vor allem können sich bei weniger zylindrischen Poren größere Abweichungen ergeben.

Der Produktionsterm $Prod_{ROS}$ muss auf die PKM angepasst werden. In dem hier entwickelten Modell wurde die Katalysatormenge (m_{TiO_2}) als ALD-Zyklen einbezogen. Diese Beschreibung ist selbst auf andere ALD-Beschichtungen nicht übertragbar, da schon kleine Abweichungen im ALD-Protokoll oder der Trägermembran zu anderen Ergebnissen führen können. Jedoch sollte die Katalysatormenge und der Absorptionskoeffizient immer in einen solchen Produktionsterm mit aufgenommen werden.

Experimentelle Bestätigung des Verbesserungspotentials, der Rezirkulation, Extrapolation und Einfluss von Fouling

Die aus dem Modell geschlossenen Verbesserungspotentiale, der Vergleich mit der Rezirkulation, die Extrapolation und der Einfluss von Fouling sind nicht experimentell bestätigt. Die berechneten Ergebnisse können und sollten experimentell überprüft werden, um das Modell weiter auf seine Anwendbarkeit zu testen.

3. Zusammenfassung

In diesem Teil der Doktorarbeit wurden die Ergebnisse des experimentellen Teils mit einem Modell analysiert. Mit Hilfe einer reaktionskinetischen Betrachtung konnten weitere Schlüsse aus den Versuchen gezogen werden.

Hierzu war es angebracht, die in der Literatur übliche Betrachtung nachzuvollziehen. Dabei wurde festgestellt, dass diese auf den verwendeten Versuchsaufbau und den damit verbundenen Prozess nicht anwendbar war. In dieser Arbeit wurden die PKM im einmaligen Durchfluss untersucht. Die Membran konnte hierbei als PFR beschrieben werden, nicht wie häufig in der Literatur als CSTR.

Die in der Literatur häufig stark vereinfacht angewendete LH-Kinetik, als Kinetik erster Ordnung, konnte den Einfluss der Versuchsparameter nicht abbilden. Daher wurde ein neuer Kinetik-Ansatz, zweiter Ordnung, mit dem Einfluss der Konzentration der reaktiven Spezies (vereinfacht als ROS) aufgestellt. Ausgehend von Stoffbilanzen, konnten über mehrere DGL Lösungen für die lokalen Konzentrationen von ROS und MB hergeleitet werden.

Die drei Konstanten k_{ROS} , k_{MB} , und γ wurden auf die veröffentlichten experimentellen Daten angepasst. Mithilfe der Gleichung konnten die Einflüsse der untersuchten Versuchsparameter (\dot{V} , $c_{MB,0}$, I_0 und TiO_2 -Beschichtungsdicke m_{TiO_2} und α) abgebildet werden.

Aus dem entstandenen Modell konnte ein Verbesserungspotential der PKM durch eine optimierte ALD-Beschichtung oder effizientere Photokatalysatoren um $\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0,2$, beziehungsweise $\Delta \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}} = 0,25$ berechnet werden. Der Vergleich des einmaligen Durchflusses mit einer Rezirkulation durch die PKM zeigte, dass diese nur bei einem bereits hohen MB-Abbau im ersten Durchfluss erfolgreich ist. Weiter wurde die Möglichkeit der Extrapolation der Daten dargelegt. Ebenfalls wurde der Einfluss von Fouling auf die PKM mittels des entwickelten Modells untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Fluxreduktion aufgrund der verlängerten Verweilzeit zu einem erhöhten relativen MB-Abbau führen kann. Auf Grund der gleichzeitig reduzierten behandelten Wassermenge wird jedoch der absolute MB-Abbau reduziert.

IV.

Zusammenfassung und Ausblick

1. Zusammenfassung

Die Aufbereitung des Frisch- und Abwassers für über 7,9 Milliarden Menschen ist eine enorme Herausforderung. Zunehmende Schadstoffbelastung und schärfere Regularien, besonders für Mikroverunreinigungen, können mittels konventioneller Wasseraufbereitungsmethoden oft nicht erfüllt werden.

Unter den modernen Aufbereitungsmethoden besitzen die oxidativen Verfahren, vor allem die 'Advanced Oxidation Processes' (AOP) ein enormes Potential. Dieses Potential kann jedoch aufgrund von ungelösten Herausforderungen in der ingenieurtechnischen Umsetzung noch nicht ausgeschöpft werden.

Die photokatalytische Wasseraufbereitung, als Vertreter der AOP, nutzt Energie in Form von Licht, um Verunreinigungen mittels chemischer Reaktionen zu zersetzen. Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Photokatalyse sind dabei bekannt und in der Literatur vielfältig beschrieben, darunter auch mehrere unterschiedliche Ansätze der kinetischen Beschreibung. Ebenfalls in der ingenieurtechnischen Umsetzung gibt es vielfältige Ansätze, bei welchen die Verwendung photokatalytischer Membranen (PKM) im einmaligen Durchfluss besonders vielversprechend sind.

Daher wurden in dieser Doktorarbeit PKMs im einmaligen Durchfluss eingesetzt. Es wurden kommerziell verfügbare, keramische Membranen ausgewählt. Untersucht wurden vier Trägermembranen zweier Hersteller (GE Whatman Anodisc und SmartMembranes) mit jeweils zwei verschiedenen Porengrößen (20 und 200 nm).

Als Photokatalysator wurde TiO_2 mit der Zielkristallstruktur Anatase ausgewählt. Diese wurde mittels 'Atomic Layer Deposition' (ALD) in unterschiedlichen Beschichtungsdicken (0 bis 500 ALD-Zyklen) aufgebracht und kalziniert.

Die Trägermembranen und die hieraus hergestellten PKMs wurden umfassend charakterisiert. Dabei wurden die für die Anwendung wichtigsten Merkmale Morphologie, Beschichtungsdicke, Eindringtiefe der Beschichtung, Kristallographie, Lichtabsorption, Oberflächenladung und Permeabilität bestimmt. Beim Vergleich der Trägermembranen der beiden Hersteller zeigte sich, dass ihre Eigenschaften ähnlich waren. Alle Membranen weisen nahezu zylindrische Poren auf. Die Poren der Membranen mit einem Durchmesser von 200 nm sind über den Membranquerschnitt durchgehend konstant. Davon abweichend werden bei den Membranen mit einem Porendurchmesser von 20 nm diese Porenweite nur auf Oberseite und einer Länge von 200 nm bis 400 nm eingehalten. Im weitere Porenverlauf erweitern sich die Poren auf ebenfalls einen Durchmesser von 200 nm. Die Membranen der beiden Hersteller unterscheiden sich in der Anzahl der Querverbindungen der einzelnen Poren.

