

SCHLUSSBERICHT

Erzeugung hochaktiver nanostrukturierter TiO₂-Filtrationsmembranen zur Wasserdesinfektion und Spurenstoffelimination

BERICHTZEITRAUM

01.11.2019 bis 31.10.2021, kostenneutrale Laufzeitverlängerung bis 30.04.2022

PROJEKTTRÄGER

Deutsche Bundesstiftung Umwelt
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

PROJEKTPARTNER

Fraunhofer-Gesellschaft e.V.
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)
Winterbergstraße 28
01277 Dresden

Scia Systems GmbH
Clemens-Winkler-Straße 6c
09116 Chemnitz

Dresden, 29.07.2022

Ort, Datum

i.A.

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

AZ **33629/01**Referat **23**

Fördersumme

110.635,-€

Antragstitel Erzeugung hochaktiver nanostrukturierter TiO₂-Filtrationsmembranen zur Wasserdesinfektion und Spurenstoffelimination

Stichworte Filtration; Photokatalyse; Anatas; Magnetronsputtern; Wasserreinigung

Laufzeit

24+6 Monate

Projektbeginn

01.11.2019

Projektende

30.04.2022

Projektphase(n)

1

Zwischenberichte

keine

Bewilligungsempfänger

Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme Dresden (IKTS)
Winterbergstraße 28
01277 Dresden

Tel +49 351 2553 7934

Fax

Projektleitung

Dr.-Ing. M. Schneider

Bearbeiter

Dr.-Ing. U. Langklotz

Kooperationspartner

Scia Systems GmbH
Clemens-Winkler-Straße 6c
09116 Chemnitz

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Der Abbau anthropogener, chemischer Verunreinigungen im Wasser ist komplex und aktuell nicht vollständig möglich. Ein vielversprechendes Verfahren ist die photokatalytische Behandlung des Wassers mit Anatas (TiO₂)-Pulver, welches i.d.R. in den zu behandelnden Wässern fein suspendiert wird. Das Projekt verfolgt den innovativen Ansatz, statt Pulver eine an- bzw. durchströmbare, mit TiO₂ oberflächlich funktionalisierte Membran (=nanostrukturierte TiO₂-Filtrationsmembran, „nPK-Membran“) zu nutzen. Dadurch können nicht nur organische Verunreinigungen, wie Tenside, Medikamente und Farbstoffe, effizient abgebaut, sondern zeitgleich auch Partikel und Schwebstoffe aus dem Wasser entfernt werden.

Ziel des Projektes ist es, eine neuartige Prozessroute für die Herstellung solcher nPK-Membranen auf Basis von Dünnschichttechnologie und elektrochemischen Verfahren im Labormaßstab aufzusetzen. Weiterhin sollen die so erzeugten nPK-Membranen hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert werden, wobei der Fokus vor allem auf dem Filtrations- und photokatalytischen Verhalten liegt. Diese Ergebnisse sollen die Grundlage bilden, um das Prinzip nach Projektende in den Demonstrator-Maßstab zu skalieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Herstellung der nPK-Membranen wurden keramische Filtrationsmembranen aus glasgebundenem Siliciumcarbid mittels PVD mit metallischem Titan beschichtet, welches anschließend elektrochemisch oxidiert wurde. Daraus resultiert bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen (Titanschichtdicke, Elektrolyt, Spannung) eine Schicht nanostrukturierten Titandioxids, welches durch Wärmebehandlung einfach in Anatas umwandelbar ist. Als alternativer Ansatz erfolgte die direkte Applikation von TiO₂ mittels reaktiven Magnetronsputterns.

Die nPK-Membranen wurden anschließend hinsichtlich ihrer werkstoffseitigen Eigenschaften (Morphologie, Kristallstruktur, Leitungsverhalten) sowie ihres funktionellen Verhaltens (Permeabilität, photokatalytische Aktivität) untersucht. Insbesondere letzteres erfolgte an einem bereits vorhandenen Durchflussmessstand, bzw. durch die bekannten Verfahren der OH-Radikalbildung und Abbaueversuche an einem Modellfarbstoff.

Ergebnisse und Diskussion

Im Projekt konnten keramische Filtrationsmembranen mit photokatalytisch aktiven TiO₂-Schichten erfolgreich hergestellt werden.

Für die Herstellung wurden im Antrag mehrere Prozessrouten vorgeschlagen, welche im Projekt auf ihre Eignung hin evaluiert wurden. Dabei zeigte sich, dass nur die Variante „Abscheidung von Titan mittels Magnetronspütern + nachfolgende elektrochemische Oxidation + Wärmebehandlung“ zu signifikanten photokatalytischen Effekten führte. Die nasschemische Oxidation als alternativer Prozess zur Umwandlung des Titans in nano-TiO₂ wurde aus Sicherheitsaspekten, insbesondere hinsichtlich einer möglichen Aufskalierung, als nicht geeignet bewertet. Auch die direkte Abscheidung des TiO₂ mittels reaktivem Magnetronspütern erwies sich als ungeeignet für das Erreichen einer signifikanten photokatalytischen Aktivität der Schicht.

Für die elektrochemische Oxidation ist insbesondere eine ausreichende Schichtdicke des Titans im Mikrometerbereich notwendig, wobei diese hohe Beschichtungsdicke die Permeabilität der Membranen nicht negativ beeinflusste. Darüber hinaus zeigen die so erzeugten nPK-Membranen eine exzellente Haftfestigkeit der photokatalytisch aktiven Schichten, selbst unter thermischer Belastung (während der Wärmebehandlung). Die funktionelle Beschichtung beeinträchtigt das Permeationsverhalten der Membranen nicht negativ, wie Vergleichsmessungen zu unbeschichteten keramischen Substraten zeigten. Optimierte nano-TiO₂-Schichten erreichten photokatalytische Aktivitäten, die in vergleichbarer Größenordnung wie alternative, in der Literatur beschriebene Systeme liegen.

Für die nPK-Membranen wurde eine deutliche Abnahme der Aktivität bei wiederholter Nutzung der Membran für photokatalytische Prozesse nachgewiesen, der in dieser Form weder für entsprechend erzeugte nano-TiO₂-Schichten auf Titan auftritt noch in dieser Ausprägung in der Literatur beschrieben wird. Die Regeneration dieser Membranen über verschiedene oxidative Prozesse konnte jedoch ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Angegliedert an das Projekt wurde eine Masterarbeit geschrieben, in welcher der Wachstumsmechanismus der TiO₂-Nanotubes sowie ein Zusammengang zwischen ihrer Morphologie und ihrer photokatalytischen Aktivität (SERS) untersucht wurde (Schulze, 2021).

Das Projekt wurde im Jahresbericht des Fraunhofer IKTS 2021/2022 vorgestellt (<https://www.ikts.fraunhofer.de/de/downloads/jahresberichte/jb2021.html>).

Weiterhin sind auf Basis der Projektergebnisse zwei Publikationen geplant, die Ende 2022 zur Veröffentlichung eingereicht werden sollen.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Projekt generierten Ergebnisse eine Weiterführung der Arbeiten bestärken. Zum einen ist die Performance der nPK-Membranen bereits im jetzigen Stadium der Entwicklung vielversprechend, zum anderen wurden Fragestellungen aufgeworfen, die nicht abschließend geklärt werden konnten. Für die angestrebte Umsetzung der nPK-Membranen in technische Anwendungen ist jedoch u. a. die Bearbeitung der folgenden offenen Punkte essenziell.

Es wurde eine alterungsbedingte Deaktivierung der Membranen bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität beobachtet. Ein tieferes Verständnis dieses Effektes ist unabdingbar für eine wissenschaftsbasierte Optimierungsstrategie und damit eine konstante Performance der Membranen über ihre Lebenszeit. Darüber hinaus ist die Gestaltung der Skalierung (sowohl in Größe, Geometrie und Anzahl der gefertigten Membranen) für eine erfolgreiche Überführung in einen Demonstrator bzw. anwendungstaugliche Module noch näher zu betrachten.

Da für diese Punkte jeweils bereits Lösungs- und Umsetzungsansätze vorhanden sind, wird die Weiterführung der Arbeiten an diesem innovativen funktionalisierten Membransystem von den Projektbeteiligten verfolgt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung / Zielsetzung und Anlass des Vorhabens	5
2	Planung und Ablauf des Projektes	6
2.1	Durchgeführte Arbeiten	6
2.2	Begründung der Abweichungen vom Arbeitsplan	7
2.3	Erfüllung der Meilensteine.....	9
3	Beschreibung der wissenschaftlichen Ergebnisse.....	9
3.1	Herstellung von TiO ₂ -Mikrofiltrationsmembranen mittels Magnetronputtern (AP 1)	9
3.2	Herstellung dotierter und nicht dotierter Ti-Schichten auf Mikrofiltrationsmembranen (AP 2).....	11
3.3	Herstellung der TiO ₂ -Mikrofiltrationsmembranen (nasschemisch) (AP 3)	16
3.4	Herstellung der TiO ₂ -Mikrofiltrationsmembranen (elektrochemisch) (AP 4).....	18
3.5	Charakterisierung der TiO ₂ -Mikrofiltrationsmembranen (AP 5).....	21
3.6	Bestimmung der photokatalytischen Aktivität (AP 6).....	28
3.7	Systembewertung (AP7)	40
3.8	Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation (AP 8).....	43
4	Beitrag zur Umweltentlastung	43
5	Wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Nutzen / Anschlussfähigkeit	44
6	Zusammenfassung und Résumé	46
7	Literaturverzeichnis	47

1 Einleitung / Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Verfügbarkeit neuer, sehr sensibler Messtechniken offenbarte in den letzten Jahren, dass eine Vielzahl von anthropogenen Stoffen in geringsten Konzentrationen gelöst in Gewässern sowie auch in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden können. Diese sogenannten Spuren(schad)stoffe, insbesondere persistente und bioakkumulierende Human- und Veterinärpharmaka, sind in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus des öffentlichen Interesses getreten, da sie sich in der aquatischen Umwelt anreichern und bereits in geringen Konzentrationen das Verhalten von Organismen und damit ganze Ökosysteme beeinflussen können. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Forschungsprojekte zur adsorptiven bzw. oxidativen Eliminierung dieser Stoffgruppen durchgeführt, welche direkt am Ort des Eintrages (Hot-Spot-Ansatz, z.B. Krankenhausabwässer) oder als Erweiterung der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung im kommunalen Bereich (4. Reinigungsstufe) ansetzen. An dieser Stelle setzt auch dieses Forschungsprojekt an, denn der Abbau der anthropogenen, chemischen Verunreinigungen, wie z.B. Farbstoffe, Pharmazeutika, Pestizide, ist weiterhin komplex und aktuell nicht vollständig möglich. Ein vielversprechendes Verfahren ist die photokatalytische Behandlung des Wassers. Hierbei wird vor allem Titandioxid (TiO₂)-Pulver in der Anatas-Modifikation, welches die höchste photokatalytische Aktivität aufweist, in den zu behandelnden Wässern fein suspendiert. Die Pulver haben eine große aktive Oberfläche, die nachfolgende Wiederabtrennung ist jedoch aufwendig und der notwendig Lichteintrag kann durch Abschattungseffekte vermindert werden, was insgesamt den effizienten Einsatz des Verfahrens limitiert.

Das Projekt verfolgt den Ansatz, den Titandioxidpartikel-Eintrag durch eine an- bzw. durchströmbare Membran, auf der Titandioxid in nanostrukturierter Form immobilisiert wird (= nanostrukturierte TiO₂-Filtrationsmembran, „nPK-Membran“), zu ersetzen. Dadurch können nicht nur organische Verunreinigungen, wie Tenside, Medikamente und Farbstoffe, effizient abgebaut, sondern zeitgleich auch Partikel und Schwebstoffe, die sich auch negativ auf den Lichteintrag auswirken, aus dem Wasser entfernt werden.

Filtrationsverfahren zur mechanischen Abtrennung partikulärer Verunreinigungen, wie mikroskopischen Partikeln, Schwebstoffen etc. sind bei der Wasseraufbereitung jeher essenziell. Neben Polymermembranen sind bei der Anwendung auch keramische Membranen und Filter in Diskussion. Diese sind zwar teurer, aber abriebbeständiger als Polymere und thermisch regenerierbar, weswegen sie für den Einsatz und Herstellung als nPK-Membran optimal geeignet sind. Eine Herausforderung besteht darin, eine entsprechend große Oberfläche des TiO₂ auf der Membran zu generieren. Dies soll im Projekt mit einer nanostrukturierten Titandioxidoberfläche gelöst werden.

Die Idee des Projektes, keramische Filtrationsmembranen mit TiO₂-Schichten möglichst hoher Oberfläche bzw. photokatalytischer Aktivität zu versehen, eröffnet bei Nachweis der Funktionsfähigkeit ein weites Feld möglicher Anwendungsgebiete in der Wasserreinigung. So ist eine Anpassung der keramischen Membranen in einem weiten Feld an Materialien, Abmessungen / Formen, Porositäten und Porenweiten vorstellbar, wodurch verschiedenste Filtrationsanwendungen abgedeckt werden könnten. Für spätere Anwendungen bietet es sich zudem an, die Membranen in Stacks anzuordnen und so das Verfahren zu skalieren. Mit einem derartigen Aufbau sind die nPK-Membranen vor allem für klein- bis mittelformatige Aufbereitungsmodule am point-of-emission und point-of-use prädestiniert.

2 Planung und Ablauf des Projektes

2.1 Durchgeführte Arbeiten

Die Arbeiten im Projekt waren ursprünglich nach der in Tabelle 1 aufgeschlüsselten zeitlichen Gliederung geplant. Im Projektverlauf kam es jedoch zu Veränderungen des ursprünglichen Arbeitsplans. Die tatsächlichen Bearbeitungszeiten und ggfs. nicht erreichte Ergebnisse sind in der Tabelle blau markiert. Eine detaillierte Begründung der Abweichungen ist in Abschnitt 2.2 zu finden.

Tabelle 1: Abgleich Erfüllung Arbeitsplan

AP	Beschreibung	Partner	Laufzeit (Monat) geplant / real		AP erfüllt?
1	Herstellung von TiO₂- Mikrofiltrationsmembranen mittels Magnetronspütern		1 – 6		
1.1	Abscheidung von TiO ₂ -Schichten durch reaktives Magnetronspütern	scia	1 – 4	7 - 16	ja
1.2	Wärmebehandlung	scia / IKTS	2 – 6	16 - 18	ja
2	Herstellung dotierter und nicht dotierter Ti-Schichten auf Mikrofiltrationsmembranen (reaktive Ionenstrahlprozesse)		7 – 16		
2.1	Abscheidung von undotierten Ti-Schichten	scia / IKTS	7 – 9	1 - 27	ja
2.2	Abscheidung von Cu-dotierten Ti-Schichten	scia / IKTS	10 – 13	/	nein
2.3	Abscheidung von Ag-dotierten Ti-Schichten	scia / IKTS	13 – 16	/	nein
3	Herstellung der TiO₂- Mikrofiltrationsmembran (nasschemisch)		1 – 16		
3.1	Auswahl geeigneter poröser SiC-Substrate und Beschichtung mit Titan mittels PVD	IKTS	1 – 15	1 - 2	ja

3.2	Erzeugung nanostrukturierter TiO ₂ -Schichten	IKTS	2 – 16	2 - 11	abgebrochen
4	Herstellung der TiO₂-Mikrofiltrationsmembran (elektrochemisch)		2 – 17		
4.1	Auswahl geeigneter poröser SiC-Substrate und Beschichtung mit Titan mittels PVD	IKTS	2 – 15	1 - 4	Ja
4.2	Anodisation der Titanschicht zur Erzeugung von nanotubulären Strukturen	IKTS	2 – 16	2 - 28	ja
4.3	Wärmebehandlung	IKTS	3 – 17	3 - 28	ja
5	Charakterisierung der TiO₂-Mikrofiltrationsmembranen		4 – 22		
5.1	Oberflächencharakterisierung; Bestimmung möglicher Beeinflussungen / Schädigungen des SiC-Substrats durch Reaktionsmedien	IKTS	4 – 17	2 - 12	ja
5.2	Kristallstruktur der TiO ₂ - Schichten	IKTS	4 – 17	16 - 30	ja
5.3	Bestimmung der Porosität SiC-Substrat / SiC-TiO ₂ - Systeme	IKTS	4 – 17	/	nein
5.4	Bestimmung der Filtrationseigenschaften, reines SiC-Substrat und SiC-TiO ₂ -Systeme	IKTS	4 – 17	6 - 29	ja
5.5	Coulometrie	IKTS	4 – 17	2 - 28	ja
5.6	Impedanzmessungen (EIS, Mott-Schottky)	IKTS	6 – 19	10 - 26	ja
5.7	Cyclovoltammetrie	IKTS	6 – 19	10 - 26	ja
5.8	Photoelektrochemie	IKTS	9 – 22	/	nein
6	Bestimmung der photokatalytischen Aktivität		4 – 23		
6.1	Generierung von Hydroxylradikalen und quantitativer Nachweis	IKTS	4 – 19	14 - 30	ja
6.2	Modellwässer - Photokatalysierte Abbaureaktion zum Vergleich der hergestellten SiC-TiO ₂ -Systeme mit Literaturdaten	IKTS	9 – 21	8 - 30	ja
6.3	Reale Wässer - Zur Performancebewertung der SiC-TiO ₂ -Systeme	IKTS	13 – 23	/	nein
7	Verfahrenstechnische Systembewertung	IKTS	23 – 24	30 - 31	ja
8	Berichte	scia / IKTS	24	30 - 31	ja

2.2 Begründung der Abweichungen vom Arbeitsplan

Die wesentlichen Gründe für Verzögerungen im Projektverlauf bzw. Nichterfüllung einzelner AP sind:

- Das Projekt musste zu großen Teilen unter den erschwerten Bedingungen während der Corona-Pandemie (eingeschränkter Laborbetrieb, Quarantäne / Homeoffice der Bearbeiter,

- keine Dienstreisen) bearbeitet werden. Dies führte zu deutlichen Verzögerungen der praktischen Arbeiten, aber auch zu erschwertem Austausch zwischen den Projektpartnern. Aufgrund dessen wurde im Februar 2021 ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung gestellt, durch dessen Bewilligung die negativen Effekte der Pandemie deutlich abgemildert wurden.
- Technische Probleme mit der PVD-Anlage zur Erzeugung der Titanschichten (Reparaturbedarf, Beschaffungsprobleme bei Ersatzteilen für die 25 Jahre alte Anlage) verursachten ebenfalls Verzögerungen, da zwischenzeitlich für mehrere Monate keine Proben hergestellt werden konnten. Dadurch mussten aus Zeitgründen die AP 2.2 und 2.3 (dotierte Ti-Schichten) entfallen, da für die Arbeiten zur Prozessoptimierung v.a. Proben mit undotierten Titan-Schichten benötigt wurden.
 - In der Antragsphase / im Antrag wurden sowohl die Prozessschritte der Erzeugung von TiO₂-Nanostrukturen aus den Titanschichten als auch der Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität als etablierte Methoden angesetzt. Einzig die Haftung der (oxidierten) Titanschicht auf dem Substrat wurde als potenziell kritisch eingeschätzt. Im Projekt zeigte sich jedoch, dass für die genannten Prozessschritte jeweils deutliche methodische Anpassungen nötig waren, um sie auf die nPK-Membranen anwenden zu können. Dies erfolgte in mehreren Iterationsschleifen, wodurch eine Reihe wichtiger Ergebnisse erst (zu) spät im Projektverlauf gewonnen wurden.
 - Das AP 3.2 (nasschemische Erzeugung von nano-TiO₂) wurde nach wenigen Versuchen aus Sicherheitsgründen abgebrochen. Die hoch oxidativen, peroxid-basierten Reaktionslösungen führten bereits bei leicht erhöhten Temperaturen zu unkontrollierter Gasentwicklung in den Reaktionsgefäßen. Wegen der dadurch bedingten Explosionsgefahr, und weil mit der elektrochemischen Umsetzung zu nano-TiO₂ eine gleichwertige Alternative mit geringerem Gefährdungspotential im Arbeitsplan vorgesehen war, wurde das AP ausgesetzt. Die entsprechenden MM wurden in AP 4 genutzt.
 - Von den in AP 5 vorgesehenen Charakterisierungsmethoden wurden innerhalb des Projektes die Bestimmung der Porosität sowie photoelektrochemische Messungen nicht umgesetzt. Die Porosität des SiC-Substrates (Membran) wurde vom Hersteller spezifiziert. Photoelektrochemische Messungen wurden aufgrund des hohen experimentellen Aufwands nach unten priorisiert. Sie entfielen am Ende, da andere Fragen, die im Projektverlauf aufgekomen waren (z.B. Deaktivierung der TiO₂-Schichten), dringender zu beantworten waren.
 - Die Untersuchung an realen Wässern (AP 6.3) konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden. Dazu hätte ein kompletter Messstandes aufgebaut werden müssen, in dem Filtration und Bestimmung des photokatalytischen Abbaus kombiniert durchgeführt

werden. Da für die kleinen Membrangrößen jedoch die Abbaumengen, insbesondere im Durchflussbetrieb, sehr gering sind, wäre ein zusätzlicher zeitintensiver Optimierungsprozess eines solchen Messstandes nötig gewesen. Dies war trotz der knV im Rahmen des Projektes nicht mehr realisierbar.

