

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18152N

## Thema

Entwicklung von selektiven Photokatalysatoren für den Stickoxidabbau

## Berichtszeitraum

01.06.2015-31.08.2017

## Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

## Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1: DECHEMA-Forschungsinstitut SbR, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Frankfurt,

---

Ort, Datum

[Dr. Jonathan Z. Bloh]

---

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## 1. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und abschließende Bewertung

Das Hauptziel dieses Projektes war es, Photokatalysatoren für den Stickoxid-Abbau mit einer deutlich gesteigerten Selektivität zum Zielprodukt Nitrat zu entwickeln. Als Entwicklungsansatz wurde die Oberflächenmodifizierung von kommerziellen Titandioxid-Nanopartikeln mit Übergangsmetallionen (Mangan, Eisen, Kupfer) gewählt. Dadurch sollte die Sauerstoffreduktion dieser Materialien begünstigt und so die konkurrierende Nitratreduktion unterdrückt werden, da diese zur Freisetzung des giftigen  $\text{NO}_2$  führen kann und die Selektivität verringert.

Diese Versuche waren insbesondere bei der Verwendung von Eisenionen sehr erfolgreich. Durch die Beladung der kommerziellen Photokatalysatoren mit Eisenionen in einer Konzentration von nur 0.003-0.1 at.% konnte die Nitratselektivität von etwa 40% auf über 90% gesteigert und somit die Freisetzung des giftigen  $\text{NO}_2$  effektiv unterbunden werden. Die neu entwickelten Materialien sind auch deutlich robuster gegenüber der während der Reaktion zunehmenden Akkumulation von Nitrat und werden deutlich langsamer inaktiviert als die unbehandelten Materialien. Auch wenn dies nicht das primäre Entwicklungsziel war, konnte neben der gesteigerten Selektivität auch die Aktivität dieser Materialien stark gesteigert werden. So konnte zum Beispiel im Falle von P25 als Basismaterial die Aktivität beim NO-Abbau von 39% auf 60% und beim  $\text{NO}_2$ -Abbau von 9% auf 22% erhöht werden.

Vor dem Projekt gab es zudem Unsicherheiten darüber, ob möglicherweise das giftige Ozon beim photokatalytischen Stickoxidabbau gebildet und freigesetzt wird. Hier konnten wir nachweisen, dass nicht nur kein Ozon bei der Reaktion entsteht, sondern vorhandenes Ozon sogar sehr effizient vom Photokatalysator abgebaut wird. Die Abbaurate ist mit 18% beim konventionellen Katalysator schon hoch und könnte durch die Oberflächenbeladung mit Eisen-, Mangan- oder Kupferionen sogar auf bis zu 54% erhöht werden.

Darüber hinaus wurde ein Modell entwickelt, um das Verhalten der Photokatalysatoren in einer komplexen Mischung aus  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ , angelehnt an die Zusammensetzung der Umgebungsluft, vorherzusagen. Dadurch können die ansonsten sehr aufwändigen Messungen in diesen Gemischen durch wesentlich einfachere Messungen der Einzelsubstanzen ersetzt werden. Außerdem wurde ein neues Gütekriterium für die Bewertung von Photokatalysatoren beim Stickoxidabbau entworfen, welches die verschiedenen Performance-Indikatoren in einer einzigen Größe bündelt und somit die Bewertung der Materialien vereinfacht.

Das Projekt kann somit als voller Erfolg gewertet werden, alle avisierten Ziele wurden entweder erreicht oder sogar deutlich übertroffen. Das neu entwickelte Material kann mit geringem Aufwand hergestellt werden und übertrifft die konventionellen Materialien in allen untersuchten Kriterien deutlich (Nitratselektivität und Abbauaktivität von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), teilweise um ein Vielfaches. Unter umgebungsrelevanten Konzentrationen der Schadgase konnte der Gesamtstickoxidabbau von 8% auf 50% erhöht werden, was einer Steigerung um 525% entspricht.

Beim schon während der Projektlaufphase begonnenem Ergebnistransfer in die Wirtschaft hat sich gezeigt, dass es sowohl bei der Optimierung der Syntheseroute in Hinblick auf eine bessere Skalierbarkeit als auch beim Transfer der Eigenschaften der verbesserten Photokatalysatoren auf entsprechende funktionalisierte Baumaterialien noch erheblichen Entwicklungs- und Optimierungsbedarf gibt. Da beide Punkte nicht Gegenstand dieses Forschungsprojektes waren, sollen sie in einem aktuell geplanten Fortsetzungsprojekt adressiert werden.

**2. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages**

<b>AP</b>	<b>Zielsetzung gemäß Forschungsantrag</b>	<b>Erzieltes Projektergebnis</b>	<b>Zielsetzung erreicht?</b>
1	Modifikation von TiO <sub>2</sub> mit MO <sub>x</sub> (M=Cu,Fe,Mn)	Mit Hilfe der beschriebenen Methode wurden verschiedene Titandioxidmaterialien mit Eisen-, Mangan- und Kupferionen beladen. Dabei wurden verschiedene Verfahrensparameter, wie die Menge des Metallsalzes, die Trocknungstemperatur und der pH-Wert während der Imprägnierung variiert.	ja
2	Charakterisierung der Photokatalysatoren	Die hergestellten Materialien wurden mittels Röntgendiffraktometrie, Stickstoffphysisorption, UV/vis-Spektroskopie, EPR, Elektronenmikroskopie und ICP-MS Analyse charakterisiert.	ja
3	Messung von NO, NO <sub>2</sub> und O <sub>3</sub> Abbau	Es wurde die Versuchsanlage als erweiterte Version der ISO-Norm 22197-1 aufgebaut und in Betrieb genommen. Es wurden für jedes Material die folgenden vier Kenngrößen bestimmt: O <sub>3</sub> -Abbau, NO-Abbau, NO <sub>2</sub> -Abbau und die Selektivität.	ja
4	Abbautests mit NO/NO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> Mischungen	Abbautests mit den drei gewählten Schadgasen in realitätsnahen Konzentrationen wurden an exemplarischen Materialien durchgeführt. Da diese sich als sehr zeit- und störungsanfällig erwiesen, wurde ein Modell entwickelt, welches Vorhersagen auf Basis von Einzelmessungen mit hoher Präzision ermöglicht. Zudem konnte mit Eisen modifiziertes Titandioxid erfolgreich in die Formulierung der Dachziegel der ERLUS AG und des Zementes der Nüdling Betonelemente GmbH eingebracht werden, wodurch die photokatalytischen Eigenschaften verbessert werden konnten.	ja
5	Abschließende Bewertung	Es wurde ein „trend“-Parameter entwickelt, welcher sich am NO <sub>2</sub> -Minderungspotential orientiert und sowohl das direkte NO <sub>2</sub> in der Atmosphäre, sowie das sich potentiell bildende „indirekte“ NO <sub>2</sub> aus NO und O <sub>3</sub> berücksichtigt.	ja

### 3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

#### 3.1 Modifikation von TiO<sub>2</sub> mit MO<sub>x</sub> (M=Cu, Fe, Mn)

Für die Modifikation mit den Übergangsmetallionen Kupfer, Eisen und Mangan auf Basis der *wet-impregnation* Methode nach Irie (H. Irie, *et al.*, Chem. Phys. Lett., 2008, 457, 202–205) wurden sechs kommerziell erhältliche Titandioxide ausgewählt: das weitverbreitete Aeroxide P25 von Evonik Degussa, der Photokatalysator KRONOClean K7050 und das Pigment Anatas K1001 von Kronos International, sowie CristalAcTiV PC105 von Cristal Global und Hombikat UV100 von Huntsman Pigments.

Die Herstellungsmethode umfasst drei Schritte – die Imprägnierung mit der Metallsalzlösung, die Abtrennung der flüssigen Phase durch Filtration und die abschließende Trocknung. Dabei konnte die für Kupferionen beschriebene Methode erfolgreich für Mangan- und Eisenionen adaptiert werden. Durch die Variation der Menge des verwendeten Metallsalzes konnten unterschiedliche Ionenkonzentrationen auf die Oberfläche der Titandioxidmaterialien aufgebracht werden. Als Beladungsmenge hat sich in den ersten Versuchen der Bereich von 0,001 bis 1 at.% als interessant herausgestellt, wobei mindestens eine Probe für jede Größenordnung hergestellt wurde. Es wurden insgesamt 26 Proben mit Kupferbeladung, 17 Proben mit Manganbeladung und 43 Proben mit Eisenbeladung hergestellt.

In einer typischen Synthese wurde zunächst eine Metallchloridlösung hergestellt, deren Konzentration auf die finale Metallbeladung auf dem Katalysator angepasst war. Im Falle von Eisen wurde die Lösung zusätzlich mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. In dieser Lösung wurden 100 g/L Titandioxid suspendiert und anschließend für eine Stunde bei 90 °C in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und abschließend bei 110 °C für 24 Stunden getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in einem Achatmörser fein gemahlen und in dieser Form für die weiteren Untersuchungen verwendet. Mit dieser Syntheseroute wurden typischerweise jeweils etwa 3 g des modifizierten Photokatalysators erhalten.

Um den Einfluss einzelner Prozessschritte einschätzen zu können, wurden spezifische Parameter ausgewählt und diese während der Synthese der Titandioxidmaterialien ohne Metallsalze unabhängig voneinander variiert. Dafür wurden die Art der Imprägnierung, der Filtration, der pH-Wert und sowie die Trocknungstemperatur ausgewählt. Ziel war es kritische Größen zu finden und den Prozess für die zukünftige Anwendung weiter zu vereinfachen. Für diesen Zweck wurden weitere 26 Proben hergestellt.

#### 3.2 Charakterisierung der Photokatalysatoren

Die verwendeten kommerziellen Titandioxidmaterialien wurden durch Stickstoffphysisorption charakterisiert. Das Aeroxide P25 weist eine spezifische BET-Oberfläche von 49 m<sup>2</sup>/g, das KRONOClean K7050 von 341 m<sup>2</sup>/g, das Pigment Anatas K1001 von 12 m<sup>2</sup>/g, das CristalAcTiV PC105 von 83 m<sup>2</sup>/g und der Hombikat UV 100 von 358 m<sup>2</sup>/g auf. Durch die Beladung mit den Metallionen wurde die Oberfläche nicht signifikant verändert.

Zusätzlich wurde das Porenvolumen der Pulver untersucht. Dies liegt bei 0,31 cm<sup>3</sup>/g für P25, 0,48 cm<sup>3</sup>/g bei K7050, 0,15 cm<sup>3</sup>/g bei K1001, 0,45 cm<sup>3</sup>/g bei PC105 und 0,49 cm<sup>3</sup>/g bei UV 100.

Durch die Beladung mit Metallionen erhöht sich das Porenvolumen bei P25 deutlich auf 0,49 cm<sup>3</sup>/g. Bei den anderen Pulvern ist aber keine Veränderung beobachtbar. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Veränderung nur aufgrund der Beladungsprozedur zustande kommt und nicht von den Metallionen ausgelöst wird. Das Porenvolumen wird auch erhöht, wenn dem Prozess keine Metallionen zugegeben werden. Die Metallionen selbst haben dementsprechend keinen Einfluss auf das Porenvolumen.

Die tatsächliche Beladung der modifizierten Titandioxidmaterialien konnte rechnerisch durch die Analyse der in den Filtraten gefundenen, nicht adsorbierten Ionen mit Hilfe von photometrischen Assays bzw. der ICP-MS bestimmt werden. Die Ionenbeladung der Oberfläche liegt dabei sehr nahe am Wert der zugegebenen Menge an Metallsalz (meist 80-100%). Generell lässt sich unabhängig vom Material die höchste Metallbeladung mit Eisen erzielen. Bei Mangan werden die niedrigsten Werte erreicht.

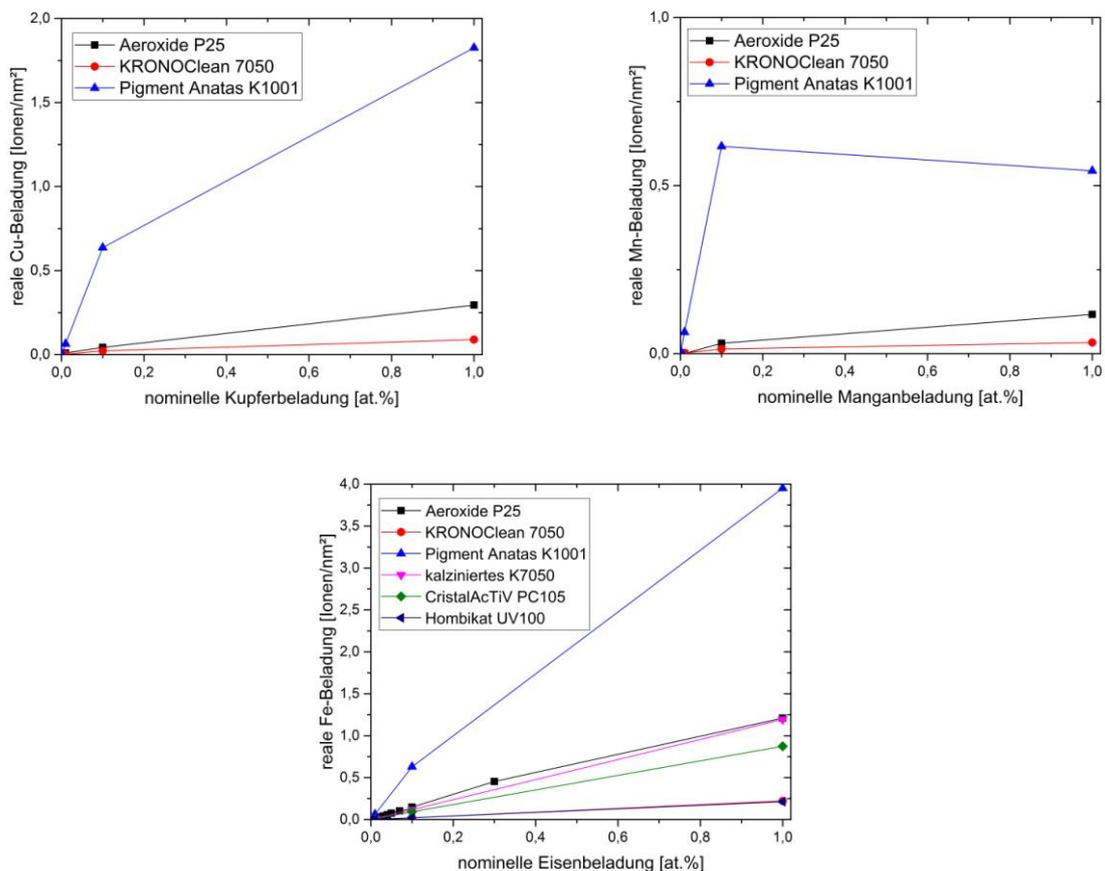


Abbildung 1: Vergleich der nominellen Metallbeladung von Kupfer (oben links), Mangan (oben rechts) und Eisen (unten) im Vergleich zu real bestimmten Oberflächenbeladung auf ausgewählten Titandioxidpulvern.