Die ALD-Beschichtung der Membranen mit TiO_2 wurde mit 0,03 nm pro ALD-Zyklus auf einem Vergleichssubstrat bestimmt. Damit ergibt sich erst nach ca. 50 ALD-Zyklen eine geschlossene Schicht. Die Beschichtung drang nur zu 50 % der Membrandicke in die Membranporen ein. Dies kann vermutlich auf nicht optimierte Beschichtungsbedingungen zurückgeführt werden. So wurde im diffusionslimitierten Regime gearbeitet und nicht im optimalen, adsorptionslimitierten Regime. Das volle Potential der PKMs wurde somit nicht genutzt. Die Ziel-Kristallstruktur Anatase wurde auf dem Vergleichssubstrat nachgewiesen. Jedoch konnte nicht nachgewiesen werden, ob die Kristallisierung vollständig

IV. 1 – Zusammenfassung

erfolgte, zumal die Kalzinier-Bedingungen nicht optimiert wurden.

Die Membranen absorbierten im relevanten Wellenlängenspektrum über 90 % des Lichts. Bei einer Schichtdicke des optisch aktiven Materials TiO_2 von maximal 15 nm weist dies auf eine teilweise erfolgreiche Beschichtung in den Membranporen hin. Die Permeabilität wurde durch die ALD-Beschichtung reduziert, jedoch blieben die beschichteten Membranen dabei für die weiteren Versuche ausreichend permeabel.

In einer eigens entwickelten Versuchsanlage wurden die hergestellten PKM für die Zersetzung einer Modellverunreinigung im einmaligen Durchfluss getestet. Die Entwicklung, Auslegung der online-Analytik, Aufbau, Programmierung, Validierung und Betrieb dieser photokatalytischen Membran-Filtrations-Anlage stellten eine ingenieurtechnische Herausforderung dar. Die beschichteten Membranen wurden im kontinuierlichen Durchfluss für die Zersetzung von Methylenblau (MB) als Modellverunreinigung verwendet.

Im Vergleich der vier unterschiedlichen Trägermembranen zeigten sich, trotz der zuvor beschriebenen Unterschiede nur geringe Abweichungen in der photokatalytischen Aktivität. Ab 100 ALD-Zyklen wurde für alle Trägermembranen die photokatalytische Aktivität nachgewiesen. Die Aktivität nahm mit weiterer Beschichtungsdicke zu. Oberhalb von 400 ALD-Zyklen schien die TiO_2 -Menge nicht mehr der limitierende Faktor zu sein. Die Membran SM200 mit 400 ALD-Zyklen TiO_2 zeigte den höchsten MB-Abbau mit 40 % bis 60 % bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/h (entspricht einem Membranflux von 150 L/(m² h)) bei einer MB-Konzentration von 1 mg/L und einer Lichtintensität von 10 mW/cm². Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit im Vergleich zu den anderen Membranen wurde dieser Membrantyp für die weiteren Versuche über den Einfluss des Volumenstroms, der MB-Konzentration und Lichtintensität gewählt. Für jeden Versuch wurde eine neue PKM hergestellt.

Die Versuche über den Einfluss des Volumenstroms zeigten einen MB-Abbau von 80 % bei 0,1 mL/min. Der zunächst starke Einfluss bei steigendem Volumenstrom flachte bei 2 mL/min auf unter 30 % ab. Dabei stieg der absolute MB-Abbau weiter an.

Ein ähnlicher Einfluss wurde bei der Variation der MB-Konzentration festgestellt. So wurden >92 % bei 0,1 mg/L und 37 % bei 5 mg/L gemessen. Der Einfluss war ebenfalls bei niedrigen Werten deutlich stärker als bei höheren Werten.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Lichtintensität zeigte sich überraschend, dass bereits bei niedrigen Werten eine hohe photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden konnte. Bis zu einer Lichtintensität von 5 mW/cm² nimmt der MB-Abbau auf etwa 50 % zu. Bei weiter steigender Lichtintensität flacht der Einfluss ab. So könnte die Membran bereits bei der Lichtintensität des ultraviolett (UV)-Anteils des terrestrischen Sonnenlichts (3,65 mW/cm²) eingesetzt werden.

Der experimentelle Teil erbrachte Versuchsergebnisse, die sich von der Literatur unterscheiden und Fragen unbeantwortet ließen. So ist der zunehmende absolute MB-Abbau mit zunehmendem Volumenstrom in der Literatur selten beschrieben. Auch die Abflachung des Einflusses der Konzentration bei höheren Konzentrationen von MB konnte nicht erklärt werden. Es wurde erwartet, dass eine kinetische Beschreibung hierzu Erkenntnisse liefert. In hinreichender Näherung wurde die Beschreibung der Membranporen als 'Plug Flow Reaktor' (PFR) gewählt und das System mittels Stoffbilanzen modelliert. Dabei zeigte sich, dass die häufig verwendete, vereinfachte Langmuir-Hinshelwood (LH)-Kinetik nicht

ausreichte, um die Einflüsse der Versuchsparameter zu beschreiben. Daher wurde auf Basis einer Kinetik zweiter Ordnung und Einfluss der Konzentration der reaktiven Sauerstoffspezies ('reactive oxygen species') (ROS) eine neue kinetische Beschreibung der Versuche hergeleitet. Dabei wurde die Produktion der ROS als unabhängig von Volumenstrom und MB-Konzentration angenommen.

Mit dem hergeleiteten, neuartigen Kinetikansatz war es möglich die Einflüsse der Versuchsparameter abzubilden. So liegen die berechneten Werte des MB-Abbau bei allen vier Einflussparametern auf den Kurvenverläufen der experimentellen Daten. Diese große Übereinstimmung bestätigt die Annahmen des Modells, darunter fallen die vier Grundhypothesen:

- Membranporen als PFR
- Kinetik zweiter Ordnung
- ROS-Konzentration
- Produktion der ROS

Das Modell stellt ein Werkzeug dar, mit dessen Hilfe, die lokalen Konzentrationsverläufe für MB und ROS in der Membran während der Durchströmung berechnet werden können. Daraus lässt sich schließen, dass der photokatalytische Prozess durch die erreichte Produktion der ROS limitiert wird. Dies erklärt die zuvor beschriebenen Fragen über die Einflüsse des Volumenstroms und der MB-Konzentration. Damit ergibt sich die Gewichtung der ROS-Produktion als kritische Größe der photokatalytischen Wasseraufbereitung im einmaligen Durchfluss und unterstützt die Infragestellung der Verweilzeit als kritische Größe des Prozesses [1].