2.3 Erfüllung der Meilensteine

Im Projekt waren 4 Meilensteine definiert:

- M1:** Zuverlässige Abscheidung von TiO₂-Schichten mit Magnetronspattern
- M2:** Erfolgreiche Abscheidung von undotierten Ti-Schichten auf SiC-Membranen
- M3a:** Erfolgreiche Modifizierung der Ti-Schichten auf SiC-Membranen zu nano-TiO₂-Schichten – nasschemische Route
- M3b:** Erfolgreiche Modifizierung der Ti-Schichten auf SiC-Membranen zu nano-TiO₂-Schichten – elektrochemische Route

Die Meilensteine 1, 2 und 3b wurden im Projekt erfüllt. Die entsprechenden Ergebnisse sind unter [3.1](#), [3.2](#) und [3.4](#) dargestellt. Meilenstein M3a konnte durch den Abbruch des zugehörigen AP 3 (Begründung siehe Abschnitt 2.2) nicht erfüllt werden. Die bis dahin durchgeführten Versuche in diesem AP zeigten jedoch eine grundlegende Eignung auch dieser Prozessroute zur Erzeugung ungeordneter nanostrukturierter TiO₂-Schichten auf den Membranen.

3 Beschreibung der wissenschaftlichen Ergebnisse

3.1 Herstellung von TiO₂-Mikrofiltrationsmembranen mittels Magnetronspattern (AP 1)

Die Herstellung der TiO₂-Schichten erfolgte über das Verfahren des reaktiven Magnetronspatterns. Dabei wird die Titan-Kathodenplatte mit Argon-Ionen beschossen, die bei ausreichender Energie die Kathodenoberfläche zerstäuben (sputtern). Die Argon-Ionen werden durch ein zwischen der Kathodenplatte und der versteckten Anode gezündetes Plasma erzeugt. Die Intensität des Plasmas wird durch ein magnetisches Feld, welches durch auf der Rückseite der Kathodenplatte befindlichen Permanentmagneten erzeugt wird, wesentlich intensiviert.

Das von der Kathodenplatte zerstäubte Titan hat aufgrund des senkrechten Ionenbeschusses eine Cosⁿ-Richtungscharakteristik. Wird zusätzlich Reaktivgas (in diesem Fall Sauerstoff) in den Prozessraum gegeben, so bildet sich auf dem Substrat TiO₂. Die Sauerstoffzufuhr muss geregelt erfolgen, um eine sogenannte „Vergiftung“ der Kathodenoberfläche zu vermeiden. Dabei ist eine sehr

schnelle Regelung erforderlich (z.B. mittels Impedanz, Lambda-Sonde, OES (= optical emission spectroscopy)). Durch Prozessparameter wie Sputterleistung, Absolutdruck, Arbeitspunkt (Sauerstoffzugabe), Temperatur durch zusätzliches Heizen und Winkel des Substrates zur Targetoberfläche können die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wesentlich beeinflusst werden.

Im Projekt wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Beschichtungsvarianten durchgeführt.

Tabelle 2: Beschichtungsvarianten von TiO₂ auf den nPK-Membranen mittels reaktivem Magnetronputtern.

Schichtdicke TiO ₂ / nm	Kommentare Prozess	Analytik
30	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	Kristallstruktur
50	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	OH•-Konzentration
100	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	Kristallstruktur, OH•-Konzentration
300	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	OH•-Konzentration, FESEM (Bruchbilder)
1000	Sputterwinkel 115°, Hochdruck	
500	Sputterwinkel 115°, Niederdruck	
800	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	
1800	Sputterwinkel 115°, Normaldruck	

Die Beschichtungsversuche mit TiO₂ erfolgten dabei in zwei Serien. Zunächst wurden extrem dünne Schichten von 30 nm bis 100 nm angestrebt. Die Charakterisierung dieser nPK-Membranen bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften ergab ein Permeationsverhalten, welches den unbeschichteten SiC-Membranen vergleichbar ist. Die photokatalytische Aktivität, ermittelt über die Hydroxylradikalbildung (siehe 3.6), war jedoch unterhalb der Signifikanzgrenze. Ergänzende Messungen mittels Raman-Spektroskopie zur Ermittlung der Kristallstruktur ergaben darüber hinaus, dass die Schichten auch mit dieser grenzflächenaktiven Methode nicht nachweisbar waren (siehe 3.5). Daraufhin und infolge der Erkenntnisse anhand der, über elektrochemische Oxidation erzeugten, Proben wurden in einem zweiten Durchlauf Beschichtungen im Schichtdickenbereich von 500 nm bis 1,8 µm generiert, wobei die Sputterbedingungen variiert wurden. Letzteres hatte keinen merklichen Einfluss auf das Schichtverhalten, ähnlich wie die Variationen der Beschichtungsparameter in AP 2. Neben den Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität (siehe 3.6) wurden von diesen nPK-Membranen mit dickerer TiO₂-Schicht elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen durchgeführt. Damit sollte geklärt werden, wie die Morphologie der aktiven Beschichtungen ist.

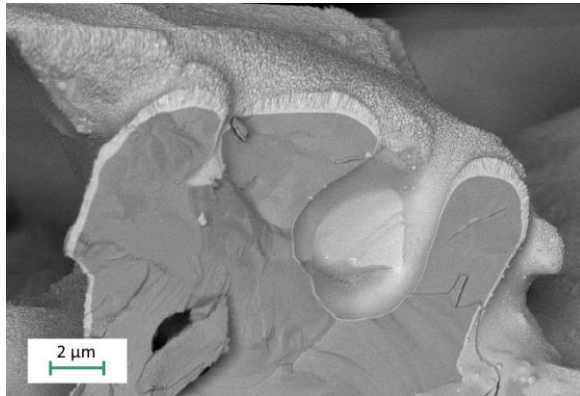


Abbildung 1: FESEM-Bild (Bruchfläche, ESB-Modus) der nPK-Membran mit 1 µm TiO₂ als Sollwert.

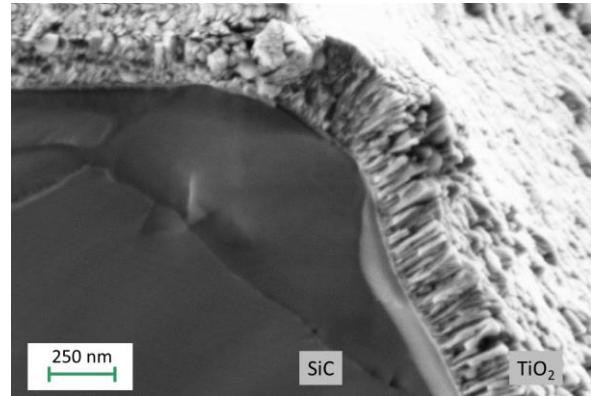


Abbildung 2: FESEM-Bild (Bruchfläche, SE-Modus) der nPK-Membran mit 500 nm TiO₂ als Sollwert.

Repräsentative Bilder sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellt. Zum einen wird die anhand einer planaren Substratoberfläche eingestellte Soll-Schichtdicke nicht erreicht, was auf die stark gegliederte Oberfläche der SiC-Substrate zurückzuführen ist. Diese Problematik wird in Abschnitt 3.2 noch detaillierter diskutiert. Zum anderen ist die TiO₂-Schicht zwar stark kolumnar senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet, jedoch dicht und geschlossen. Dies wird als Ursache der später vorgestellten geringen photokatalytischen Aktivitäten auch dieser Proben angenommen (siehe 3.6). Diese wurde auch durch Wärmebehandlung zur Umwandlung der per se amorphen Oxidschichten zu kristallinem Anatas nicht wesentlich verbessert. Im Fall der reaktiv gesputterten Schichten ist die aktive Oberfläche des TiO₂, bei vergleichbarer Massebeladung zu den nano-TiO₂-Schichten aus AP 2+4, um Größenordnungen geringer und damit nicht ausreichend für einen nachweisbaren photokatalytischen Effekt.

3.2 Herstellung dotierter und nicht dotierter Ti-Schichten auf Mikrofiltrationsmembranen (AP 2)

Die Abscheidungen der Titan-Schichten wurden mittels einer vorhandenen Magnetronspalteranlage CS400, welche ursprünglich für die Beschichtung von 100 mm Silizium-Wafer ausgelegt war, durchgeführt (Abbildung 3).



Abbildung 3: Magnetrionsputteranlage CS400 zur Abscheidung der Titanschichten.

Zur Bestimmung der Abscheidungsrate bei vorgegebenen Abscheidungsparametern (Totaldruck 0,6 Pa, elektrische Leistung 280 W) wurden Abscheidungsversuche bei Variation der Beschichtungszeit durchgeführt und anschließend im Rasterelektronenmikroskop (REM) die Bruchbilder zur Schichtdickenbestimmung untersucht. Ein solches Bruchbild ist beispielhaft in Abbildung 4 dargestellt.

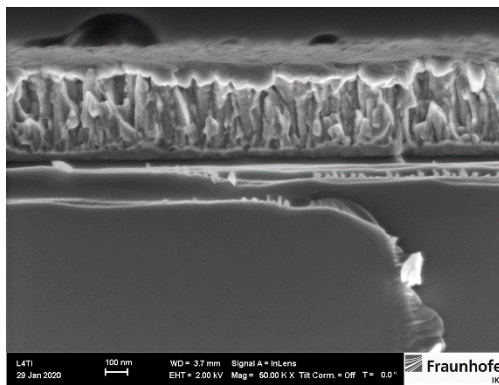


Abbildung 4: Bruchbild einer Titanschicht im Rasterelektronenmikroskop (statische Abscheidung, 360 s, 0,6 Pa, 280 W).

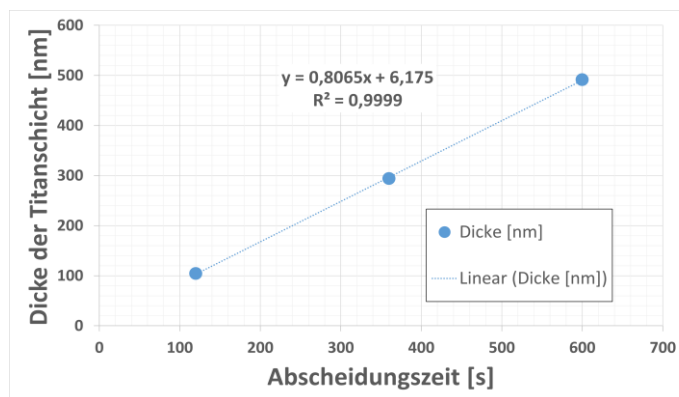


Abbildung 5: Titanschichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit (statische Abscheidung, 0,6 Pa, 280 W).

Die Schichtdicken zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Beschichtungszeit, wie in Abbildung 5 dargestellt. Die lineare Anpassung der Punkte dient zur Ermittlung der Abscheidungszeit für das Erhalten der Zielschichtdicke auf den Membransubstraten.

Für die Beschichtung von Membranen wurden diese nebst einem Si-Kontrollcoupon mit doppelseitigem Polyimid-Klebeband auf einen Silizium-Trägerwafer fixiert (Abbildung 6).

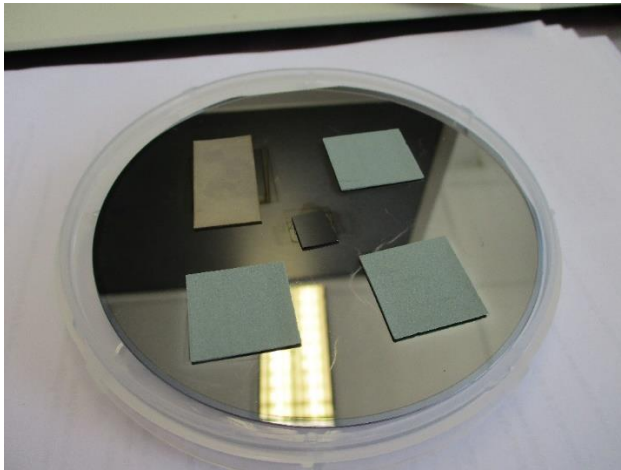


Abbildung 6: Substratanordnung für die Abscheidung von Titanschichten durch Magnetronspütern auf einem 100 mm Silizium-Trägerwafer.

Die ersten elektrochemischen Oxidationsversuche (AP 4) verdeutlichten, dass eine wesentlich höhere Titanschichtdicke als 800 nm benötigt wird, um eine stabile der Anodisation auf den nPK-Membranen zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden die applizierten Schichtdicken sukzessive erhöht. Auf den Si-Testcoupons ist deutlich eine dichte columnare Schicht zu erkennen (Abbildung 7), wobei die die Kristalle vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind.

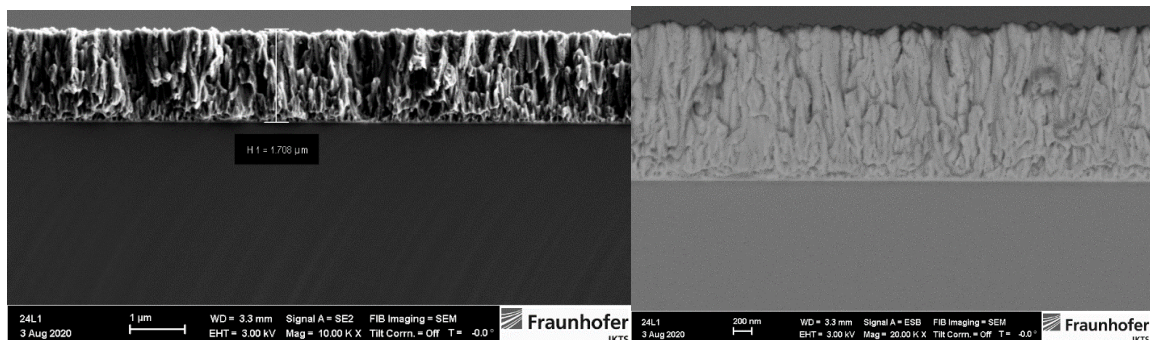


Abbildung 7: REM-Aufnahme (links) bzw. EBSD-Bild (rechts, Materialkontrast) verdeutlichen eine dichte columnare Schicht mit senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Kristallen (statische Abscheidung, 0,6 Pa, 280 W).

Um das Anodisierverhalten der abgeschiedenen Titanschichten zu beeinflussen, wurden die Abscheidungsparameter variiert. So wurde durch Schrägstellung der Substrate versucht, die Energie der kondensierenden Teilchen zu verringern und die Ausrichtung der Kristalle zu beeinflussen.

Die so hergestellten Schichten sind bei sonst gleichen Abscheidungsbedingungen dünner im Vergleich zu nicht schräggestellten Substraten. Gleichzeitig ist eine deutliche schräge Ausrichtung der columnaren Kristalle zu erkennen (Abbildung 8). Ein Einfluss auf die Anodisierbarkeit der Titanschichten wurde hingegen nicht festgestellt.

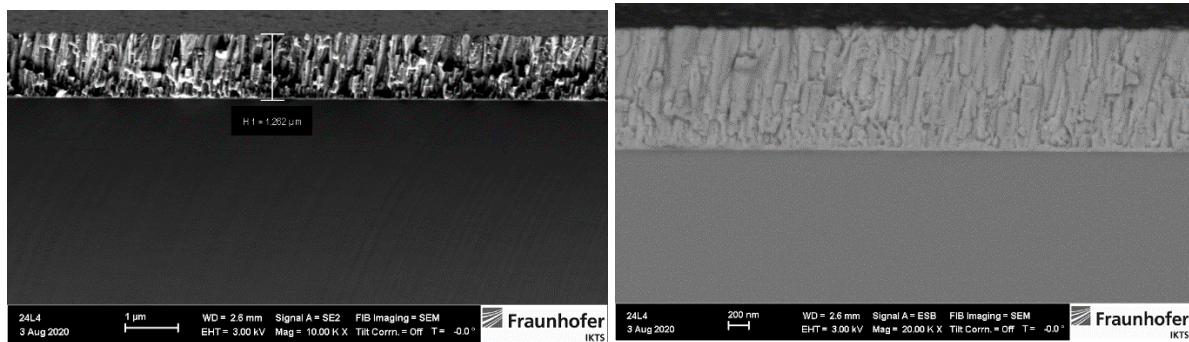


Abbildung 8: REM-Aufnahme (links) bzw. EBSD-Bild (rechts, Materialkontrast) verdeutlichen eine dichte columnare Schicht mit schräg zur Oberfläche ausgerichteten Kristallen (statische Abscheidung, 0,6 Pa, 280 W, Substrate schräg zur Oberfläche angeordnet).

Eine weitere Variation der Abscheidungsparameter wurde durch die Änderung des Totaldruckes von 0,6 Pa auf 1,35 Pa bei sonst gleichbleibenden Bedingungen realisiert. Die Erhöhung des Totaldruckes führt zu mehr Stoß-Wechselwirkungen der Teilchen in der Gasphase und damit zu einer Verringerung der mittleren kinetischen Energie der kondensierenden Teilchen. Neben einer Verringerung der Abscheidungsrate ist in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abbildung 9) eine Änderung der Schichtmorphologie beobachtbar, die Schichten sind weniger columnar mit beobachtbaren Fehlstellen („Voids“) im Bruchbild.

