

Projektbericht

Photokatalytische Umluftaufbereitung im Automobil



Antragsteller: MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH (vormals helsa-automotive GmbH)
Helmut-Sandler-Straße 6
95482 Gefess
Kontakt:
Dr. Nico Behrendt, Tel: 07419 83656
Nico.Behrendt@mann-hummel.com
Dr. Thomas Wolff, Tel.: 09254 275 394,
dr.thomas.wolff@mann-hummel.com

Projektpartner: Institut für technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)
Friedrich Schiller Universität
Lessingstraße 12
07743, Jena
Kontakt:
Prof. Dr. Guenter Kreisel, Tel.: 03641 9 48430
Guenter.Kreisel@uni-jena.de

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	4
Tabellenverzeichnis.....	5
Einleitung / Zusammenfassung der Ergebnisse des DBU-Projekts AZ 22695-31	6
Motivation und Zielsetzung.....	7
Weiterentwicklung des Photokatalysators	8
Hydroxyapatit (Hap)	8
Modifizierung mit Edelmetallen.....	9
Elektrochemische Beschichtung mit Edelmetallen.....	9
Saure und basische Modifikation der Titandioxidschichten	14
In-situ Modifizierung der Titandioxidschichten mit anionischen Zusätzen	16
Untersuchung der Abbaukinetik von Acetaldehyd an verschiedenen Katalysatoren am MANN+HUMMEL Rondenprüfstand	19
Titandioxid-Gitter mit Hydroxylapatit („Dip-Coat“) und verschiedenen Edelmetall-beschichtungen..	20
Untersuchung der Abbaukinetik von Acetaldehyd an verschiedenen Katalysatoren im Exsikkator- Versuch.....	24
In-situ Modifikation mit einer Phosphorkomponente	25
Kombination mit einem Adsorptionsfilter	27
Weiterentwicklung der LED-Beleuchtungseinheit	32
Ökologische Bewertung	35
Verwendete UV-A-Dioden	36
Wirkungsabschätzung.....	39
Kumulierter Energieaufwand.....	39
Treibhauspotential	40
Zusammenfassung.....	41
Literatur.....	44
Anhang	46
Elektrolytherstellung (E01)	46
Beschichtungsparameter.....	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Im Rahmen des DBU-Projektes AZ 22695-31 entwickelte Photoreaktoren: (a) Minireaktor mit Bestrahlungsmodul des ITUC, (b) Reaktor mit 2,6 L Volumen und 4 Excimer Lampen zu je 35 W.	6
Abbildung 2: Abbaukurven für verschiedene Gase an einem SOLECTRO-beschichteten Streckgitter in einem 1-Lampen-Reaktor.	6
Abbildung 3: links: Aluminiumstreckgitter mit SOLECTRO®-Schicht (gefaltet und ungefaltet); rechts: Aluminiumstreckgitter mit reiner Titandioxidschicht und mit Cer-Dotierung.....	8
Abbildung 4: Gold-beschichtete Titandioxidschichten.....	10
Abbildung 5: Palladium- und Platin-beschichtete Titandioxidschichten	11
Abbildung 6: Abbaukurve für Acetaldehyd an E01/Au-Schichten	12
Abbildung 7: Vergleich der Abbaukurve von Toluol an E01- und E01/Pt-Schichten.....	13
Abbildung 8: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Pt-Schichten.....	13
Abbildung 9: Vergleich der sauren und basischen Modifikationen in Bezug auf die Standardschichten.....	14
Abbildung 10: Vergleich der sauren Hydroxyapatitschichten mit den Standardschichten bei der Fa. MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH.....	15
Abbildung 11: Hydroxyapatit-Dip-Coat auf einer Titandioxidschicht.....	17
Abbildung 12: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Hap-Schichten	17
Abbildung 13: Abbaukurve von Toluol an E01/Hap-Schichten	18
Abbildung 14: Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Hap-Schichten	18
Abbildung 15: Rondenprüfstand der Firma MANN+HUMMEL Innenraumfilter (Der rote Pfeil zeigt den Photoreaktor, die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug 20 l/min).....	19
Abbildung 16: Auswahl der verwendeten Gitter.....	20
Abbildung 17: Abbauverhalten des Acetaldehyds bei vier verschiedenen Konzentrationen und konstanter Durchströmgeschwindigkeit von 5 l/min am MANN+HUMMEL-Rondenprüfstand. Untersucht wurde der Einfluss der Gitterbeschichtung: Standard, Platin, Rot (=Gold), Gelb (=Palladium) und Hydroxyapatit.....	22
Abbildung 18: Abbauverhalten des Acetaldehyds bei vier verschiedenen Konzentrationen und konstanter Durchströmgeschwindigkeit von 20 l/min am MANN+HUMMEL-Rondenprüfstand. Untersucht wurde der Einfluss der Gitterbeschichtung: Standard, Platin, Rot (=Gold), Gelb (=Palladium) und Hydroxyapatit.....	23
Abbildung 19: Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd im Exsikkatorversuch.....	24
Abbildung 20: Abbauverhalten des Acetaldehyds an den mit Strontiumphosphat dotierten Schichten	26
Abbildung 21: Durchbruchkurven für die drei Filtersysteme	29
Abbildung 22: Desorptionskurven bei Durchströmung mit 60°C warmer Luft im Gegenstrom.	30
Abbildung 23: Drei aufeinander folgende Adsorptions- Desorptionszyklen	31

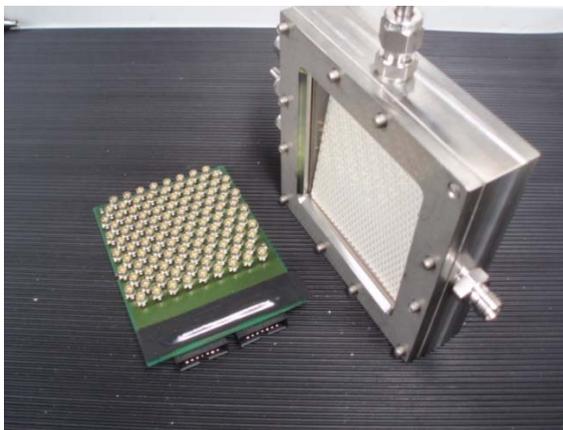
Abbildung 24: (a) Steuergerät mit Diodenarray (Nichia NSHU550A), (b) Hochleistungsdiodenarray der Firma Nichia (NCCU033AT)	32
Abbildung 25: Vergleich der Abbaukurven von 2-Propanol an Titandioxidschichten mit unterschiedlichen LED-Arrays	33
Abbildung 26: Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung.....	34
Abbildung 27: Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung.....	34
Abbildung 28: Vergleich der Betriebsweise 500mA und 800mA beim Abbau von Acetaldehyd	35
Abbildung 29:: Kumulierter Energieaufwand für die Produktlebensphasen des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems	36
Abbildung 30: Kumulierter Energieaufwand in Abhängigkeit verschiedener Lichtquellen des photokatalytischen Umluftreinigungssystems	39
Abbildung 31: Treibhauspotential in Abhängigkeit verschiedener Lichtquellen des photokatalytischen Umluftreinigungssystems	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Palladiumkonzentration der Stammlösung und Restkonzentration in der	11
Tabelle 2: Elektrolyteigenschaften von E01 und EP01	16
Tabelle 3: Beschichtungsparameter	26
Tabelle 4: Bilanzierte Energiedaten für das photokatalytische Umluftreinigungssystem bei Verwendung verschiedener Lichtquellen.....	38

Einleitung / Zusammenfassung der Ergebnisse des DBU-Projekts AZ 22695-31

Die im Rahmen des DBU-Förderprojektes „Photokatalytischer Mikroreaktor zur Umluftaufbereitung im Automobil“, AZ 22695-31, durchgeführten Arbeiten [1] haben aufgezeigt, dass das entwickelte photokatalytisch arbeitende Umluftaufbereitungssystem in seiner Konzipierung erfolgsversprechend ist. In Abbildung 1 sind die Prototypen der entwickelten Photoreaktoren der MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH und dem ITUC dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 1: Im Rahmen des DBU-Projektes AZ 22695-31 entwickelte Photoreaktoren: (a) Minireaktor mit Bestrahlungsmodul des ITUC, (b) Reaktor mit 2,6 L Volumen und 4 Excimer Lampen zu je 35 W.

Mit Hilfe der entwickelten Prototypen konnte gezeigt werden, dass reproduzierbar eine Vielzahl an flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) abgebaut werden. Die

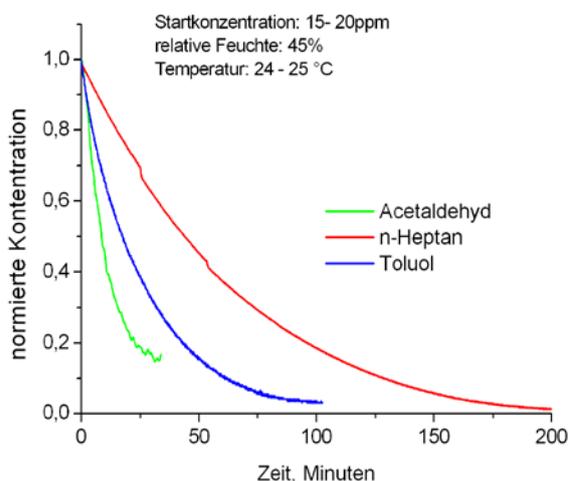


Abbildung 2: Abbaukurven für verschiedene Gase an einem SOLECTRO-beschichteten Streckgitter in einem 1-Lampen-Reaktor.