Die verwendeten Materialien lassen sich anhand ihres Adsorptionsverhaltens gegenüber den genannten Metallionen in drei Gruppen einordnen. Der Photokatalysator KRONOClean K7050 und der Hombikat UV100 gehören aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche zur Gruppe der gering beladbaren Titandioxidmaterialien. Bei diesen liegt die Oberflächenkonzentration der Metallionen auch bei höchsten eingesetzten Konzentrationen lediglich bei durchschnittlich 10 bis 15 Eisenionen pro Primärpartikel (entspricht 0,2 Ionen/nm<sup>2</sup>). Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich durch weitere Erhöhung der Metallsalzkonzentration in der

Imprägnierungslösung die Metallbeladung auf der Oberfläche dieser Materialien signifikant erhöhen lässt. Das Aeroxide P25 und das CristalAcTiV PC105 zählen zu den gut beladbaren Materialien, da sich bei diesen die Ionenkonzentration über einen weiten Konzentrationsbereich, der potentiell noch über den getesteten Rahmen hinausgeht, einstellen lässt. Die Konzentration an Eisenionen betrug zwischen 2 bis 2000 Ionen pro Partikel (entspricht 0,0007 bis 1,2 Ionen/nm<sup>2</sup>). Das Pigment Anatas K1001 ist Vertreter der Gruppe der hoch beladbaren Materialien, da dieses Pulver über geringe spezifische Oberfläche, aber eine hohe Oberfläche pro Partikel verfügt. Selbst bei der geringsten verwendeten Metallkonzentrationen wird bereits eine Oberflächenkonzentration von 250 Ionen pro Partikel (entspricht 4 Ionen/nm<sup>2</sup>) erzielt. Bei den hohen Konzentrationen konnte zudem für Mangan und Kupfer eine Sättigung festgestellt werden. Im Folgenden werden immer jeweils die realen, gemessenen Beladungen verwendet.

Tabelle 1: Eine Übersicht über die Eigenschaften der verschiedenen getesteten Materialien sowie die minimal und maximal erreichten Beladungsgrade im Falle von Eisen.

<b>Material</b>	<b>Spez. BET-Oberfläche</b> [m <sup>2</sup> /g]	<b>Durchmesser Primärpartikel</b> [nm]	<b>Min. Beladung</b> [at.% Fe]	<b>Max. Beladung</b> [at.% Fe]	<b>Min. Beladung</b> [Fe <sup>3+</sup> /Partikel]	<b>Max. Beladung</b> [Fe <sup>3+</sup> /Partikel]
<b>K7050</b>	341	5	0,0008	0,99	0	15
<b>UV 100</b>	358	4	0,0009	1,00	0	10
<b>P25</b>	48	29	0,0004	0,78	2	3.274
<b>PC105</b>	83	19	0,0009	0,94	1	994
<b>K1001</b>	11	144	0,0006	0,62	273	255.741
<b>K7050 kalziniert</b>	99	16	0,0008	1,00	0	617

Die Pulver wurden auch mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht, um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen. Hier haben die Ergebnisse die Erwartung bestätigt, dass P25 aus einer Mischung von Anatas und Rutil (etwa 75/25) und die weiteren untersuchten Pulver aus reinem Anatas bestehen. Durch die Metallbeladung hat sich hier keine Änderung ergeben. Auch konnten keine zusätzlichen Reflexe als Hinweis auf die Bildung von größeren Metalloxidagglomeraten gefunden werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Verfahren REM und TEM. Wie in einem repräsentativen Beispiel in Abbildung 2 gezeigt, kann im Randbereich der Partikel Eisen detektiert werden. Es können aber keine diskreten Partikel eines anderen Materials beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Metalle als adsorbierte Ionen oder sehr kleine diskrete Cluster vorliegen.

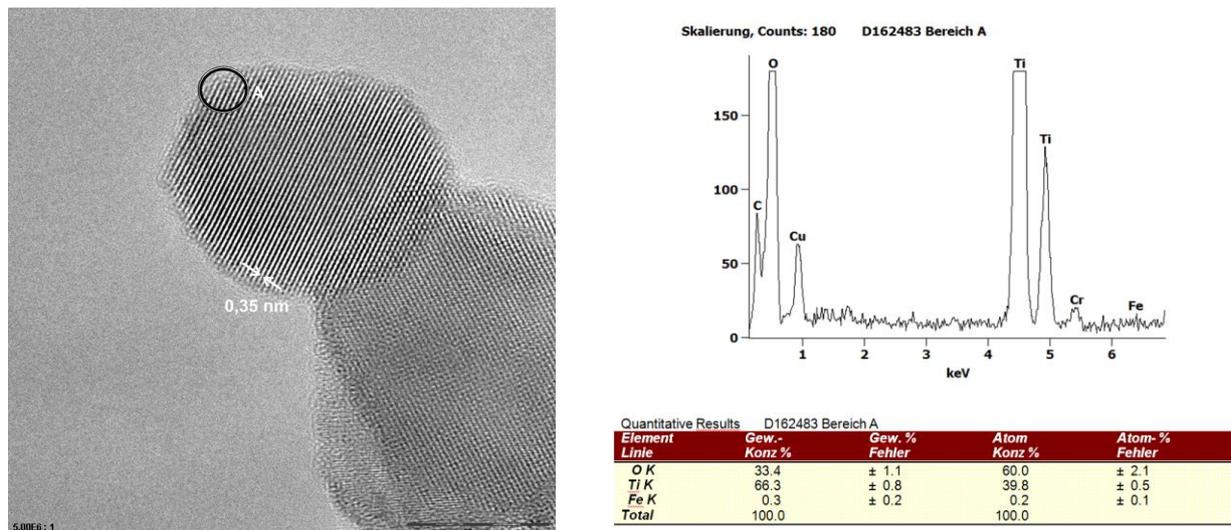


Abbildung 2: Eine ATEM-Aufnahme eines repräsentativen eisenbeladenen Photokatalysators (P25 mit 0,007 at.% Fe) (links) mit EDX-Analyse der Elementarzusammensetzung (rechts) des mit A gekennzeichneten Bereich. Die Analyse wurde uns freundlicherweise von der Fa. Evonik zur Verfügung gestellt.

Eine Analyse der optischen Eigenschaften der Pulver hat ergeben, dass mit zunehmender Metallbeladung auch eine Färbung der Materialien eintritt. Dies ist im Fall von Eisen ein Gelbstich, der durch eine Absorption im Bereich von 400-450 nm ausgelöst wird, welche annähernd proportional zum Metallgehalt ist. Während die Farbe bei den Proben mit 1 at.% nomineller Beladung deutlich ausgeprägt und mit bloßem Auge wahrnehmbar ist, so ist sie bei 0,1 at.% nur noch kaum und bei Konzentrationen darunter praktisch nicht mehr wahrzunehmen. Da diese Pulver in Baumaterialien eingesetzt werden sollen, ist auch die Farbe ein wichtiges Kriterium. Die hohen getesteten nominellen Beladungen von 1 at.% sind aufgrund ihrer deutlichen Färbung vermutlich ungeeignet für die Anwendung. Pulver mit hohen Mangankonzentrationen auf der Oberfläche verfärben sich schwach rosa, Materialien mit Kupfer bläulich. Insgesamt ist die Färbung deutlich schwächer ausgeprägt, als es bei Eisen der Fall ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die höhere Oberflächenkonzentration der Eisenionen hier ausschlaggebend ist.

### 3.3 Messung von NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> Abbau

Der geplante Versuchstand zur Messung des Abbaus an NO, NO<sub>2</sub> und Ozon in Anlehnung an die ISO-Norm 22197-1 wurde aufgebaut und in Betrieb genommen. In dem Versuchstand wird zunächst ein Schadgasstrom angemischt, der aus synthetischer Luft mit einer relativen Feuchte von 50% und NO, NO<sub>2</sub> und Ozon in definierter Konzentration besteht. NO und NO<sub>2</sub> werden jeweils als Prüfgase in Flaschen bereitgestellt und Ozon wird vor Ort mittels eines Ozongenerators aus Sauerstoff erzeugt. Der Schadgasstrom wird anschließend in einen Reaktor geleitet, in dem sich die zu testende Probe befindet. Der Versuchsreaktor wurde nach den Vorgaben der ISO 22197-1 angefertigt und berücksichtigt die von Ifang (Ifang *et al.*, Atmospheric Environment, 2014, 91, 154–161) vorgeschlagene Modifizierung mit Turbulenzbarrieren um Diffusionslimitierung zu minimieren. Als Material wurde aufgrund der mechanischen Stabilität und UV-Verträglichkeit PEEK verwendet, die Abdeckung besteht aus UVA-transparentem Borosilikatglas. Die Bestrahlung der Probe wird mit einem speziell für den ISO-22971-1 Reaktor optimierten UVA-LED-Array der Firma Omicron Laserage mit einer

kalibrierten Lichtintensität von  $10 \text{ W/m}^2$  und  $365 \text{ nm}$  Wellenlänge realisiert. Nachdem der Schadgasstrom durch den Reaktor geströmt ist, wird seine Zusammensetzung mit Hilfe eines  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ - und eines Ozonanalysators ermittelt (Horiba APNA-360 und APOA-370). Zusätzlich kann eine Temperatur- und Luftfeuchtheitsmessung durchgeführt werden. Um die Ausgangskonzentration genau ermitteln zu können, kann zudem der Reaktor mittels eines Bypass umgangen werden. Der durch die jeweilige Probe erreichte Schadstoffabbau ergibt sich aus der Differenz von der Ausgangskonzentration im Bypass und der Konzentration nach dem Reaktor, während die darin befindliche Probe bestrahlt wird.

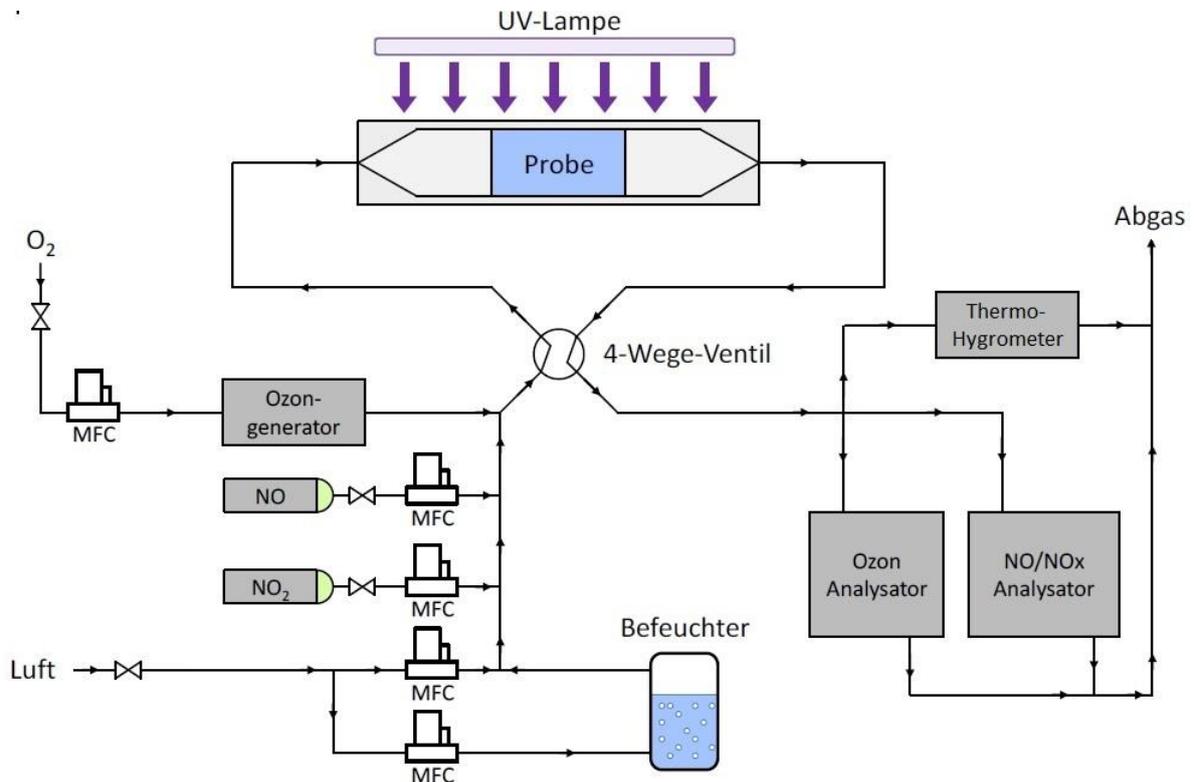


Abbildung 3: Schema zum Versuchsaufbau nach ISO 22197-1 zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität beim Abbau von Stickoxiden.

Für jede Probe wurde zunächst der Abbau von Ozon (bei  $1 \text{ ppm O}_3$ ) bestimmt. Danach wurde der Standard-ISO Test zum Abbau von  $\text{NO}$  ( $1 \text{ ppm NO}$ ) durchgeführt. Dabei wurde nicht nur der Abbau von  $\text{NO}$  ermittelt sondern auch die Bildung von  $\text{NO}_2$  und damit die Selektivität der Reaktion, die sich aus der Gleichung „Selektivität =  $\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{NO}$ “ ergibt. Anschließend wurde einmal in einer Mischung aus  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  (jeweils  $0,5 \text{ ppm}$ ) und einmal in reinem  $\text{NO}_2$  ( $1 \text{ ppm}$ ) gemessen. Dadurch ergeben sich für jedes Material die folgenden vier Kenngrößen:  $\text{O}_3$ -Abbau,  $\text{NO}$ -Abbau,  $\text{NO}_2$ -Abbau und Selektivität.