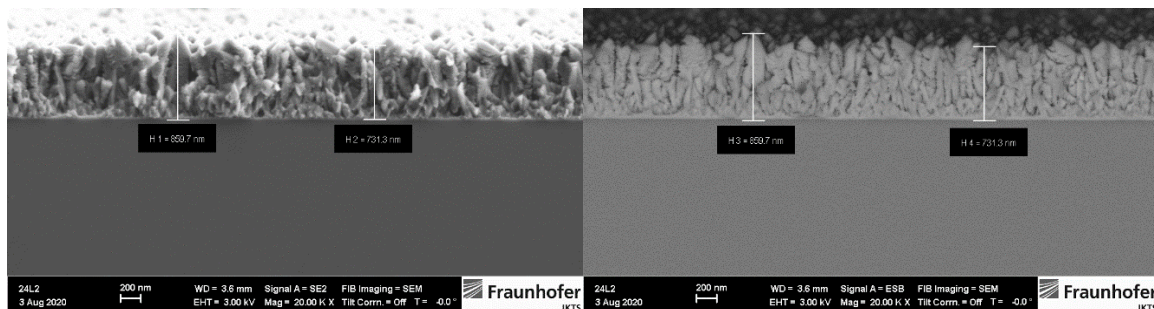


Abbildung 9: REM-Aufnahme (links) bzw. EBSD-Bild (rechts, Materialkontrast) zeigen ein Schichtwachstum, welches weniger dicht mit erkennbaren Fehlstellen („Voids“) und weniger columnar gerichtet ist (statische Abscheidung, 1,35 Pa, 280 W).

Die elektrochemischen Oxidationsversuche zeigten jedoch, dass die Morphologie der abgeschiedenen Titanschichten (abgeschieden mit schräg gestellten Substraten, hoher Totaldruck gegenüber geringen Totaldruck ohne Schrägstellung) keine signifikante Rolle spielt. Nur die abgeschiedene Schichtdicke ist ausschlaggebend, um die Anodisation stabil zu betreiben und in Folge dessen photokatalytisch aktive nPK-Membranen zu erzeugen. So wurde die Schichtdicke von ursprünglich wenigen Nanometern auf 8 μm und mehr erhöht.

Die Notwendigkeit der Erhöhung der Titanschichtdicke ist mit der Substratmorphologie der keramischen Substrate begründbar. Abbildung 10 zeigt die Oberfläche und ein Bruchbild der zu beschichtenden Seite der SiC-Membran.

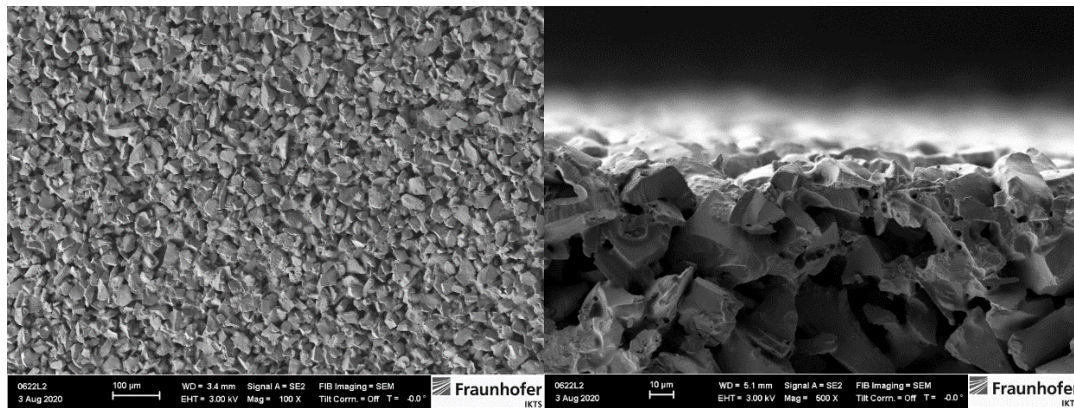


Abbildung 10: Oberflächen- und Bruchbild der keramischen Filtermembran.

In Abbildung 11 (bzw. in Abschnitt 3.4) ist ein exemplarisches REM-Bild einer Titan-beschichteten SiC-Folie abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die Schichtdickeninhomogenität des Titans, insbesondere auf nichthorizontalen Flächen. Diese Schichtdickeninhomogenität wird durch den gerichteten Teilchenstrom beim Magnetronspattern verursacht. Oberflächen, die nicht senkrecht zum einfallenden Teilchenstrom ausgerichtet sind, werden pro Flächeneinheit von weniger Teilchen getroffen, weshalb die aufwachsende Schichtdicke geringer ausfällt. Aus diesem Grund war eine starke Erhöhung der Titanschichtdicke notwendig, um für die elektrochemische Oxidation eine ausreichend geschlossene Titanschicht zu erhalten (siehe auch AP 4). Die als optimal ausgewählte Titanschichtdicke von 8 µm für die Erzeugung funktionaler nPK-Membranen bedeutet bei der applizierten Leistung von 280 W eine Beschichtungsdauer von 2 h 45 min.

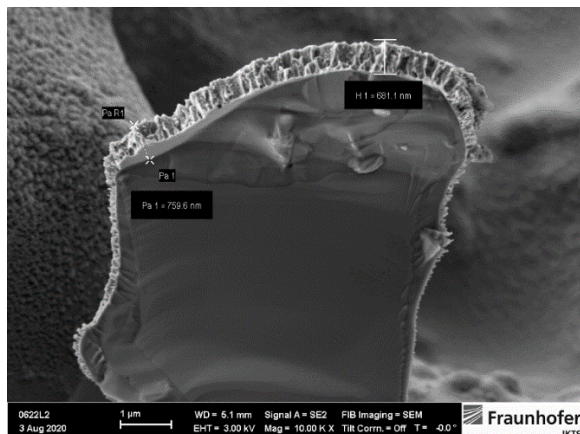


Abbildung 11: REM-Aufnahme der beschichteten SiC-Folie zeigt die Schichtdickenverteilung von Titan beim Magnetronspattern (hier Zielschichtdicke: 800 nm).

Für die Herstellung dotierter Titanschichten muss bei der vorhandenen Anlagentechnik neben der Titan-Sputterquelle die Sputterquelle für den Dotanten simultan betrieben werden. Da sich beide Sputterquellen an unterschiedlichen Positionen der Prozesskammer (Zylindrische Kammer mit rotierendem Substrathalter) befinden, muss das Substrat dabei durch beide Quellen sequentiell bewegt werden. Bei ausreichend hoher Rotationsgeschwindigkeit des Substrats und entsprechend

abgesenkter Sputterleistung des Dotanten kann eine dotierte Titanschicht hergestellt werden (= dynamische Beschichtung).

Da bei einer dynamischen Beschichtung der Substratteller rotiert und die abgeschiedene Menge zusätzlich durch eine Blende begrenzt wird, wären Schichtdicken im Mikrometerbereich mit der vorhandenen Anlage dynamisch nicht an einem Tag zu realisieren. Aus diesem Grund wurde auf eine Schichtdotierung vorerst verzichtet.

3.3 Herstellung der TiO₂-Mikrofiltrationsmembranen (nasschemisch) (AP 3)

Als Membranmaterial und Träger der photokatalytisch aktiven TiO₂-Schicht wurde eine glasgebundene zweilagige SiC-Folie (Abbildung 12) aus IKTS-eigener Fertigung ausgewählt. Grundlage der Entscheidung waren die gute Verfügbarkeit sowie die bereits nachgewiesene Eignung der Folie für Filtrationsanwendungen. Die SiC-Folie diente sowohl in AP 3 (bis zum Abbruch) als auch AP 4 als Membran. Die feinporige Beschichtung dient dabei vorrangig der Filtration, während das grobporige, deutlich dickere Substrat („Membransupport“) die Membran mechanisch stabilisiert. Die photokatalytisch aktive TiO₂-Schicht wurde auf die Support-Seite aufgebracht, wodurch die photokatalytische Reinigung im Permeat erfolgen soll.

Kenndaten der glasgebundenen SiC-Folie sind:

- Zusammensetzung: SiC, Borosilikatglas
- Offene Porosität: 45 %
- Dicke Substrat: 500 µm
- Porenweite d₅₀ Substrat (S): 9,5 µm
- Dicke Beschichtung: 50 µm
- Porenweite Beschichtung (ZWS) (B): 1,7 µm
- pH-Bereich: stabil in pH 3...9

Anwendungstemperatur: T < 545°C (T_G)

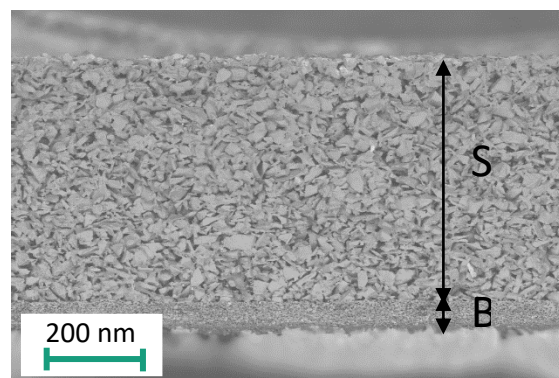


Abbildung 12: Bruchbild der glasgebundenen SiC-Folie als Membran und Substrat für die photokatalytische Beschichtung.

Die glasgebundene SiC-Folie wurde als Grünfolie (ungesintert) in Membranen von 2x2 cm² konfektioniert und anschließend bei 1000 °C gebrannt.

Für die nasschemische Erzeugung von nano-TiO₂ auf den Filtrationsmembranen wurden zunächst Vorversuche an Titanblechen mit einer Reinheit > 99% durchgeführt. Hierbei konnten verschiedene Parameter wie die eingesetzten Chemikalien, Auslagerungszeit sowie -temperatur hinsichtlich ihres Einflusses auf die gebildete TiO₂-Schicht untersucht werden.

Für die Bildung des TiO₂ aus Titan wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Zeiten in einem definierten Volumen an Reaktionslösung ausgelagert. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuchsbedingungen für die nasschemische Erzeugung von nano-TiO₂-Schichten.

	Parameter
Reaktionslösung	30 % H ₂ O ₂ + 40 ml/L HNO ₃ * / HCl* / H ₂ SO ₄ * bzw. 40 g/L NaOH** 30 % H ₂ O ₂ ohne Zusatz
Auslagerungszeit	15,5 / 92 / 111 h
Temperatur	40 / 60 / 80 °C

* die Säuren wurden konzentriert zugegeben; ** NaOH wurde als Feststoff zugegeben.

Bei Temperaturen von 40 °C entstanden wenig poröse Oxidschichten, wobei die NaOH-haltigen Lösungen noch die besten Ergebnisse zeigten. Längere Auslagerungszeiten führten zu Rissen in den Oxidschichten.

Auch zu hohe Prozesstemperaturen (80 °C) verursachten schwach strukturierte Oxidschichten sowie eine erhebliche Rissbildung. Die so erzeugten Schichten schienen für die Verwendung auf Membranen nicht geeignet.

Die TiO₂-Schichten mit der ausgeprägtesten Strukturierung wurden in H₂O₂ mit NaOH (40 °C) (Abbildung 13) bzw. in HNO₃ (60 °C) (Abbildung 14) erzeugt. In reiner H₂O₂ erfolgte keine Oxidationsreaktion.

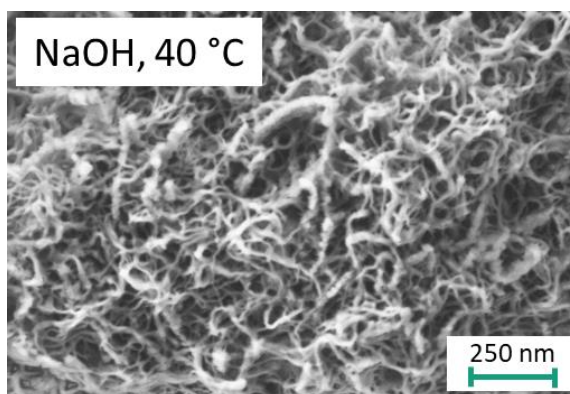


Abbildung 13: Nasschemische Oxidation des Ti in NaOH + H₂O₂, 40 °C, FESEM-Aufnahme der Probenoberfläche.

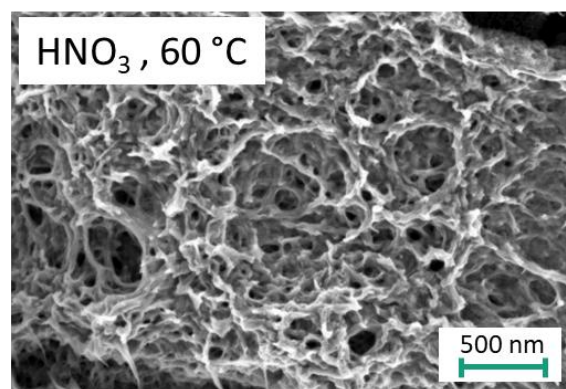


Abbildung 14: Nasschemische Oxidation des Ti in HNO₃ + H₂O₂, 60 °C, FESEM-Aufnahme der Probenoberfläche.

Beim Übertrag der an Blechmaterial identifizierten Prozessparameter kam es aufgrund der deutlich höheren Oberfläche an Titan auf den SiC-Folien bzw. ihrer erhöhten Aktivität zu ausgeprägter Gasentwicklung bereits bei 40 °C. Aus Sicherheitsgründen (Explosionsschutz) wurde AP 3 daher abgebrochen (siehe Abschnitt 2.2).

3.4 Herstellung der TiO₂-Mikrofiltrationsmembranen (elektrochemisch) (AP 4)

Für AP 4 wurden die bereits unter AP 3 beschriebenen glasgebundenen SiC-Folien als Membran verwendet. Die Abscheidung der reinen Titanschichten, die als Ausgangspunkt der elektrochemischen Prozessroute dienen, ist in AP 2 beschrieben.

Die Auswahl eines geeigneten Elektrolyten sowie geeigneter Anodisationsparameter (Spannungsregime, Dauer) wurde auch hier durch Experimente an Blechmaterial getroffen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Versuchsbedingungen für die elektrochemische Erzeugung von nano-TiO₂-Schichten; die Standardparameter für die Herstellung der nPK-Membranen sind rot hervorgehoben.

	Parameter
Reaktionslösung	Elektrolyt 1 (EL1): 96 mL Formamid / 2,5 mL Wasser / 0,49 g NH ₄ F Elektrolyt 2 (EL2): 90 mL Ethylenglykol / 10 mL Wasser / 0,37 g NH ₄ F
Anodisationsdauer	0,5 / 1 / 2 h
Spannungsregime	10 / 20 / 30 V

Es wurden zwei Elektrolyte bei variablen Anodisationsspannungen sowie -dauern getestet.

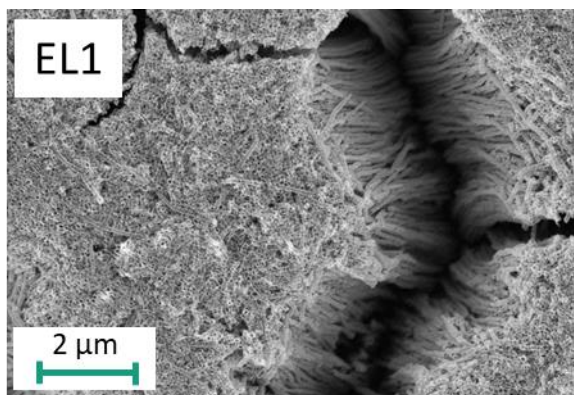


Abbildung 15: FESEM-Bild (Oberfläche) der TiO₂-NT auf Titanblech, erzeugt durch Anodisation in Elektrolyt 1.

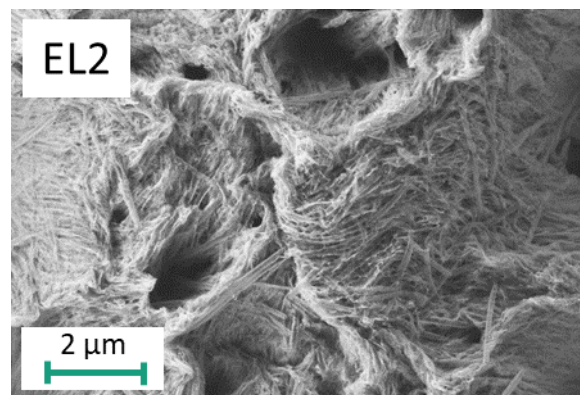


Abbildung 16: FESEM-Bild (Oberfläche) der TiO₂-NT auf Titanblech, erzeugt durch Anodisation in Elektrolyt 2.

In beiden Fällen werden auf dem Titanblech nanotubulärer Strukturen (TiO₂-NT) erzeugt (Abbildung 15, Abbildung 16). Da für die Anwendung als nPK-Membran periodisch angeordnete Strukturen besser geeignet erschienen, fokussierten alle weiteren Arbeiten auf Elektrolyt 1 (EL1, Abbildung 15). In diesem können bei einer Anodisationsspannung von 20 V geeignete Strukturen reproduzierbar erzeugt werden (in Tabelle 4 rot markiert). Diese Prozessparameter wurden auf die mit Titan beschichteten Membranen übertragen.

Es wurden zunächst Membranen mit Titanschichtdicken von 50...1600 nm Dicke hergestellt, wobei die Schichtdicke an einem planaren Siliziumwafer als Referenzsubstrat gemessen wurde. Die geringen

Titanschichtdicken wurden gewählt, um einen Verschluss der Poren der Membran durch die Metallisierung zu verhindern und somit die Permeationseigenschaften nicht negativ zu beeinflussen. Darüber hinaus bieten dünne Schichten den Vorteil einer schnellen Prozessführung der PVD. Allerdings zeigte sich, dass aufgrund der ausgeprägt rauen Oberfläche der Membran die Schichtdicke lokal stark schwankt (Abbildung 17, siehe auch Abschnitt 3.1). Sie ist abhängig von der Oberflächenmorphologie, so dass auf außenliegenden planaren Flächen die Zielschichtdicke erreicht wird, jedoch in Hinterschneidungen, an Flanken und in den Porenhälsen die Titanschichten deutlich dünner bis hin zu nicht existent sind. Die ungleichmäßige Titanschichtdicke stellt ein Problem für den Anodisationsprozess dar. Während die Titanschicht elektrisch leitfähig ist, stellt das Substrat (glasgebundenes SiC) nahezu einen Isolator dar. Sobald das Titan durch Anodisation in (isolierendes) TiO₂ umgewandelt wurde, leitet die Membran keinen Strom mehr und die Anodisation kommt zum Erliegen. Es kommt zu einer Inselbildung auf der Oberfläche: Stellen, an denen mehr Titan aufgebracht wurde, können nicht weiter anodisiert werden, weil das Titan in den Bereichen dünner Schichten vollständig oxidiert und das Oxid bei längerer Prozessdauer in dem fluoridhaltigen Elektrolyten rückgelöst wird. Folglich hängt die Menge des elektrochemisch erzeugbaren TiO₂ von der lokal minimalen Titanschichtdicke ab.