Mit dem Modell kann das Verbesserungspotential der PKM durch eine Optimierung der Beschichtung abgeschätzt werden. Ein Verbesserungspotential von 45 % scheint realistisch. Der Vergleich eines Betriebs der Membran im einfachen Durchfluss mit einem Betrieb in Rezirkulation wurde mithilfe des Modells durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei kurzer Verweilzeit ein einmaliger Durchfluss Vorteile bietet. Eine Rezirkulation bringt nur Vorteile, wenn im ersten Durchfluss die Konzentration soweit reduziert wird, dass die Reaktion nicht mehr durch die Produktion der ROS limitiert ist.

Im Modell lassen sich aus den eindimensionalen Versuchsergebnissen durch Extrapolation neue Datenpunkte berechnen, die außerhalb der Versuchsmatrix liegen. So können Einflüsse aus gleichzeitig variierten Parametern ermittelt werden.

Für eine reale Anwendung ist Fouling als eines der größten Hindernisse Membran-basierter Wasseraufbereitung zu unterstellen. Das Modell bietet auch hierfür ein Werkzeug, um den qualitativen Einfluss auf die PKM zu untersuchen. Die Berechnung hat ergeben, dass der Einfluss auf den relativen MB-Abbau durch eine Fluxreduktion größer ist als der Effekt der Lichtabschirmung. Jedoch wirken sich beide Faktoren negativ auf den absoluten MB-Abbau aus.

Das Ziel dieser Doktorarbeit, weitere ingenieurtechnischen Erkenntnisse zur Nutzbarkeit der photokatalytischen Wasseraufbereitung zu liefern, wurde erreicht. Photokatalytische Membranen können eine effiziente Methode zur Wasseraufbereitung bieten.

In dieser Arbeit wurde erfolgreich PKM hergestellt, deren Aktivität nachgewiesen und in einem neu entwickelten Modell abgebildet.

2. Ausblick

Alle in dieser Doktorarbeit durchgeführten Versuche wurden in Reinstwasser mit einer einfachen Modellverunreinigung durch geführt. Für eine reale Umsetzung ist es notwendig schrittweise die Komplexität der Wassermatrix zu erhöhen und reale Verunreinigungen einzusetzen. Erste Versuche zum Einfluss des pH-Werts, eines Kohlensäure-Bicarbonat-Puffer so wie einer NaCl-Hintergrundkonzentration wurden in Rahmen der Doktorarbeit durchgeführt, erwiesen sich jedoch als nicht ausreichend reproduzierbar. Daher wurde entschieden diese Ergebnisse nicht in diese Dissertation aufzunehmen. Ebenfalls wurden Versuche mit niedrig-konzentrierten Hormonen als Beispiel realer Mikroverunreinigungen durchgeführt. Diese Versuche zeigten ebenfalls eine geringe Reproduzierbarkeit und einen geringen Abbau. Ähnliche Versuche mit einer anderen photokatalytischen Membran wurden von Lyubimenko *et al.* veröffentlicht [140].

Die großtechnische Umsetzung der photokatalytischen Wasseraufbereitung mittels einmal durchströmten Membranen benötigt noch weitergehende Forschung. Für viele Verunreinigungen ist ein Abbau von über 99,99 % nötig, um die gesetzten Grenzwerte zu erreichen. Ob dies mittels PKM zu erreichen ist, bleibt bis dahin offen.

Literatur

- [1] T. Berger, C. Regmi, A. Schäfer und B. Richards. “Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO₂ on ceramic membranes in single-pass flow-through operation”. In: *Journal of Membrane Science* 604 (März 2020), S. 118015.
- [2] Deutsche Stiftung Weltbevölkerung (DSW). *Weltbevölkerung zum Jahreswechsel 2021/2022: 7.920.278.000 Menschen leben auf der Erde*. 2021.
- [3] European Environment Agency. *Europe’s environment. An Assessment of Assessments*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2011.
- [4] R. P. Schwarzenbach, B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten und B. Wehrli. “The challenge of micropollutants in aquatic systems”. In: *Science (New York, N.Y.)* 313.5790 (Aug. 2006), S. 1072–1077.
- [5] Das Europäische Parlament und Der Rat der Europäischen Union. “Richtlinie (EU) 2020/2184 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch”. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (2020).
- [6] Das Europäische Parlament und Der Rat der Europäischen Union. “Richtlinie 2000/60/EG”. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2000).
- [7] Das Europäische Parlament und Der Rat der Europäischen Union. “Entscheidung Nr. 2455/2001/EG”. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2001), S. 1–5.
- [8] Das Europäische Parlament und Der Rat der Europäischen Union. “Richtlinie 2013/39/EU”. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (2013), S. 1–17.
- [9] Die Europäische Kommission. “Durchführungsbeschluss (EU) 2020/1161 der Kommission”. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* 5 (2020), S. 32–35.
- [10] Das Europäische Parlament und Der Rat der Europäischen Union. “Verordnung (EU) 2020/741 über Mindestanforderungen an die Wasserwiederverwendung”. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* (2020).
- [11] National Research Council. *Water Reuse: Potential for Expanding the Nation’s Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater*. Washington, DC: National Academies Press, 2012.
- [12] U. von Gunten. “Oxidation processes in water treatment: are we on track?” In: *Environmental Science & Technology* 52.9 (2018), S. 5062–5075.
- [13] A. Baur, P. Fritsch, W. Hoch, G. Merkl, J. Rautenberg, M. Weiß und B. Wricke. *Mutschmann / Stimmelmayer Taschenbuch der Wasserversorgung*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2019.
- [14] D. Gerrity und S. Snyder. “Wastewater and Drinking Water Treatment Technologies”. In: *Human Pharmaceuticals in the Environment*. Hrsg. von B. W. Brooks und D. B. Huggett. New York: Springer Science+Business Media, 2012, S. 225–255.