Abbaukurven für einen 1-Lampen-Reaktor (UV-A Lampe mit 35 W) mit einem Reaktorvolumen von 900 cm³ und einem Systemvolumen von 15 L in Form eines Exsikkators sind in Abbildung 2 dargestellt. Auf der Basis dieser Ergebnisse im Labormaßstab wurden Prototypen mit größeren Volumina und 3 bzw. 4 Lampen aufgebaut. Der 4-Lampen-Reaktor wurde im Labor des Fraunhofer

Institutes für Bauphysik (IBP) in Holzkirchen vermessen. Hierzu wurde die Effizienz sowie die Abscheideleistung in einer 1 m³-Kammer für verschiedene Luftwechselraten bestimmt. Die sehr guten Ergebnisse aus den Laborversuchen von *MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH* wurden dabei bestätigt. Es haben sich bei einer Luftwechselrate von 3,3 Std⁻¹ eine Effizienz von 10 % und eine Abscheideleistung von 41,7 µl/min ergeben. Bei den vorgenommenen Messungen wurde ein spezielles Gasgemisch (siehe [1]) verwendet, das die Zusammensetzung von VOCs in einer Fahrzeugkabine bei Temperaturerhöhung repräsentieren soll. Es hatte sich gezeigt, dass als Abbauprodukte vor allem niedermolekulare Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd sowie Benzaldehyd, entstehen. Diese Stoffe sind als gesundheitlich bedenklich und als Schadstoffe eingestuft.

Begleitend zur instrumentellen Analytik wurden auch humanolfaktometrische Bewertungen vor und nach dem Photoreaktor zur praxisnahen Einschätzung der Verbesserung der Luftqualität im Innenraum vorgenommen worden. Es wurde eine Veränderung des Geruches von lösemittelartig zu fettig-frisch festgestellt, jedoch keine Reduzierung in der Intensität.

Die ökologische Bewertung des Systems am ITUC hatte weiterhin aufgezeigt, dass ein hohes Verbesserungspotenzial im Bereich der Beleuchtungsquelle zu finden ist. Hierbei war vor allem der kumulierte Energieaufwand (KEA) während der Betriebsphase der Beleuchtungseinheit im Vergleich zum herkömmlichen Speichersystem sehr hoch (Faktor 10 bis 20).

Motivation und Zielsetzung

Für den angestrebten Einsatz im Automobil sind somit noch zusätzliche Entwicklungsschritte zur Verbesserung des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems vorzunehmen. Auf der einen Seite muss die ökonomische und ökologische Effizienz der Beleuchtungseinheit gesteigert werden. Parallel dazu soll auf der anderen Seite die Entwicklung und Freisetzung der niederen aliphatischen Aldehyde durch ein effizientes Filtersystem verhindert bzw. unterbunden werden. Im Folgenden werden die dazu unternommenen Entwicklungsschritte vorgestellt.

Weiterentwicklung des Photokatalysators

Auf Basis der vorgestellten Ergebnisse aus der Projektphase 2007 sollen die Katalysatoren vor allem auf den Abbau der Aldehyde hin optimiert werden. Wie im vorangegangenen Projekt gezeigt werden konnte, ist das Photokatalysatorsystem unter Verwendung der modifizierten SOLECTRO®-Beschichtungstechnologie von Aluminiummikromaschen [2] gut an die jeweiligen Betriebsparameter anzupassen. So bietet das Verfahren eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Modifizierung des Photokatalysators, zum Beispiel können während des Beschichtungsprozesses Nebengruppenmetallen in die Schicht eingefügt werden (Abbildung 3), welche wiederum den Abbau bestimmter VOCs verbessern können [3,4].

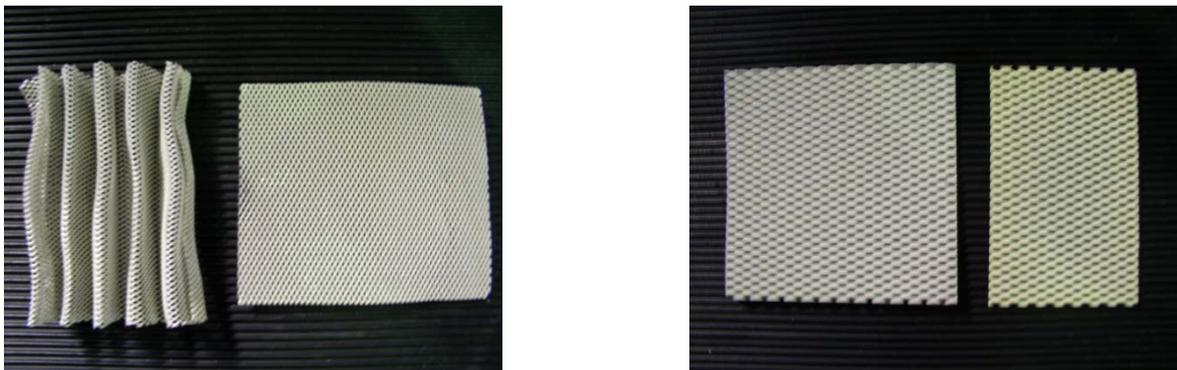


Abbildung 3: links: Aluminiumstreckgitter mit SOLECTRO®-Schicht (gefaltet und ungefalt); rechts: Aluminiumstreckgitter mit reiner Titandioxidschicht und mit Cer-Dotierung

Um die angesprochene katalytische Aktivität gegenüber Aldehyden (im Folgenden wird als Vertreter der Gruppe aufgrund seiner guten Handhabbarkeit Acetaldehyd verwendet) zu erzielen, kamen mehrere mögliche Modifikationen in Frage. Als Ausgangsmaterial wurden dabei, sofern nicht anders erwähnt, immer die in der Projektphase 2007 entwickelten SOLECTRO®-Titandioxid-Gitter (E01) verwendet. Der Herstellungsprozess ist im Anhang nochmals wiedergegeben. Folgende Modifikationen des Photokatalysators erschienen vielversprechend:

Hydroxyapatit (Hap)

In einer aktuellen Publikation von *Nishikawa et al.* wurde zunächst ein günstiger Einfluss von Hydroxyapatit auf den Abbau von Acetaldehyd gefunden [5]. Daher wurde eine ähnliche Modifikation mit dem verwendeten Photokatalysator angestrebt.

Titandioxid-Beschichtungen mit alkalischem und saurem Milieu

In der Annahme, dass eine saure oder basische Funktionalisierung einen entscheidenden Einfluss auf den Abbau von Aldehyden haben könnte, wurde versucht SOLECTRO®-Titandioxid mit unterschiedlichen pH-Werten bereitzustellen. Es wurden daher „saure Gitter“ mittels Phosphorsäure und „alkalische Gitter“ mittels Calciumhydroxid generiert.

Bei diesem Ansatz wurde auch die Erkenntnis zugrunde gelegt, dass Aldehyde eine Aldolreaktion eingehen können. Die alkalisch als auch sauer katalysierte Reaktion kann dazu genutzt werden die niedermolekularen Aldehyde in höhermolekulare Substanzen zu verwandeln und somit zunächst auf dem Titandioxid zu immobilisieren. Die „immobilisierten Aldehyde“ können so in weiteren Folgereaktionen oder kinetisch langsameren Reaktionsschritten zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.

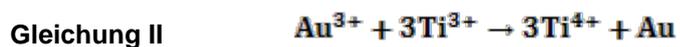
Modifizierung mit Edelmetallen

Eine weitere Strategie lag in der Verwendung von geringen Mengen an Edelmetallen zur Modifikation des Titandioxids [6]. Dieser Ansatz wurde verfolgt, da Metalle wie Palladium, Kupfer und Platin bei verschiedenen katalytischen Oxidationen eine Rolle spielen und positive Effekte beisteuern können.

Elektrochemische Beschichtung mit Edelmetallen

Neben der Möglichkeit, die SOLECTRO®-Titandioxidschichten während des Bildungsprozesses zu dotieren, ist es möglich Edelmetalle wie Palladium, Platin und Gold elektrochemisch darauf abzuscheiden. Durch den Einbau von Metallzentren in die Titandioxidschicht kann neben der Bereitstellung weiterer aktiver Katalysezentren, eine Senkung der Rekombinationsraten der gebildeten Elektronen-Loch-Paare und eine Verbesserung der Adsorptions- bzw. Desorptionseigenschaften erreicht werden. Weiterhin ist eine Erhöhung der Katalysatorlebensdauer möglich, indem Verkokungsprodukte an den Edelmetallzentren (vor allem Platin) abgebaut werden [7].