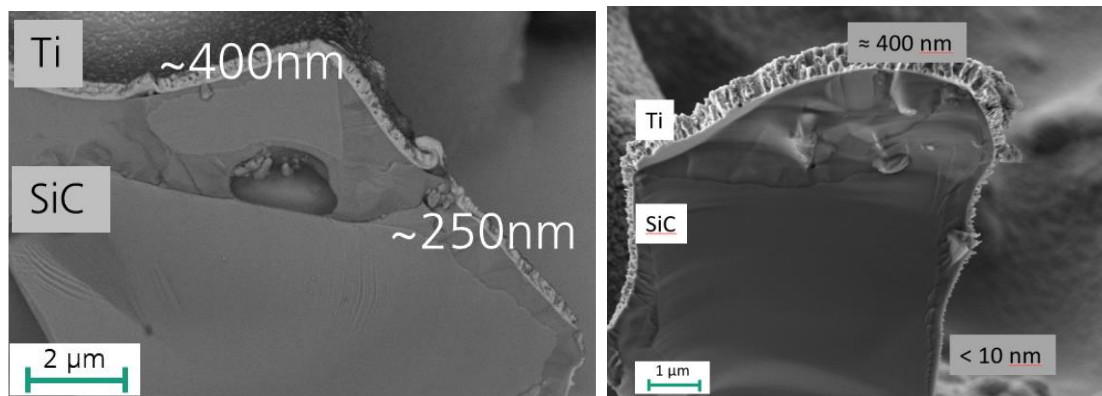
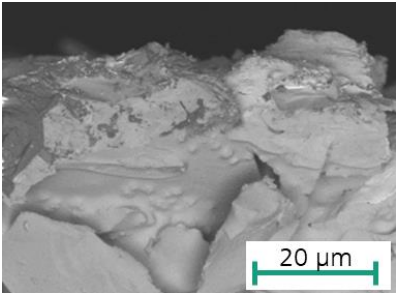
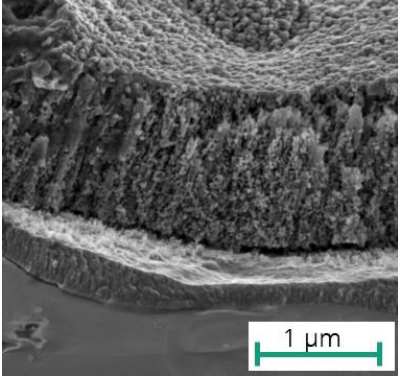
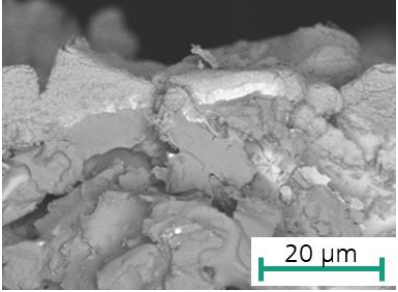
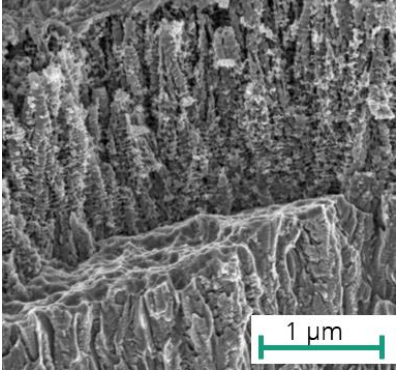
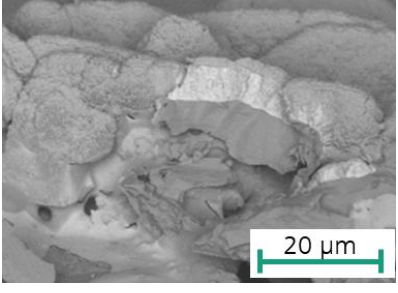
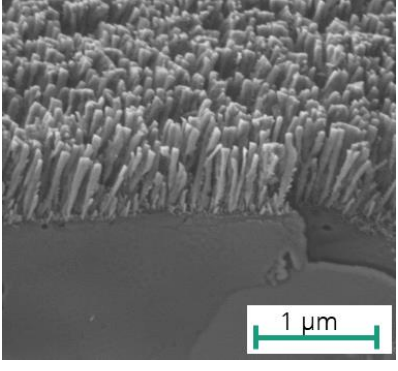


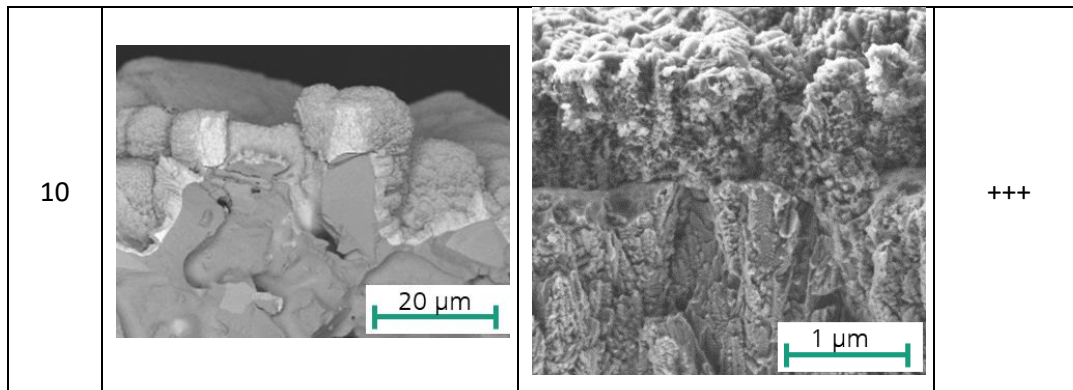
Abbildung 17: Repräsentative FESEM-Aufnahmen der beschichteten SiC-Folien verdeutlichen die Schichtdickeninhomogenität des Titans (hier Zielschichtdicke: 800 nm).

Infolgedessen wurde die Dicke der Titanbeschichtungen erhöht und das Anodisierverhalten für verschiedene Schichtdicken im Bereich 2...14 µm systematisch untersucht (siehe auch Abschnitt 3.5). Eine schrittweise Erhöhung der Titanschichtdicke von 2 bis 10 µm führt zu einer immer weiteren Steigerung der photokatalytischen Aktivität (vgl. Abschnitt 3.6), somit kann dies als zielführend betrachtet werden. Optisch unterscheiden sich die erzeugten TiO₂-Schichten jedoch kaum voneinander (Tabelle 5) hier wird deutlich, dass sich in allen Fällen keine geordnete, sondern eine nanoporöse/nanostrukturierte Oxidschicht ausbildet. Lediglich an einigen Stellen kann an den Proben

eine geordnete Oxidstruktur festgestellt werden. Dies ist beispielhaft für die Anodisation einer 8 μm Titanschicht auf Keramik nachfolgend dargestellt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Anodisationsergebnisse für die nPK-Membranen mit Titanschichtdicken von 2...10 μm .

d(Ti) [μm]	FESEM- Aufnahme Bruchfläche nach Anodisation		photokat. Aktivität?
2			-
4			+
8			++



3.5 Charakterisierung der TiO₂-Mikrofiltrationsmembranen (AP 5)

Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften / des Anodisationsverhaltens

Erste Aussagen hinsichtlich der Probenbeschaffenheit können direkt aus den Anodisationskurven abgeleitet werden. In den Stromdichte-Zeit-Kurven können die in der Literatur beschriebenen Phasen der Nanotube-Bildung abgelesen werden. Es kann folglich schon während der Anodisation selbst erkannt werden, ob eine nanostrukturierte Schicht unter den gewählten Bedingungen gebildet wird. Für Titan als Blechmaterial, bei gleichen Anodisationsbedingungen wie für die nPK-Membranen, sind deutlich die Phasen des Barriereoxidwachstums (I), der Poreninitiierung (II) und des stationären Wachstums der TiO₂-Nanotubes (III) zu unterscheiden (Macák, 2008) (Abbildung 18).

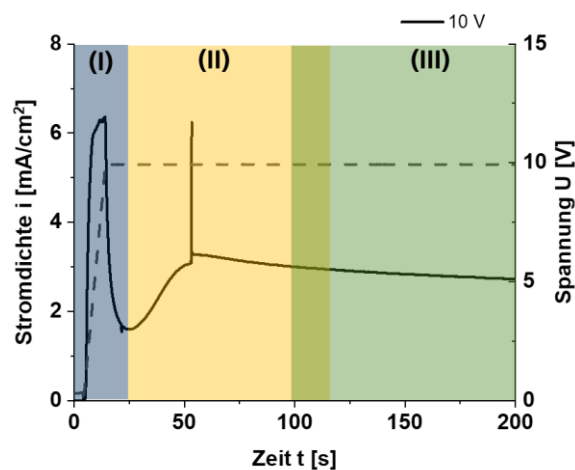
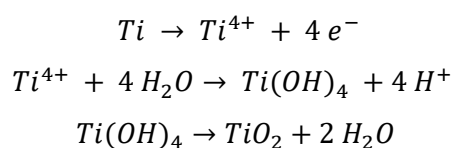
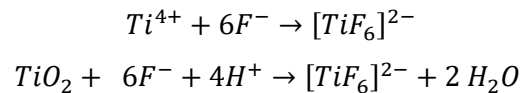


Abbildung 18: Repräsentative Stromdichte-Zeit-Kurve für die elektrochemische Oxidation von Ti zu TiO₂-Nanotubes; die einzelnen Phasen des Tubewachstums sind farblich gekennzeichnet.

In Phase I wird eine geschlossene, zunächst porenfreie TiO₂-Schicht entsprechend nachfolgender Gleichung gebildet.



Durch das im Elektrolyten enthaltene Fluorid wird das TiO₂ jedoch aufgelöst:



Dies erfolgt lokal an Schwachstellen des Barriereoxids (Phase II). Durch den lokalen Angriff erhöht sich die reale Elektrodenoberfläche und dadurch auch die gemessene Stromdichte.

Schließlich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Oxidbildung und -rücklösung ein (Phase III), gekennzeichnet durch eine konstante Stromdichte und stationäres Wachstum der TiO₂-NT.

Dieser typische Verlauf der Strom-Zeit-Kurven ist auch bei der Anodisation der nPK-Membranen zu erwarten. Dies zeigt sich deutlich anhand der nPK-Membranen mit Titanschichtdicken im Bereich 2...14 µm.

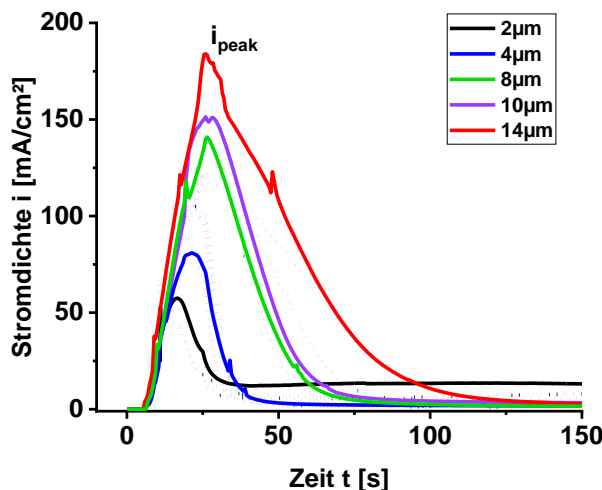


Abbildung 19: Stromdichte-Zeit-Kurven Anodisation verschiedener Ti-Schichtdicken auf SiC

In Abbildung 19 wird deutlich, wie abhängig die Stromdichte der Anodisation von der Titanschichtdicke ist. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Stromdichte bei der Bildung des Barriereoxides (i_{peak}). Dies ist vorrangig auf den mit steigender Metallisierungsdicke abnehmenden ohmschen Widerstand zurückzuführen. Aus der größeren umgesetzten Ladungsmenge ($Q = \int I dt$) lässt sich schlussfolgern, dass mehr TiO₂ erzeugt wurde. Ab einer Schichtdicke von 8 µm Titan unterscheiden sich die Anodisationskurven lediglich marginal in ihren Peakstromdichten voneinander. Die Verläufe der Anodisationskurven in Kombination mit dem Bruchflächenaufnahmen zeigen, dass erst ab einer Zielschichtdicke von 8 µm die Titanschicht auch in den Bereichen geringerer Dicke ausreichend ist, um über die Dauer der Anodisation nicht vollständig oxidiert bzw. aufgelöst zu werden. Dies korreliert mit der Beschaffenheit der Oxidschichten laut Bruchflächenaufnahmen (siehe Abschnitt 3.4), steht jedoch im Widerspruch zu der mit steigender Titanschichtdicke stetig steigenden photokatalytischen Aktivität der daraus gebildeten nano-TiO₂-Schichten (siehe Abschnitt 3.6).

Weitergehend wurden die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) sowie Cyclovoltammetrie (CV) zur Charakterisierung der nPK-Membranen genutzt.

Cyclovoltammetrie ist ein potentiodynamisches Messverfahren, mit dem vor allem die elektrochemische Stabilität der SiC-Folie bestimmt sowie die Dicke der TiO₂-Barrierefilme am Boden der Nanoröhren abgeschätzt werden sollte.

Abbildung 20 zeigt charakteristische Messkurven für die SiC-Folie ohne und mit Titanschicht (300 nm) sowie zweier anodisierter Proben in den Elektrolytsystemen auf Basis von Formamid und Ethylenglykol.

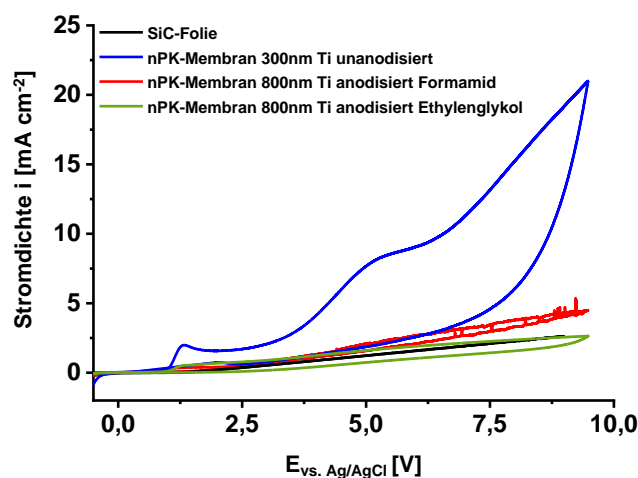


Abbildung 20: CV der SiC-Substratfolie unbeschichtet und mit metallischen und elektrochemisch oxidierten Titanbeschichtungen im Vergleich.

Die SiC-Folie (schwarze Kurve) leitet den elektrischen Strom schlecht, somit wird die Stromdichte-Potential-Kurve vom elektrischen Widerstand der Keramik bestimmt. Das Fehlen von Strompeaks im Kurvenverlauf, welche durch Redoxreaktionen an der Probenoberfläche hervorgerufen würden, zeigt deutlich die elektrochemische Beständigkeit des gewählten Substrats. Titanbeschichtete, unanodisierte Membranen (blaue Kurve) ähneln im Verlauf ihrer CVs reinem Titanblechmaterial, wobei das typische Stromplateau durch überlagernde Nebenreaktionen und eine deutliche Verkipfung beeinflusst wird. Die Verkipfung der Kurve rührt vom hohen ohmschen Widerstand der nPK-Membranen her, der selbst mit (leitfähiger) Titanschicht deren elektrochemische Verhalten bestimmt. Im Fall der anodisierten nPK-Membranen gleichen die Kurvenverläufe fast vollständig denen der SiC-Folie. In diesem Fall ist die leitfähige Titanschicht vollständig oxidiert bzw. aufgelöst, so dass wiederum das keramische Substrat das Verhalten bestimmt. Das auf der Oberfläche noch vorliegende Oxid ist als Isolator redox-inaktiv. Da diese Versuche ausschließlich an Membranen mit Titanschichtdicken von höchstens 800 nm durchgeführt wurden, waren diese Ergebnisse bereits ein

starkes Indiz dafür, dass die Metallisierungen für die Bildung einer TiO₂-Schicht ausreichender Dicke / photokatalytischer Aktivität noch zu dünn waren.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als Wechsellspannungsmessverfahren sollte der Bestimmung der Oxidkapazität bzw. als Einzelfrequenzvariante (Mott-Schottky-Messung) der Ermittlung der Halbleitereigenschaften des TiO₂ dienen. Gerade das HL-Verhalten lässt sich mit den photokatalytischen Eigenschaften des Oxids in Beziehung setzen. Leider ließen sich an den nPK-Membranen diese Eigenschaften nicht bestimmen, da hier – wie bereits anhand der CV beschrieben – durch die Anodisation ein zu starker Abtrag der Metallschicht stattfindet. Der Effekt wird anhand der exemplarischen EIS in Abbildung 21 und Abbildung 22 deutlich. Im linken Diagramm ist das Impedanzspektrum einer typischen SiC-Folie dargestellt. Kennzeichnend ist der hohe ohmsche Widerstand dieser Substrate (2-3 kΩcm²). Durch die Titanbeschichtung verändert sich das Verhalten (rechtes Diagramm schwarze Kurve), da nun die Metallschicht aufgrund ihres um Dekaden niedrigeren Widerstands als Elektrode dient. Das Spektrum entspricht dem von Blechmaterial, wobei die Kapazität des omnipräsenten nativen Oxidfilms den Kurvenverlauf bestimmt. Das EIS von anodisierten nPK-Membranen bestätigt die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie dahin gehend, dass das Impedanzverhalten durch weitestgehenden Abbau der Ti-Schichten nun wieder vom SiC-Substrat dominiert wird (rechtes Diagramm rote Kurve).

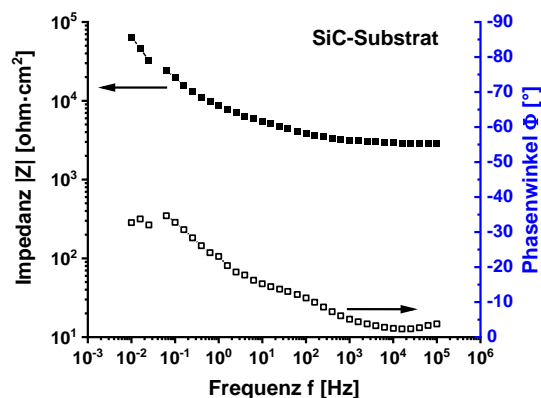


Abbildung 21: Impedanzspektrum eines unbeschichteten SiC-Substrats.

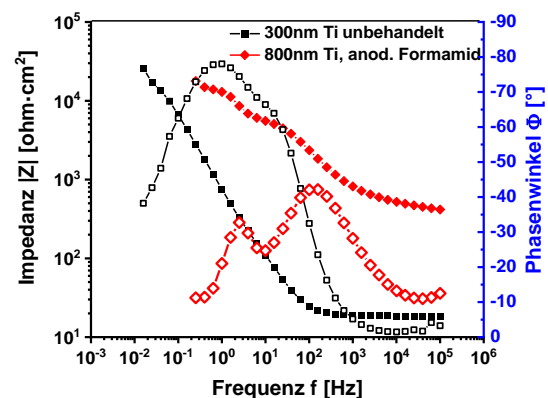


Abbildung 22: Impedanzspektrum des mit 300 nm Titan beschichteten SiC-Substrats (schwarz) im Vergleich zu einer elektrochemisch oxidierten, TiO₂-bedeckten nPK-Membran (rot).

Untersuchung der Kristallinität / Kristallstruktur

Für erste Untersuchungen der Kristallinität der TiO₂-Schichten wurde die Raman-Spektroskopie genutzt. Sie ist aufgrund der hohen Raman-Aktivität der kristallinen TiO₂-Phasen gut geeignet, um die

photokatalytisch aktive Zielmodifikation Anatas zu identifizieren. Ergänzend wurde für einzelne Fragestellungen Röntgendiffraktometrie (XRD) mit anschließender Rietveld-Analyse angewandt.

Die durch Anodisation erzeugten nano-TiO₂-Schichten sind eigentlich amorph. Durch Wärmebehandlung (AP 4.3) im Bereich 400 – 600 °C lässt sich die Modifikation Anatas einstellen, bei höheren Temperaturen entsteht Rutil. Die gewählten Bedingungen der Wärmebehandlung im Projekt (450 °C, Haltezeit 2 Stunden, Ofenabkühlung) beruhen auf Erfahrungswerten, wurden jedoch mittels Raman-Spektroskopie auf ihre Anwendbarkeit auf die nPK-Membranen überprüft. Der Vergleich der Spektren (Abbildung 23) von nPK-Membranen mit TiO₂-Schichten direkt nach Anodisation (graue Kurve) sowie nach Wärmebehandlung (lila Kurve) zu Anataspulver als Referenzmaterial belegt die erfolgreiche Phasenumwandlung.