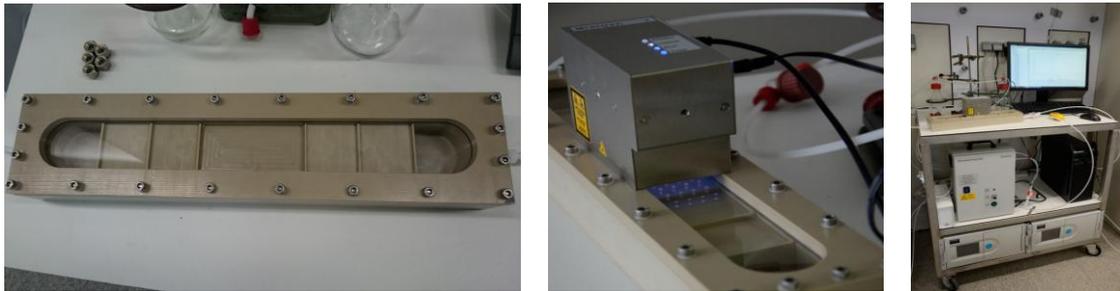


Abbildung 4: Bilder des Versuchsaufbaus nach ISO 22197-1 zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität beim Abbau von Stickoxiden. Links: Der Reaktor, in den die zu testende Probe mittig platziert wird. Mitte: Der Reaktor während der Messung und unter Bestrahlung mit UVA-Licht. Rechts: Der gesamte Versuchsaufbau inklusive Peripherie.

### 3.3.1. Ergebnisse der Messung des Ozonabbaus

Zunächst wurde das Ozonminderungsvermögen der verschiedenen kommerziellen Titandioxidpulver getestet. Dieses liegt ohne Modifikation in einem Bereich von 10 bis 25%. Dabei werden bereits etwa 5% im Dunkeln abgebaut, ohne dass signifikante Unterschiede zwischen den Materialien erkennbar wären. Werden diese mit UVA-Licht bestrahlt, erhöht sich der Abbau auf 18% für P25, 24% für PC105, 16% für K7050 und 25% für UV 100. Selbst bei dem Pigment K1001 konnte ein Anstieg auf 13% festgestellt werden.

Als Kontrollgruppe wurden Blindproben (auch als „gewaschen“ bezeichnet) von allen Pulvern hergestellt. Diese wurden der Imprägnierungsprozedur unterzogen, jedoch ohne Metallionen dazugeben. Es zeigte sich, dass alleine die Beladungsprozedur einen messbaren Effekt hervorruft und sich dadurch der Ozonabbau im Vergleich zu den kommerziellen Produkten deutlich steigern lässt. Bei P25 kann ein Ozonabbau von durchschnittlich 30% gegenüber 18% bei der unbehandelten Probe beobachtet werden. Ein ähnlicher Anstieg konnte für K7050 und K1001 beobachtet werden, bei denen der Abbau von 16 auf 21% bzw. von 13 auf 37% stieg. Ausnahmen bildet PC105, dessen Wert unverändert blieb, und UV 100, bei dem der Abbau von 25 auf 12% sank.

Eine weitere Steigerung des Abbaus von Ozon, welche deutlich über den „Wascheffekt“ hinausgeht, konnte durch die Beladung mit Kupfer-, Mangan- oder Eisenionen erreicht werden. Es lässt sich bei P25 eine Steigerung von ursprünglich 25% auf 45 bis 55% durch die Beladung der Oberfläche mit den Metallionen erreichen. Dafür sind bereits nur 0,001 at.% der Ionenbeladung ausreichend. Es konnte festgestellt werden, dass höhere Konzentrationen keinen höheren Ozonabbau zeigen, aber auch keinen negativen Einfluss haben. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit den anderen Titandioxid-Pulvern erhalten, wobei jedoch bei den niedrig beladbaren Materialien K7050 und UV 100 deutlich höhere Ionenbeladungen von 0,1 at.% notwendig waren, um den maximalen Ozonabbau zu erreichen, der zusätzlich mit maximal 40 % nicht so hoch war wie bei den anderen Pulvern. Dies liegt vermutlich an der sehr hohen spezifischen Oberfläche dieser Materialien, so dass bei den eingesetzten Konzentrationen nur ein relativ geringer Bedeckungsgrad der Oberfläche erreicht wird.

Durch die Beladung mit Kupfer wird der Abbau von P25 im Durchschnitt auf 38% erhöht, was einem Anstieg um 26% im Vergleich zur Blindprobe entspricht. Bereits geringe Beladung von 0,0001 at.% reicht aus, um diese Aktivitätssteigerung zu erzielen. Durch die weitere Erhöhung

des Metallanteils bis zu 0,19 at.% konnte keine weitere Verbesserungen erreicht werden. Ein ähnliches Verhalten konnte für K7050 beobachtet werden, welches eine Ozonminderung bis zu 39% zeigt, was einem Anstieg von 89% im Vergleich zu Blindprobe ist. Dieser Effekt konnte aber erst ab einer Kupferkonzentration von 0,001 at.% erzielt werden, wobei das Optimum bei einem Wert von 0,1 at.% lag. Durch eine weitere Erhöhung der Beladung konnte auch bei diesem Material keine Steigerung der Effizienz erreicht werden. Der höchste Ozonabbau der kupferhaltigen Materialien wurde für K1001 gemessen. Bei diesen ist bereits eine Beladung von 0,001 at.% ausreichend, um mehr als 50 % der Ozonausgangskonzentration abzubauen. Dies entspricht einer Steigerung von 59 % im Vergleich zum Blindwert, was der höchste Wert für die untersuchten Materialien überhaupt ist. Bei höheren Konzentrationen lässt sich wiederum kein Verbesserungspotential erkennen. Das durchschnittliche Ozonminderungsvermögen aller mit Kupfer imprägnierten Pulver liegt bei 56 %, was einer Steigerung von 54% gegenüber den metallfreien Pulvern entspricht.

Das Aufbringen von Manganionen auf die Titandioxidpulver bewirkt ebenfalls einen gesteigerten Ozonabbau, allerdings sind höhere Konzentrationen des Metalls nötig. Bei P25 zeigt erst ab einer Mangankonzentration von 0,075 at.% eine signifikant erhöhte Ozonminderung von 30 auf 45%. Bei diesem Material zeigte sich auch ein deutlicher Aktivitätsanstieg ohne UV-Licht. Der Unterschied zwischen dem Abbau mit Licht und in der Dunkelheit ist über den untersuchten Konzentrationsbereich nahezu konstant mit 21%. Vergleichbare Ergebnisse wurden für K7050 erhalten, welches einen Aktivitätsanstieg von 21 auf 34% durch das Aufbringen von 0,147 at.% Mangan (die einzige untersuchte Konzentration) zeigte. Dadurch wurde der Ozonabbau in Dunkelheit im etwa gleichen Maße von 8 auf 17% erhöht. Das beste Resultat konnte wiederum mit dem Pigment K1001 erzielt werden. Bereits mit einer geringen Beladung von 0,01 at.% konnte ein deutlich gesteigerter  $O_3$ -Abbau unter UV-Bestrahlung erreicht werden. Mit einer Beladung von 0,097 at.% werden 50% Ozon abgebaut, was einer Reduktion von 37% im Vergleich zum Pulver ohne Mangan entspricht. Durch den Einsatz von konzentrierten Metallsalzlösungen bei Imprägnierung kann die Effizienz nicht weiter gesteigert werden, da mit 0,097% at.% die maximale Oberflächenbeladung mit 0,62 Ionen  $nm^{-2}$  für K1001 erreicht ist. Auffällig ist, dass all diese Materialien sowohl im Dunkeln als auch unter Bestrahlung mit UV-Licht einen signifikanten Ozonabbau zeigen. Der Unterschied zwischen beiden Versuchsbedingungen verringert sich dabei mit steigender Mangankonzentration. Bei der höchsten untersuchten Beladung von 0,097 at.% kann kein signifikanter Unterschied mehr festgestellt werden. Es ist bekannt, dass Manganoxid auch ohne UV-Licht Ozon katalytisch abbauen kann. Insbesondere durch die geringe Oberfläche von K1001 ist die Beladung höher und es kommt zur Bildung von größeren Cluster auf der Oberfläche. Somit ist der gesteigerte Ozonabbau dieses Pulvers eine Folge der verstärkten Clusterbildung und nicht einer verbesserten photokatalytischen Effizienz.

Sehr hohe Abbauraten konnten auch durch die Modifizierung der Pulver mit Eisen erreicht werden. Mit steigender Eisenkonzentration ist eine deutliche Verbesserung des Ozonreduktionsvermögens für P25, PC105 und K1001 erkennbar. Bereits geringe Beladungen von 0,0004 at.% auf P25, dies entspricht nur rechnerischen 1,8 Ionen pro Partikel, bewirkten einen deutlichen Anstieg des Ozonabbaus von 30% auf 42%. Wird die Konzentration weiter auf 0,0025 at.% (11 Ionen pro Partikel) erhöht, steigt die Aktivität auf mehr als 50%. Vergleichbare Entwicklungen lassen sich auch für die anderen Titandioxidpulver beobachten. Ab einer spezifischen Konzentration von ca. 0,005 at.% bei P25 bzw. PC105 und 0,1 at.% bei K1001 ist selbst bei steigenden Eisengehalt keine Steigerung der Effizienz mehr zu beobachten.

Die Ausnahme sind die Pulver K7050 und UV 100 mit hohen spezifischen Oberflächen, welche von der Eisenmodifikation nicht profitieren. Diese Materialien haben eine relativ geringe Kristallinität und enthalten noch große Menge gebundenes Wasser bzw. Sulfat (K7050), da sie nicht über einen Hochtemperaturprozess hergestellt werden. Diese Rückstände verhindern unter Umständen die Adsorption von Metallionen auf der Oberfläche, was zu der geringen Metallbeladung führt. Durch eine thermische Behandlung der Materialien (400 °C für 4 Stunden) vor der Behandlung mit Eisenionen lässt sich auch bei diesen das Imprägnieren erfolgreich durchführen. Infolge zeigen sie ein vergleichbares Ozonabbauverhalten, wie die bereits vorab beschriebenen Pulver. Das Kalzieren steigert die Kristallinität und entfernt Rückstände von der Oberfläche. Demzufolge ist es möglich das entwickelte Verfahren auf alle getesteten Photokatalysatoren und auch auf das Pigment K1001 anzuwenden.

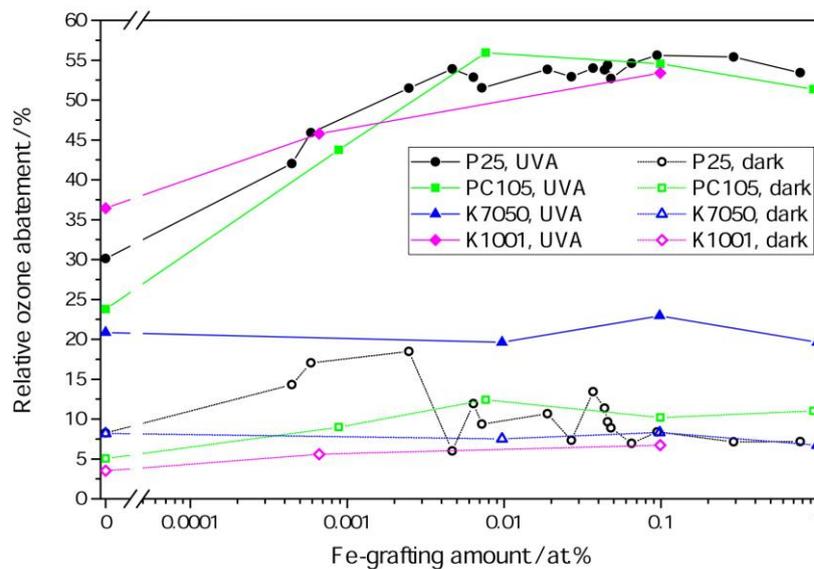


Abbildung 5: Der Ozonabbau über verschiedenen kommerziellen Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von ihrem Eisenbeladungsgrad. Dargestellt ist jeweils der Abbau unter UV-Bestrahlung (geschlossene Symbole) und unter Dunkelbedingungen (offene Symbole). Versuchsbedingungen angelehnt an ISO 22197-1.

Die höchsten gemessenen Abbauraten liegen bei 50-56% für Eisenbeladungen von mindestens 0,002 at.%, siehe Abbildung 5. Dies entspricht im etwa einer vervierfachen Reaktionsrate im Vergleich zum unbehandelten P25 und einer verdoppelten bezogen auf die entsprechende Blindprobe. Im Gegensatz zu Kupfer und Mangan wo die Oberflächenbeladung den limitierenden Faktor darstellt, scheint sich die Effizienz des Ozonabbaus im Fall von Eisen allein über die Höhe der Metallbeladung einstellen zu lassen. Unabhängig von Titandioxidmaterial ist die Zahl der Eisenionen der ausschlaggebende Faktor.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Ergebnisse zum Ozonabbau sowie mechanistische Betrachtungen dazu sind im Juli 2017 in der Fachzeitschrift *Catalysis Today* veröffentlicht worden (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.010>).

### 3.3.2. Ergebnisse der Messung des Stickoxidabbaus

Als Vergleichsgrundlage wurden zunächst die Selektivität und die NO<sub>x</sub>-Abbauaktivität im NO-NO<sub>2</sub>-Gemisch (jeweils nach zwei Stunden Versuchsdauer um transiente Effekte

auszuschließen) der unbehandelten Pulver und für die „gewaschenen“ Blindproben bestimmt. Ohne Modifikation liegt die Selektivität in einem Bereich von 18 bis 30% und die NO<sub>x</sub>-Abbauaktivität unabhängig von der gewählten Stickoxidmischung im Bereich von 5 bis 12%. Bei P25 und PC105 kann durch die Imprägnierungsprozedur ("gewaschen") eine deutliche Steigerung sowohl der Selektivität als auch des Stickoxidabbaus erreicht werden. Bei K1001, K7050 und UV 100 konnten keine signifikanten Effekte festgestellt werden. Bei den unbehandelten Titandioxiden lässt sich eine eindeutige Rangfolge der Materialien in Bezug auf Selektivität und NO<sub>x</sub>-Abbau aufstellen: K1001  $\approx$  PC105 < P25 < K7050 < UV 100. Nach der Imprägnierung sind die Unterschiede zwischen den Materialien jedoch deutlich geringer und mit Ausnahme des Pigmentes K1001 sehr ähnlich.