- [15] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang und X. C. Wang. “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment”. In: *Science of the Total Environment* 473-474 (2014), S. 619–641.
- [16] A. I. Schäfer, L. D. Nghiem und T. D. Waite. “Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis”. In: *Environmental Science & Technology* 37.1 (Jan. 2003), S. 182–188.
- [17] I. Ihsanullah, M. A. Atieh, M. Sajid und M. K. Nazal. “Desalination and Environment: A Critical Analysis of Impacts, Mitigation Strategies, and Greener Desalination Technologies”. In: *Science of The Total Environment* 780 (2021), S. 146585.
- [18] E. Worch. *Adsorption Technology in Water Treatment*. Göttingen: DE GRUYTER, 2012.
- [19] L. Hernández-Leal, H. Temmink, G. Zeeman und C. J. Buisman. “Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon”. In: *Water Research* 45.9 (2011), S. 2887–2896.
- [20] M. Sievers. “Advanced Oxidation Processes”. In: *Treatise on Water Science*. Bd. 50. January. Elsevier, Jan. 2011, S. 377–408.
- [21] S. Parsons. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Bd. 5. London: IWA Publishing, 2005.
- [22] 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”. In: *Journal of Environmental Management* 208 (2018), S. 56–76.
- [23] M. I. Stefan. *Advanced oxidation processes for water treatment : fundamentals and applications*. London: IWA Publishing, 2017.
- [24] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes und U. Hübner. “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review”. In: *Water Research* 139 (2018), S. 118–131.
- [25] G. R. Buettner. “The Pecking Order of Free Radicals and Antioxidants: Lipid Peroxidation, α -Tocopherol, and Ascorbate”. In: *Archives of Biochemistry and Biophysics* 300.2 (1993), S. 535–543.
- [26] Y. Nosaka und A. Y. Nosaka. “Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis”. In: *Chemical Reviews* 117.17 (2017), S. 11302–11336.
- [27] D. Minakata, J. Hollender, S. G. Zimmermann, S. Koepke, M. Krauss, C. S. McArdell, C. Ort, H. Singer, U. Von Gunten, H. Siegrist, H. Zhu, Z. Shen, Q. Tang, W. Ji, L. Jia, M. M. Huber, S. Canonica, G. Y. Park, U. Von Gunten, H. Kušić, B. Rasulev, D. Leszczynska, J. Leszczynski, N. Koprivanac, X. Jin, S. Peldszus, P. M. Huck, M. M. Huber, X. X. Wang, B. Zhou, H. Yang, X. X. Wang, Y. Xie, S. Sudhakaran, S. Lattemann, G. L. Amy, S. W. Hovorka, C. Schöneich, H. Lei, S. A. Snyder, U. Von Gunten, S. Sudhakaran, J. Calvin, G. L. Amy, G. Castro, J. Casado, I. Rodríguez, M. Ramil, A. Ferradás, R. Cela, Y. Lee, U. Von Gunten, S. Sudhakaran und G. L. Amy. “Supplementary Information Elimination of organic micropollutants in a municipal

- wastewater treatment plant upgraded with a full scale post-ozonation followed by sand filtration”. In: *Water Research* 43.20 (2012), S. 7862–7869.
- [28] K. Kabra, R. Chaudhary und R. L. Sawhney. “Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.24 (2004), S. 7683–7696.
- [29] M. Gmurek, M. Olak-Kucharczyk und S. Ledakowicz. “Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review”. In: *Chemical Engineering Journal* 310 (Feb. 2017), S. 437–456.
- [30] D. M. Cwiertny, S. A. Snyder, D. Schlenk und E. P. Kolodziej. “Environmental Designer Drugs: When Transformation May Not Eliminate Risk”. In: *Environmental Science & Technology* 48.20 (Okt. 2014), S. 11737–11745.
- [31] B. I. Escher, N. Bramaz und C. Ort. “JEM Spotlight: Monitoring the treatment efficiency of a full scale ozonation on a sewage treatment plant with a mode-of-action based test battery”. In: *Journal of Environmental Monitoring* 11.10 (2009), S. 1836–1846.
- [32] E. L. Cates. “Photocatalytic water treatment: So where are we going with this?” In: *Environmental Science and Technology* 51.2 (2017), S. 757–758.
- [33] S. E. Braslavsky. “Glossary of terms used in photochemistry , 3 rd edition (IUPAC Recommendations 2006)”. In: *Pure and Applied Chemistry* 79.3 (2007), S. 293–465.
- [34] W. Doerffler und K. Hauffe. “Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces”. In: *Journal of Catalysis* 3.2 (1964), S. 156–170.
- [35] W. Doerffler und K. Hauffe. “Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces”. In: *Journal of Catalysis* 3.2 (1964), S. 171–178.
- [36] C. Belver, J. Bedia, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón und J. J. Rodriguez. *Semiconductor Photocatalysis for Water Purification*. 2019, S. 581–651.
- [37] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi und D. W. Bahnemann. “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”. In: *Chemical Reviews* 95.1 (Jan. 1995), S. 69–96.
- [38] S. Y. Lee und S. J. Park. “TiO₂ photocatalyst for water treatment applications”. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19.6 (2013), S. 1761–1769.
- [39] H. Kisch. *Semiconductor Photocatalysis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2015.
- [40] D. W. Bahnemann. “Photocatalytic water treatment: Solar energy applications”. In: *Solar Energy* 77.5 (2004), S. 445–459.
- [41] R. Ahmad, Z. Ahmad, A. U. Khan, N. R. Mastoi, M. Aslam und J. Kim. “Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications”. In: *Biochemical Pharmacology* 4.4 (2016), S. 4143–4164.

- [42] I. K. Konstantinou und T. A. Albanis. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 49.1 (2004), S. 1–14.
- [43] C. Wang, H. Liu und Y. Qu. "TiO₂ -Based Photocatalytic Process for Purification of Polluted Water: Bridging Fundamentals to Application". In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), S. 1–14.
- [44] S. Das und V. C. Srivastava. "Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters". In: *Photochem. Photobiol. Sci.* (2016), S. 714–730.
- [45] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow und C. Saint. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review". In: *Water Research* 44.10 (2010), S. 2997–3027.
- [46] E. Bet-moushoul, Y. Mansourpanah, K. Farhadi und M. Tabatabaei. "TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes". In: *Chemical Engineering Journal* 283 (2015), S. 29–46.
- [47] U. I. Gaya, A. H. Abdullah und . "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9.1 (2008), S. 1–12.
- [48] P. Argurio, E. Fontananova, R. Molinari und E. Drioli. "Photocatalytic membranes in photocatalytic membrane reactors". In: *Processes* 6.9 (2018), S. 162.
- [49] W. K. Jo und R. J. Tayade. "Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes". In: *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* 35.11 (2014), S. 1781–1792.
- [50] S. Mozia. "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review". In: *Separation and Purification Technology* 73.2 (2010), S. 71–91.
- [51] S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang und H. Wang. "TiO₂ based photocatalytic membranes: A review". In: *Journal of Membrane Science* 472 (2014), S. 167–184.
- [52] R. Daghrir, P. Drogui und D. Robert. "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.10 (2013), S. 130226090752004.
- [53] J. M. Herrmann. "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". In: *Catalysis Today* 53.1 (1999), S. 115–129.
- [54] A. Fujishima, X. Zhang und D. A. Tryk. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". In: *Surface Science Reports* 63.12 (2008), S. 515–582. arXiv: arXiv: 1011.1669v3.