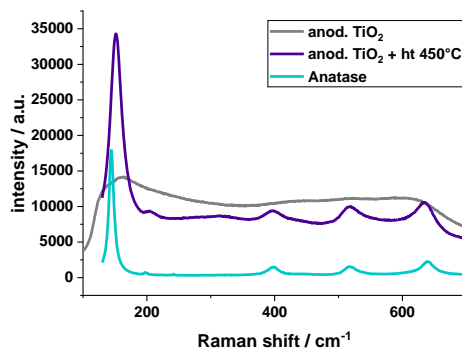


Abbildung 23: Raman-Spektren von nano-TiO₂ vor und nach Wärmebehandlung bei 450°C, im Vergleich zu Anatas-Pulver.

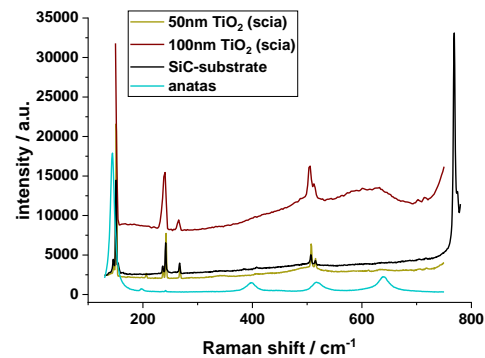


Abbildung 24: Raman-Spektren ausgewählter TiO₂-Schichten, die durch Magnetronputtern erzeugt wurden, im Vergleich zur unbeschichteten SiC-Folie und Anatas-Pulver.

Vergleichbare Untersuchungen an den durch Magnetronputtern erzeugten TiO₂-Schichten (AP 1) zeigten hingegen, dass die in diesem AP ursprünglich adressierten Schichtdicken im nm-Bereich zu gering waren, um die Schicht überhaupt nachweisen zu können (Abbildung 24). Bei nachfolgenden Beschichtungen mit dickeren TiO₂-Filmen erweisen sich diese als amorph, durch Wärmebehandlung jedoch ebenfalls in Anatas umwandelbar.

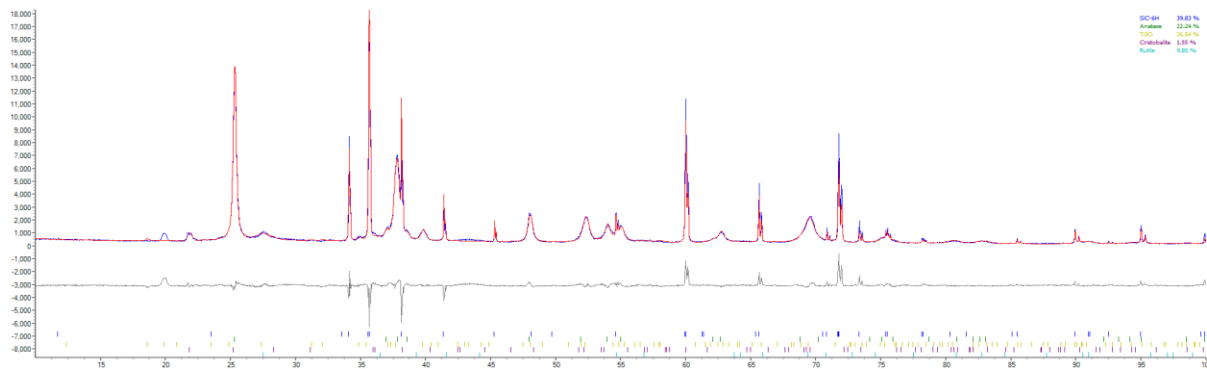


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramm der nPK-Membran zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung.

Dies zeigt beispielhaft das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 25. Deutlich zu erkennen sind die Reflexe bei Winkeln von 2θ ca. 25° bzw. 48° , die charakteristisch für Anatas sind. Neben der Anatas-Phase des TiO₂ wurde ebenfalls eine Ti₃O-Phase gefunden, die auf eine noch nicht vollständige Oxidation des durch das Magnetronspütern applizierten Titans hindeutet. Die durch die Rietveld-Analyse ermittelten Kristallitgrößen des Anatas bewegen sich zwischen ca. 41...51 nm (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von ausgewählten Röntgendiffraktogrammen zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der Kristallitgrößen der Anatas-Phase des TiO₂.

File	Phase Name	Wt% Rietveld	Lvol IB (nm)	e0	X _{Ti3O/(TiO2+Ti3O)}
D8_050622_b_01.raw K124	SiC-6H	39,8 ± 0,6			
	Anatase	22,2 ± 0,5	41,6	0,0011	0,45
	Ti3O	26,5 ± 0,8			
	Cristobalite	1,5 ± 0,1			
	Rutile	9,9 ± 0,5			
D8_050622_b_02.raw_1 K125	SiC-6H	47,3 ± 0,9			
	Anatase	21,7 ± 0,7	48,7	0,0015	0,41
	Ti3O	21,0 ± 1,3			
	Cristobalite	1,2 ± 0,1			
	Rutile	8,7 ± 0,5			
D8_050622_b_03.raw_1 K128	SiC-6H	42,6 ± 0,6			
	Anatase	18,5 ± 0,6	51,7	0,0018	0,50
	Ti3O	28,0 ± 0,8			
	Cristobalite	1,2 ± 0,1			
	Rutile	9,6 ± 0,5			
D8_050622_b_04.raw_1 K134	SiC-6H	41,5 ± 0,6			
	Anatase	11,0 ± 0,6	45,7	0,0017	0,65
	Ti3O	36,7 ± 0,7			
	Cristobalite	1,8 ± 0,1			
	Rutile	9,1 ± 0,5			

Bestimmung der Porosität

Die Porosität der SiC-Folie wurde durch die Kollegen, welche das Membranmaterial zur Verfügung stellten, mittels Hg-Porosimetrie bestimmt (siehe auch Abschnitt 3.3). Die Kenndaten lauten:

- Offene Porosität: 45 %
- Dicke Support: 500 µm / Porenweite d₅₀ Support: 9,5 µm
- Dicke Beschichtung: 50 µm / Porenweite Beschichtung: 1,7 µm

Bestimmung der Filtrationseigenschaften

Von ausgewählten nPK-Membranen unterschiedlicher Ti/TiO₂-Schichtdicke sowie der unbeschichteten SiC-Folie wurde in einer Cross-Flow-Filtrationsanlage die Reinwasser-Permeabilität, d.h. die Wasserdurchlässigkeit bei Einsatz von destilliertem Wasser, bestimmt. Es sollte v.a. geprüft werden, ob die zusätzliche Ti-Schicht bzw. die Anodisation die Durchlässigkeit der SiC-Membranen beeinträchtigt. Die Permeabilität wurde bestimmt, indem das Filtratvolumen zu definierten Zeitpunkten aufgezeichnet und auf die Versuchszeit, Membranfläche (1,5 x 1,5 cm²) und Transmembrandruck (TMP) bezogen wurde (resultierende Einheit [m³/m²hbar]). Die genutzten Transmembrandrücke waren mit 0,09...0,39 bar deutlich geringer als bei der üblichen Mikrofiltration (< 2 bar).

In Abbildung 26 sind beispielhaft Ergebnisse der unbeschichteten SiC-Folie und der nPK-Membranen mit dünner (800 nm) und dicker (10 µm), anschließend anodisierter Ti-Beschichtung gezeigt. Alle 3 Varianten zeigen in den ersten 0-7 Stunden eine für Membranen bei Erstanwendung typische Einfahrphase (sinkende Permeabilität), welche z. B. durch eine Kompaktierung der Porenstruktur oder Oberflächenladungsphänomene verursacht wird (Kaufmann, 2008).

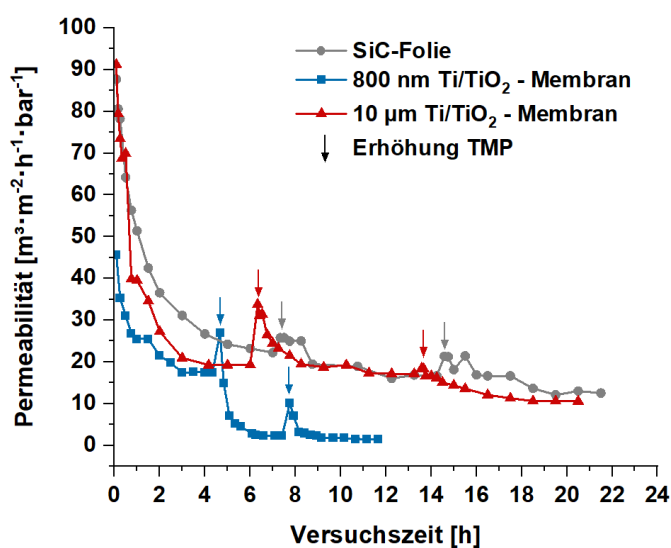


Abbildung 26: Filtrationsverhalten unbeschichteter sowie beschichteter SiC-Membranen.

Eine zwischenzeitliche Erhöhung des Transmembrandruckes erzielte bei allen Varianten den erwarteten Anstieg der Permeabilität, der Klarwasserfluss sank dann jedoch wieder rasch ab und reduzierte sich über die Versuchslaufzeit fortlaufend. Der Rückgang der Permeabilität kann auf die Bildung einer Deckschicht auf den Membranen zurückgeführt werden. Ursache dafür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgespülte Partikel (z. B. Rost, Rückstände früherer Versuche mit Abwässern), die

in der Versuchsanlage vorliegen. Die Anlage muss entsprechend in Folgeprojekten verbessert bzw. eine zusätzliche Anlage für Reinwasser-Untersuchungen genutzt werden.

Im Gleichgewichtszustand erreichen die SiC-Folie und die nPK-Membran mit 10 µm Ti-Schicht Durchflüsse um 10 m³/m²hbar. Die nPK-Membran mit 800 nm Ti-Schicht weist deutlich geringere Permeabilitäten auf. Dies kann weder mit den Dicken der Ti-Schichten noch den Morphologien der anodisch gebildeten nano-TiO₂-Schichten begründet werden. Das Ergebnis spricht jedoch dafür, dass die nPK-Membranen mit dicken Titanschichten eine zur trennaktiven Schicht der SiC-Folie vergleichbare Porosität aufweisen. Die Beschichtungen führten zu keiner Verblockung der inneren Porosität Membran (siehe FESEM-Aufnahmen in Tabelle 5). Die gemessenen Klarwasserflüsse und berechneten Permeabilitäten sind im Vergleich zu üblichen angewandten Mikrofiltrationsmembranen sogar sehr hoch.

3.6 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität (AP 6)

Generierung von Hydroxylradikalen und quantitativer Nachweis

Entscheidend für den Einsatz der nPK-Membranen zur Wasseraufbereitung ist neben deren Wasserdurchlässigkeit und mechanischen Stabilität deren photokatalytische Aktivität zum Abbau organischer Verunreinigungen. Die Bestrahlung des TiO₂ mit ultraviolettem (UV)-Licht induziert dabei die Bildung von hochreaktiven Hydroxyl-Radikalen (OH^{*}), welche für den eigentlichen oxidativen Abbau der Wasserverunreinigungen verantwortlich sind. Um die photokatalytische Aktivität der erzeugten nPK-Membranen zu testen, wurde daher in einem ersten Schritt die unter UV-Licht von den Membranen gebildeten Hydroxylradikalkonzentrationen bestimmt.

Zur Bestimmung der OH^{*}-Konzentration wurde auf eine am IKTS erarbeitete Methode zurückgegriffen. Dabei wird Formaldehyd, das als Abbauprodukt von tert-Butanol mit OH-Radikalen entsteht, über die Hantzsch-Reaktion photometrisch indirekt bestimmt und aus dessen Konzentration auf die OH^{*}-Menge rückgerechnet. Die Radikalbestimmung erfolgte in Batch-Versuchen in einer Beleuchtungskammer. Aufgrund der begrenzten Volumina an Reaktionslösung wurden pro untersuchter Membran- bzw. Substratvariante (jeweils 12 cm²) die OH^{*}-Konzentration nur nach 3 und 5 h ermittelt. Im Folgenden sind der Übersichtlichkeit halber nur die 5h-Werte dargestellt, die generell höhere Konzentrationen ergaben als die 3h-Werte.

Bei ersten Versuchen mit UV-C Licht wurden allein durch die Strahlungsenergie Wasser gespalten und dadurch OH-Radikale in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Um eine Überlagerung der Radikalbildung durch die bloße Bestrahlung und die photokatalytisch induzierte Bildung zu vermeiden,

wurden daraufhin alle Versuche mit UV-A-Licht (340...435 nm) durchgeführt. Die Strahlungsintensität lag für alle Versuche bei circa 2 mW/cm².

Da die Bestimmung der photokatalytischen Aktivitäten über die OH-Radikalkonzentration zur Bewertung der vorhergehenden Herstellungsschritte der nPK-Membranen (AP 1 - 4) dient, werden in diesem Abschnitt die entsprechenden Ergebnisse mit Verweis auf die zugehörigen Arbeitspakete dargestellt.

Blindmessungen

Als Referenz wurde mehrere Blindwerte bestimmt (Abbildung 27). Zum einen wurde die OH[•]-Konzentration aufgrund UV-A-Bestrahlung ohne Membran ermittelt, außerdem der unbeschichteten SiC-Folie sowie einer porösen Al₂O₃-Folie vergleichbarer Dicke. Die Blindwerte bei reiner UV-A-Bestrahlung lagen bei 0,3...0,6 µg OH[•]. Die SiC-Folie erzeugte etwa 3,6 µg OH[•] (5h-Wert). Dies legte die Vermutung nahe, dass das SiC-Substrat selbst photokatalytisch aktiv ist ($E_g(\beta\text{-SiC}) = 2,4...3,3 \text{ eV}$) und diese Aktivität sich mit den Effekten der TiO₂-Beschichtung überlagert. Daher wurden die Al₂O₃-Folien zum Vergleich ebenfalls getestet, da diese als ideale Isolatoren keine photokatalytische Aktivität aufweisen sollten. Jedoch wurde auch an den Al₂O₃-Rohlingen OH-Radikalmengen von etwa 3,5 µg gemessen. Die Ursache für die durch die unbeschichteten Keramikmembranen induzierte Bildung von OH[•]-Radikalen konnte nicht abschließend geklärt werden.

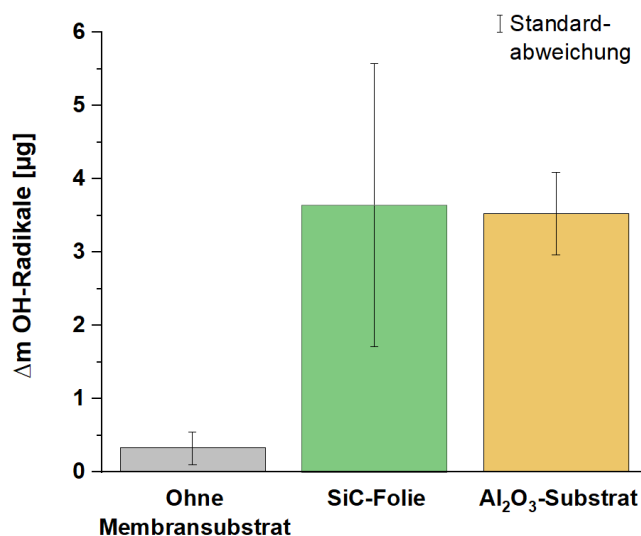


Abbildung 27: Referenzwerte zur OH[•]-Bestimmung unter UV-A-Licht (5h Werte).

In den Versuchen mit den nPK-Membranen musste der Grenzwert von 3,5 µg OH jedoch deutlich überschritten sein, um als eindeutiger Nachweis der photokatalytischen Aktivität der TiO₂-Schicht zu dienen.

Photokatalytische Aktivität der durch Magnetronspputtern erzeugten TiO₂-Schichten (zu AP 1)

Vom Projektpartner scia wurden SiC-Folien durch reaktives Magnetronspputtern direkt mit TiO₂ beschichtet. Für eine Auswahl dieser Proben mit systematisch variierten Dicken der TiO₂-Schicht (0,3 / 0,5 / 0,8 / 1 / 1,8 µm) wurde die photokatalytische Aktivität über die OH-Radikalbildung bestimmt.

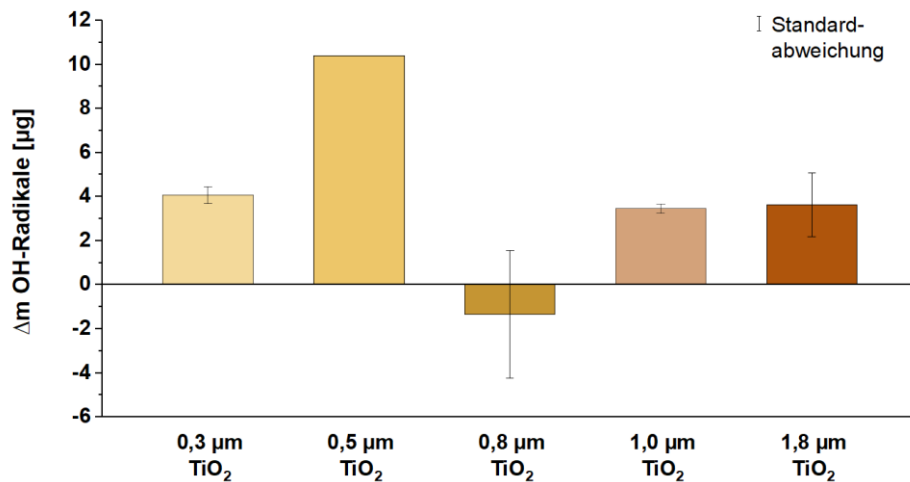


Abbildung 28: OH-Radikalbildung durch Magnetronspputtern erzeugte und wärmebehandelte TiO₂-Schichten unter UV-A-Licht (5h Werte).

Nur mit der nPK-Membran mit 0,5 µm TiO₂-Schicht wurde eine signifikant höhere Radikalkonzentration bestimmt, die mit etwa 10 µg jedoch immer noch sehr niedrig ist. Für die anderen Varianten wurde kein photokatalytischer Effekt nachgewiesen. Da das Verhalten der Probe mit 0,5 µm TiO₂ nicht systematisch oder durch Probeneigenschaften (Morphologie der Oxidschicht, Kristallinität) begründbar ist, wurde dafür keine Erklärung gefunden. Die extrem geringen photokatalytischen Aktivitäten der in AP 1 erzeugten TiO₂-Schichten wurde zunächst darauf zurückgeführt, dass diese amorph vorliegen. Eine nachgelagerte Wärmebehandlung führte zwar zu einer Verbesserung ihres Verhaltens (siehe folgender Abschnitt), die Absolutwerte an gebildeten Hydroxylradikalmengen lagen jedoch selbst nach WB nur minimal über den Werten der unbeschichteten Substrate (Abbildung 28 im Vergleich zu Abbildung 27). FESEM-Aufnahmen (siehe AP 1/Abschnitt 3.1) zeigen jedoch, dass die Oxidschichten geschlossen und nicht nanostrukturiert sind. Damit ist die Oberfläche, die für die photokatalytische Reaktion in Kontakt zum Reaktionsmedium steht, vermutlich zu gering für signifikante Effekte. Eine Erhöhung der Schichtdicke / abgeschiedenen Menge TiO₂ führt unter diesen Umständen zu keiner Verbesserung der Aktivität.

Da die photokatalytische Aktivität der mittels Magnetronspputtern erzeugten nPK-Membranen in unabhängig von der TiO₂-Dicke zu gering war, wurde von einer Wiederholung der Versuche und Weiterarbeit mit diesen Schichten abgesehen.