Das Abscheiden von Edelmetallen auf Titandioxid setzt ein leitendes Substratmaterial voraus. Die Abscheidung erfolgt hierbei über zwei Prozessschritte [8]. Im ersten Schritt wird das Titandioxid reduziert. Dazu wird das mit Titandioxid beschichtete Substrat kathodisch kontaktiert. Als Anode dient eine Platinelektrode. Als Leitelektrolyt kam 2 N Phosphorsäure zur Verwendung. Nach Anlegen einer Spannung von 3 V für 5 min verfärben sich die Titandioxidschichten im Zuge der Reduktion ins Bläuliche. Anschließend werden die Schichten mit destilliertem Wasser gespült und in 40 ml einer Lösung mit den Edelmetallionen gegeben. Durch eine Redoxreaktion erfolgt die Abscheidung des Edelmetalls aus der Lösung auf das Titandioxid. Die Gleichungen I-III zeigen die Redoxreaktion am Beispiel von Gold.



Als Goldprecursor wurde eine 0,03 M Tetrachlorogoldsäurelösung verwendet. Während der Redoxreaktion verfärben sich die Schichten durch die Abscheidung des elementaren Golds zunehmend violett. In Abbildung 8 ist eine so erhaltene, mit Gold belegte Titandioxidschicht (E01/Au) dargestellt. Der Goldgehalt liegt je nach Reduktionsdauer bei 1-7 %.

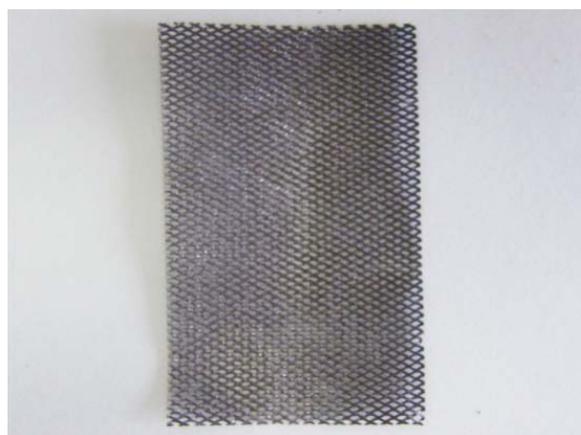


Abbildung 4: Gold-beschichtete Titandioxidschichten

Eine Beschichtung mit Palladium oder Platin stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Titandioxidschichten nachträglich zu modifizieren. Hierbei wurden die Titandioxidschichten für 5 min kathodisch reduziert und anschließend für 2 min in eine Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Lösung getaucht. Dabei wurde im Falle des Palladiums eine 0,06 molare Di-Kaliumpalladiumtetrachlorid-Lösung verwendet, die mit 10 ml Salpetersäure angesäuert wurde. Das Di-Kaliumplatintetrachlorid wurde als Platin-Precursor eingesetzt. Während der Redoxreaktion verfärbte sich die Titandioxidschicht zunehmend dunkel. Über ICP-MS Messungen wurde nachgewiesen, dass sich das Edelmetall aus der Lösung auf der Schicht niederschlägt. In Tabelle 1 sind dazu exemplarisch die Werte für zwei Beschichtungsdurchgänge mit Palladium angegeben.

Tabelle 1: Palladiumkonzentration der Stammlösung und Restkonzentration in der Lösung nach Belegungen der Titandioxidschichten mit Palladium

	c_{Pd} ($\mu\text{g/l}$)	Fehler ($\mu\text{g/l}$)
Stammlösung	73300	200
Probe1 (Nach erfolgter Beschichtung)	138	2
Probe 2 (Nach erfolgter Beschichtung)	485	2

Abbildung 5 zeigt links eine Standard-Titandioxidschicht, welche mit Palladium beschichtet wurde (E01/Pd). Die rechte Schicht wurde mit Platin belegt (E01/Pt).

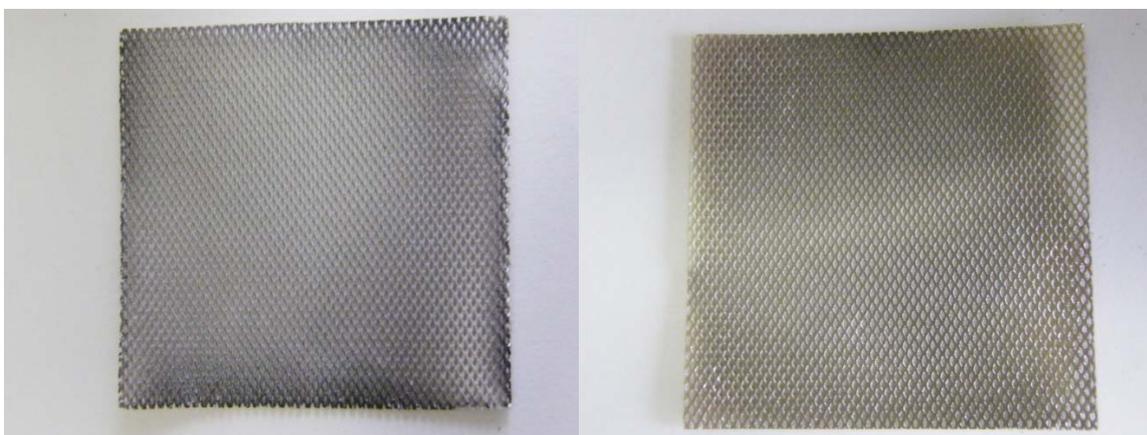


Abbildung 5: Palladium- und Platin-beschichtete Titandioxidschichten

Ein erstes Screening der Katalysatoraktivität gegenüber ausgewählten VOCs (insbesondere Acetaldehyd) wurde am ITUC vorgenommen. Hierbei kam der bereits in dem Abschlussbericht (AZ 22695) beschriebene Versuchsstand zum Einsatz. Als Bestrahlungsquelle wurden UV-A-LEDs genutzt, auf welche später näher eingegangen wird. Die Bestrahlungsdauer lag jeweils bei 60 min und es wurden Startkonzentrationen im Bereich von 100 ppm vorgegeben.

So zeigten die mit Gold belegten Titandioxidschichten im Falle des Acetaldehyds nur eine geringe Reduktion um ca. 5-10 % (Abbildung 6) und lagen damit unter den Umsatzraten der Standardgitter.

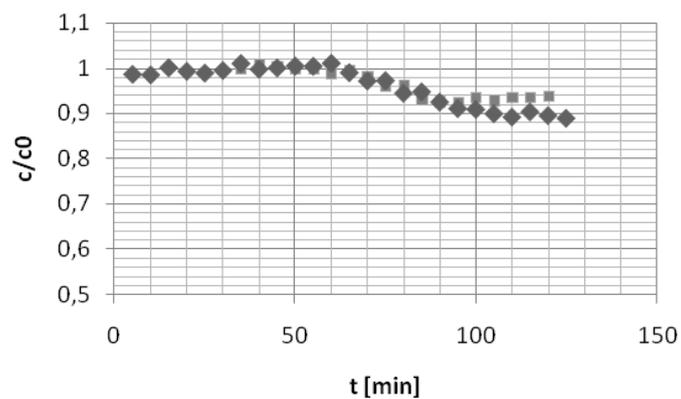


Abbildung 6: Abbaukurve für Acetaldehyd an E01/Au-Schichten

Die mit Platin belegten Gitter wurden zum einem mit Acetaldehyd als auch mit Toluol auf ihre Abbaueigenschaften getestet. Für Toluol zeigte sich im Vergleich zu den Standard-E01-Titandioxidschichten eine höhere Katalysatoreffektivität (vgl. Abbildung 7). Innerhalb einer Stunde wurde durch UV-A-Bestrahlung eine Absenkung der Startkonzentration um ca. 25 % erreicht.

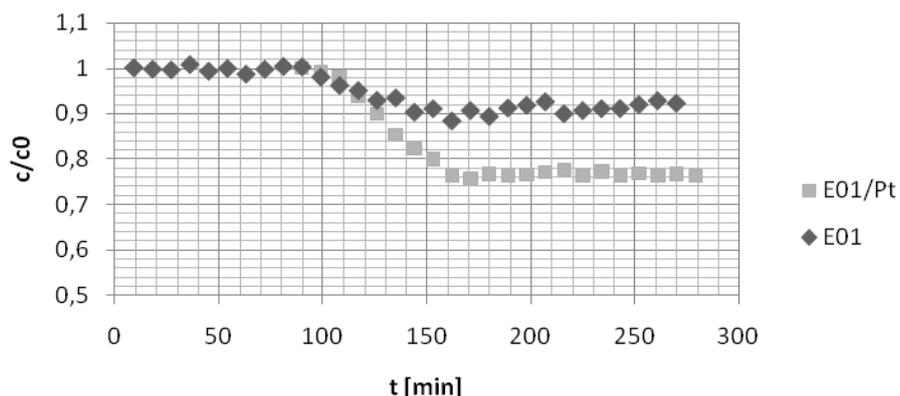


Abbildung 7: Vergleich der Abbaukurve von Toluol an E01- und E01/Pt-Schichten

Auch für Acetaldehyd wurde ein besserer Abbau als an den Standard-E01-Gittern festgestellt. Es konnte eine Steigerung von ca. 10 % gegenüber den reinen Titandioxidgittern bei einer Bestrahlungszeit von 60 Minuten erreicht werden (Abbildung 8).