Tabelle 2: Vergleich der Selektivität und NO<sub>x</sub>-Abbauaktivität der verschiedenen Titandioxidpulver im gelieferten „unbehandelten“ und im „gewaschenen“ Zustand nach dem Durchlaufen des Syntheseprozesses ohne Zugabe von Metallsalzen. Die Selektivität wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO und der NO<sub>x</sub>-Abbau in einem Gemisch aus 0,5 ppm NO und 0,5 ppm NO<sub>2</sub> bestimmt.

Material	Selektivität unbehandelt	Selektivität gewaschen	NO <sub>x</sub> -Abbau unbehandelt	NO <sub>x</sub> -Abbau gewaschen
<b>P25</b>	23%	32%	10%	15%
<b>K1001</b>	18%	17%	5%	3%
<b>K7050</b>	29%	25%	12%	10%
<b>UV100</b>	44%	38%	11%	7%
<b>PC105</b>	18%	27%	5%	11%
<b>K7050 kalz.</b>	22%	26%	9%	11%

Durch das Aufbringen von Kupfer- und Manganionen auf Titandioxidmaterialien konnte kein einheitlicher Effekt erzielt werden. Die Selektivität der modifizierten P25 Pulver liegt unabhängig von der Metallbeladung bei einem Wert von 30-35% und die NO<sub>x</sub>-Abbauraten bei etwa 15%. Dies entspricht den Werten der Blindproben. Die Beladung mit Mangan- oder Kupferionen hat folglich keinen Einfluss auf den Abbau von Stickoxiden oder die Selektivität. Lediglich sehr hohe Manganbeladungen haben einen negativen Effekt. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde K7050 als Vertreter der gering beladbaren Titandioxidmaterialien und K1001 als hoch beladbares Titandioxidpulver untersucht. Bei ersteren kann durch die Modifikation mit Kupfer eine leichte, kontinuierliche Verbesserung der Selektivität mit steigender Konzentration beobachtet werden. Diese geht aber zu Lasten der Abbauaktivität, die gleichsam fällt. Bei Mangan wird ein ähnliches Verhalten vermutet, allerdings wurde nur die höchstmögliche Konzentration untersucht. Bei K1001 tritt ebenfalls mit steigender Ionenkonzentration ein Aktivitätsverlust auf, welcher aber mit einer sinkenden Selektivität einher geht. Eine Ausnahme bildet eine Konzentration von 0,29 at.% Kupfer. Dann wird die Selektivität über den Ausgangswert hinaus gesteigert. Der Abbau der Stickoxide bleibt allerdings unbeeinflusst. Insgesamt konnten eine deutliche Aktivitäts- bzw. Selektivitätssteigerung durch die Imprägnierung mit Kupfer bzw. Mangan auch bei diesen Pulvern nicht erzielt werden.

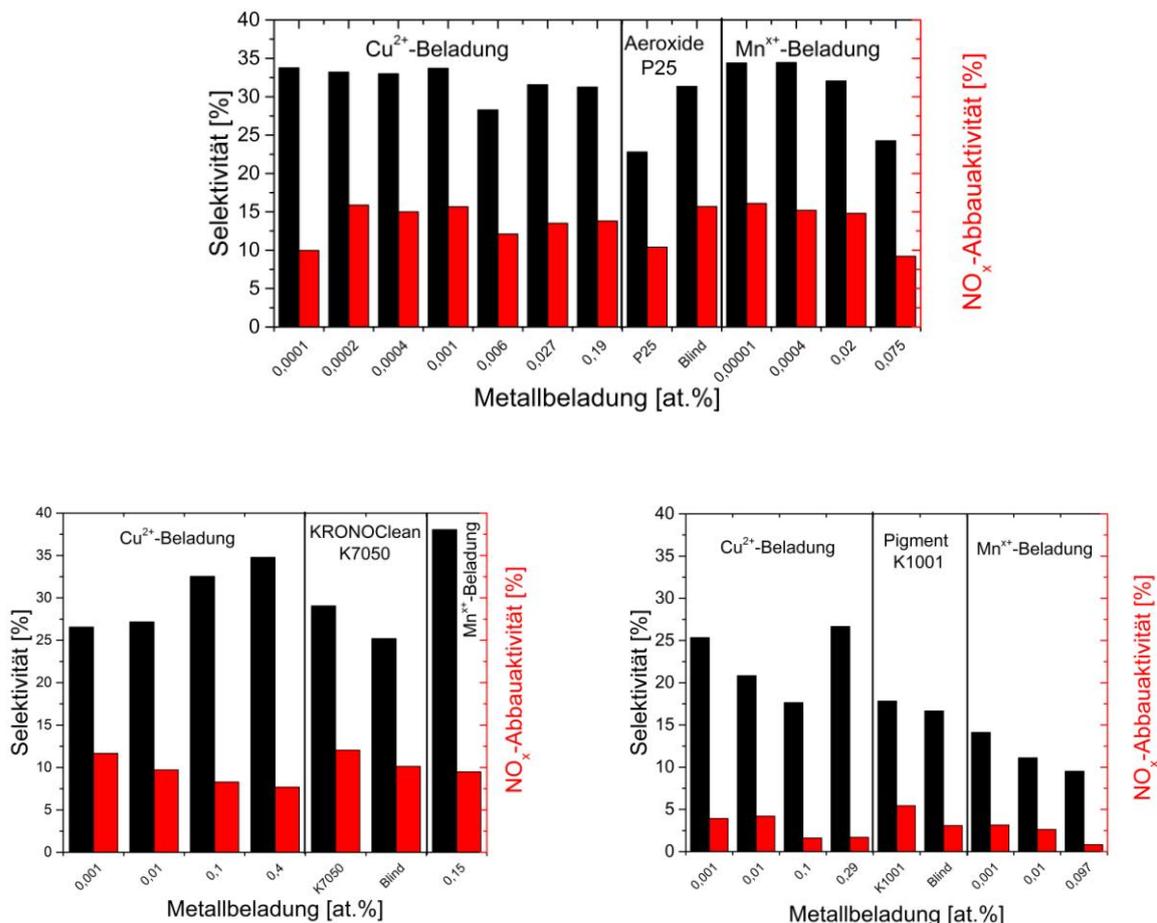


Abbildung 6: Die Selektivität (schwarz) und NO<sub>x</sub>-Abbauaktivität (rot), jeweils nach 2h Messdauer für ausgewählte, repräsentative P25 Proben (oben), KRONOClean K7050 (unten links) und Pigment K1001 (unten rechts) mit Kupfer- und Manganbeladung. Die Selektivität wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO und der NO<sub>x</sub>-Abbau in einem Gemisch aus 0,5 ppm NO und 0,5 ppm NO<sub>2</sub> bestimmt.

Bei der Beladung der Materialien mit Eisen zeigt sich ein anderes Bild. Hier konnten für fast alle untersuchten Photokatalysatoren eine deutliche Verbesserung im Abbau von NO und NO<sub>2</sub> sowie bei der Selektivität beobachtet werden. Einzige Ausnahme ist das Pigment K1001, welches sich als ungeeignet für dieses Verfahren zeigte und nur als eine Art Negativkontrolle fungierte. Bei diesem sinken der NO<sub>x</sub>-Abbau und die Selektivität mit steigender Konzentration.

Bei P25 konnte der NO-Abbau von ursprünglich 39% auf bis zu 59% gesteigert werden. Gleichzeitig stieg dabei die Nitratselektivität (gemessen nach 2 Stunden Reaktion) von 23% auf 78%. Daraus resultiert, dass der NO<sub>x</sub>-Abbau (im NO-Test bzw. ISO 22197-1) von 10% auf 45% gesteigert wurde, was einer Verbesserung um den Faktor 4,5 entspricht. Bei der Eisenbeladung gibt es einen klaren Trend bezüglich der Eisenkonzentration. Sowohl Selektivität als auch Aktivität steigen zunächst mit steigender Beladung an und sinken bei zu hohen Werten wieder. Es gibt einen optimalen Bereich bei etwa 0,003-0,1 at.%, in dem sich die Proben nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Der NO<sub>2</sub>-Abbau von 11% bei unbehandeltem P25 steigt auf zunächst 14% für gewaschenes P25 und auf bis zu 22% bei mit 0,03 at.% Eisenionen beladenem P25.

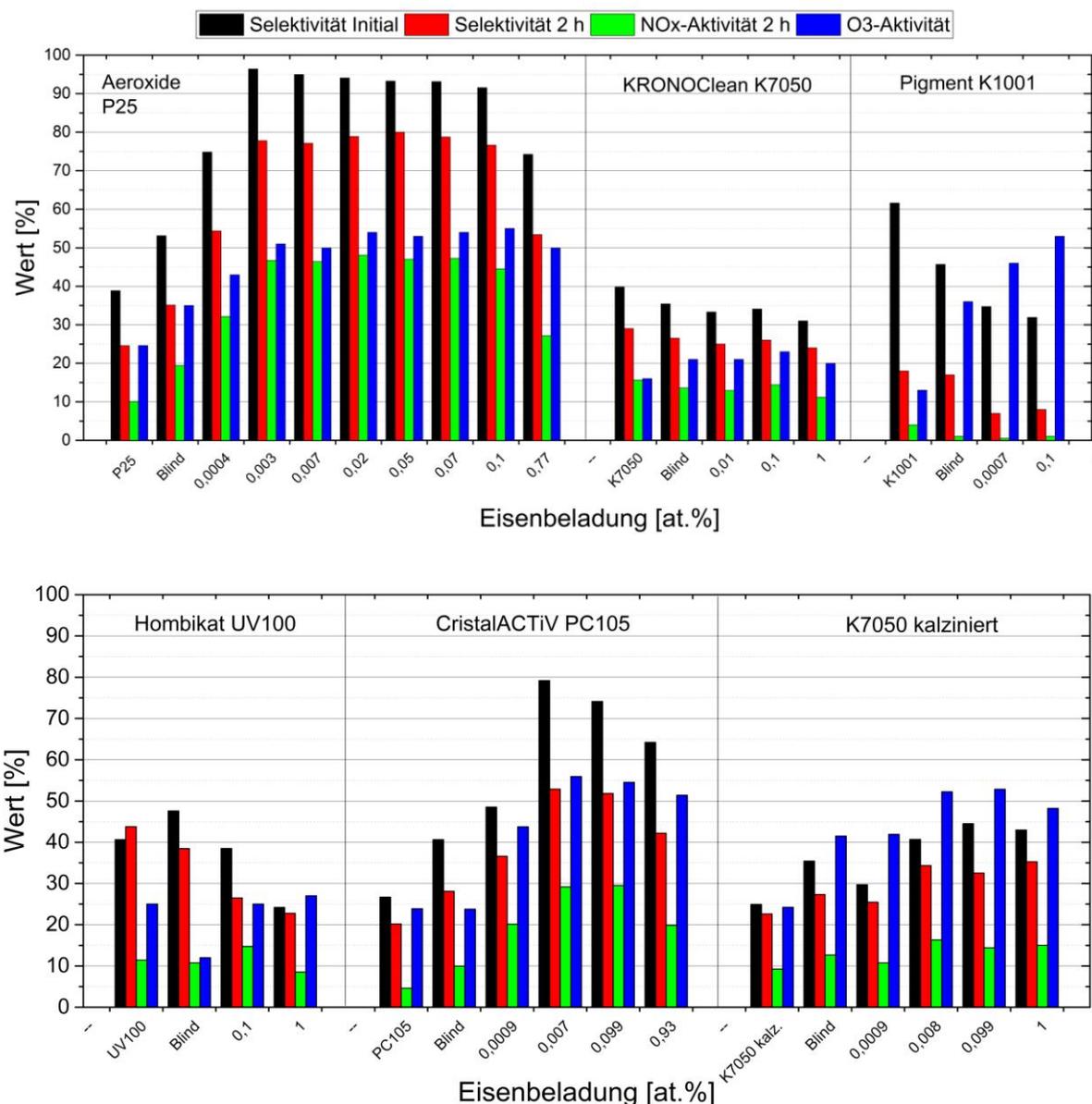


Abbildung 7: Die initiale Selektivität (schwarz), die Selektivität (rot) und die NO<sub>x</sub>-Abbauraten (grün) jeweils nach 2h Messdauer sowie der Ozonabbau (blau) für die verschiedenen Titandioxide in Abhängigkeit von der Eisenbeladung. Die Selektivitäten und der NO<sub>x</sub>-Abbau wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO und der Ozonabbau aus 1 ppm O<sub>3</sub> bestimmt.

Vergleichbare Ergebnisse konnten auch bei den anderen Photokatalysatoren erzielt werden, wobei die Werte etwas geringer als beim P25 waren. Bei PC105 kann die Selektivität von 28% auf 53%, NO<sub>x</sub>-Abbauraten im NO-Versuch von 10% auf 30% und die NO<sub>2</sub>-Aktivität im NO<sub>2</sub>-Versuch von 10% auf 15% durch das Aufbringen von 0,008 at.% Eisen gesteigert werden. Der Photokatalysator K7050 konnte zunächst durch die Beladung mit Eisenionen nicht profitieren. Unabhängig von der Konzentration konnte keine signifikante Veränderung in den Zielgrößen des photokatalytischen Abbaus festgestellt werden. Zudem wurde eine verstärkte Photodesorption von zuvor in der Dunkelheit adsorbierten NO<sub>2</sub> festgestellt. Eine Verbesserung des K7050 Pulvers durch Eisenionen konnte, wie schon beim Ozonabbau, nur bei vorheriger Kalzinierung bei 400 °C für vier Stunden erreicht werden. Durch diesen Prozess wurden die Selektivität und Stickoxidabbauvermögen im Vergleich zum Ausgangsmaterial nur geringfügig reduziert (Tabelle 3). Allerdings legt die Reduktion der spezifischen Oberfläche von 341 auf

99 m<sup>2</sup>/g nahe, dass große Mengen Wasser und Sulfat aus dem Material entfernt wurden. Zudem hat die Größe der Primärkristallite von 5 auf 16 nm zugenommen. Wird dieses vorkonditionierte Material mit 0,1 at.% Eisenionen beladen, steigt die Selektivität von 23% auf 34% und der NO<sub>x</sub>-Abbau von 9% auf 15%. Auch beim UV 100 zeigen sich im unkonditionierten Zustand ähnliche Effekte wie beim K7050. Die Eisenbeladung hat keinen Einfluss auf den Stickoxidabbau und für die Selektivität tritt sogar ein Abfall mit steigender Konzentration auf. Auch kann die formale Emission von NO<sub>2</sub> im entsprechenden Versuch beobachtet werden. Nach der thermischen Behandlung reduziert sich die spezifische BET-Oberfläche von 358 auf 71 m<sup>2</sup>/g, während die photokatalytischen Zielp Parameter unverändert bleiben. Wie bei K7050 verschwindet die formale NO<sub>2</sub>-Produktion. Aufgrund seiner großen Ähnlichkeit zu K7050 kann vermutet werden, dass sich auch dieses Pulver von der Modifizierung mit Eisen in vergleichbarer Weise profitiert.