Effekt der Wärmebehandlung (AP 1.2, 4.3)

Sowohl die per Magnetronspattern als auch die anodisch erzeugten TiO₂-Schichten liegen zunächst amorph vor, was u.a. in AP 5 durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Eine gezielte Wärmebehandlung diente der Umwandlung des amorphen Oxids in Anatas, die Modifikation mit der höchsten photokatalytischen Aktivität. Die Wirksamkeit dieser Wärmebehandlung wurde an verschiedenen Proben nachgewiesen, sowohl an nPK-Membranen als auch an anodisch generierte nano-TiO₂-Schichten auf Titanvollmaterial. Letzteres wurden im Projekt wiederholt als Referenzsystem genutzt (siehe z.B. Abschnitt 3.4).

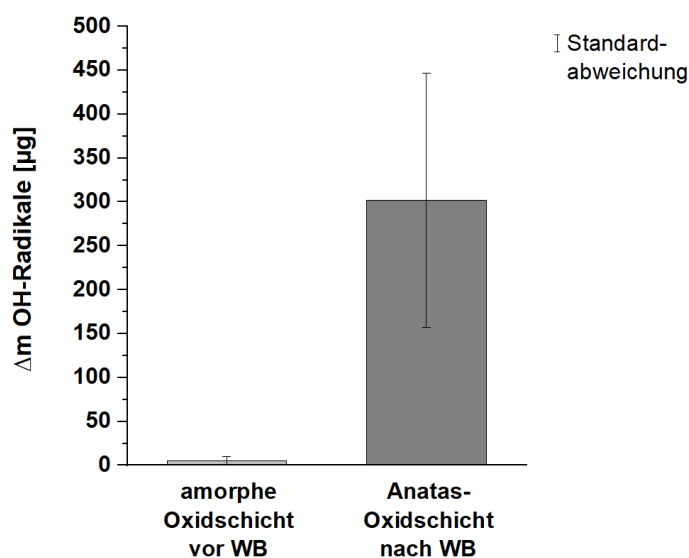


Abbildung 29: Effekt der Wärmebehandlung auf die OH-Radikalbildung anodisch erzeugter nano-TiO₂-Schichten auf Titanvollmaterial unter UV-A-Licht (5h Werte).

Je höher die Aktivität der kristallisierten Oxidschicht nach Wärmebehandlung, umso eindrücklicher ist der Unterschied zum Verhalten der jeweiligen Probe im Ausgangszustand (Abbildung 29). **Die amorphen nano-TiO₂-Schichten weisen eine vernachlässigbare photokatalytische Aktivität in der Größenordnung der unbeschichteten Membranen auf, wohingegen die zu Anatas kristallisierten Schichten Hydroxylradikalkonzentrationen von mehreren 100 µg pro Analyseansatz generieren.**

Photokatalytische Aktivität der elektrochemisch erzeugten TiO₂-Schichten (zu AP 4)

Zu Beginn des Projektes wurden **Membranen mit Titanschichtdicken von 50 nm bis 1600 nm** anodisiert. Für diese Varianten wurde vor und auch nach der Wärmebehandlung bei 450 °C (Anatasbildung) die gebildete OH⁻-Konzentration bestimmt. Da die amorphen TiO₂-Schichten keine photokatalytische Aktivität aufweisen, werden nachfolgend nur ausgewählte, repräsentative Ergebnisse der wärmebehandelten Proben dargestellt (Abbildung 30) und diskutiert.

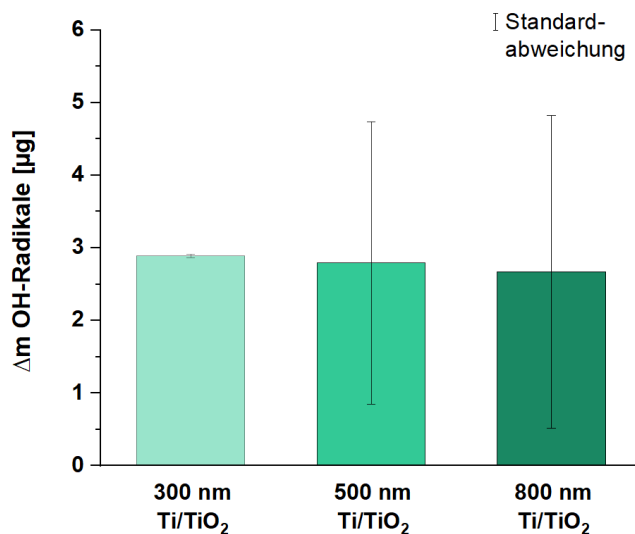


Abbildung 30: OH-Radikalbildung elektrochemisch erzeugter und wärmebehandelter, dünner TiO₂-Schichten unter UV-A-Licht (5h Werte).

Keine dieser nPK-Membranen mit niedrigen Ti-Schichtdicken und entsprechend geringen nano-TiO₂-Mengen erzielte merkliche OH-Radikalmengen. Im Schnitt wurden ca. 2,5...3 µg OH-Radikale (5 h-Wert) erzeugt, was den Ergebnissen an den unbeschichteten Substraten (vgl. Abbildung 27) entspricht. Es ist zudem keine Korrelation zur Dicke der Titanschichten auf den Membranen zu erkennen. **Diese Ergebnisse belegten deutlich, dass die anfangs gewählten dünnen Titanschichtdicken (< 1,6 µm) für die elektrochemische Erzeugung photokatalytisch aktiver Oxidschichten nicht ausreichend dick sind.**

Infolgedessen wurden die Schichtdicken der zu anodisierenden **Titanschichten auf den Membranen deutlich erhöht (2...14 µm Titan)**. Die daraus elektrochemisch erzeugten nano-TiO₂-Schichten waren deutlich dicker als auf den dünnen Ti-Schichten, und wiesen auch eine wesentlich stärker strukturierte Oberfläche auf (siehe Ergebnisse in 3.4). Die photokatalytischen Aktivitäten dieser nPK-Membranen (nach Wärmebehandlung) sind in Abbildung 31 dargestellt, wobei als Referenz eine Probe auf Basis von Titanblech dient.

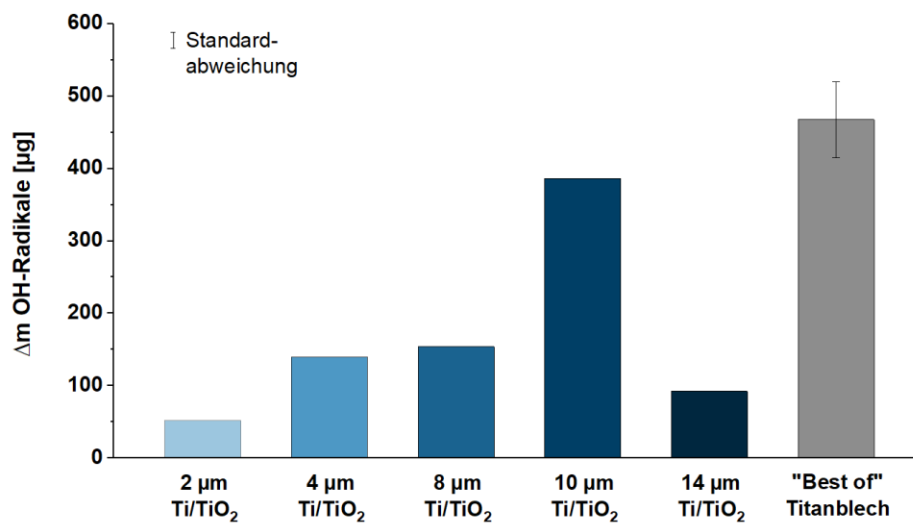


Abbildung 31: OH-Radikalbildung elektrochemisch erzeugter und wärmebehandelter, dickerer TiO₂-Schichten unter UV-A-Licht (5h Werte).

Die nPK-Membranen mit anodisierten Ti-Schichten von einigen µm zeigen einen stetigen Aufwärtstrend in der Menge der gebildeten OH-Radikale mit steigender Schichtdicke. So wurden für 2 µm Ti mit ca. 50 µg OH[•] bereits deutlich größere Mengen gebildet als für alle vorhergehenden Beschichtungsvarianten. **Die an den nPK-Membranen realisierten OH[•]-Mengen beliefen sich für die Variante mit 10 µm Titan auf bis zu 390 µg, was vergleichbar zum Verhalten der Referenzproben ist. An diesen war es möglich, 300 bis 500 µg an OH-Radikalen in 5 Stunden zu erzeugen. Das entspricht einer Radikalbildungsrate von etwa 25 bis 41,6 µg/cm² bzw. 13,8 bis 23,1 µg/(s·m²).**

Ausnahme von der tendenziellen direkten Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Dicke der anodisierbaren Titanschicht bildet die 14 µm-Varianten. Mit diesen konnten nur geringere OH[•]-Massen unter 100 µg erreicht werden. Im Projektverlauf wurde jedoch festgestellt, dass der Elektrolyt bei wiederholter Nutzung für das Anodisierprozesses einer starken Alterung unterliegt. Da die 14 µm-nPK-Membran als letzte Probe einer Anodisierserie hergestellt wurde, ist wahrscheinlich die Alterung des Elektrolyten Ursache für die schlechte Performance. FESEM-Aufnahmen dieser Probe zeigten so u.a. deutliche Ablagerungen, die laut EDX Si, F und Na enthalten. Solche auskristallisierten Fluorosilikatverbindungen (Si aus dem SiC-Substrat) würden die elektrochemische Ausbildung der TiO₂-Schicht negativ beeinflussen.

Die die Titanschichtdicke von 14 µm nur über mehrstündiges Sputtern erreicht wird und die Wirtschaftlichkeit einer solchen Dicke daher hinterfragt werden kann, wurden Wiederholungen dieser Versuche oder Arbeiten mit noch höheren Schichtdicken nicht durchgeführt. **Die Schichtdicke von 8 µm Titan auf den nPK-Membranen diene für weitere Versuche als Best-Of-Variante bezüglich Prozesszeit für die Beschichtung vs. erzeugte OH-Radikalmenge.**

Aktivitätsverlust und Regenerierung der nPK-Membranen

Die Wiederholung der Hydroxylradikalbestimmung an den bereits untersuchten nPK-Membranen mit 2...14 µm Titanschichtdicke am Folgetag zeigte unerwartet eine deutliche Abnahme der photokatalytischen Aktivität. Diese Abnahme setzt sich mit jeder Versuchswiederholung unter Verwendung derselben nPK-Membran fort. Der Effekt ist für die 4, 8 und 10 µm Proben folgend gezeigt (Abbildung 32, Werte in Tabelle 7).

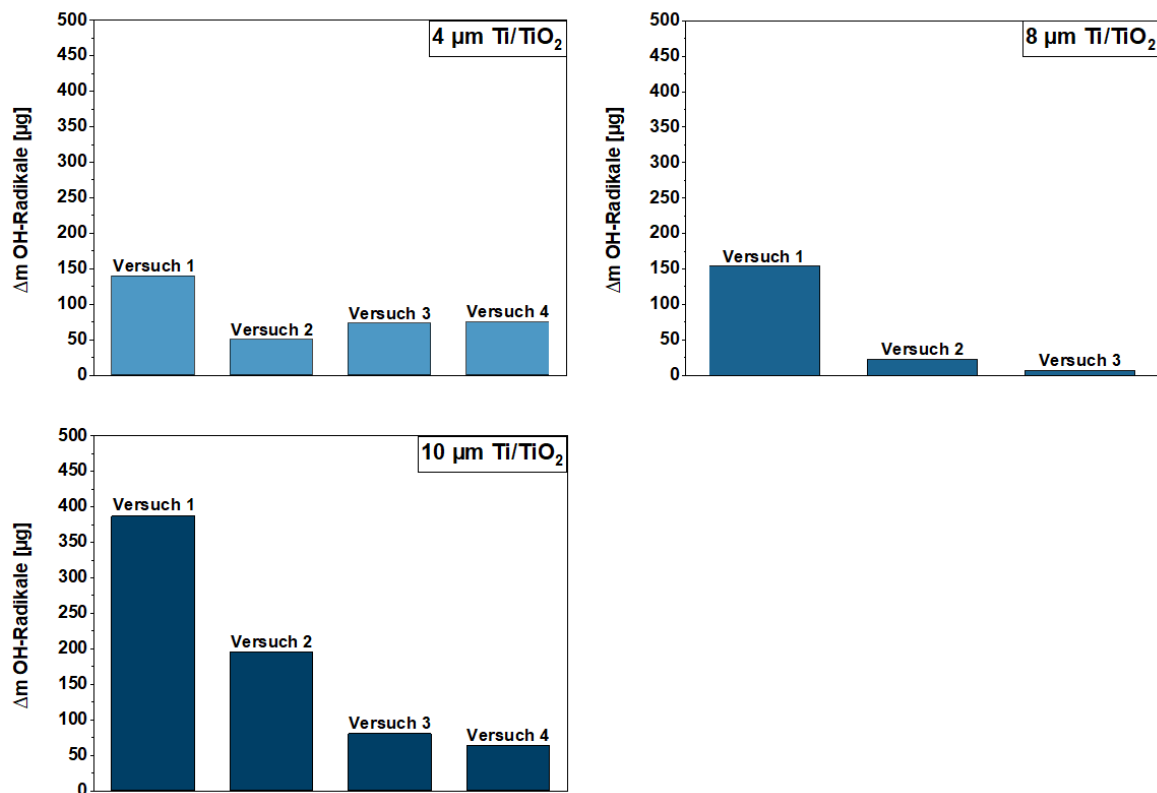


Abbildung 32: Abnahme der OH-Radikalbildung elektrochemisch erzeugter und wärmebehandelter TiO₂-Schichten unter UV-A-Licht (5h Werte).

Tabelle 7: Erzeugte OH^{*}-Masse (5h-Wert) an fünf aufeinanderfolgenden Versuchen.

	1. Versuchstag	2. Versuchstag	3. Versuchstag	4. Versuchstag
4 µm Ti/TiO ₂	139,9	50,5	72,8	74,8
8 µm Ti/TiO ₂	154,0	21,8	6,2	n. a.
10 µm Ti/TiO ₂	386,9	195,0	80,5	63,1

Die Ausprägung dieser Deaktivierung ist weder mit der Ausgangsmenge an OH-Radikalen im ersten Versuch noch den Schichteigenschaften der nPK-Membranen klar korrelierbar, tritt jedoch in jedem Fall auf.

Auch visuell ist eine Farbveränderung der nano-TiO₂-Schichten auf den nPK-Membranen nach Bestimmung der photokatalytischen Aktivität zu erkennen. Die TiO₂-Oberflächen verfärbten sich von grau (nach Anodisierung und Wärmebehandlung) zu verblasst hellblau-gräuliche nach den Untersuchungen in der Beleuchtungskammer. Die Referenzproben auf Titanvollmaterial zeigten dieses Verhalten nicht.

Um die Ursache dieses Effektes, der die Anwendbarkeit der nPK-Membranen stark in Frage stellte, zu klären, wurden eine Reihe ungeplanter zusätzlicher Versuche mit in neuem Anodisierелеktrolyten hergestellten 8 µm-nPK-Membranen durchgeführt (Abbildung 33 bis Abbildung 35).

Hypothese 1 war, dass von der Herstellung der Proben anhaftende Verunreinigungen (z. B. Fluoridverbindungen oder Formamid aus dem Anodisierелеktrolyten) für die erhöhten OH[•]-Mengen bei der jeweils ersten Messung verantwortlich sind. Es wurde geprüft, ob durch intensives Reinigen (Rühren und 1 h Spülen in deionisiertem Wasser) der Proben potenzielle Verunreinigungen abgespült würde und infolgedessen die initiale Aktivität verringert bzw. die Aktivitätsabnahme unterbunden werden konnte. Die nPK-Membranen zeigten jedoch trotz Reinigungsvorbehandlung eine deutliche photokatalytische Aktivität im ersten Versuch, sowie eine starke Abnahme der gebildeten OH[•]-Menge im zweiten Durchlauf (Abnahme von 75 µg auf 10 µg OH[•], Abbildung 33). **Anhaftende Verunreinigungen werden somit als Ursache der Deaktivierung ausgeschlossen.**

Hypothese 2 war, dass der Kontakt mit der Versuchslösung (t-Butanol) einen negativen Effekt auf die OH[•]-Bildung hat. Dazu wurden weitere nPK-Membranen in einem Dunkelversuch zunächst ohne UV-Bestrahlung über die Versuchszeit von 5 h in t-Butanol-Versuchslösung gerührt und die OH-Radikalkonzentration zu 3 µg bestimmt, anschließend wurde derselbe Versuch an diesen Membranen unter UV-A-Strahlung durchgeführt (Abbildung 34). Die ermittelte OH[•]-Menge betrug in diesem Fall 22 µg OH[•]. **Rein anhand des beobachteten Trends ist von keiner Deaktivierung durch (rein chemische) Reaktion mit der Versuchslösung auszugehen.** Allerdings sind die in diesem Fall detektierten OH[•]-Mengen deutlich geringer als für die 8 µm-nPK-Membranen üblich, so dass zusätzliche überlagernde Effekte nicht ausgeschlossen werden können.

Bei direktem Einsatz frisch hergestellter nPK-Membranen zur OH-Radikalmessung unter UV-A-Strahlung wurde die festgestellte Abnahme der photokatalytischen Aktivität bei Wiederholung der OH-Radikalbestimmung (vgl. zu Abbildung 32) bestätigt (Abbildung 35).

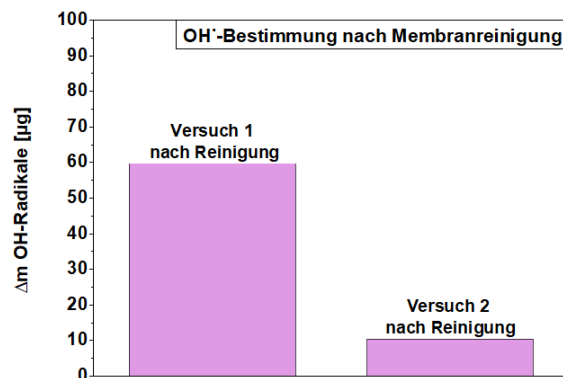


Abbildung 33: OH•-Bestimmung (8 µm Ti/TiO₂-Proben) unter UV-A-Licht nach Membranreinigung in 2 aufeinanderfolgenden Versuchen (5h-Werte).

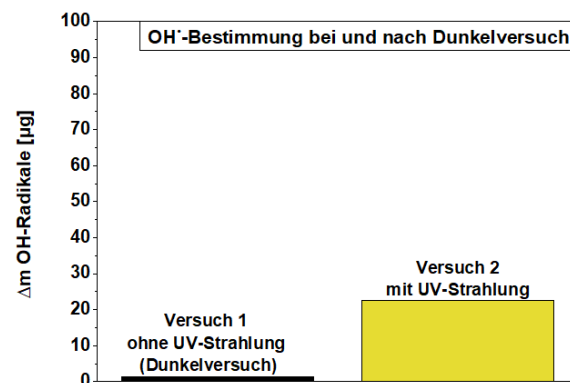


Abbildung 34: OH•-Bestimmung (8 µm Ti/TiO₂-Proben) in 2 aufeinanderfolgenden Versuchen ohne und folgend unter UV-A-Bestrahlung (5h-Werte).

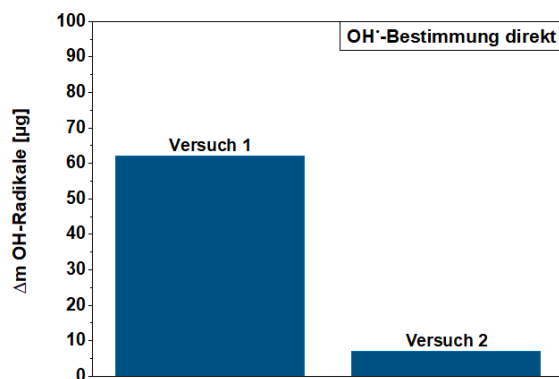


Abbildung 35: Direkte OH•-Bestimmung (8 µm Ti/TiO₂-Proben) unter UV-A-Licht in 2 aufeinanderfolgenden Versuchen (5h-Werte).