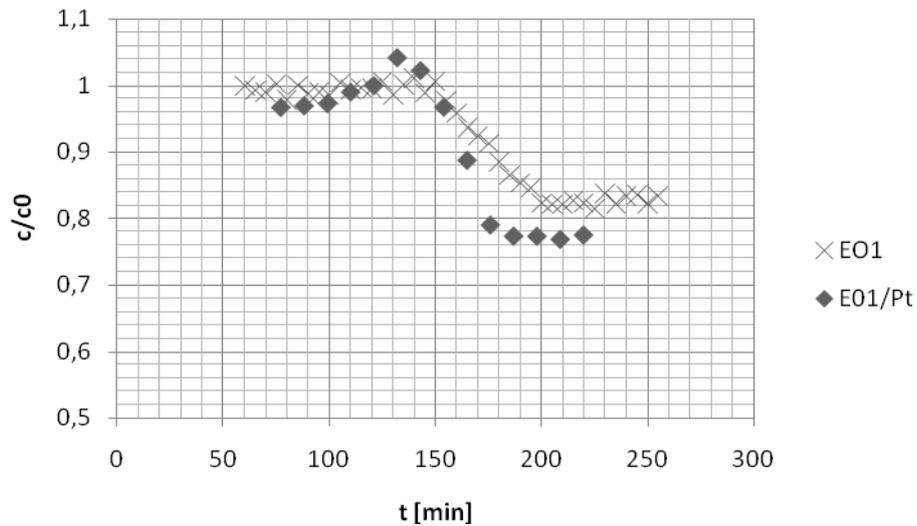


Abbildung 8: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Pt-Schichten

Saure und basische Modifikation der Titandioxidschichten

Neben der Belegung mit Edelmetallen stellt die Behandlung mit Säuren oder Basen eine weitere Möglichkeit dar, den Oberflächencharakter der Schichten zu variieren und gegebenenfalls positive Effekte für den Aldehydabbau zu erzielen. Daher wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt bei denen die SOLECTRO-Titandioxidschichten sauer oder basisch nachbehandelt wurden. Dazu wurden jeweils zwei mit Titandioxid beschichtete Gitter für 1 min in eine 1 M Phosphorsäurelösung getaucht sowie weitere zwei Gitter in eine 0,1 M Lösung. Analog wurde die basische Behandlung mit 1 M und 0,1 M Calciumhydroxid durchgeführt.

Die so generierten Schichten wurden für 60 min bei 120°C getrocknet und anschließend auf ihren photokatalytischen Abbaueigenschaften von Acetaldehyd untersucht. Abbildung 9 zeigt den Vergleich der einzelnen Schichten untereinander in Bezug auf den Umsatz von Acetaldehyd.

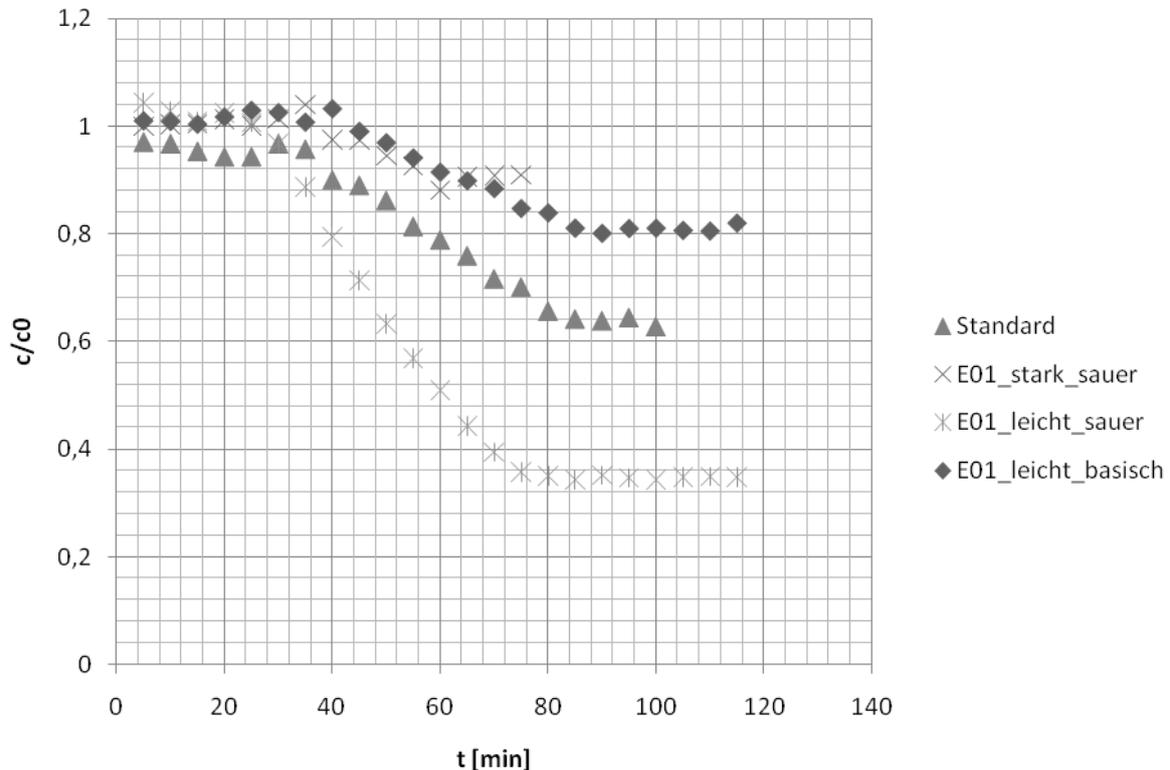


Abbildung 9: Vergleich der sauren und basischen Modifikationen in Bezug auf die Standardschichten

Hierbei zeigte, sich dass die basischen und die stark sauren Modifikationen geringere Abbauraten erzielten als die Standardschichten. Bei den basischen Modifikationen veränderte sich zudem die Schichtphysiologie negativ in Bezug auf ihre Haftfestigkeit. Nach der Temperierung wurden die Schichten brüchig und es trat eine verstärkte Agglomeration des Titandioxids auf.

Bei der schwach sauren Behandlung mit 0,1 M Phosphorsäure konnten im Laborversuch sehr gute Ergebnisse in Bezug auf den Acetaldehydabbau festgestellt werden. Jedoch scheint die Bereitstellung von zusätzlichen sauren Zentren nur eine kurzzeitige temporäre Verbesserung zu erzielen, so konnte bei höheren Flussraten und längeren Kontaktzeiten bei Versuchen von MANN+HUMMEL keine signifikanten Verbesserungen nachgewiesen werden (Abbildung 10).

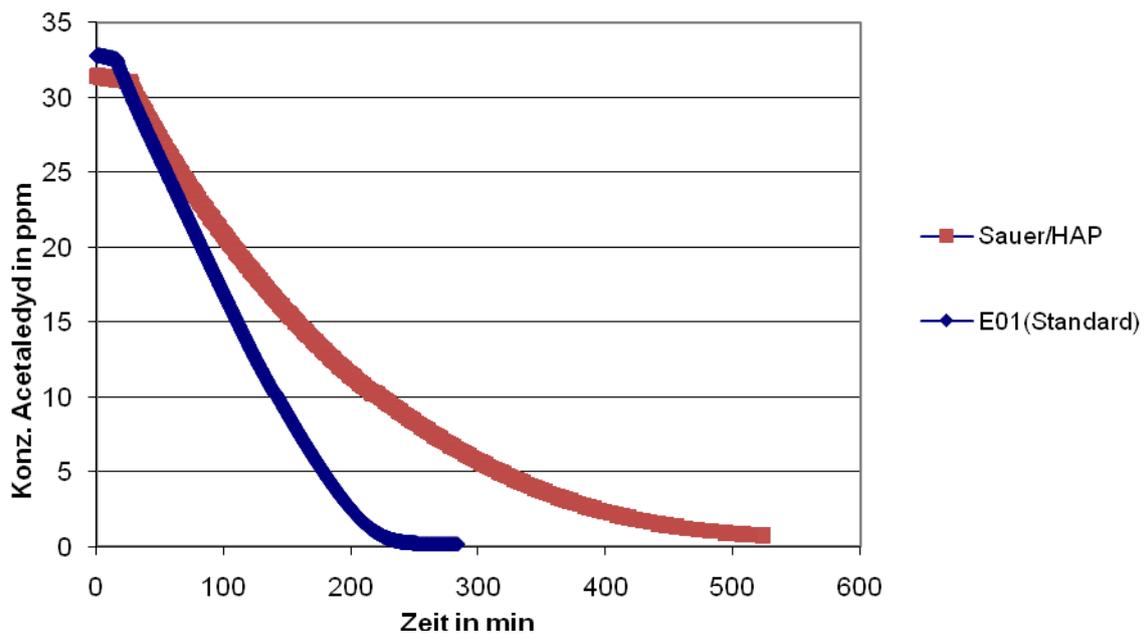


Abbildung 10: Vergleich der sauren Hydroxyapatitschichten mit den Standardschichten bei der Fa. MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH

In-situ Modifizierung der Titandioxidschichten mit anionischen Zusätzen

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Kombination von Titandioxid mit Hydroxyapatit eine Verbesserung des Aldehydabbaus erreicht werden kann [5]. Daher wurde versucht, den Elektrolyten so abzuändern, dass der Einbau von Phosphationen während der Generierung der Titandioxidschichten stattfindet, ähnlich wie es von *Graf* beim Cer und beim Gadolinium erreicht wurde [8,9]. Dazu wurden 0,57 g Di-Kaliumhydrogenphosphat-3-hydrat der Fa. *Merck* zu 5 L Standard-Elektrolyt (E01) hinzugegeben und die Beschichtung der Aluminiummaschen unter den in Anhang angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Beschichtungsversuche mit dem so modifizierten Elektrolyten (EP01) verliefen sowohl für die reinen Titan- als auch für die Aluminiumsubstrate negativ. Es konnte hierbei keine geschlossene Titandioxidschicht generiert werden. Zu vermuten ist, dass durch die Zugabe des Di-Kaliumhydrogenphosphat-3-hydrates die Elektrolyteigenschaften (pH-Wert und Leitfähigkeit) zu stark verändert wurden (Tabelle 2) oder die Deposition des Titandioxids gestört wird. Da die Funktionsweise des SOLECTRO[®]-Verfahrens stark von den Elektrolyteigenschaften und den Transportprozessen im Elektrolyten abhängt [9,10], ist anzunehmen, dass durch die Zugabe des Di-Kaliumhydrogenphosphats diese in Bezug auf den Schichtbildungsprozess negativ beeinflusst wurden.