Literatur

- [55] C. S. Turchi und D. F. Ollis. "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack". In: *Journal of Catalysis* 122.1 (März 1990), S. 178–192.
- [56] H. Gerischer und A. Heller. "The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles". In: *Journal of Physical Chemistry* 95.13 (1991), S. 5261–5267.
- [57] B. Kraushaar-Czarnetzki. *Vorlesung Heterogene Katalyse I*.
- [58] D. D. Phan, F. Babick, M. T. Nguyen, B. Wessely und M. Stintz. "Modelling the influence of mass transfer on fixed-bed photocatalytic membrane reactors". In: *Chemical Engineering Science* 173 (2017), S. 242–252.
- [59] W.-Y. Y. Wang, A. Irawan und Y. Ku. "Photocatalytic degradation of Acid red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube". In: *Water Research* 42.19 (Dez. 2008), S. 4725–4732.
- [60] R. Marschall. "Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity". In: *Advanced Functional Materials* 24.17 (Mai 2014), S. 2421–2440.
- [61] D. Ollis, P. Pichat und N. Serpone. "TiO₂ photocatalysis-25 years". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 99.3-4 (2010), S. 377.
- [62] A. L. Linsebigler, G. Lu und J. T. Yates. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results". In: *Chemical Reviews* 95.3 (Mai 1995), S. 735–758.
- [63] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo und D. W. Bahnemann. "Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials". In: *Chemical Reviews* 114.19 (2014). arXiv: arXiv:1011.1669v3.
- [64] V. Etacheri, C. D. Valentin, J. Schneider, D. W. Bahnemann, S. C. Pillai, C. Di Valentin, J. Schneider, D. W. Bahnemann und S. C. Pillai. "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments". In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (2015), S. 1–29.
- [65] X. Chen und S. S. Mao. "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications". In: *Chemical Reviews* 107.7 (Juli 2007), S. 2891–2959.
- [66] D. A. Hanaor und C. C. Sorrell. "Review of the anatase to rutile phase transformation". In: *Journal of Materials Science* 46.4 (2011), S. 855–874.
- [67] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter und M. Batzill. "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films". In: *Scientific Reports* 4.1 (2015), S. 1–8.
- [68] C. Günnemann, C. Haisch, M. Fleisch, J. Schneider, A. V. Emeline und D. W. Bahnemann. "Insights into Different Photocatalytic Oxidation Activities of Anatase, Brookite, and Rutile Single-Crystal Facets". In: *ACS Catalysis* 9.2 (2019), S. 1001–1012.

- [69] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss und C. Wöll. “Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy”. In: *Physical Review Letters* 106.13 (2011), S. 1–4.
- [70] W. H. Koppenol. “Reactions involving singlet oxygen and the superoxide anion”. In: *Nature* 262.5567 (Juli 1976), S. 420–421.
- [71] Europäische Kommission. “Verordnung (EU) 2020/217 der Kommission zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt”. In: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* 2 (2020).
- [72] W. Zhang, L. Ding, J. Luo, M. Y. Jaffrin und B. Tang. “Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review”. In: *Chemical Engineering Journal* 302 (2016), S. 446–458.
- [73] Y. Shi, J. Huang, G. Zeng, W. Cheng und J. Hu. “Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light?” In: *Journal of Membrane Science* 584. January (2019), S. 364–392.
- [74] N. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Yu und H. L. Chan. “Microfluidic reactors for photocatalytic water purification”. In: *Lab on a Chip* 14.6 (2014), S. 1074–1082.
- [75] S. Corbel, N. Becheikh, T. Roques-Carmes und O. Zahraa. “Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor”. In: *Chemical Engineering Research and Design* 92.4 (2014), S. 657–662.
- [76] Q. Xu, J. Yang, J. Dai, Y. Yang, X. Chen und Y. Wang. “Hydrophilization of porous polypropylene membranes by atomic layer deposition of TiO₂ for simultaneously improved permeability and selectivity”. In: *Journal of Membrane Science* 448 (2013), S. 215–222.
- [77] S. H. You und C. T. Wu. “Fouling removal of UF membrane with coated TiO₂ nanoparticles under UV irradiation for effluent recovery during TFT-LCD manufacturing”. In: *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013).
- [78] R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, A. D. Paola, V. Loddo, L. Palmisano und M. Schiavello. “Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification”. In: *Catalysis Today* 55.1-2 (Jan. 2000), S. 71–78.
- [79] V. Gitis und G. Rothenberg. *Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2016.
- [80] A. M. Md Jani, D. Losic und N. H. Voelcker. “Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications”. In: *Progress in Materials Science* 58.5 (2013), S. 636–704.
- [81] P. Kumari, N. Bahadur und L. F. Dumée. “Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants – A review”. In: *Separation and Purification Technology* 230. July 2019 (2020), S. 115878.

- [82] R. L. Puurunen. "Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum / water process Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum / water process". In: *Journal of Applied Physics* 97.121301 (2005).
- [83] S. M. George. "Atomic layer deposition: An overview". In: *Chemical Reviews* 110.1 (Jan. 2010), S. 111–131.
- [84] A. W. Ott, K. C. McCarley, J. W. Klaus, J. D. Way und S. M. George. "Atomic layer controlled deposition of Al₂O₃ films using binary reaction sequence chemistry". In: *Applied Surface Science* 107 (1996), S. 128–136.
- [85] M. Weber, A. Julbe, A. Ayral, P. Miele und M. Bechelany. "Atomic layer deposition for membranes: Basics, challenges, and opportunities". In: *Chemistry of Materials* 30.21 (2018), S. 7368–7390.
- [86] H. C. Yang, R. Z. Waldman, Z. Chen und S. B. Darling. "Atomic layer deposition for membrane interface engineering". In: *Nanoscale* 10.44 (2018), S. 20505–20513.
- [87] F. Li, L. Li, X. Liao und Y. Wang. "Precise pore size tuning and surface modifications of polymeric membranes using the atomic layer deposition technique". In: *Journal of Membrane Science* 385-386.1 (2011), S. 1–9.
- [88] M. Kemell, V. Pore, J. Tupala, M. Ritala und M. Leskelä. "Atomic layer deposition of nanostructured TiO₂ photocatalysts via template approach". In: *Chemistry of Materials* 19.7 (2007), S. 1816–1820.
- [89] S.-M. Lee, G. Grass, G.-M. Kim, C. Dresbach, L. Zhang, U. Gösele und M. Knez. "Low-temperature ZnO atomic layer deposition on biotemplates: flexible photocatalytic ZnO structures from eggshell membranes". In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.19 (2009), S. 3608.
- [90] Y.-C. Liang, C.-C. Wang, C.-C. Kei, Y.-C. Hsueh, W.-H. Cho und T.-P. Perng. "Photocatalysis of Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays formed by atomic layer deposition". In: *Journal of Physical Chemistry C* 115.19 (2011), S. 9498–9502.
- [91] F. Kayaci, C. Ozgit-akgun, I. Donmez, N. Biyikli und T. Uyar. "Polymer - inorganic core-shell nano fibers by electrospinning and atomic layer deposition: Flexible Nylon-ZnO core-shell nano fiber mats and their photocatalytic activity". In: *Applied Materials & Interfaces* 4 (2012), S. 6185–6194.
- [92] F. Kayaci, C. Ozgit-Akgun, N. Biyikli und T. Uyar. "Surface-decorated ZnO nanoparticles and ZnO nanocoating on electrospun polymeric nanofibers by atomic layer deposition for flexible photocatalytic nanofibrous membranes". In: *RSC Advances* 3.19 (2013), S. 6817.
- [93] H.-S. Chen, P.-H. Chen, S.-H. Huang und T.-P. Perng. "Toward highly efficient photocatalysis: a flow-through Pt@TiO₂@AAO membrane nanoreactor prepared by atomic layer deposition." In: *Chemical communications* 50.33 (2014), S. 4379–4382.