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die initiale Aktivität bei der Bildung der Hydroxylradikale auf einen photokatalytischen Effekt der nPK-Membranen zurückzuführen ist. Der Aktivitätsverlust, der ebenfalls reproduzierbar auftritt, ist nicht durch die oben genannten Effekte erklärbar, jedoch sind weitere Ursachen z.B. die Ab-/Auflösung der nano-TiO₂-Schicht, oder eine chemische Veränderung der TiO₂-Oberfläche durch die UV-Aktivierung denkbar.

Zunächst konnte anhand von FESEM-Aufnahmen der deaktivierten nPK-Membranen gezeigt werden, dass die nano-TiO₂-Schicht noch auf dem Substrat fest anhaftend vorlag und in ihrer Morphologie unverändert war. Einzig das vermehrte Auftreten von Rissen in der Oxidschicht war als Unterschied zu den frisch anodisierten Proben zu erkennen. Die Risse entstanden jedoch aufgrund thermischer Spannungen während der Wärmebehandlung, und nicht durch die Versuche zur OH•-Radikalbildung. Eine Phasenumwandlung von Anatas zu einer weniger photokatalytisch aktiven TiO₂-Phase konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der geringen OH•-Bildung auch nach dem Dunkelversuch wurde weiterhin vermutet, dass Adsorption der organischen Versuchsschemikalie tert-Butanol oder einer der Abbauzwischenstufen an

der Katalysatoroberfläche stattfindet (Katalysatorvergiftung, „Poisoning“ (Al-Shafei, et al., 2016)). Eine Literaturrecherche ergab, dass Anatas mit einem Nullladungswert von $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 6$ (Kosmulski, 2002) in Lösungen mit entsprechend hohem pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) leicht zur Adsorption von tert-Butanol über Wasserstoffbrückenbindungen neigt (Schmoock, 2014). Der pH-Wert des verwendeten t-Butanol Ansatzes lag bei 6,8. Auch das in AP 6.2 als Modellmolekül genutzte Rhodamin B bindet aufgrund seiner positiv geladenen Amingruppe ab $\text{pH} \sim 6$ an das negativ funktionalisierte TiO₂ an (Coulomb-Wechselwirkung) (Schmoock, 2014). **Somit ist die (partielle) Belegung der photokatalytisch aktiven Oberfläche durch organische Verbindungen die wahrscheinlichste Ursache der Deaktivierung.**

Um die Deaktivierung besser zu verstehen und ggfs. praxisgeeignete Möglichkeiten zur Wiederherstellung der photokatalytischen Aktivität zu evaluieren, wurden Versuche zur Regeneration durchgeführt:

- Variante 1: Chemische Behandlung 5 min in 30 %-iger Wasserstoffperoxid (H₂O₂)-Lösung (**oxidierend**)
- Variante 2: Ausheizen unter Luftatmosphäre 3 h bei 400 °C (**oxidierend**)
- Variante 3: Ausheizen unter Stickstoffatmosphäre 3 h bei 400 °C (**inert**)

Die photokatalytische Aktivität der solcherart behandelten nPK-Membranen vor/nach Deaktivierung und Regeneration ist in Abbildung 36 bis Abbildung 38 dargestellt.

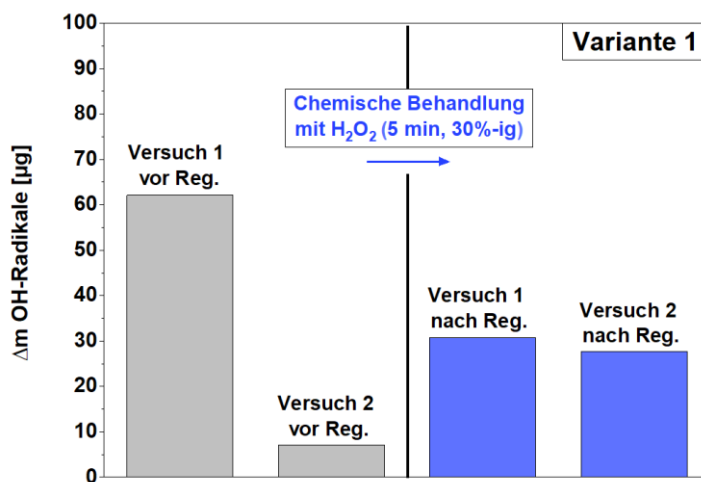


Abbildung 36: Chemische Regeneration deaktivierter TiO₂-Schichten (8 μm Proben).

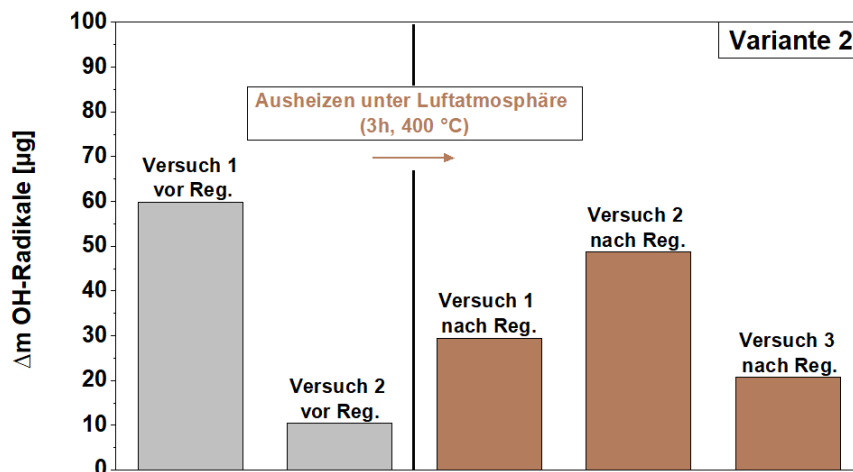


Abbildung 37: Thermische Regeneration deaktivierter TiO₂-Schichten (8 µm Proben) unter Luftatmosphäre.

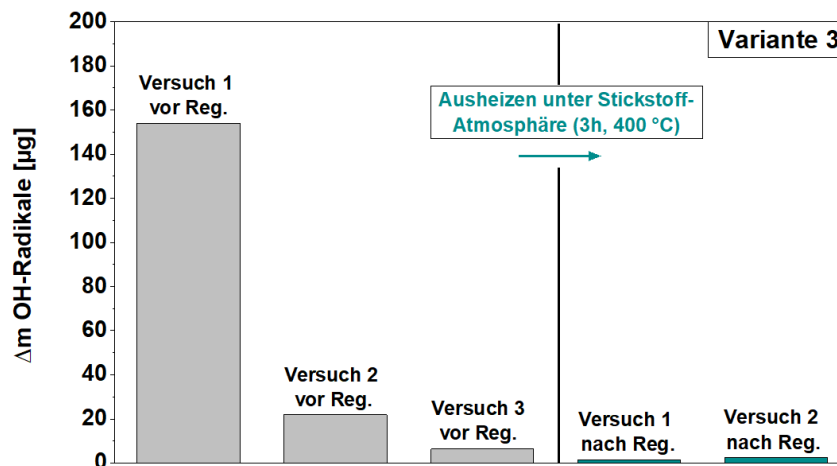


Abbildung 38: Thermische Regeneration deaktivierter TiO₂-Schichten (8 µm Proben) unter Stickstoffatmosphäre.

Die Regenerierung mit Wasserstoffperoxid führte zur Wiederherstellung der Aktivität von etwa 30... 50 % des Ausgangswertes (62,1 µg OH^{*}, Abbildung 36), die thermische Behandlung an Luft sogar bis zu 80 % (Abbildung 37). Die durch beide Arten oxidativ behandelten Proben behielten ihre „regenerierte photokatalytische Aktivität“ in unterschiedlichem Ausmaß bei, wobei ein erneuter Aktivitätsverlust weniger akut verlief als bei der initialen Deaktivierung der Proben. Die thermische Behandlung der nPK-Membranen unter nichtoxidierender Stickstoffatmosphäre brachte hingegen keine Verbesserung (Abbildung 38).

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die wiederhergestellte photokatalytische Aktivität der nPK-Membranen auf einen oxidativen Effekt zurückzuführen ist. Dabei könnte es sich z.B. um den oxidativen Abbau anhaftender organischer Verbindungen (t-Butanol und Abbauprodukte) handeln. Der Mechanismus der TiO₂-Deaktivierung, Möglichkeiten diese zu verhindern, sowie der Effekt der

oxidativen Regeneration konnten im Projekt nur angerissen, jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Photokatalysierte Abbaureaktionen an Modellwässern, Vergleich der nPK-Membranen zur Literatur

Ausgewählte nPK-Membranen sowie Referenzproben (unbeschichtete SiC-Folie, nano-TiO₂ auf Titanblech) wurden auf ihren sekundären photokatalytischen Effekt hin untersucht. Dieser beschreibt die eigentlich erwünschte Wirkung der nPK-Membranen – den Abbau organischer Verunreinigungen.

Als Modellsubstanz diente der Farbstoff Rhodamin B. Dessen photokatalytischer Abbau aus einer mit UV-A-Licht bestrahlten, wässrigen Lösung kann einfach mittels Photometrie erfolgen.

Eine repräsentative Auswahl der Ergebnisse ist in Abbildung 39 dargestellt.

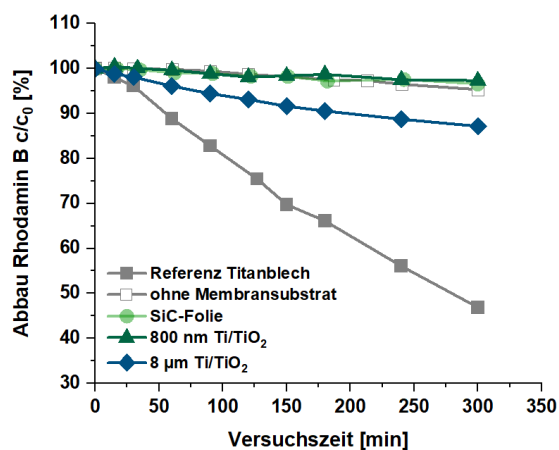


Abbildung 39: Rhodamin B-Abbau elektrochemisch erzeugter und wärmebehandelter TiO₂-Schichten sowie Referenzproben unter UV-A-Licht in 5 h.

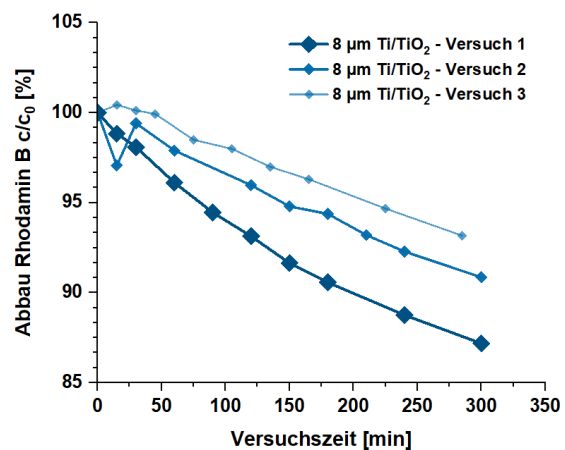


Abbildung 40: Abnahme der Abbauleistung elektrochemisch erzeugter und wärmebehandelter TiO₂-Schichten unter UV-A-Licht in drei aufeinanderfolgenden Versuchen.

Die Ergebnisse dieser Abbau-Versuche bestätigen die Ergebnisse der vorher beschriebenen OH[•]-Bildung. Bei Blindversuchen ohne Membran erfolgt über eine Versuchszeit von 5 h ein UV-induzierter Abbau des Farbstoffs von ca. 5 %. Die abgebaute Farbstoffmenge liegt für die unbeschichteten SiC-Folien und die nPK-Membranen mit dünnen Ti-Beschichtungen (bis 800 nm Ti) im Bereich von 2,7...3,4 %. Somit ist der photokatalytische Beitrag dieser nPK-Membranen zum Abbau vernachlässigbar gering. Der geringfügig höhere Abbau bei Bestrahlung der Lösung ohne Membranen kann durch Abschattungseffekte bei Versuchen mit Substraten begründet werden.

Mit den photokatalytisch sehr aktiven Referenzproben auf Titanblech wurde hingegen ein Abbau von 53 % (5 h-Wert) erzielt, d.h. anodisch erzeugte nano-TiO₂-Schichten sind generell zum Abbau von Rhodamin B geeignet. Für die weiterhin untersuchten nPK-Membranen mit 8 µm Titanschichtdicke konnte in einem ersten Versuch der Abbau zu 13 % bestimmt werden. Die Abbauwerte korrelieren

mäßig mit der OH[•]-Bildung. Aus den im Projekt durchgeführten Abbauprobversuchen an Rhodamin B ergibt sich ein Verhältnis von ca. 0,08...0,1 % bzw. 3,8...4,8 µg Rhodamin B-Abbau je µg OH[•]. Die Abbauprobversuche zeigen darüber hinaus auch eine Deaktivierung der Membranen (Abbildung 40 – abnehmender Rhodamin-Abbau in aufeinanderfolgenden Versuchen), vergleichbar zu dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Effekt zur Abnahme der OH-Radikalbildung.

3.7 Systembewertung (AP7)

Im Rahmen des Projektes konnte eine Herstellungsrout für keramische Filtrationsmembranen mit photokatalytisch aktiven, nanostrukturierten Titandioxidschichten aufgezeigt und die resultierenden nPK-Membranen hinsichtlich ihrer Filtrations- (Permeation) und ihrer photokatalytischen Eigenschaften charakterisiert werden. Für eine umfassende Systembewertung (siehe Tabelle 8) müssen jedoch verschiedene Aspekte der Membranherstellung sowie ihres funktionellen Verhaltens betrachtet werden.

Tabelle 8: Systembewertung zur Herstellung der nPK-Membranen.

Prozessschritt	Dauer / Aufwand	Prozessstabilität	Erfolg*	Skalierbarkeit
Herstellung glasgebundene SiC-Folie	Mäßig	Sehr gut	Sehr gut gute Homogenität, und Reproduzierbarkeit in Dicke und Porosität	Sehr gut
Abscheidung von TiO ₂ (Magnetron-sputtern)	Mäßig bis Hoch Abscheideraten von ... → Prozesszeiten ...	Sehr gut	Mäßig	Sehr gut
Abscheidung von Ti-Schichten (PVD)	Mäßig bis hoch relevante Schichtdicken haben Prozessdauer > 1h	Sehr gut	Mäßig Gute Haftfestigkeit und kein Blocken der Poren, aber extrem inhomogene Schichtdicke	Sehr gut
Abscheidung dotierter Ti-Schichten (PVD)	Extrem hoch Prozessdauern > 24 h	Im Projekt nicht durchgeführt	Im Projekt nicht durchgeführt	Gering Aufgrund der langen Beschichtungszeiten
Nasschemische Oxidation	Extrem hoch Reaktion über mehrere Stunden - Tage	Sehr gering Reproduzierbarkeit schwach, Explosionsgefährdung	Sehr gering Erzeugung von nano-TiO ₂ , aber Homogenität, definierte Morphologie und Schichtdicke nicht gegeben	Sehr gering
Elektrochemische Oxidation	Gering Prozesszeit 1 - 2 h	Mäßig	gut	Mäßig

		Elektrolytalterung und exakte geometrische Anordnung der Elektroden müssen zwingend beachtet werden	Homogene, einstellbare Morphologie und Schichtdicke, große Oberfläche – aber abhängig von Ti-Schichteigenschaften	Anodisation an sich großtechnisch etabliert; für diesen Spezialfall nicht erprobt, kritisch ist Elektrolyt (Leitfähigkeit, Fluorid)
Wärmebehandlung	Gering Prozesszeit 2 – 3 h	Sehr gut	Sehr gut Voraussetzung für Kristallisation → photokatalytisch aktive Phase	Gut

* „Erfolg“ bezieht sich auf das Erreichen der im Projektantrag genannten Ziele: hohe Homogenität, gute Einstellbarkeit der Morphologie, große aktive Oberfläche, optimierte Schichtdicke, definierte Modifikation des TiO₂, Haftfestigkeit der nano-TiO₂-Schicht, Erhalt durchgängig offener Poren in der Membran, hohe photokatalytische Aktivität

Vergleich photokatalytischer Aktivität der nPK-Membranen zur Literatur

Der Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur ist aus verschiedenen Gründen nicht einfach:

- In der Literatur werden eine Reihe photokatalytisch funktionalisierter Filtrationsmembranen beschrieben, wobei diese auf Anataspulvern, -fasern oder mittels Sol-Gel-Prozessen hergestellten Schichten basieren. Der Ansatz, nano-TiO₂ durch Anodisation auf einer Membran aufzubringen, ist unseres Wissens nicht veröffentlicht.
- Die verwendeten TiO₂-Mengen, Membranflächen, Strahlungsquellen und -intensitäten variieren sehr stark, identische oder vergleichbare Versuchsbedingungen sind nicht gegeben.

Dennoch soll eine Einordnung der im Projekt erzeugten nPK-Membranen zum Stand der Literatur erfolgen. Dafür wurden die Ergebnisse, die mit den 8- bzw. 10 µm Ti-beschichteten, anschließend anodisierten nPK-Membranen erzielt wurden, als „best-of“ unserer Arbeiten genutzt.

Eine **Abschätzung der TiO₂-Masse auf diesen nPK-Membranen ergibt ca. 4,5 mg_{TiO₂}/12 cm²** (Annahmen: Dicke TiO₂: 1 µm, Porosität: 50%, Oberflächenfaktor des SiC-Substrates: 2x, Dichte TiO₂ (Anatas): 3,8 g/cm³).

Tabelle 9: Vergleich der Hydroxylradikalbildung laut Literatur mit nPK-Membranen.

TiO ₂ (Masse Oxid) / Reagenz	Lichtquelle / -leistung [mW/cm ²]	Bildung in x h	Bildungsrate [mmol/s]	Bildungsrate bez. auf Lichtleistung [mmol m ² /JL]
nPK-Membran (~ 4,5 mg) / t-BuOH	UV-A, 2 mW/cm ²	0,02 mmol in 5 h	1,3·10 ⁻⁶	6,4·10 ⁻⁷
TiO ₂ -Pulver P25 (~ 1,5 mg) / t-BuOH ¹⁾	UV, 0,41 mW/cm ²	0,03 mmol in 4 h	2,1·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵

TiO ₂ -Pulver P25 (80 - 800 mg) / DMSO ²⁾	LED UV-A, 0,024 mW/cm ²	0,16...0,24 mmol in 2,5 h	1,8...2,7·10 ⁻⁵	9,3...13,9·10 ⁻⁵
---	---------------------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------

Daten aus 1) Schmoock (2014); 2) Dominguez et al. (2015)

Bei der Interpretation der Ergebnisse in Tabelle 9 ist in Betracht zu ziehen, dass sich das Verhalten von Anatas-Pulver in der Reaktionslösung von dem der nPK-Membranen unterscheidet. Hier spielen neben der verwendeten Masse an Photokatalysator vor allem die Eindringtiefe der UV-Strahlung und die Durchmischung, z.B. durch Rührung, eine Rolle. Damit ist für die Pulver eine höhere Bildungsrate an OH• zu erwarten. Die Bildungsraten an den nPK-Membranen liegt im Schnitt eine, unter Einbezug der Strahlungsleistung sogar zwei Größenordnungen unter in der Literatur beschriebenen Resultaten.