Tabelle 2: Elektrolyteigenschaften von E01 und EP01

Elektrolyt	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]
E01	7,04	12,09
EP01	7,4	13,79

Um dennoch eine Funktionalisierung mit Hydroxyapatit zu erhalten, wurde ein Dip-Coating der Titandioxidschichten durchgeführt. Dazu wurde eine Hydroxyapatit-Suspension hergestellt, indem 3 g Hydroxyapatit (CAS: 12167-74-7) der Fa. *Sigma-Aldrich* in 40 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt wurden. Die mit Titandioxid beschichteten Aluminiumgitter wurden mehrmals mit der Suspension getränkt und anschließend bei 120°C für 2 h getempert. In Abbildung 11 ist eine so erhaltene E01/Hap-Schicht dargestellt. Wie man gut erkennen kann, ist die Benetzung der Gitter mit der Hydroxyapatit-Suspension sehr

unregelmäßig. Begründet ist dies in der Art der Dip-Coat-Beschichtungsprozedur und der Beschaffenheit des Substratmaterials. Durch das Dip-Coating wird eine Beladung des Titandioxids von 10-15 Gew% Hydroxyapatit erreicht.

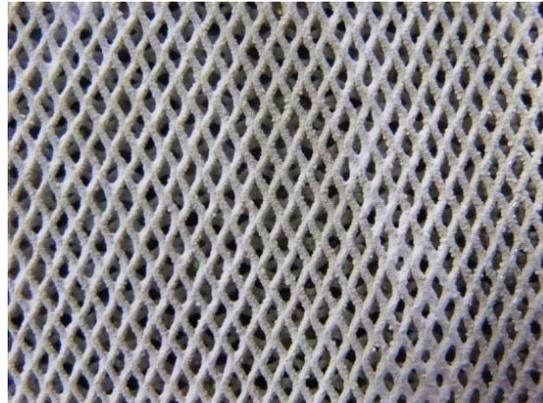


Abbildung 11: Hydroxyapatit-Dip-Coat auf einer Titandioxidschicht

Das als Dip-Coat aufgetragene Hydroxyapatit (Hap) zeigte, in Verbindung mit den Standard-Titandioxid-SOLECTRO-Gittern (E01), sehr gute Abbauraten für Acetaldehyd. Hierbei wurden Umsätze von ca. 30 % über einen Bestrahlungszeitraum von 60 min erreicht (Abbildung 12). Die Startkonzentration lag jeweils bei 150 ppm Acetaldehyd. Die relative Luftfeuchte betrug 40 %.

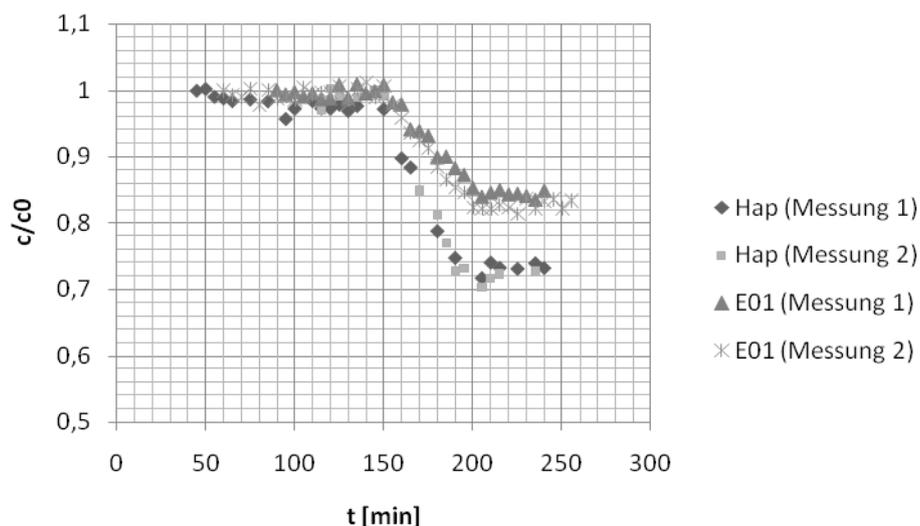


Abbildung 12: Abbaukurve von Acetaldehyd an E01/Hap-Schichten

Bei einer relativen Luftfeuchte von 42 % und über einen Bestrahlungszeitraum von einer Stunde konnte für Toluol eine Reduktion um ca. 30 ppm erreicht werden. Damit wurden

ähnliche Abbauraten (15 %) wie für die reinen Titandioxidschichten (10 %) erreicht (Abbildung 13). Die Startkonzentration lag bei 140 ppm Toluol.

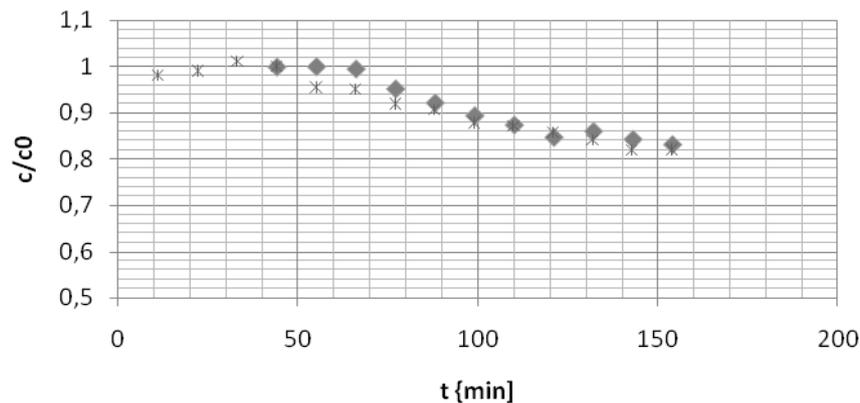


Abbildung 13: Abbaukurve von Toluol an E01/Hap-Schichten

In einem Langzeitversuch bei dem ein Gasgemisch von Isopropanol und Acetaldehyd über 14 h bestrahlt wurde konnte eine Senkung auf ca. 40% der Ausgangskonzentration erreicht werden. Es zeigte sich das die Umsetzung des 2-Propanols, wie bei den Standardschichten in relativ kurzer Zeit vollständig zum Aceton erfolgt. Anschließend unterliegt erst Acetaldehyd und dann Aceton der Konversion. Abbildung 14 zeigt den Konzentrationsverlauf eines Gemisches von 110 ppm 2-Propanol und 100 ppm Acetaldehyd.

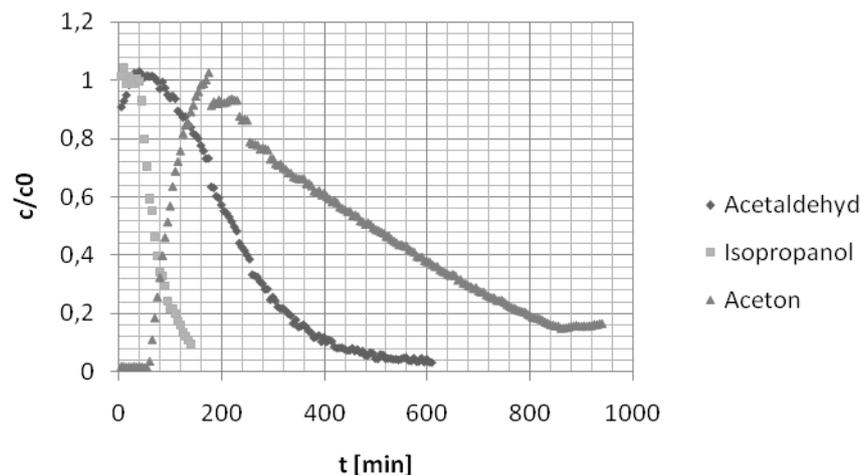


Abbildung 14: Konzentrationsverlauf des 2-Propanol/Acetaldehyd-Gemisches an E01/Hap-Schichten

Die positiven Ergebnisse der Edelmetallbeschichtung und des Dip-Coatings mit Hydroxyapatit wurden daraufhin von der *MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH* bei höheren Flussraten und Durchsätzen geprüft. Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

Untersuchung der Abbaukinetik von Acetaldehyd an verschiedenen Katalysatoren am MANN+HUMMEL Rondenprüfstand

Für die ersten Abbau-Untersuchungen des Acetaldehyds an den modifizierten Gittern wurde zunächst der Rondenprüfstand der Firma MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH gewählt, um praxisnahe Prüfbedingungen realisieren zu können. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Rondenprüfstand, der zur Messung am Photokatalysator „umfunktioniert“ wurde.