- [94] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli und T. Uyar. "Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density". In: *Nanoscale* 6.17 (2014), S. 10224.
- [95] F. Kayaci, S. Vempati, C. Ozgit-Akgun, N. Biyikli und T. Uyar. "Enhanced photocatalytic activity of homoassembled ZnO nanostructures on electrospun polymeric nanofibers: A combination of atomic layer deposition and hydrothermal growth". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157 (2014), S. 173–183.
- [96] C. Su, T. Yang, V. Gurylev und S. Huang. "Extremely high efficient nanoreactor with Au@ ZnO catalyst for photocatalysis". In: *Nanotechnology* 26.39 (2015), S. 394001.
- [97] D. Li, J. Hu, Z.-x. Low, Z. Zhong und Y. Wang. "Hydrophilic ePTFE Membranes with Highly Enhanced Water Permeability and Improved Efficiency for Multipollutant Control". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.10 (März 2016), S. 2806–2812.
- [98] N. Li, Y. Tian, J. J. Zhang, Z. Sun, J. Zhao, J. J. Zhang und W. Zuo. "Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO₂/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation". In: *Journal of Membrane Science* 528.73 (2017), S. 359–368.
- [99] C. Y. Su, L. C. Wang, W. S. Liu, C. C. Wang und T. P. Perng. "Photocatalysis and Hydrogen Evolution of Al- and Zn-Doped TiO₂ Nanotubes Fabricated by Atomic Layer Deposition". In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 10.39 (2018), S. 33287–33295.
- [100] D. S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. 1. Aufl. VDI-Buch. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. eprint: arXiv:1011.1669v3.
- [101] I. Horovitz, D. Avisar, M. A. Baker, R. Grilli, L. Lozzi, D. Di Camillo und H. Mamane. "Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters". In: *Journal of Hazardous Materials* 310 (2016), S. 98–107. eprint: arXiv:1011.1669v3.
- [102] R. E. Morris, E. Krikanova und F. Shadman. "Photocatalytic membrane for removal of organic contaminants during ultra-purification of water". In: *Clean Technologies and Environmental Policy* 6.2 (Apr. 2004), S. 96–104.
- [103] I. Horovitz, D. Avisar, E. Luster, L. Lozzi, T. Luxbacher und H. Mamane. "MS2 bacteriophage inactivation using a N-doped TiO₂-coated photocatalytic membrane reactor: Influence of water-quality parameters". In: *Chemical Engineering Journal* 354.August (2018), S. 995–1006.
- [104] J. C. Espíndola, K. Szymański, R. O. Cristóvão, A. Mendes, V. J. Vilar und S. Mozia. "Performance of hybrid systems coupling advanced oxidation processes and ultrafiltration for oxytetracycline removal". In: *Catalysis Today* 328.December 2018 (2019), S. 274–280.
- [105] E. Luster, D. Avisar, I. Horovitz, L. Lozzi, M. Baker, R. Grilli und H. Mamane. "N-doped TiO₂-coated ceramic membrane for carbamazepine degradation in different water qualities". In: *Nanomaterials* 7.8 (2017), S. 206.

- [106] M. Coto, S. C. Troughton, J. Duan, R. V. Kumar und T. W. Clyne. “Development and assessment of photo-catalytic membranes for water purification using solar radiation”. In: *Applied Surface Science* 433 (2018), S. 101–107.
- [107] 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”. In: *Chemical Engineering Journal* 378.June (2019), S. 122114.
- [108] M. Wang, F. Qu, R. Jia, S. Sun, G. Li und H. Liang. “Preliminary Study on the Removal of Steroidal Estrogens Using TiO₂-Doped PVDF Ultrafiltration Membranes”. In: *Water* 8.4 (2016), S. 134.
- [109] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*. Bd. 3. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [110] P. Falaras, G. Romanos und P. Aloupogiannis. *Photocatalytic purification device*. 2012.
- [111] G. Romanos, C. Athanasekou, F. Katsaros, N. Kanellopoulos, D. Dionysiou, V. Likodimos und P. Falaras. “Double-side active TiO₂-modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification”. In: *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (Apr. 2012), S. 304–316.
- [112] C. P. Athanasekou, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos und P. Falaras. “Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes”. In: *Journal of Membrane Science* 392-393 (2012), S. 192–203.
- [113] G. E. Romanos, C. P. Athanasekou, V. Likodimos, P. Aloupogiannis und P. Falaras. “Hybrid ultrafiltration/photocatalytic membranes for efficient water treatment”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.39 (Okt. 2013), S. 13938–13947.
- [114] C. P. Athanasekou, S. Morales-Torres, V. Likodimos, G. E. Romanos, L. M. Pastrana-Martinez, P. Falaras, D. D. Dionysiou, J. L. Faria, J. L. Figueiredo und A. M. Silva. “Prototype composite membranes of partially reduced graphene oxide/TiO₂ for photocatalytic ultrafiltration water treatment under visible light”. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 158-159 (Okt. 2014), S. 361–372.
- [115] N. G. Moustakas, F. K. Katsaros, A. G. Kontos, G. E. Romanos, D. D. Dionysiou und P. Falaras. “Visible light active TiO₂ photocatalytic filtration membranes with improved permeability and low energy consumption”. In: *Catalysis Today* 224 (2014), S. 56–69.
- [116] D. A. Athanasiou, G. E. Romanos und P. Falaras. “Design and optimization of a photocatalytic reactor for water purification combining optical fiber and membrane technologies”. In: *Chemical Engineering Journal* 305 (Dez. 2016), S. 92–103.
- [117] C.-c. Wang, C.-c. Kei und T.-P. Perng. “Fabrication of TiO₂ nanotubes by atomic layer deposition and their photocatalytic and photoelectrochemical applications”. In: *Nanotechnology* 22.36 (Sep. 2011), S. 365702.