Tabelle 10: Vergleich des Farbstoffabbaus laut Literatur mit nPK-Membranen.

Art des TiO ₂ (Masse)	Membranmaterial, Membranfläche [cm ²]	Lichtquelle, -leistung	Abbau in x h	Abbaurrate [ng/s]	Spez. Abbaurrate [ng/cm ² sW]
nPK-Membran (~ 4,5 mg)	glasgebundenes SiC, 12	UV-A, 2 mW/cm ²	14,3 % in 6 h	3,2	11,1
Pulver / Nanopartikel ¹⁾	PVDF-(PVP-Co-Polymer)/PES/Glas, 13,4...78,5	UV-A+B/ vis (Xenon, Quecksilber), Leistung oft ohne Angabe	40...100 % (in 0,5...2 h)	15,1...792	6,2*
Sol-Gel-Beschichtung ²⁾	Al ₂ O ₃ /PES, ~ 4	UV-A(+B), 6...11 mW/cm ²	90 % in 8 h... 99,6 % in 40 min	18...100	173...524
Nanofibers ³⁾	PANI/Glas, 1,2...17,4	UV-A+B/ vis (Xenon), u.a. 100 mW/cm ²	55 ...100 % (in 0,5... 1,5 h)	0,7...153	3,1** ...8,5***

(*bez. auf Abbaurrate 111,2 ng/s aus Liu et al. (2012); ** bez. auf Abbaurrate 93,3 ng/s aus Akter (2020); *** bez. auf Abbaurrate 153 ng/s aus Liu et al. (2012))

Daten aus 1) Liu et al. (2012), Persson et al. (2017), Dzinun et al. (2020), Mathumba et al. (2020); 2) Goei, Dong & Lim (2013), Regmi, et al. (2020); 3) Liu et al. (2012), Liu et al. (2014), Akter (2020)

Im Vergleich zum Abbauverhalten verschiedener TiO₂-beschichteter Membranen ist zunächst zu beachten, dass sowohl die untersuchten Farbstoffe als auch die Bestrahlungsparameter und die Membranen sehr unterschiedlich sind.

Tabelle 10 gibt damit eher einen Überblick über den aktuellen Stand der Literatur, als einen klaren Vergleich zu ziehen. Doch **im Vergleich der photokatalytisch funktionalisierten Membranen liegen die nPK-Membranen zwar im unteren Bereich bzgl. ihrer Abbauraten, sind jedoch zu einigen anderen Varianten durchaus konkurrenzfähig.**

3.8 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation (AP 8)

Angegliedert an das Projekt wurde eine Masterarbeit geschrieben, in welcher der Wachstumsmechanismus der TiO₂-Nanotubes, sowie ein Zusammengang zwischen Morphologie der Nanotubes und dem daraus resultierenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität (SERS) untersucht wurde (Schulze, 2021).

Das Projekt wurde im Jahresbericht des Fraunhofer IKTS 2021/2022 vorgestellt (<https://www.ikts.fraunhofer.de/de/downloads/jahresberichte/jb2021.html>).

Weiterhin sind auf Basis der Projektergebnisse zwei Publikationen geplant, die Ende 2022 zur Veröffentlichung eingereicht werden sollen.

4 Beitrag zur Umweltentlastung

Die Verminderung von anthropogenen Verunreinigungen im (Ab-)Wassersystem ist wegen der Vielzahl möglicher Eintragspfade, von privaten Haushalten, medizinischen Einrichtungen bis hin zu chemischen, pharmazeutischen und landwirtschaftlichen Betrieben, kaum mit einer Einheitslösung zu erreichen. Die Erweiterung kommunaler Kläranlagen um eine vierte Reinigungsstufe, die gelöste organische Spurenstoffe abbauen und den Eintrag in die aquatische Umwelt reduzieren soll, wurde daher in den letzten Jahren intensiv diskutiert. Für eine verursachergerechte Beteiligung an der Abwasserreinigung sind leistungsfähige Reinigungskonzepte für eine Anwendung am point-of-emission eine wichtige Ergänzung, da bei großflächiger Nutzung solcher kleinskaligen Reinigungsanlagen die Komplexität der kommunalen Abwässer deutlich geringer und die Reinigung in Kläranlagen vereinfacht würde. Die im Projekt entwickelten nPK-Membranen sind von ihrer Konzeptionierung (kleine Dimensionen, flexible Wahl der Filtermembran, modulare Nutzung) für solche dezentralen Anwendungen (u. a. Behandlung Abwässer aus Krankenhäusern, Seniorenresidenzen, Textilindustrien, Aquakulturen, uvm.) ausgelegt. Auch die Anwendung am point-of-use ist für den Schutz der menschlichen und tierischen Gesundheit denkbar.

Die Verwendung einer photokatalytischen Beschichtung auf der Filtermembran bietet dabei gegenüber anderen Konzepten folgende Vorteile:

Im Vergleich zu den etablierten Verfahren zur Spurenstoffelimination (Ozonierung, Aktivkohlefilterung) entfallen bei der Verwendung von TiO₂ als Photokatalysator der Umgang mit (toxischen) Chemikalien sowie die Entsorgung kontaminierter Rückstände, z. B. Aktivkohle-Filtrat.

Anatas ist ein chemisch inertes, nicht toxisches Katalysatormaterial, das im anwendungsspezifischen Bedarfsfall sogar über eine Lebensmittelzulassung verfügt (E171).

Die Applikation photokatalytischer Verfahren ist aus Verfahrenssicht unaufwändig, da hierfür nur der Katalysator und eine geeignete Lichtquelle (i.d.R. im UV-Bereich) benötigt werden. Die sich immer stärker etablierende Verwendung von LEDs als Strahlungsquelle erlaubt zudem eine Miniaturisierung bzw. stark lokalisierte Bestrahlung, was die Energieeffizienz der Verfahren verbessert.

Das aktuell größte Problem bei der Nutzung von TiO₂ als Photokatalysator, nämlich die Applikation als Pulver direkt im zu reinigenden Medium, besteht in der schwierigen Abtrennung nach Prozessende und der verringerten Transmission des Lichtes. Der Lösungsansatz für dieses Problem – die Entwicklung und Verwendung photokatalytisch funktionalisierter Filtrationsmembranen – wurde in den letzten Jahren durch eine Reihe von Konzepten umgesetzt, wie die im Bericht aufgeführte Literatur zeigt. Die nPK-Membranen zeichnen sich hier insbesondere dadurch aus, dass die Verwendung keramischer Träger eine lange Lebensdauer im System durch eine gute Regenerierbarkeit der Membranen, z. B. durch thermische Prozesse, ermöglicht. Zudem ist der aufgezeigte Herstellungsprozess auf keramische Substrate verschiedenster Porenweiten anwendbar. Damit können theoretisch Filtrationsaufgaben von der Abtrennung mittlerer bis feiner Partikel (Schwebstoffe, Eisenoxide, ...) bis hin zur Desinfektion / antibakterielle/ antivirale Anwendungen adressiert werden.

5 Wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Nutzen / Anschlussfähigkeit

Wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Nutzen

Im Projekt konnten aus wissenschaftlicher Sicht eine Reihe sehr wichtiger Ergebnisse und Erkenntnisse gewonnen werden.

So konnte gezeigt werden, dass durch das innovative Verfahren der elektrochemischen Oxidation aus dünnen Titanschichten nanoporöse TiO₂-Schichten erzeugt werden können. Die Titanschichten mit einstellbarer Dicke sind (vergleichsweise) einfach über PVD-Verfahren, wie dem hier verwendeten Magnetronspütern, herstellbar. Auch die Grenzen dieses Verfahrens für sehr dünne Titanschichten auf stark unebenen bzw. nicht-leitfähigen Substraten wurden evaluiert. Dieser Ansatz der Erzeugung von nanoporösen Strukturen ist momentan noch nicht in der Literatur beschrieben. Im Rahmen des Projektes konnte dieses Verfahren außerdem so weit entwickelt werden, dass die Haftfestigkeit der erzeugten TiO₂-Nanostrukturen auf dem Trägermaterial sehr gut ist. Weder bei der notwendigen Wärmebehandlung zur Einstellung der Kristallphase noch während der Filtrationstest fand ein Ablösen der photokatalytischen Funktionsschicht statt.

Diese Eigenschaften bieten interessante Möglichkeiten auch für Anwendungen in anderen Gebieten, z.B. funktionalisierte flexible Substrate, Energiespeicheranwendungen, Gasreinigungssysteme.

Zudem wurde beobachtet, dass die nano-TiO₂-Schichten auf den nPK-Membranen einer Degradation unterliegen. Die Eignung von in der Literatur beschriebenen Regenerationsverfahren wurde nachgewiesen. Eine Übertragung auf andere TiO₂ (Anatas)-basierte photokatalytische Systeme kann bei Bedarf erfolgen.

Die Funktionstauglichkeit der nPK-Membranen, sowohl hinsichtlich ihrer Durchströmbarkeit als auch ihrer photokatalytischen Aktivität zur Hydroxylradikalbildung / Farbstoffabbau wurde aufgezeigt. Der Ansatz der aktiven Beschichtung dieser Membranen unterscheidet sich von den in der Literatur beschriebenen photokatalytischen Membranen (

Tabelle 10). Damit besteht hier ein hoher wissenschaftlicher Neuheitswert.

Der **direkt umsetzbare** wirtschaftliche Nutzen des Projektes ist leider, auch aufgrund der grundlagenseitigen Ausrichtung des Vorhabens, noch begrenzt. Der Projektpartner scia, als Anlagenbauer, kann die Erkenntnisse zur Schichtabscheidung auf porösen keramischen Substraten jedoch bereits konkret nutzen, sowohl für die Auslegung von Beschichtungen als auch bei der Konzeptionierung ihrer Anlagen. Für die wirtschaftliche Umsetzung weiterer Projektergebnisse, z. B. zur Anodisation extrem dünner Titanschichten zu nano-TiO₂, zur photokatalytischen Funktionalisierung keramischer Filtrationsmembranen oder letztendlich zum praktischen Einsatz der nPK-Membranen fehlten im Projekt die entsprechenden Industriepartner. Die Möglichkeiten zukünftiger wirtschaftlicher Nutzung sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt wurden eine Reihe Fragen aufgeworfen, die nicht abschließend geklärt werden konnten. Um diese offenen Punkte zu klären, z.B. den Mechanismus der Deaktivierung des TiO₂ und seiner Regeneration, die Steigerung der photokatalytischen Aktivität durch Optimierung der nano-TiO₂-Schicht (Anodisierparameter, Dotierungen), die Generierung größerer Membranflächen und die Anwendbarkeit auf reale Abwässer, soll ein Anschlussvorhaben bei einem öffentlichen Fördergeber beantragt werden. Dafür ist günstig, dass am Fraunhofer IKTS parallel zu diesem Vorhaben an der (Weiter-)Entwicklung von Testständen zur Charakterisierung photokatalytisch funktionalisierter Membranen gearbeitet wurde. Die Nutzung dieser neuen Infrastruktur ermöglicht perspektivisch noch validere Aussagen zur Performance der nPK-Membranen, auch im Vergleich zu konventionell mit Anataspulver beschichteten Filtern.

Die Ergebnisse des Projektes sollen darüber hinaus durch Veröffentlichung auf wissenschaftlichen Fachtagungen, in Fachzeitschriften (referiert und auch industrienah) der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Auch aus wirtschaftlicher Sicht ist der erreichte Stand zum Projektende aussichtsreich für nachfolgende Arbeiten. Da im Projekt eine Herstellungsrouten für photokatalytisch funktionalisierte, keramische Filtrationsmembranen validiert wurde, die auf verschiedenste keramische Substrate übertragbar ist, sind die nPK-Membranen theoretisch für verschiedenste Reinigungsaufgaben im Wasser-/Abwasserbereich geeignet. Die Auslegung von anwendungsspezifischen Lösungen muss jedoch in direkter Diskussion mit potenziellen Anwendern (Anlagenbauer/-betreiber, Membranhersteller, Ingenieurbüros) erfolgen, so dass dringend der Kontakt zu diesem Kundenkreis auf- bzw. ausgebaut werden muss. Für den Aufbau entsprechender Kontakte innerhalb der Projektlaufzeit boten sich aufgrund der Beschränkungen im Messe- und Tagungsbesuch nur wenig Möglichkeiten. Das mögliche Anwendungsspektrum ist jedoch sehr breit, von der Eliminierung von Farb-, Geruchs- und Geschmacksstoffen (Textilindustrie, Aquakultur) über die Entfernung von pharmazeutischen Spurenstoffen und simultane Desinfektion am point-of-emission (kommunale Abwässer, Krankenhäuser, Seniorenresidenzen) sowie in miniaturisierter Form direkt am point-of-use (z.B. als Tischfilter, Wasserdispenser).

Um die generierte Expertise zur Schichtabscheidung zu nutzen, wurden in internen Diskussionen der Projektpartner zudem eine Reihe potenzieller Anwendungsfelder außerhalb des Themenfelds „Wasserreinigung“ identifiziert. So sind dotierte (Oxid-)Schichten z. B. zur Herstellung antiseptischer oder antiviraler Oberflächen (Medizintechnik) geeignet. Immobilisierte Photokatalysatoren sind ebenso interessant für die Wasserstoffgewinnung. Isolierende, nanostrukturierte Oxidfilme auf Titan, aber z. B. auch auf Zirkon oder Tantal, wären weiterhin effiziente thermische Schutzschichten, Haftvermittler oder Dielektrika in Elektronikanwendungen. In diesen Bereichen ist der Aufbau entsprechender Industriekontakte ebenfalls voranzutreiben.

6 Zusammenfassung und Résumé

Im Projekt konnten keramische Filtrationsmembranen mit photokatalytisch aktiven TiO₂-Schichten erfolgreich hergestellt werden.

Für die Herstellung wurden im Antrag mehrere Prozessrouten vorgeschlagen, welche im Projekt auf ihre Eignung hin evaluiert wurden. Dabei zeigte sich, dass nur die Variante „Abscheidung von Titan mittels Magnetronputtern + nachfolgende elektrochemische Oxidation + Wärmebehandlung“ zu signifikanten photokatalytischen Effekten führte, wohingegen sowohl die nasschemische Oxidation als auch die direkte Abscheidung des TiO₂ über den Projektpartner scia systems sich als ungeeignet für die Erreichung der Projektziele erwiesen.

Für die elektrochemische Oxidation ist insbesondere eine ausreichende Schichtdicke im Mikrometerbereich der Titanschichten nötig, wobei diese hohe Beschichtungsdicke die Permeabilität

der Membranen nicht negativ beeinflusste. Darüber hinaus zeigen die so erzeugten nPK-Membranen eine exzellente Haftfestigkeit der photokatalytisch aktiven Schichten, selbst unter thermischer Belastung. Optimierte nano-TiO₂-Schichten erreichten Abbau-Aktivitäten in konkurrenzfähiger Größenordnung. Somit wurde die Eignung der elektrochemischen Oxidation als innovativer Prozess zur Erzeugung nanostrukturierter Titandioxidschichten auch für diesen Applikationsfall nachgewiesen. Vergleichbare Arbeiten sind in der Literatur nicht bekannt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Projekt generierten Ergebnisse eine Weiterführung der Arbeiten bestärken. Zum einen ist die Performance der nPK-Membranen bereits im jetzigen Stadium der Entwicklung vielversprechend, zum anderen wurden Fragestellungen aufgeworfen, die nicht abschließend geklärt werden konnten. Für die angestrebte Umsetzung der nPK-Membranen in technische Anwendungen ist jedoch u. a. die Bearbeitung der folgenden offenen Punkte essentiell.

Es wurde eine alterungsbedingte Deaktivierung der Membranen bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität beobachtet. Ein tieferes Verständnis dieses Effektes ist unabdingbar für eine wissenschaftliche Optimierungsstrategie und damit eine konstante Performance der Membranen über ihre Lebenszeit. Darüber hinaus ist die Gestaltung der Skalierung (sowohl in Größe, Geometrie und Anzahl der gefertigten Membranen) für eine erfolgreiche Überführung in einen Demonstrator bzw. anwendungstaugliche Module noch näher zu betrachten.

Da für diese Punkte jeweils bereits Lösungs- und Umsetzungsansätze vorhanden sind, wird die Weiterführung der Arbeiten an diesem innovativen funktionalisierten Membransystem von den Projektbeteiligten verfolgt.

7 Literaturverzeichnis

- Akter, R. (2020). *Synthesis of Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors*. Faculty of Science, Universidad de Zaragoza.
- Al-Shafei, M. A., Al-Asseel, A. K., Adab, A. M., Al-Jama, H. A., Al-Tuwailib, A. A., & Shen, S. X. (2016). Deactivation Mechanism of Titania Catalyst. *Journal of Materials Science Research; Vol. 5, No.4*, S. 22-33.
- Dominguez, S., Ribao, P., Rivero, M. J., & Ortiz, I. (2015). Influence of radiation and TiO₂ concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor. Application to dodecylbenzenesulfonate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 178, S. 165-169.
- Dzinun, H., Ichikawa, Y., Honda, M., & Zhang, Q. (2020). Efficient Immobilised TiO₂ in Polyvinylidene fluoride (PVDF) Membrane for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Journal of Membrane Science and Research* 6, S. 188-195.

- Goei, R., Dong, Z., & Lim, T.-T. (2013). High-permeability pluronic-based TiO₂ hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: Fabrication, characterizations and performances. *Chemical Engineering Journal* 228, S. 1030-1039.
- Kaufmann, S. (2008). *Methoden zur Charakterisierung des Membranfoulings durch Tenside und deren Anwendung zur Auswahl geeigneter Membranen*. Saarbrücken: Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes.
- Kosmulski, M. (2002). The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in Colloid and Interface Science* 99, S. 255-264.
- Liu, L., Liu, Z., Bai, H., & Sun, D. D. (2012). Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane. *Water Research* 46, S. 1101-1112.
- Liu, Z., Miao, Y.-E., Liu, M., Ding, Q., Tjiu, W. W., Cui, X., & Liu, T. (2014). Flexible polyaniline-coated TiO₂/SiO₂ nanofiber membranes with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance. *Journal of Colloid and Interface Science* 424, S. 49-55.
- Macák, J. (2008). *Growth Of Anodic Self-Organized Titanium Dioxide Nanotube Layers*. Erlangen: Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.
- Mathumba, P., Maziya, K., Kuvarega, A. T., Dlamini, L. N., & Malinga, S. P. (2020). Photocatalytic degradation of a basic dye in water by nanostructured HPEI/TiO₂ containing membranes. *Water SA* 46(3), S. 500-505.
- Persson, K., Ahniyaz, A., Magnér, J., Royen, H., & Filipsson, S. (2017). *A Photocatalytic Membrane For Treatment of Pharmaceuticals in Wastewater, SP Rapport 2017:12*. Stockholm: RISE Research Institutes of Sweden.
- Regmi, C., Lotfi, S., Espíndola, J. C., Fischer, K., Schulze, A., & Schäfer, A. I. (2020). Comparison of Photocatalytic Membrane Reactor Types for the Degradation of an Organic Molecule by TiO₂-Coated PES Membrane. *Catalysts* 10(7), S. 725.
- Schmoock, C. (2014). *Neue photokatalytisch aktive Verbundmaterialien zur Eliminierung von pharmazeutischen Wirkstoffen aus Wässern - Verfahrensschemische Untersuchungen und Analytik*. Dresden: Fakultät Umweltwissenschaften der Technischen Universität Dresden.
- Schulze, C. (2021). *Untersuchungen zur photoelektrokatalytischen Aktivität von Titandioxid-Nanostrukturen*. Dresden: Technische Universität Dresden.