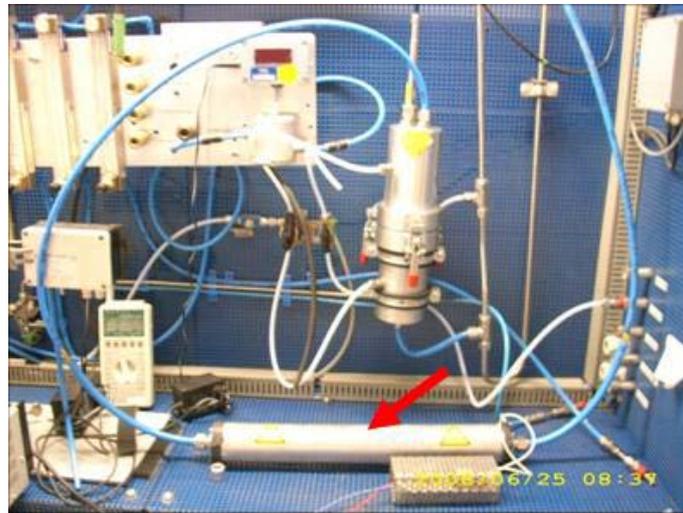


Abbildung 15: Rondenprüfstand der Firma MANN+HUMMEL Innenraumfilter (Der rote Pfeil zeigt den Photoreaktor, die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug 20 l/min)

Für die Untersuchung wurden folgende modifizierte Gitter ausgewählt:

- Standard SOLECTRO-Titandioxid-Beschichtung („Standard“)
- Titandioxid/Hydroxylapatit-Beschichtung („Hydroxylapatit“)
- Titandioxid/Platin-Beschichtung („Platin“)
- Titandioxid/Palladium-Beschichtung („Gelb“)
- Titandioxid/Gold-Beschichtung („Rot“).

In der nachfolgenden Abbildung wird eine Auswahl der verwendeten Gitter gezeigt:

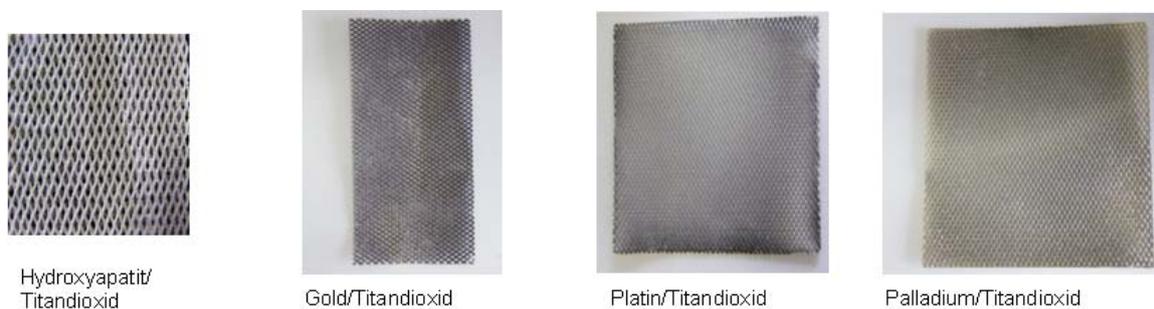
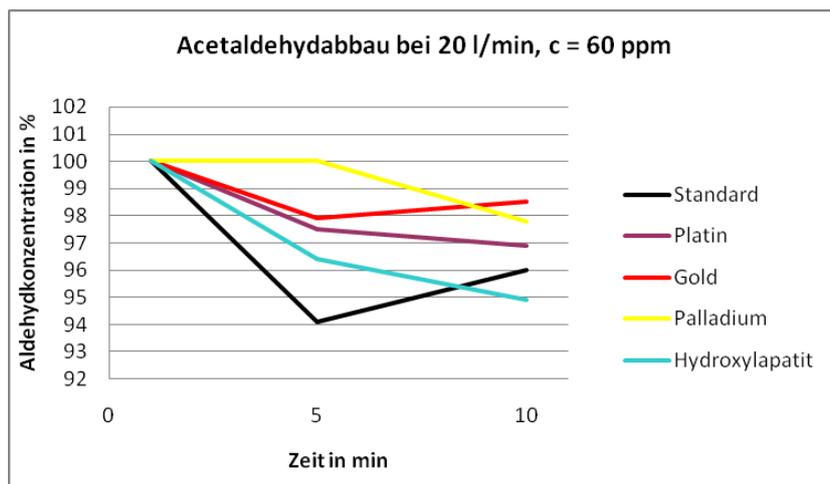
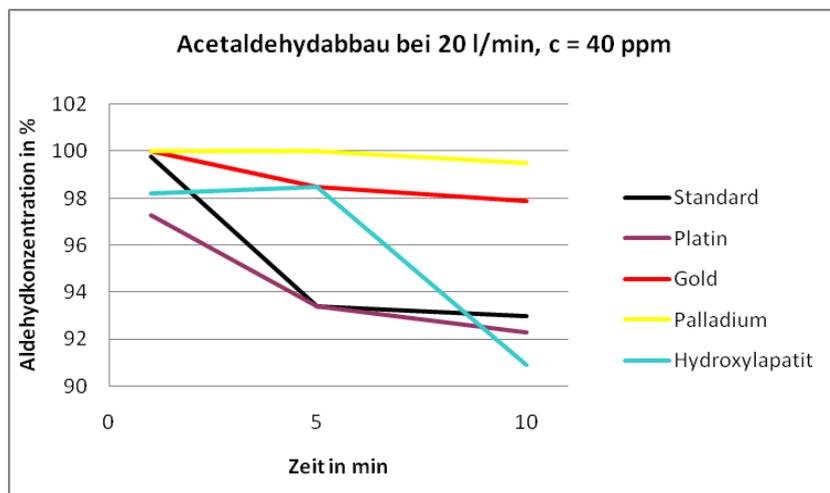
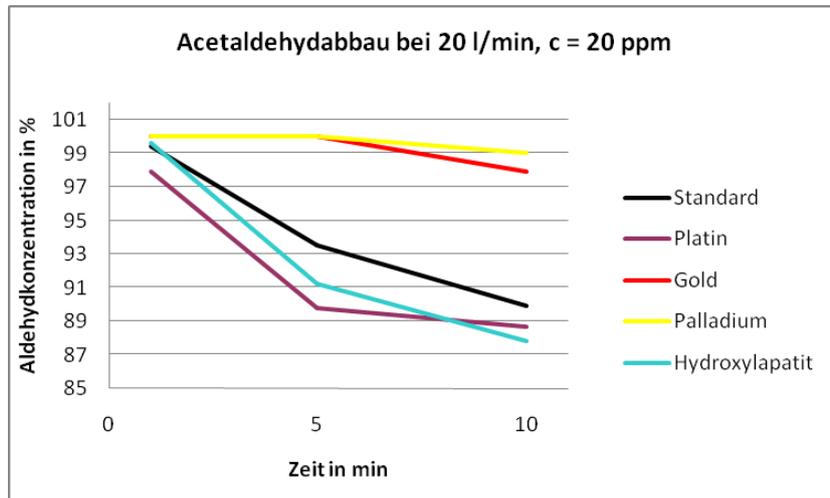


Abbildung 16: Auswahl der verwendeten Gitter

Titandioxid-Gitter mit Hydroxyapatit („Dip-Coat“) und verschiedenen Edelmetallbeschichtungen

Die Gitter wurden zunächst gefaltet („plissiert“) und vor jedem Versuch für 4 Stunden bei 200 °C ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wurden die gefalteten Gitter in den Reaktor eingebracht, so dass die darin befindliche UV-Lampe vom Gitter umschlossen wurde. Bei den Tests wurde jedes Gitter bei verschiedenen Konzentrationen an Acetaldehyd untersucht. Im Einzelnen handelte es sich um Aldehydkonzentrationen von 20, 40, 60 und 80 ppm. Die gewählten Konzentrationen wurden dazu in der Weise eingestellt, dass ein als Prüfgas verwendetes Stickstoff/Acetaldehyd-Gemisch mit einer Acetaldehydkonzentration von 200 ppm aus einer Druckgasflasche entnommen und anschließend durch Zuleiten von Stickstoff aus einer weiteren Gasflasche auf die gewünschte Konzentration verdünnt wurde. Das Gasmisch wurde in allen Versuchen mit einem konstanten Volumenstrom von 20 l/min über den Photokatalysator geleitet. Die Acetaldehydkonzentration wurde mit einem geeichten FID verfolgt. Zunächst wird der Gasstrom „kalt“ über den Photokatalysator geleitet, da sich die Apparatur zunächst mit Acetaldehyd „sättigt“. Nachdem eine stabile Konzentration messbar ist, wurde die Lampe des Photokatalysators eingeschaltet. Nach einer kurzen Aufheizphase des Katalysators von 1-2 Minuten konnte ein Abbau des Acetaldehyds festgestellt werden, wie die nachfolgende Abbildungen zeigen.