Tabelle 3: Angabe des Bereichs der optimalen Oberflächenbeladung von P25, PC105 und dem kalzinierten K7050 im Vergleich zur spezifischen BET-Oberfläche und der Partikelgröße. Für die Pulver UV100, K7050 und K1001 ist der gesamte hergestellte Bereich angegeben.

Material	spez. BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Partikeldurchmesser [nm]	maximale Beladung [Ionen/nm <sup>2</sup> ]	minimale Beladung [Ionen/nm <sup>2</sup> ]	maximale Beladung [Ionen/Partikel]	minimale Beladung [Ionen/Partikel]
P25	48	29	0,148	0,0039	400	10
PC105	83	19	0,093	0,0071	105	8
K7050 kalziniert	99	16	0,118	0,0116	94	9
UV100	358	4	0,213	0,0002	10	0
K7050	341	5	0,222	0,0002	15	0
K1001	11	144	3,950	0,0004	255.741	273

Der Vergleich der Ionenbeladung pro Partikel der Materialien, die eine effiziente und selektive Stickoxidminderung ermöglichen (P25, PC105 und vorkonditioniertes K7050), macht deutlich, dass sich die optimale Eisenbeladung für diese in einem Bereich von ca. 10 bis 400 Ionen pro Primärpartikel bewegt, wenn von einer Gleichverteilung der Ionen auf der Oberfläche ausgegangen wird (Tabelle 3). Dabei muss berücksichtigt werden, dass für P25 mehr Konzentrationen getestet wurden und sich daher in diesem Fall der optimale Konzentrationsbereich genauer eingrenzen lässt. Bei den Titandioxiden mit sehr hoher BET-Oberfläche bzw. sehr kleinen Primärpartikeln wird dieser Bereich nur bei sehr hohen Eisenkonzentrationen von 1 at.% erreicht. Zudem unterscheiden sich diese durch den Herstellungsprozess und enthalten noch große Mengen Wasser beziehungsweise Sulfat. Aufgrund der geringen Größe der Partikel, weisen diese im Bereich von <0.1 at.% Beladung durchschnittlich weniger als ein Ion pro Partikel auf und es kann folglich nur ein Teil der Partikel vom positiven Effekt der Beladung profitieren. Der zuvor als ideal identifizierte Beladungsgrad von 0,003 bis 0,1 at.% ist somit nicht mit so extrem kleinen Partikeln vereinbar. Eine Vorkonditionierung derartiger Titandioxidmaterialien umgeht diese Problematik, indem die Partikelgröße auf einen Wert von 10 bis 15 nm erhöht wird und Rückstände entfernt werden.

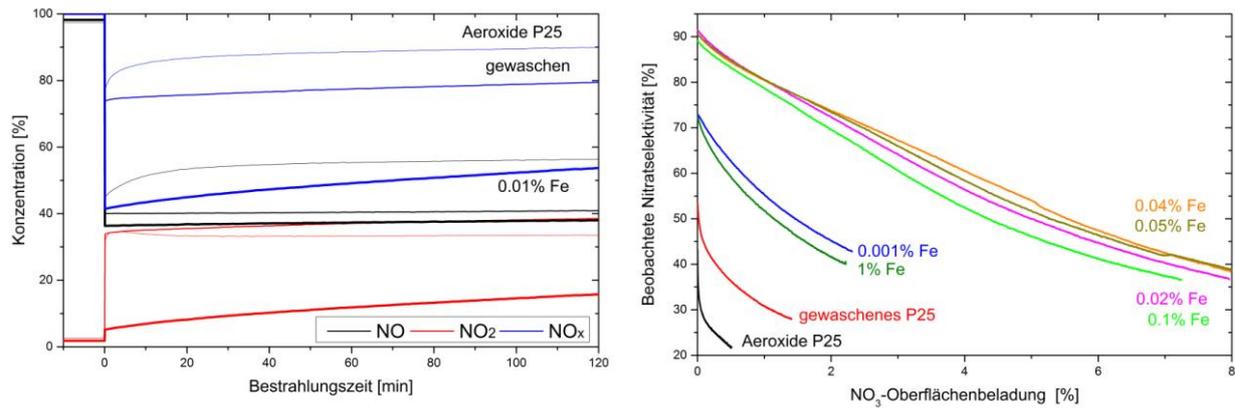


Abbildung 8: Links: Vergleich der Entwicklung der Stickoxidkonzentration bei verschiedenen behandelten P25 Materialien: unbehandeltes P25 (dünne Linien), gewaschenes P25 (mitteldicke Linien) und P25 beladen mit 0,01 % Eisen (dicke Linien) während der Bestrahlung im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO. Rechts: Das Verhalten der beobachteten Nitratselektivität der verschiedenen eisenbeladenen P25-Photokatalysatoren mit steigender Nitrat-Oberflächenbeladung.

Der verbesserte Stickstoffoxidabbau und die erhöhte Selektivität der mit Eisenionen modifizierten Materialien zeigt sich vor allem darin, dass im gleichen Zeitraum weniger NO<sub>2</sub> gebildet wird (Abbildung 8, links). Damit begünstigt Eisen die Bildung des gewünschten Nitrates. Während des Prozesses lagert sich das gebildete Nitrat auf dem Photokatalysator ab und wird erst beim nächsten Regenerereignis wieder abgewaschen. Durch die Blockierung von Adsorptionsplätzen und Nebenreaktionen (z.B. Rückreduktion zu NO<sub>2</sub>) hat das Nitrat einen negativen Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität und stellt daher ein Katalysatorgift dar. Interessanterweise weisen die modifizierten Katalysatoren eine deutlich gesteigerte Toleranz gegenüber Nitrat auf (Abbildung 8, rechts).

Eine Oberflächenbeladung von 0,5% entspricht einer Nitratmenge nach 10 Tagen Expositionsdauer, wenn sich in der Umgebungsluft 40 ppb Stickoxide befinden, von denen tagsüber (wenn Sonnenlicht vorhanden ist) 10 ppb durch den Photokatalysator abgebaut werden. Deutlich längere Expositionsdauern ohne zwischenzeitliche Regenerereignisse, welche das Nitrat entfernen und so den Photokatalysator regenerieren, sind bei uns recht selten. Daher ist der Vergleich bei einer Nitratbeladung von 0,5% für eine Vorhersage der Performance unter realen Bedingungen sinnvoll.

Unbehandeltes P25 weist eine Anfangsselektivität von 42% auf, welche auf einen Wert von 22% absinkt, sobald 0,5% der Oberfläche mit entsprechend gebildetem Nitrat bedeckt sind. Wird das Pulver der Imprägnierung ohne Zugabe von Eisenionen unterzogen, steigert dies die Selektivität zu Beginn des photokatalytischen Abbaus auf 55% und bei 0,5% Nitratbedeckung wird noch eine Selektivität von 36 % erreicht. Eine weitere deutliche Steigerung der Nitratoleranz kann bereits durch eine geringe Eisenbeladungen von 0,001 at.% erzielt werden. Hier erreicht die anfängliche Selektivität einen Wert von 83% und bei gleicher Nitratmenge von immer noch 74%. Im optimalen Konzentrationsbereich zwischen 0,003 und 0,1 at.% lässt sich die Güte der Materialien kaum noch differenzieren. Unabhängig von der Konzentration liegt die Anfangsselektivität bei etwa 95% und immer noch etwa 83% bei 0,5% Nitratbeladung. Bei längerer Versuchsdauer können Bedeckungsgrade von bis zu 8% erreicht werden. Die Selektivität ist erst dann im Bereich von unbehandeltem P25 ohne Nitratbeladung. Diese Werte sind liegen jedoch ein vielfaches über den real zu erwartenden Nitratmengen.

In keinem der untersuchten Fälle unabhängig von der Art des Ions oder des Titandioxidpulvers konnte eine signifikante Ozonbildung beobachtet werden.

Die eisenbeladenen Materialien sind ohne erkennbaren Nachteil in allen untersuchten Kenngrößen ( $O_3$ , NO und  $NO_2$ -Abbau sowie Selektivität) dem unbehandelten Titandioxid deutlich überlegen und damit für eine Anwendung zur Luftreinigung uneingeschränkt zu empfehlen.

### **3.3.3. Regenerationsfähigkeit der eisenmodifizierten Titandioxidmaterialien**

Die Regenerationsfähigkeit der Materialien wurde an mit 0,8 at.% und 0,05 at.% Eisen beladenen P25 getestet, in dem die Pulver nach etwa 20 Stunden Reaktion jeweils für zwei Stunden in Wasser gerührt und anschließend bei 110 °C getrocknet wurden. Der Vorgang wurde zweimal an jedem Material durchgeführt (bezeichnet als Waschung 1 und 2). Das bei der Filtration anfallende Wasser wurde auf den Nitrat- und Eisengehalt mittel ICP-MS bzw. Ionenchromatografie untersucht. Dabei konnte ein durchschnittlicher Verlust von 0,25  $\mu\text{mol/g}$  Eisen pro Waschschritt festgestellt werden. Dies entspricht durchschnittlich 0,33% der gesamten Eisenmenge bei einer Ausgangskonzentration 0,8 at.% und 3,1% bei 0,05 at.%. Dies sind sehr gute Werte, wenn man berücksichtigt, dass die gewählten Bedingungen aufgrund der großen mechanischen Beanspruchung während des Rührens sehr harsch sind. Zudem werden Stickoxide noch mit einer Beladung von 0,003 at.% Eisen sehr selektiv abgebaut. Selbst wenn es während der Lebensdauer des Katalysators zu einem nennenswerten Verlust an Eisenionen kommt, so dauert es extrem lange bis das Material seine verbesserten Eigenschaften verliert.

Im Filtrat konnten zusätzlich 56 bis 100% des bei den Photokatalysatortests adsorbierten Nitrats nachgewiesen werden. Die große Schwankungsbreite der gemessenen Werte lässt sich darauf zurückführen, dass nicht alle Materialien direkt nach ihrem Einsatz als Photokatalysator gewaschen werden konnten und bei längerer Standzeit vermutlich ein Teil des Nitrates als Salpetersäure desorbiert ist. Bei den Titandioxiden direkt nach ihrer Verwendung analysiert wurden, betrug die Wiederfindungsrate des Nitrats stets 100%. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das auf der Titandioxidoberfläche gebundene Nitrat vollständig bei geeigneten Bedingungen desorbierbar bzw. abwaschbar ist.

Die gewaschenen Materialien wurden hinsichtlich ihrer photokatalytischen Abbaufähigkeit getestet. Als Kriterium wurden die initiale Selektivität sowie die Selektivität und die Abbauaktivität nach 2 Stunden im Test mit 1 ppm NO als Schadgas gewählt. Es zeigt sich, dass bei beiden Eisenkonzentrationen nach jedem Waschvorgang die initiale Selektivität steigt. Dieser Trend ist bei der hohen Beladung deutlicher ausgeprägt. Neben dem auf der Oberfläche gebundenen Nitrat werden beim Waschen noch Chloridionen aus dem Herstellungsprozess des P25 entfernt, was für diesen Anstieg verantwortlich sein könnte. Zudem werden auch Eisenionen entfernt, wodurch die Konzentrationen bei der 0,8 at.% Probe in Richtung der optimalen Beladung von 0,003 bis 0,1% sinkt und somit der photokatalytische Stickoxidabbau effizienter ablaufen kann. Auf die Selektivität oder den Stickoxidabbau nach zwei Stunden hat der Vorgang keinen Einfluss, woraus sich schließen lässt, dass die Materialien durch die Wäsche vollständig regeneriert werden und keine dauerhafte Deaktivierung durch etwaige Rückstände oder mechanische Beanspruchung durch die Wäsche selbst auftritt.

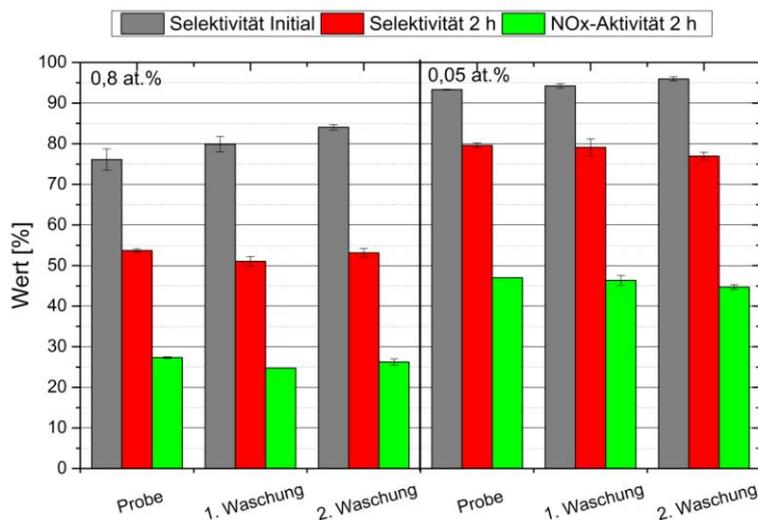


Abbildung 9: Einfluss der Nitratdesorption durch die Waschung mit Wasser anhand eines mit 0,8 at.% und eines mit 0,05 at.% Eisen beladenen P25 Materials. Die initiale Selektivität (grau), die Selektivität (rot) und die NOx-Abbaurrate (grün) jeweils nach 2h Messdauer wurden im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO bestimmt.