- [118] W.-T. Chang, Y.-C. Hsueh, S.-H. Huang, K.-I. Liu, C.-C. Kei und T.-P. Perng. "Fabrication of Ag-loaded multi-walled TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activity". In: *J. Mater. Chem. A* 1.6 (2013), S. 1987–1991.
- [119] B. Gao, W. Chen, J. Liu, J. An, L. Wang, Y. Zhu und M. Sillanpää. "Continuous removal of tetracycline in a photocatalytic membrane reactor (PMR) with ZnIn₂S₄ as adsorption and photocatalytic coating layer on PVDF membrane". In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 364 (2018), S. 732–739.
- [120] R. Ahmad, J. K. Kim, J. H. Kim und J. Kim. "Well-organized, mesoporous nanocrystalline TiO₂ on alumina membranes with hierarchical architecture: Antifouling and photocatalytic activities". In: *Catalysis Today* 282 (März 2017), S. 2–12.
- [121] S. Deepracha und L. Atfane. "Simple and efficient method for functionalizing photocatalytic ceramic membranes and assessment of its applicability for wastewater treatment in up-scalable membrane reactors". In: *Separation and Purification Technology* 262. January (2021).
- [122] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn und P. Schmuki. "Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications". In: *Nano Letters* 7.5 (Mai 2007), S. 1286–1289.
- [123] L. Li, Z. Liu, Q. Zhang, C. Meng, T. Zhang und J. Zhai. "Underwater superoleophobic porous membrane based on hierarchical TiO₂ nanotubes: multifunctional integration of oil–water separation, flow-through photocatalysis and self-cleaning". In: *Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability* 3 (2014), S. 1279–1286.
- [124] D. D. Phan, F. Babick, T. H. T. Trinh, M. T. Nguyen, W. Samhaber und M. Stintz. "Investigation of fixed-bed photocatalytic membrane reactors based on submerged ceramic membranes". In: *Chemical Engineering Science* 191 (2018), S. 332–342.
- [125] H. Rawindran, J. W. Lim, P. S. Goh, M. N. Subramaniam, A. F. Ismail, N. M. Radi bin Nik M Daud und M. Rezaei-Dasht Arzhandi. "Simultaneous separation and degradation of surfactants laden in produced water using PVDF/TiO₂ photocatalytic membrane". In: *Journal of Cleaner Production* 221 (2019), S. 490–501.
- [126] J. Mendret, M. Hatat-Fraile, M. Rivallin und S. Brosillon. "Influence of solution pH on the performance of photocatalytic membranes during dead-end filtration". In: *Separation and Purification Technology* 118 (2013), S. 406–414.
- [127] H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao und Y. Zhao. "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water". In: *Separation and Purification Technology* 50.2 (2006), S. 147–155.
- [128] D. Dijkhuis. "Mass Transfer in Titania Photocatalytic Membrane Reactors". Diss. 2017.
- [129] S. S. Chin, K. Chiang und A. G. Fane. "The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process". In: *Journal of Membrane Science* 275.1-2 (Apr. 2006), S. 202–211.

- [130] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing und K. K. Unger. "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)". In: *Pure and Applied Chemistry* 66.8 (Jan. 1994), S. 1739–1758.
- [131] SmartMembranes. *FlexiPor factsheet, nanoporous alumina*. URL: http://www.smartmembranes.de/fileadmin/user%7B%5C_%7Dupload/Datenblaetter/FlexiPor%7B%5C_%7D002.pdf (besucht am 17. 10. 2019).
- [132] GE Healthcare. *Whatman Anopore inorganic membranes without support ring*. URL: <https://www.gelifesciences.com/en/id/shop/whatman-laboratory-filtration/membranes-circles-sheets-and-reels/anopore-membranes/whatman-anopore-inorganic-membranes-without-support-ring-p-06152%7B%5C#%7Dtech-spec-table> (besucht am 17. 10. 2019).
- [133] D. Friedmann, C. Mendive und D. Bahnemann. "TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 99.3-4 (2010), S. 398–406.
- [134] B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P. C. Stair, C. L. Marshall, J. W. Elam, T. F. Kuech, J. A. Dumesic und G. W. Huber. "Catalyst design with atomic layer deposition". In: *ACS Catalysis* 5.3 (2015), S. 1804–1825.
- [135] G. Xiong, J. W. Elam, H. Feng, C. Y. Han, H. H. Wang, L. E. Iton, L. A. Curtiss, M. J. Pellin, M. Kung, H. Kung und P. C. Stair. "Effect of atomic layer deposition coatings on the surface structure of anodic aluminum oxide membranes". In: *Journal of Physical Chemistry B* 109.29 (2005), S. 14059–14063.
- [136] Karlsruhe Nano Micro Facility. *Atomic Layer Deposition (ALD)*. URL: https://www.knmf.kit.edu/downloads/KNMF%7B%5C_%7DTechnology%7B%5C_%7DDescription%7B%5C_%7D1%7B%5C_%7DINT%7B%5C_%7DALD.pdf (besucht am 23. 12. 2020).
- [137] M. Langenhorst. "Cloaked contact grids for perovskite-silicon tandem solar modules". In: (2019).
- [138] C.-C. Wang, C.-C. Kei, Y.-W. Yu und T.-p. Perng. "Organic Nanowire-Templated Fabrication of Alumina Nanotubes by Atomic Layer Deposition". In: *Nano Letters* 7.6 (Juni 2007), S. 1566–1569.
- [139] A. Imbrogno und A. I. Schäfer. "Comparative study of nanofiltration membrane characterization devices of different dimension and configuration (cross flow and dead end)". In: *Journal of Membrane Science* 585 (Sep. 2019), S. 67–80.
- [140] R. Lyubimenko, D. Busko, B. S. Richards, A. I. Schäfer und A. Turshatov. "Efficient photocatalytic removal of methylene blue using a metalloporphyrin-poly(vinylidene fluoride) hybrid membrane in a flow-through reactor". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.35 (2019), S. 31763–31776.
- [141] R. Lyubimenko, B. S. Richards, A. Turshatov und A. I. Schäfer. "Separation and degradation detection of nanogram-per-litre concentrations of radiolabelled steroid hormones using combined liquid chromatography and flow scintillation analysis". In: *Scientific Reports* 10.1 (2020), S. 1–13.