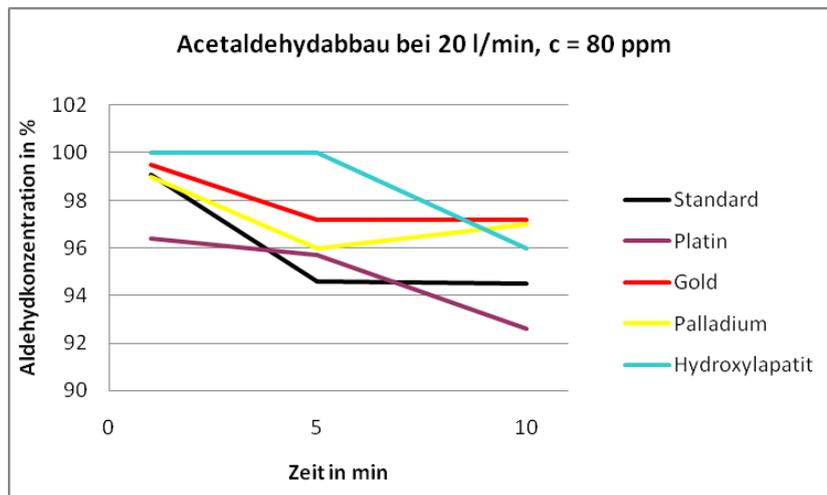


Abbildung 17: Abbauverhalten des Acetaldehyds bei vier verschiedenen Konzentrationen und konstanter Durchströmgeschwindigkeit von 5 l/min am MANN+HUMMEL-Rondenprüfstand. Untersucht wurde der Einfluss der Gitterbeschichtung: Standard, Platin, Gold, Palladium und Hydroxylapatit.

Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die mit Platin und Hydroxylapatit beschichteten Gitter zumindest bei niedrigen Konzentrationen von 20 ppm Acetaldehyd die höchste Abbauleistung zeigen. Bei zunehmender Konzentration an Acetaldehyd fällt insbesondere im Fall des Hydroxylapatits die Abbauleistung zum Teil beträchtlich. Durch das Einbringen von Gold („Rot“) und Palladium („Gelb“) konnte kein schnellerer Abbau festgestellt werden. Bei relativ hohen Konzentrationen von 60 bis 80 ppm konnten in Einzelfällen Überladungsphänomene, d.h. Durchbrüche des Acetaldehyds, festgestellt werden. Auch die zunächst gewählte Durchflussgeschwindigkeit von 20 l/min lag offensichtlich zu hoch. Vergleichsmessungen mit deutlich niedrigeren Durchflussgeschwindigkeiten von 5 l/min zeigten selbst bei den mit Palladium („Gelb“) und Gold („Rot“) modifizierten Gittern erheblich bessere Abbauleistungen, wie in nachfolgender Abbildung beispielhaft belegt wird.

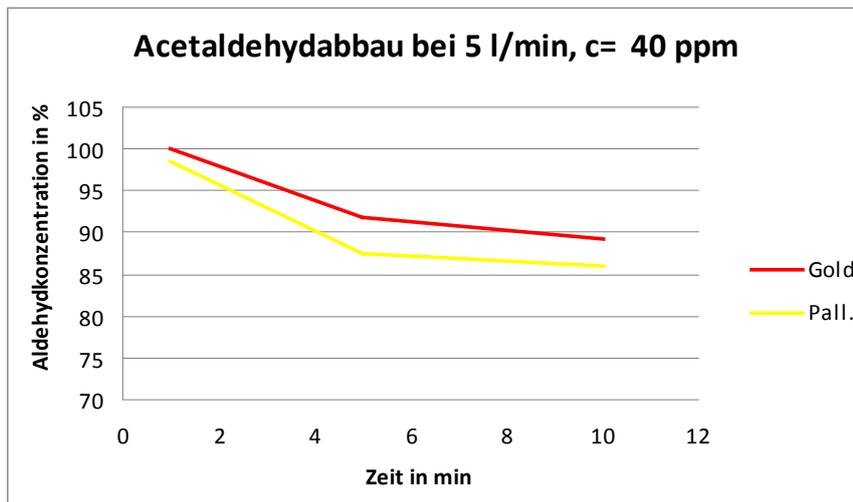
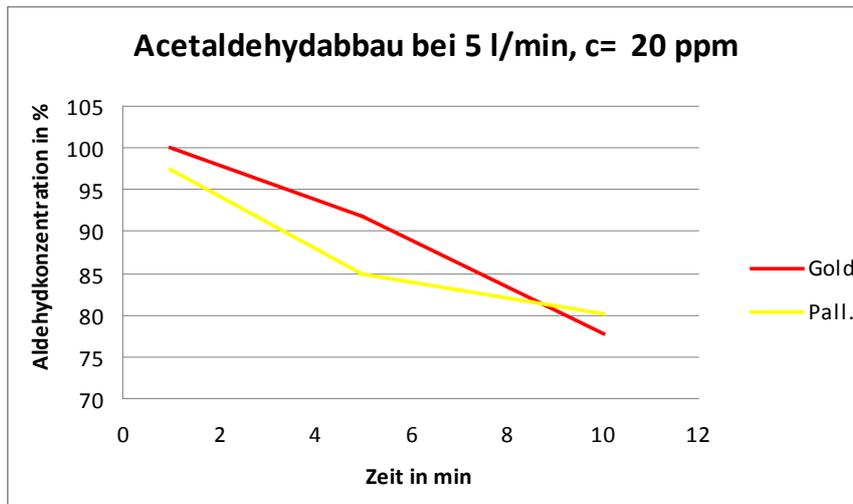


Abbildung 18: Abbauverhalten des Acetaldehyds bei vier verschiedenen Konzentrationen und konstanter Durchströmgeschwindigkeit von 20 l/min am MANN+HUMMEL-Rondenprüfstand. Untersucht wurde der Einfluss der Gitterbeschichtung: Standard, Platin, Rot (=Gold), Gelb (=Palladium) und Hydroxyapatit.

Insgesamt muss zu den Untersuchungen am Rondenprüfstand von *MANN+HUMMEL* festgehalten werden, dass die gewählten Untersuchungsparameter in Bezug auf die Durchströmungsgeschwindigkeit als auch in Bezug auf die gewählten Konzentrationen nicht optimal waren. Die vergleichsweise hohe Abbauleistung bei niedriger Durchströmgeschwindigkeit zeigt, dass die Adsorption am Edelmetall eine maßgebliche Rolle spielen muss. Vermutlich ist die Adsorption geschwindigkeitsbestimmend in Bezug auf den Acetaldehydabbau. Darüber hinaus bedurfte es bei den Einzelversuchen langwieriger Vorbereitungen, um die jeweils gewünschte Konzentration an Acetaldehyd durch Zumischen von Stickstoffgas stabil einstellen zu können. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher auf den bewährten Exsikkator-Versuch zurückgegriffen. Auch sollte dabei eine entsprechend

niedrigere Konzentration gewählt werden, um einen Durchbruch an Acetaldehyd zu vermeiden.

Untersuchung der Abbaukinetik von Acetaldehyd an verschiedenen Katalysatoren im Exsikkator-Versuch

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Aufbau des Exsikkator-Versuchs. In den Exsikkator wird eine Vliesprobe, welche zuvor mit reinem flüssigen Acetaldehyd betropft wurde, eingebracht. Da der Siedepunkt des Acetaldehyds bei 19 °C liegt, verdampft es relativ schnell und ergibt eine zeitlich konstante Acetaldehyd-Konzentration. Durch partielles Absaugen von acetaldehydbeladener Luft aus dem Kreislauf lässt sich die Konzentration „feinjustieren“. Basierend auf den Erkenntnissen der Rondenstand-Versuche wurden bewusst niedrigere Konzentrationen von 5,10 und 20 ppm eingestellt. Durch das Führen der Luft im Kreislauf mit einer Durchströmgeschwindigkeit von 5 l/min bei einem Gesamtvolumen der Versuchsanordnung von 15 l, simuliert dies die Abbausituation in einem in Umluft betriebenen UV-Reaktor.



Abbildung 19: Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd im Exsikkatorversuch.

Im Rahmen der Exikkator-Versuche wurden auch Anordnungen mit mehreren UV-Lampen getestet. Dazu wurden 2 UV-Lampen in Reihe geschaltet. Trendmäßig wurde ein schnellerer Acetaldehydabbau beobachtet, jedoch wurde dieser von anderen ungünstigen Effekten überlagert. So nahm die Einstellung einer konstanten Acetaldehydkonzentration einen langen Zeitraum in Anspruch, im Einzelfall bis zu 2 Stunden.

Darüber hinaus wurde ein starkes Rauschen des Mess-Signals beobachtet. Weiterhin lassen sich die einzelnen Abbauleistungen der UV-Lampen auch nur schwer quantifizieren, da an der zweiten UV-Lampe die durch die erste Lampe bereits vorgewärmte Luft ankommt.