### 3.3.4. Einfluss der Synthesebedingungen

Da festgestellt wurde, dass allein der Imprägniervorgang ohne Zugabe von Metallsalzen einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Effizienz und Selektivität der Photokatalysatoren hat, wurden am Beispiel von P25 die einzelnen Prozessschritte untersucht (Abbildung 10, links). Damit sollte festgestellt werden, welche Schritte entscheidend im Hinblick auf eine Synthese im großtechnischen Verfahren sind. Als Vergleichsgrundlage wurde die Selektivität und die Abbauaktivität nach zwei Stunden im Abbautest mit reinem NO gewählt. Untersucht wurden die Reinheit des bei der Imprägnierung eingesetzten Wassers, die Trocknungstemperatur nach der Imprägnierung und einzelne Verfahrensschritte, in dem auf Teilschritte verzichtet wurde. Als Vergleich dienten das unbehandelte Material und die Blindprobe hergestellt mittels des Standardverfahrens. Die Temperatur während der Imprägnierung, die Reinheit des verwendeten Wassers und die Trocknungstemperatur bis 250 °C haben keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität und den Stickoxidabbau. Den einzelnen Verfahrensschritten kommt dagegen eine große Bedeutung zu. Eine alleinige thermische Behandlung des unbehandelten Materials ohne die vorherige Zugabe von Wasser bewirkt keine verbesserten photokatalytischen Eigenschaften. Woraus sich schließen lässt, dass keine thermisch bedingte Reorganisation des Materials stattfindet, sondern die gleichmäßige Hydratisierung der Titandioxidoberfläche die entscheidende Prozessgröße ist. Einen weitaus geringeren, aber dennoch signifikanten Einfluss hat die nach der Imprägnierung anschließende Entfernung des eingesetzten Wassers. Im Standardprozess erfolgt diese über Filtration, wobei das Pulver mit zusätzlichem Wasser gewaschen und störende Ionen, wie Chlorid oder Sulfat, aus dem Syntheseprozess von der Titandioxidoberfläche entfernt werden. Wird das Wasser nur verdampft, verbleiben diese auf der Katalysatoroberfläche. Infolge lässt sich eine Reduktion der Selektivität und des Stickoxidabbaus mit steigender Trocknungstemperatur beobachten (Abbildung 10, rechts). Außerdem kann in diesen Experimenten, insbesondere bei höherer Trocknungstemperatur eine erhöhte Ozonbildung beobachtet werden. In einem separaten Experiment, bei lediglich Salzsäure zugegeben und nicht durch Waschen entfernt wurde,

konnte ebenfalls eine hohe Ozonbildung beobachtet werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass die hier beobachtete Ozonbildung aufgrund der nicht entfernten Chloridionen zustande kommt. Keinen Einfluss dagegen hat der Imprägnierungsschritt bei 90 °C (Abbildung 10, links), welcher durch ein kurzes Rühren bei Raumtemperatur ersetzt wurde. Das erhaltene Material war ebenso effizient wie die Blindprobe des Standardverfahrens.

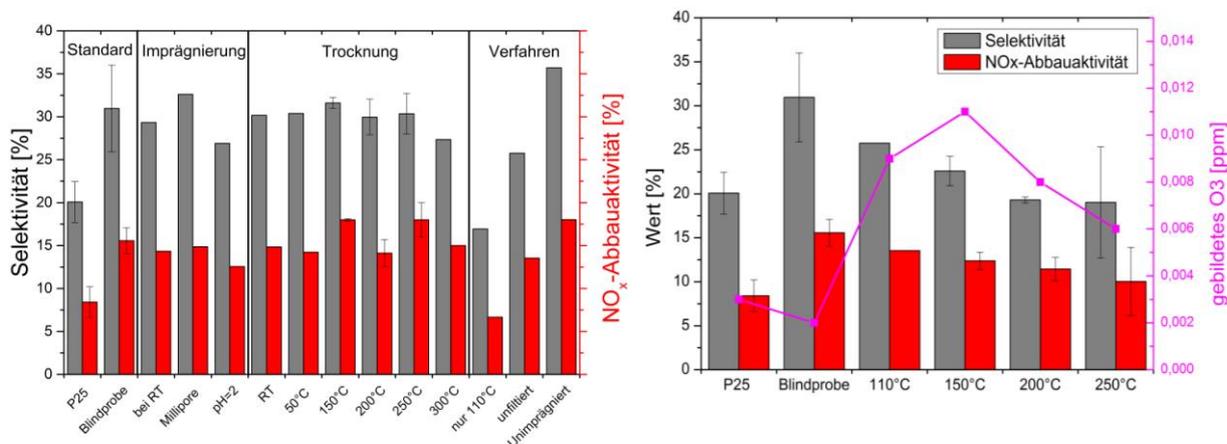


Abbildung 10: Links: Untersuchung des Einflusses des verwendeten Wassers während der Imprägnierung, der Trocknungstemperatur und der einzelnen Syntheseschritte im Vergleich zum Standardverfahren an unmodifizierten P25. Rechts: Einfluss der Trocknungstemperatur bei unfiltriertem und unmodifiziertem P25 auf die Ozonbildung. Die Selektivität wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO und der NOx-Abbau in einem Gemisch aus 0,5 ppm NO und 0,5 ppm NO<sub>2</sub> bestimmt.

### 3.5 Abbautests mit NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Mischungen

Bei der Validierung der Versuchsanlage zeigte sich, dass sowohl NO, NO<sub>2</sub> als auch Ozon einzeln sehr gut analysiert werden können. Auch Mischungen aus NO und NO<sub>2</sub> können problemlos getestet werden. Mischungen aus Ozon mit NO oder NO<sub>2</sub> konnten in den geplanten Konzentrationen von jeweils 1 ppm jedoch nicht analysiert werden, da sie bereits im Zeitfenster der Verweilzeit im Reaktor (0,5 s) miteinander reagieren und so die Messergebnisse verfälschen. Die geplanten Reaktionen in Gemischen mit Ozon mussten daher mit niedrigeren Konzentrationen (50-100 ppb) erfolgen, um dieses Problem zu umgehen.

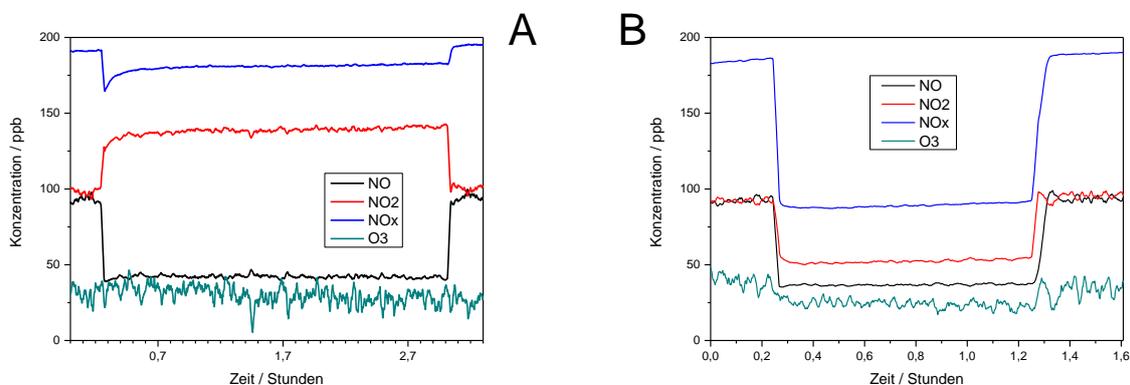


Abbildung 11: Das Verhalten eines unmodifizierten Titandioxid-Photokatalysators (P25, A, links) und eines verbesserten, selektiveren Photokatalysators (P25 beladen mit 0,04 at.% Eisen, B, rechts) unter umgebungsrelevanten Konzentrationen von NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>. Versuchsbedingungen angelehnt an ISO 22197-1.

Exemplarisch sind in Abbildung 11 zwei Messungen in diesem Gemisch gezeigt. Hier ist ersichtlich, dass unter diesen Bedingungen das unbehandelte P25 wie befürchtet die Konzentration von NO<sub>2</sub> (um 40%) erhöht. Bei den eisenbeladenen Proben ist dies jedoch nicht der Fall, hier wird die Konzentration sogar um 40% gesenkt. Insgesamt wird beim unbehandelten Photokatalysator 8% des NO<sub>x</sub> abgebaut, während die eisenbeladene Variante 50% abbaut, eine Verbesserung um 525%.

Da sich auch die Messungen in diesem Bereich als sehr aufwändig und störungsanfällig herausgestellt haben, wurde untersucht, ob diese tatsächlich nötig sind oder ob sich die Ergebnisse stattdessen auch durch ein geeignetes Modell auf Basis von Einzelmessungen vorhersagen lassen. Auf diese Weise könnte für Routinezwecke auf die anspruchsvolle Messung in Gemischen verzichtet und stattdessen die deutlich einfacher durchzuführenden Messungen mit Einzelsubstanzen, d.h. je eine Messung für NO, NO<sub>2</sub> und Ozon, durchgeführt werden.

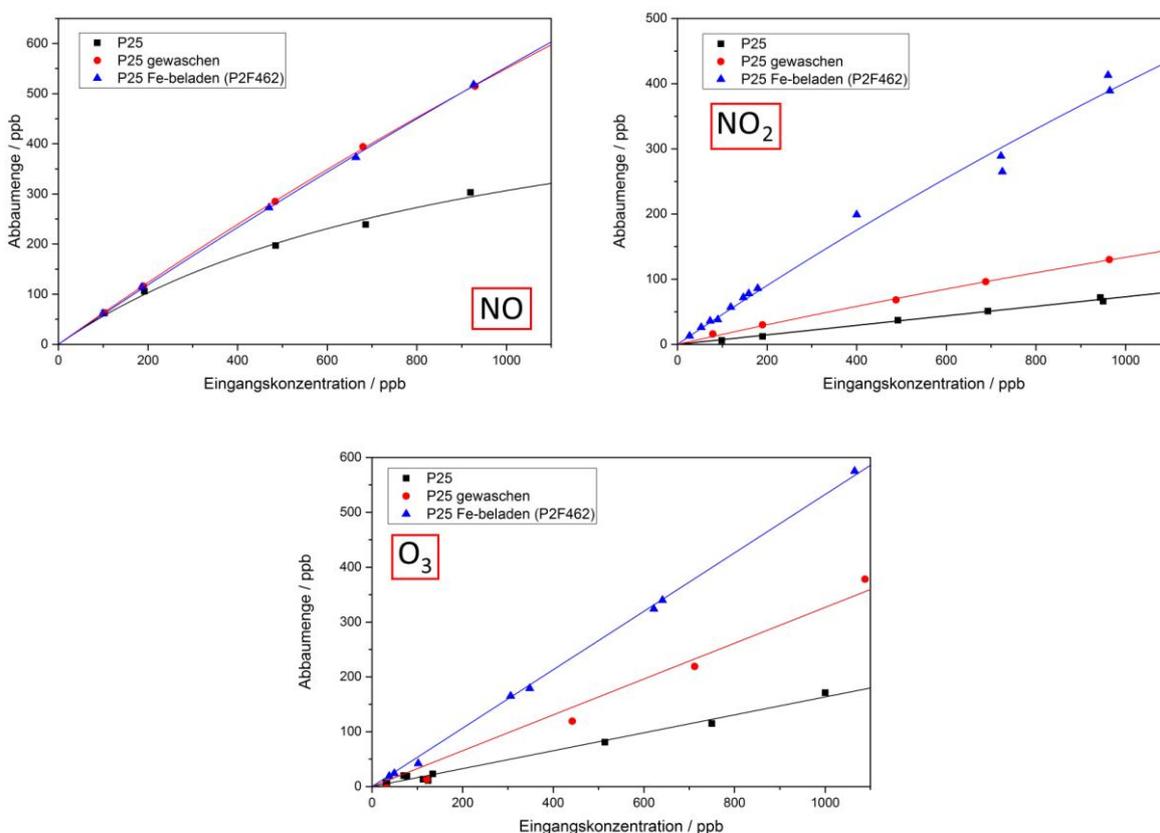


Abbildung 12: Verlauf des Schadstoffabbaus bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen, jeweils bei NO, NO<sub>2</sub> und Ozon und für unbehandeltes P25, gewaschenes P25 und Eisen-beladenes P25 (0,04 mol-%).

Dazu wurde exemplarisch an drei verschiedenen Materialien (P25, P25 gewaschen und P25 mit 0,04% Eisen) der Abbau von je NO, NO<sub>2</sub> und Ozon bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen gemessen und das Verhalten interpoliert. Der Ozonabbau ist in allen untersuchten Fällen linear. Das NO-Abbauvermögen verhält sich hingegen nur beim gewaschenen und modifizierten P25 so. Beim unmodifizierten P25 sinkt der Wert mit steigender Stickoxidkonzentration, was über eine Langmuir-Isotherme sehr gut modelliert werden kann. Auch der NO<sub>2</sub>-Abbau entspricht einem nahezu linearen Verhalten.

Anschließend wurde auf Basis dieser Einzelmessungen das Verhalten in eine NO/NO<sub>2</sub>/Ozon-Mischung durch lineare Kombination der Einzelreaktionsraten vorhergesagt und mit realen Messungen in den Gemischen verglichen. Es zeigte sich, dass sich die einzelnen Reaktionsraten nicht nennenswert gegenseitig beeinflussen und die Vorhersage eine sehr gute Korrelation mit den Messwerten zeigt. Lediglich der NO<sub>x</sub>-Abbau wird durch das Modell leicht unterschätzt. Für die Zukunft kann daher auf Messungen in Gemischen verzichtet und das Verhalten stattdessen mit dem entwickelten Modell auf Basis der Einzelreaktionsraten mit hoher Präzision in jeder beliebigen Zusammensetzung vorhergesagt werden.