Literatur

- [142] C. Regmi, S. Lotfi, J. C. Espíndola, K. Fischer und A. I. Schäfer. "Comparison of Photocatalytic Membrane Reactor Types for the Degradation of an Organic Molecule by TiO₂-Coated PES Membrane". In: *Catalysts* 10.725 (2020), S. 1–24.
- [143] R. Lyubimenco, O. I. Gutierrez Cardenas, A. Turshatov, B. S. Richards und A. I. Schäfer. "Photodegradation of steroid-hormone micropollutants in a flow-through membrane reactor coated with Pd(II)-porphyrin". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 291. February (Aug. 2021), S. 120097.
- [144] VDI e. V, Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [145] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard und J. M. Herrmann. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 31.2 (2001), S. 145–157.
- [146] A. Mills, C. Hill und P. K. Robertson. "Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials". In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 237 (2012), S. 7–23.
- [147] D. T. Cromer und K. Herrington. "The Structures of Anatase and Rutile". In: *Journal of the American Chemical Society* 77.18 (1955), S. 4708–4709.
- [148] J. Dendooven, K. Devloo-Casier, M. Ide, K. Grandfield, M. Kurttepel, K. F. Ludwig, S. Bals, P. Van Der Voort und C. Detavernier. "Atomic layer deposition-based tuning of the pore size in mesoporous thin films studied by in situ grazing incidence small angle X-ray scattering". In: *Nanoscale* 6.24 (Okt. 2014), S. 14991–14998.
- [149] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg und A. M. Lubers. "Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion". In: *Chemical Society Reviews* 38.1 (2009), S. 226–252.
- [150] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich und S. M. George. "Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition". In: *Chemistry of Materials* 15.18 (2003), S. 3507–3517.
- [151] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger und E. P. Meagher. "Refinement of the structure at several temperatures". In: *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 136.1-6 (1972), S. 273–281.
- [152] Y.-H. Chang, C.-M. Liu, C. Chen, H.-E. Cheng und T.-c. Lu. "The differences in optical characteristics of TiO₂ and TiO₂/AAO nanotube arrays fabricated by atomic layer deposition". In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.5 (2012), K136–K140.
- [153] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E. B. Kley und A. Tünnermann. "Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range". In: *Advanced Optical Materials* 4.11 (2016), S. 1780–1786.
- [154] D. B. Purchas und K. Sutherland. *Handbook of filter media*. Elsevier Advanced Technology, 2002, S. 549.

Literatur

- [155] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen und R. Leysen. "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production". In: *Environmental Progress* 22.1 (2003), S. 46–56.
- [156] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Bd. 109. 12. Dordrecht: Springer Netherlands, Juni 1996, S. 1420–1421.
- [157] ASTM International. "ASTM Standard Reference Spectra G173-03". In: *ASTM 03.Reapproved* (2012), S. 1–21.
- [158] M. Anpo und P. V. Kamat. *Environmentally Benign Photocatalysts*. New York: Springer Science+Business Media, 2010.
- [159] L. Kiwi-Minsker und A. Renken. "Microstructured reactors". In: *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, März 2008, S. 2248–2264.
- [160] G. Taylor und P. R. S. L. A. "The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 223.1155 (1954), S. 446–468.
- [161] R. Aris und P. R. S. L. A. "On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 235.1200 (1956), S. 67–77.
- [162] D. F. Ollis. "Kinetics of photocatalyzed reactions : Five lessons learned". In: *Frontiers in Chemistry* 6 (2018), S. 378.
- [163] S.-i. Ohno, A. Sakumoto, T. Sasaki, K. Kawatsura und K. Furukawa. "Measurements of Optical Absorption Spectra under ^{60}Co - γ Irradiation. Aqueous Methylene Blue Solutions Containing Oxygen". In: *Bulletin of the chemical society of japan* 44 (1971), S. 3265–3268.
- [164] A. Chomiak. *Influence of inorganic and organic matter in gravity driven membrane ultrafiltration*. 2015.

V.

Appendix

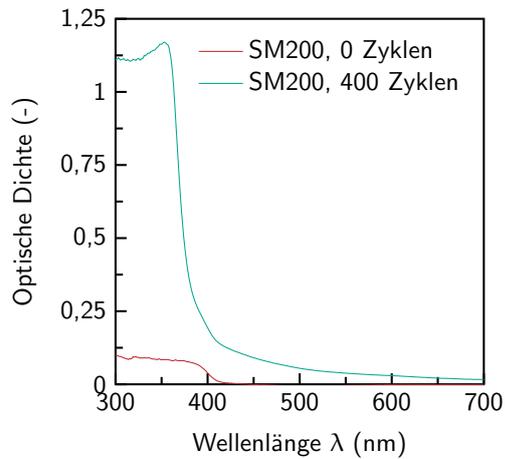


Abbildung A.3.: Messung der optischen Dichte in Abhängigkeit der Wellenlänge λ für eine SM200 Membran im unbeschichteten und beschichteten Zustand .

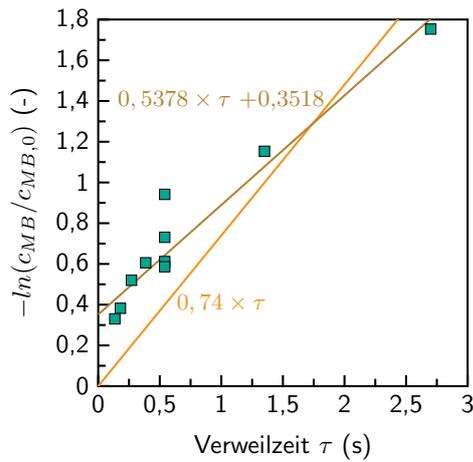


Abbildung A.4.: Linearer Fit auf die experimentellen Daten von $-\ln \frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ zu τ zur Bestimmung von k_{app} entsprechend Gleichung 1.18.

V. A – Abbildungen

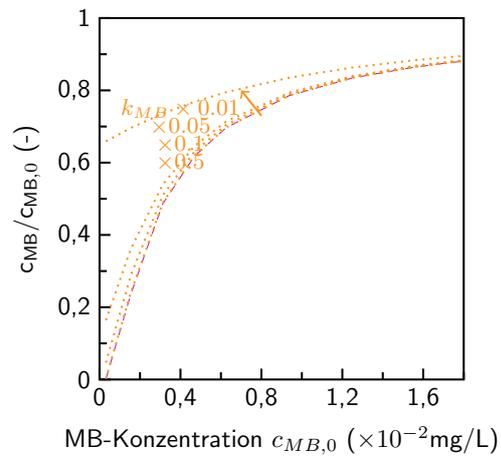


Abbildung A.5.: Einfluss von k_{MB} auf die Konzentrationsverläufe für $\frac{c_{MB}}{c_{MB,0}}$ bei Variation der MB-Konzentration.

B. Weitere Informationen

B.1. Datensatz des Kinetik Ansatz mit Einfluss der OH-Radikale

Der in Kapitel III.1.3.1 abgekürzte Datensatz, wird hier in der vollen Länge dar gestellt, mit welchem die Ergebnisse berechnet wurde (entspricht nicht den signifikanten Stellen).

Variable	Wert	Einheit
k_{OH}	$6,9945 \times 10^{-6}$	$\text{mol/Ls (mW/cm}^2)^{-\gamma}$
k_{MB}	64 042,9	L/(mol s)
γ	0,306 25	-
$\overline{R^2}$	0,959 101	-