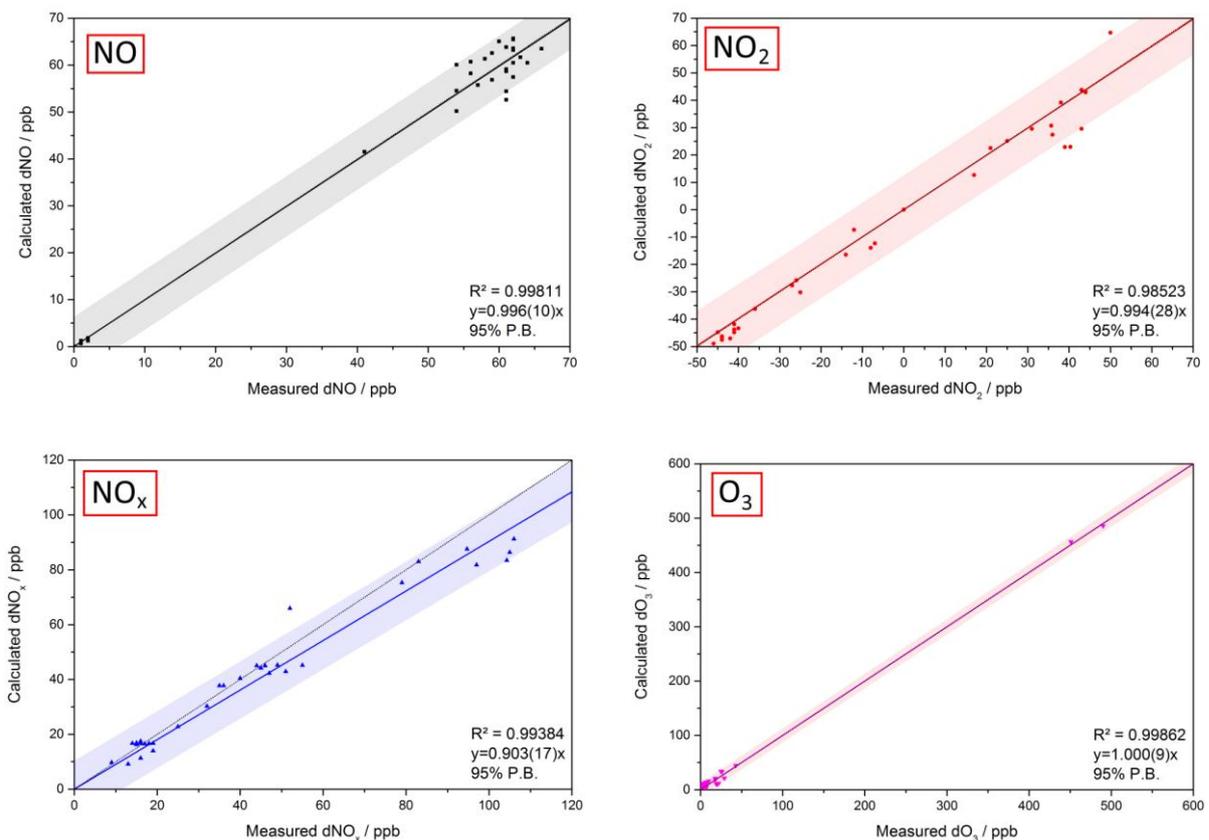


Abbildung 13: Vergleich der tatsächlichen Messwerte der Abbauraten für NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> in NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Mischungen mit den Vorhersagen aus dem entwickelten Modell. Idealerweise ergeben diese eine 1:1 Korrelation (schwarze gestrichelte Linie). Die farbig untermalten Bereiche geben das Vorhersageband (99% Wahrscheinlichkeit) der linearen Regression (durchgehende farbige Linie) an.

### 3.6 Einbringen in bestehende Formulierungen

Um die Wirksamkeit der verbesserten Katalysatoren auch in fertigen Baustoffen zu testen, haben sich die im projektbegleitendem Ausschuss vertretenden Firmen ERLUS AG und F.C. Nüdling Betonelemente GmbH bereit erklärt, exemplarische Funktionsmuster ihrer Dachziegel beziehungsweise Pflastersteine herzustellen. Dabei wurde in den Formulierungen das ansonsten eingesetzte P25 einfach durch das eisenbeladene P25 (0,05 at.% Fe) ersetzt.

Tabelle 4: Vergleich der photokatalytischen Parameter eines Dachziegels mit 0,05 at.% eisenmodifizierten P25 mit einem Referenzprodukt der Firma ERLUS AG, welches unbehandeltes P25 enthält.

Wert	Schadgas	P25 (Referenz)	0,05 at.% Fe/ P25
Ozonabbau	O <sub>3</sub>	11,0 %	10,0 %
Selektivität (initial)	NO	61,5 %	71,6 %
Selektivität (2h)	NO	42,0 %	56,0 %
NO <sub>x</sub> -Abbau (2h)	NO	1,5 %	2,7 %
NO <sub>x</sub> -Abbau	NO+NO <sub>2</sub>	3,0 %	4,0 %
NO <sub>2</sub> -Abbau	NO <sub>2</sub>	2,8 %	4,3 %

Durch den Austausch von P25 gegen mit Eisenionen modifiziertes P25 in der Beschichtung der Dachziegel konnte die Selektivität dieser um 16 % (Initial) bzw. 33 % (nach 2 Stunden) sowie der Stickoxidabbau um durchschnittlich 52 % gesteigert werden. Zusätzlich bewirkt die durch die Eisenionen gesteigerte Nitrattoleranz, dass die erhöhte Selektivität über einen deutlich längeren Zeitraum erhalten werden kann. Lediglich das Vermögen des Materials Ozon abzubauen wurde nicht messbar verbessert, was an der extrem geringen Menge an verwendetem Photokatalysator (4 nmol/cm<sup>2</sup>) liegen könnte.

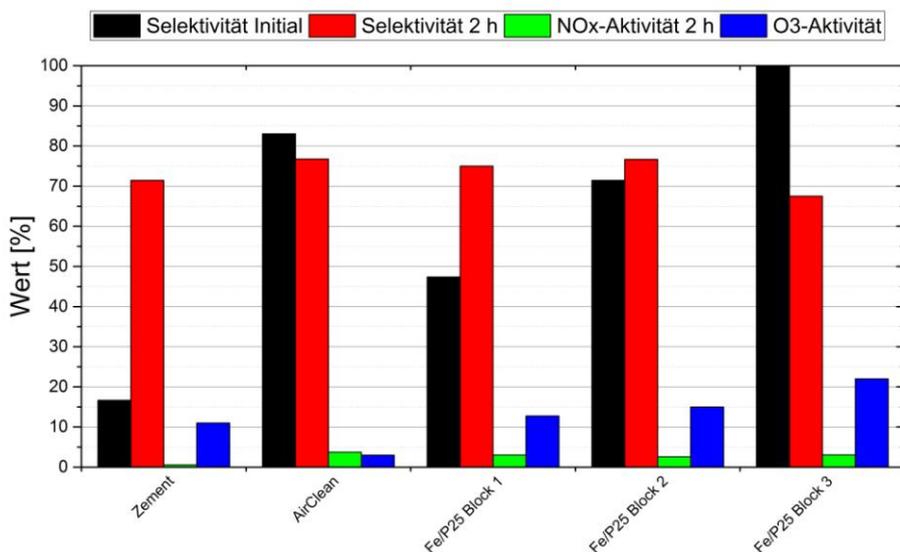


Abbildung 14: Vergleich der mit 0,05 at.% eisenmodifiziertem P25 hergestellten Zementblöcke im Vergleich zum Standardzement und zum Produkt AirClean, welches unmodifiziertes P25 enthält. Die Selektivitäten und der NO<sub>x</sub>-Abbau wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO und der Ozonabbau aus 1 ppm O<sub>3</sub> bestimmt.

Von der Firma Nüdling wurden drei Zementblöcke hergestellt, in welche das mit Eisen modifizierte P25 in die oberste Schicht eingebracht wurde. Zum Vergleich standen ein Zementblock ohne Titandioxid und das Produkt AirClean mit unbehandeltem P25 zur Verfügung. Beim Zementblock ohne Titandioxid konnte ein ungewöhnliches Verhalten beobachtet werden. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Materialien stieg die Selektivität innerhalb der ersten halben Stunde der Messung deutlich an und blieb dann auf einem stabilen Niveau. Dieser Effekt trat auch bei einigen mit eisenhaltigem Titandioxid modifizierten Blöcken auf, wenn auch in abgeschwächter Form. Zemente sind ein komplexes Stoffgemisch, bei dem auch nach der Fertigung eine Vielzahl von Prozessen auftreten. Der zeitliche Abstand zwischen Herstellung und Untersuchung auf das Stickoxidabbauverhalten war bei den verschiedenen Probestücken nicht gleich und damit die Alterung unterschiedlich weit fortgeschritten. Dies macht einen direkten Vergleich schwierig. Nichtsdestotrotz zeigt dieser zwischen konventionellem P25 und

der eisenmodifizierten Variante, dass die Selektivität bei ersteren mit fortschreitender Reaktionsdauer sinkt und letzteren steigt bzw. unverändert bleibt (Abbildung 15). Für die Anwendung mit avisierten Lebensdauern von mehr als 10 Jahren ist letztlich das Langzeitverhalten relevant, was in diesem Fall deutlich für die modifizierte Variante spricht. Hier sind aber noch weitere, detaillierte Messungen notwendig, um das Verhalten eindeutig zu verstehen. Gegebenenfalls muss auch die Formulierung, d.h. wie der Photokatalysator eingebracht wird, optimiert werden. Im Gegensatz zum NO<sub>x</sub>-Abbau konnte der der Ozonabbau deutlich, um durchschnittlich das Sechsfache im Vergleich zum unbehandelten P25 verbessert werden.

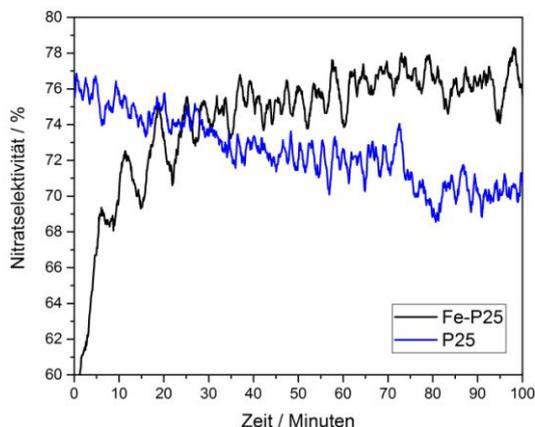


Abbildung 15: Vergleich der gemessenen Nitratselektivität eines mit 0,05 at.% eisenmodifiziertem P25 hergestellten Zementblöcke (schwarz) zum Produkt AirClean, welches unmodifiziertes P25 enthält (blau). Die Selektivitäten wurde im Standard ISO-Test 22197-1 in 1 ppm NO bestimmt.

### 3.7 Abschließende Bewertung

Die bisherige ISO-Norm 22197-1 ist für die Bewertung von Photokatalysatoren nicht ausreichend, da bei dieser weder eine mögliche NO<sub>2</sub> Bildung noch der potentielle Ozonabbau berücksichtigt werden. Beides sind aber relevante Parameter, um den Stickoxidabbau korrekt einzuschätzen. Sinnvoll wäre eine Bewertung anhand des NO-, NO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- und Ozonabbaus in Kombination mit der initialen bzw. der Langzeitselektivität. Allerdings sind dies zu viele Werte, um eine einfache Unterscheidung verschiedener Photokatalysatoren zu ermöglichen. Eine Reduktion auf ein bis zwei aussagekräftige Kenngrößen ist notwendig. Dafür bietet sich die Beschreibung des Verhaltens im ternären Gemisch aus NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> an. Dieses kann leicht aus Einzelmessungen der verschiedenen Schadgase bestimmt werden, wie in Kapitel 3.5 gezeigt wurde. Aus diesen Erkenntnissen kann der „trend“-Parameter errechnet werden, welcher sich am NO<sub>2</sub>-Minderungspotential orientiert. Der Begriff „trend“ wurde als Akronym für den englischen Ausdruck „total reduction efficiency for nitrogen dioxide“ gewählt, welcher für die totale Reduktionseffizienz des Photokatalysators steht Stickstoffdioxid abzubauen. Der Wert gibt an, wie sich die Gesamtkonzentration an direktem und indirektem NO<sub>2</sub> in einem gegebenen Gemisch ändert (in %) und berücksichtigt damit auch das aus dem sogenannten Leighton-Gleichgewicht aus NO und Ozon gebildete NO<sub>2</sub>:



Dieses Gleichgewicht verschiebt sich in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen. Indirektes NO<sub>2</sub> bildet sich demnach aus der in der Atmosphäre befindlichen NO und O<sub>3</sub>, wenn von diesen Stoffen viel vorhanden ist. Dementsprechend ist Entfernung von O<sub>3</sub>+NO äquivalent zur Entfernung eines NO<sub>2</sub>. Zudem kann jedes Molekül Ozon, insofern genug NO vorhanden ist, wieder ein Molekül NO<sub>2</sub> bilden. Dies geschieht insbesondere dann, wenn NO<sub>2</sub> entfernt wird beispielsweise durch einen Photokatalysator. Demzufolge muss neben direkten NO<sub>2</sub>, welches sich als solches in der Atmosphäre befindet, auch die NO in Kombination mit Ozon als indirektes NO<sub>2</sub> berücksichtigt werden. Diesem wird bei der Berechnung des „trend“-Parameters Rechnung getragen, welcher den direkten NO<sub>2</sub>-Abbau voll sowie NO- und Ozonabbau jeweils zur Hälfte berücksichtigt:

$$trend = \frac{\Delta c(NO_2) + \frac{\Delta(cO_3) + \Delta c(NO)}{2}}{c(NO_2)^0 + \frac{c(O_3)^0 + c(NO)^0}{2}}$$

Dieser Wert kann entsprechend für die verschiedenen Photokatalysatoren für jede erdenkliche Schadstoffzusammensetzung in der Luft berechnet werden. Abbildung 16 zeigt diese Berechnung für unbehandeltes P25, gewaschenes P25 sowie eisenbeladenes P25 mit jeweils 32 ppb Ozonhintergrund und verschiedenen NO/NO<sub>2</sub>-Konzentrationen.

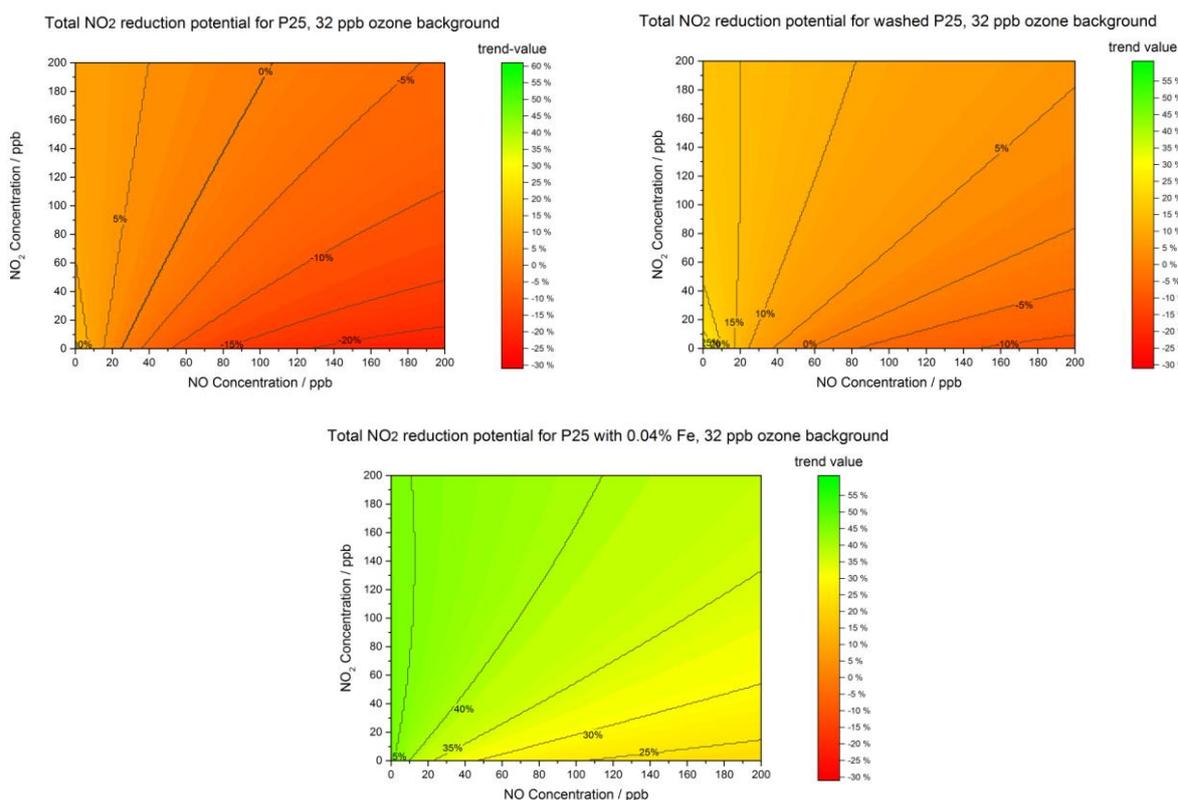


Abbildung 16: Berechnete *trend*-Werte (Gesamtreduktionspotential für NO<sub>2</sub>) bei verschiedenen NO/NO<sub>2</sub>-Konzentrationen, jeweils bei einer Ozonkonzentration von 32 ppb. Dargestellt sind die Werte für unbehandeltes P25 (oben links), gewaschenes P25 (oben rechts) sowie mit 0.04 at.% Eisen beladenem P25 (unten).

Demzufolge wird mit unbehandeltem P25 nur dann eine Netto-NO<sub>2</sub>-Reduktionsrate erzielt, wenn überwiegend NO<sub>2</sub> in der Luft vorhanden ist. Höhere Konzentrationen an NO führen bedingt durch die niedrige Selektivität zu einer NO<sub>2</sub>-Erhöhung (negativer *trend*-Wert). Auch unter

optimalen Bedingungen wird maximal ein *trend*-Wert von 10% erreicht. Wird gewaschenes P25 verwendet, so sieht die Situation etwas besser aus. Mit Ausnahme von sehr hohen NO- bei gleichzeitig niedrigen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen kann durchgehend ein positiver *trend*-Wert, also eine Luftqualitätsverbesserung, erreicht werden. Allerdings sind die maximal erreichten Werte von etwa 20% weiterhin gering. Hier zeigt sich der enorme Vorteil der in diesem Projekt neu entwickelten Photokatalysatoren. Nach der Beladung mit lediglich 0.04% Eisen zeigt das Material einen durchgehend positiven *trend*-Wert. Selbst unter ungünstigen Bedingungen werden etwa 25% Netto-NO<sub>2</sub>-Minderung erreicht, unter optimalen Bedingungen sogar bis zu 45%. Entsprechend ist dieser Photokatalysator uneingeschränkt für die Luftreinigung zu empfehlen. Eine Erhöhung der NO<sub>2</sub>-Konzentration ist hier ausgeschlossen. Diese Berechnungen decken sich auch mit den Messergebnissen unter realitätsnahen Bedingungen in Abbildung 11.

#### 4. Verwendung der Zuwendung

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die aufgewendeten Arbeitszeiten der am Projekt beteiligten wissenschaftlich-technischen Mitarbeiter. Der Personaleinsatz entspricht mit insgesamt 30,3 PM dem geplanten Ansatz. Die in AP3 und AP4 vorgesehenen Messungen benötigten für eine ausreichende Präzision einen längeren Zeitraum als ursprünglich angenommen. Die Vermessung einer einzelnen Probe dauerte im Schnitt einen Tag, statt der ursprünglich angesetzten 3-4 Stunden. Der Personalaufwand für diese Messungen war aber unverändert, das Projekt wurde daher im Jahr 2016 zeitlich gestreckt und in 2017 nach Abschluss dieser Messungen intensiviert. Durch eine kostenneutrale Verlängerung um 3 Monate bis Ende August 2017 konnten die Arbeiten letztlich im geplanten Umfang abgeschlossen werden.

Tabelle 5: Die im Projekt ausgewendeten Arbeitszeiten des wissenschaftlich-technischen Personals in Personenmonaten (PM), aufgeteilt auf die einzelnen Arbeitspakete.

Mitarbeiter	Zeitaufwand im Arbeitsprogramm / PM					Summe / PM
	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	
HPA-A(1)	7	4	8	4	1	24
HPA-A(2)	1	1	1,3	1	2	6,3

Die für die Versuchsanlage benötigten und im Einzelansatz B ausgewiesenen Analysatoren für NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> und Ozon wurden zu den vorgesehenen Preisen von 11.030 € und 7.340 € von der Firma Horiba Europe beschafft.

Alle weiteren für den Aufbau der Versuchsanlage und die Durchführung der Forschungsarbeiten benötigten Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien besitzen Beschaffungswerte unterhalb von 2.500 € und wurden entsprechend über die Pauschale für sonstige Ausgaben beschafft.

## 5. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die von der Forschungsstelle durchgeführten Forschungsarbeiten entsprechen den im Forschungsantrag formulierten Plänen und waren somit für die Durchführung des Vorhabens notwendig.

## 6. Wissenschaftlich-technischer Nutzen der erzielten Ergebnisse

In diesem Projekt konnte ein wichtiges Grundlagenverständnis für die Ursachen der geringen Selektivität unbehandelter Photokatalysatoren gewonnen werden. Dieses Wissen wurde anschließend für eine zielgerichtete, wissensbasierte Katalysatoroptimierung verwendet, um sowohl die Selektivität als auch die Aktivität dramatisch zu verbessern. In Zukunft wird dieses Verständnis auch dazu dienen, weitere Materialien hinsichtlich ihrer Selektivität zu verbessern. Die hier erfolgte Modellentwicklung für die Berechnung eines neuen Gütekriteriums kann darüber hinaus dazu dienen, Photokatalysatoren in Zukunft deutlich besser bewerten zu können, was auch deren weitere zielgerichtete Optimierung erleichtert.

## 7. Wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse

Die hier entwickelten Materialien steigern durch ihre stark verbesserten Eigenschaften grundsätzlich die Wettbewerbsfähigkeit der Photokatalyse als Maßnahme zur Stickoxidreduktion und erhöhen so das Marktvolumen für entsprechende funktionalisierte Produkte. Zwar werden die Photokatalysatoren in der Regel von großen Pigmentherstellern hergestellt, die Weiterverarbeitung zu funktionalisierten Produkten sowie deren Endanwendung im Bauwesen und damit ein großer Teil der Wertschöpfung erfolgt jedoch überwiegend durch kleine und mittelständische Unternehmen. Es gibt also durch die gesteigerte Wettbewerbsfähigkeit der Technologie und das daraus resultierende gesteigerte Marktvolumen einen unmittelbaren Nutzen für KMUs in Deutschland.

## 8. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die unten stehende Auflistung gibt den Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft sowie den aktuellen Status der einzelnen Maßnahmen wieder:

Tabelle 6: Der Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft, aufgeteilt in die einzelnen Maßnahmen.

Maßnahme	Ziel	Status/Zeithorizont
Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Forschungsergebnisse, weitere Versuchsplanung und Wissenstransfer in die Industrie	Die ersten drei Sitzungen wurden am 10.02.2016, 05.07.2016 und 17.01.2017, jeweils in Frankfurt am Main abgehalten. Eine Abschlusssitzung wurde am 05.09.2017 durchgeführt (bedingt durch Termenschwierigkeiten in der Urlaubszeit erst einige Tage nach Ende der Projektlaufzeit).

Publikation in Fachzeitschriften	Dissemination und unabhängige Begutachtung der Ergebnisse durch <i>peer-review</i> .	Erste Ergebnisse zum Ozonabbau über Metallbeladenem Titandioxid ist im Juli 2017 in <i>Catalysis Today</i> erschienen ( <a href="https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.010">https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.010</a> ). Ein weiteres Manuskript ist bei der Zeitschrift <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> eingereicht und akzeptiert worden ( <a href="https://doi.org/10.1039/C7CP05960D">https://doi.org/10.1039/C7CP05960D</a> ). Darüber hinaus sind noch mindestens zwei weitere Veröffentlichungen geplant, welche in einem Zeitrahmen von 6 Monaten nach Projektende eingereicht werden.
Vorträge und Poster auf Konferenzen, Kongressen und Messen	Diskussion der Ergebnisse mit Fachkollegen, interdisziplinärer Austausch, Kontakt zu weiteren Interessengruppen aus dem KMU-Segment	Auf der ACHEMA 2015 (Frankfurt, Juni 2015) sowie dem 4. DFI-Stiftungstag (Frankfurt, Dezember 2015) wurde das Projektkonzept vorgestellt.  Erste Ergebnisse wurden auf der NPM-1 (Göttingen, Juni 2016) der SPEA9 (Strasbourg, Juni 2016) sowie auf dem anwendernahen 4. Photokatalyse-Kolloquium (Hanau, Oktober 2016), auf dem 3rd Expert Forum on Atmospheric Chemistry (Frankfurt, Dezember 2016) sowie auf der 50. Jahrestagung deutscher Katalytiker (Weimar, März 2017) vorgestellt.  Weitere Beiträge sind bereits auf der SP-6 (Oldenburg, September 2017), der 27. ATC-Tagung (Frankfurt, Februar 2018) und auf der 51. Jahrestagung deutscher Katalytiker (Weimar, März 2018) geplant.
Beratung von Unternehmen	Ergebnistransfer und industrielle Umsetzung	Über die beiden im PbA vertretenden Firmen F.C. Nüdling und Erlus wurden exemplarische Funktionsmuster von Applikationen (Pflastersteine und Dachziegel) angefertigt, welche vielversprechenden Eigenschaften zeigten.  Parallel wurden Gespräche mit mehreren Pigment-Herstellern (Kronos, Evonik, Cristal Global, Huntsman) aufgenommen, um industrielle Herstellungsverfahren für die modifizierten Pulver zu erarbeiten.
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	Eine Übersicht über das Projekt ist seit Anfang der Projektphase auf der DFI-Homepage unter <a href="http://kwi.dechema.de/Photocatalytic+NOx+Degradation.html">http://kwi.dechema.de/Photocatalytic+NOx+Degradation.html</a> zugänglich und wird laufend aktualisiert. Die Seite wird auch nach Abschluss des Projektes weiter verfügbar sein.

Bericht im Forschungsausschuss des Fachverbands angewandte Photokatalyse	Diskussion der Forschungsergebnisse in einem einschlägigen Expertengremium	Der Bericht über das Projektkonzept und erste Ergebnisse erfolgte auf der 7. Sitzung Forschungsausschusses des Fachverbands angewandte Photokatalyse (FAP) am 11.02.2016. Zusätzlich ist am 05.12.2017 ein Bericht und Diskussion im FAP über die im Projekt neu entwickelte Kenngröße <i>trend</i> -Wert geplant.
--	--	--

### 6.1 Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Wir schätzen das Transferkonzept als sehr realistisch ein, da es in weiten Teilen bereits realisiert wurde. Die Ergebnisse wurden bereits auf sehr vielen Fachtagungen präsentiert und diskutiert, wobei das Konzept sowie die Ergebnisse stets mit hohem Interesse wahrgenommen wurden. Diese Aktivitäten werden auch nach Abschluss des Projektes weitergeführt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse zeitnah in Fachzeitschriften veröffentlicht, die auch dem *peer-review* unterliegen - auch dies ist in Teilen bereits geschehen.

Auch auf technischer Seite gibt es bereits Erfolge beim Ergebnistransfer vorzuweisen. Über die beiden im PbA vertretenden Firmen F.C. Nüdling und Erlus wurden exemplarische Versuche an Applikationen (Pflastersteine und Dachziegel) mit vielversprechenden Ergebnissen gemacht. Dabei hat sich jedoch gezeigt, dass noch weiterer Optimierungsbedarf besteht und die entsprechenden Formulierungen weiterentwickelt werden müssen. Außerdem wurde ersichtlich, dass die für die Herstellung solcher Proben benötigte Katalysatormengen von >25 g pro Versuch vom DFI nur mit extrem hohem Aufwand hergestellt werden können.

Deshalb wurde bereits damit begonnen, zusammen mit mehreren Pigment-Herstellern (Kronos, Evonik, Cristal Global, Huntsman) ein industrielles Herstellungsverfahren für die modifizierten Pulver zu erarbeiten, um so auch größere Mengen herzustellen zu können. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass die im Labormaßstab durchgeführte Filtrierung der nanopartikulären Materialien in industriellem Maßstab nicht durchführbar ist, beziehungsweise zu sehr hohen Kosten führen würde. Die Syntheseroute sollte daher noch einmal optimiert werden, um diesen Prozessschritt durch eine kosteneffizientere Methode zu ersetzen.

Um den Ergebnistransfer in die Wirtschaft zu beschleunigen wird aktuell auch ein Folgeprojekt geplant, um unter anderem diese beiden Punkte zu adressieren. Erstens die Übertragung der guten Ergebnisse auf Katalysatorebene auch auf fertige Applikationen und zweitens die Optimierung der Katalysatorsynthese auf eine bessere industrielle Skalierbarkeit.