Auch konnte die am ITUC durchgeführte Ökobilanz zeigen, dass der hohe Energieverbrauch zum Betrieb der UV-Lampe als kritisch anzusehen ist. In Summe erscheint daher die weitere Untersuchung von Mehrlampen-Systemen nicht sinnvoll.

Insgesamt jedoch finden sich trendmäßig ähnliche Ergebnisse wie bei den Messungen am Rondenprüfstand, d.h. Gitter mit Hydroxyapatit-Beschichtung weisen neben den „Standard“-gittern die beste Performance in Bezug auf den Acetaldehydabbau auf.

Einen Nachteil des Dip-Coatings mit Hydroxyapatit gegenüber den anderen Modifizierungen stellt die relativ geringe Haltbarkeit gegenüber mechanischen Belastungen dar. Daher wurde versucht durch eine weitere Modifizierung des Elektrolyten eine Phosphorkomponente in die Titandioxidschicht einzubauen.

In-situ Modifikation mit einer Phosphorkomponente

Ähnlich wie bei der vorangegangenen, fehlgeschlagenen in-situ Dotierung wurde versucht, durch Zugabe einer Phosphorkomponente einen direkten Einbau während des Beschichtungsprozesses und der Deposition des Titandioxids zu erzielen. *Han et al* konnten erfolgreich Strontiumhydroxyapatit in Titandioxidschichten einbauen [11]. Daraufhin wurde ein ähnlicher Ansatz für die SOLECTRO[®]-Schichten durchgeführt. Dazu wurden 0,02 M Strontiumacetat ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$) und 0,002 M des β -Glycerinphosphat-Dinatrium-Pentahydrat ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \times 5 \text{H}_2\text{O}$) in 4 L Standardelektrolyt vorgelegt. Der Elektrolyt wurde dann ca. 20 min gerührt bis eine klare Lösung erhalten wurde.

Danach erfolgte die elektrochemische Beschichtung unter Standardbedingungen: $U = 260 \text{ V}$ und $I = 20 \text{ A}$. Während des Beschichtungsprozesses kam es zu keinem messbaren Stromfluss und damit zu keiner Deposition von Titandioxid an anodisch kontaktiertem Aluminiumsubstrat. Daher wurden in einer zweiten Versuchsreihe die Beschichtungsparameter variiert. Ab einer Beschichtungsspannung von 360 V konnte eine Deposition von Titandioxid erreicht werden. In Tabelle 3 sind die Parameter für die so generierten Schichten angegeben.

Tabelle 3: Beschichtungsparameter

Parameter	Wert
U	360 V
I	20 A
t	200 s

Die Schichten wurden anschließend für 2 h bei 400 °C getempert. Im Gegensatz zu den Standard-SOLECTRO®-Titandioxidschichten sind die leicht grau (Abbildung 23).

Wie bei den vorherigen Modifizierungen wurden auch die mit Strontiumhydroxyapatit versehenen Gitter (SrP-E01) auf ihre katalytische Aktivität gegenüber Acetaldehyd getestet. Hierbei zeigten sich sehr gute Umsatzraten von bis zu 80 % innerhalb von 60 Minuten (Abbildung 20).

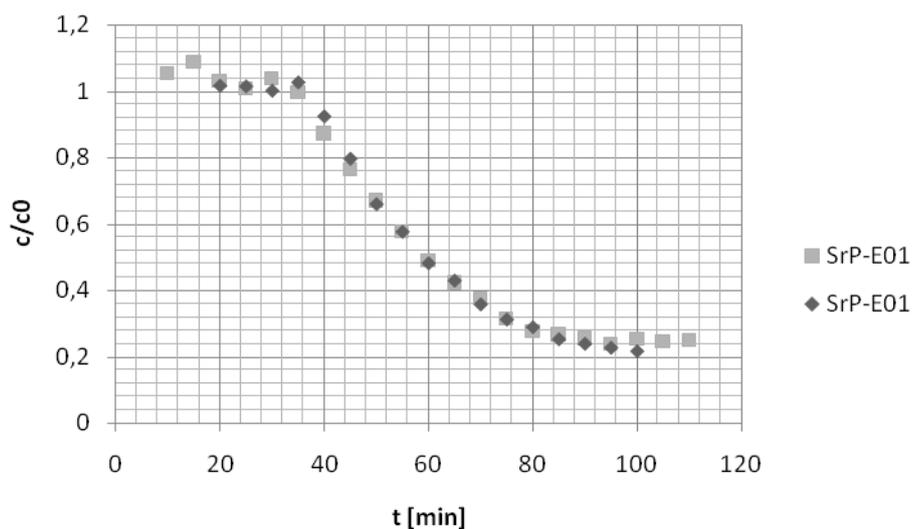


Abbildung 20: Abbauverhalten des Acetaldehyds an den mit Strontiumphosphat dotierten Schichten

Um die weitere technische Umsetzung des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems zu realisieren wurde von *MANN+HUMMEL* eine Kombination mit einem Adsorptionsfilter geprüft.

Kombination mit einem Adsorptionsfilter

Hierbei wird die Kombination eines photokatalytischen Systems mit einem speziellen Adsorbersystem zur Zwischenspeicherung und einem diskontinuierlichen Betrieb erreicht. Die Kombination mit einem photokatalytischen System macht dann Sinn, wenn die Kohlenwasserstoffe nicht nur zügig abgebaut werden können, sondern wenn dabei auch sichergestellt werden kann, dass die Zwischenprodukte Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd sicher abgebaut. Der Adsorber wird so ausgelegt, dass er in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich sehr schnell und effizient aufzunehmen und diese bei geringer Temperaturerhöhung wieder abzugeben. Im normalen Luftreinigungsbetrieb wird dieser Adsorber kontinuierlich mit der Luft der Fahrgastzelle durchströmt, wobei durch Adsorption die Kohlenwasserstoffe aus der Luft herausgefiltert werden. Dem Adsorber ist ein photokatalytisches System nachgeschaltet, das in diesem Luftreinigungsbetrieb ausgeschaltet bleibt.

Zur regelmäßigen Regeneration des Adsorbers wird dessen Luftzufuhr durch ein Klappensystem geschlossen, so dass sich der Adsorber zusammen mit dem photokatalytischen System in einem abgeschlossenen Gehäuse befindet. Das Gebläse, das im Luftreinigungsbetrieb die Luft durch den Adsorber zieht, ist so in dem Gehäuse integriert, dass bei geschlossenem Klappensystem die Luft permanent über den Adsorber und das photokatalytische System zirkuliert. In diesem Zustand wird die UV-Lampe eingeschaltet, so dass das photokatalytische System aktiv ist. Die UV-Lampe wird dabei einen erheblichen Teil ihrer Energie in Form von Wärme abgeben, die wiederum die zirkulierende Luft und somit auch den Adsorber aufheizt. Dadurch werden die zuvor adsorbierten Gase wieder desorbiert und direkt am Photokatalysator abgebaut. Da das zu reinigende Volumen praktisch gleich dem Volumen des Photoreaktors entspricht, geschieht dieser Abbauprozess sehr schnell. Sollte die UV-Lampe nicht genügend Wärme abgeben, so kann die Luft zusätzlich durch ein PTC-Heizelement erwärmt werden. Nach einer vorgegebenen Zeit wird die UV-Lampe wieder abgeschaltet und die Klappen so lange geschlossen gehalten, bis sich das Gesamtsystem wieder abgekühlt hat. Nicht abgebaute Kohlenwasserstoffe werden im

erkalteten Zustand wieder von dem Adsorber aufgenommen. Zur Steuerung kann die Konzentration im Gehäuse über einen HC-Sensor kontrolliert werden, so dass die Klappen wieder geöffnet und das System in den Luftreinigungsmodus geschaltet werden kann, sobald keine Kohlenwasserstoffe mehr gemessen werden.

Als Adsorptionsfilter wurde sowohl eine plissierte Struktur mit einer dünnen Aktivkohleschicht, als auch eine monolithische Bienenwabenstruktur mit einem deutlich höheren Aktivkohleanteil, getestet. Die plissierte Struktur hat den Vorteil aufgrund der dünnen Adsorbierschicht sehr schnell wieder zu desorbieren. Die monolithische Struktur hat den Vorteil, dass sie bei gleichem Gegendruck eine deutlich höhere Kapazität (Speichervermögen für Kohlenwasserstoffe) besitzt.

Die folgenden beiden Systeme wurden im Vergleich als Zwischenspeicher getestet:

1. Plissierte Struktur, 47 mm Kantenlänge, 35 mm Tiefe
Einmal mit katalytischer Aktivkohle
Einmal ohne katalytische Aktivkohle
2. Monolithische Struktur technopor, 300 cpsi, 47 mm Kantenlänge, 35 mm Tiefe
Keine katalytische Aktivkohle

Die Filter wurden jeweils in einem Durchströmungsprüfstand mit 90 l/min durchströmt und dabei mit einer Eingangskonzentration von 80 ppm Toluol beladen. Die relative Feuchte betrug 50 % und die Temperatur 23 °C. In einem separaten Prüfstand wurden die Filter im Gegenstrom mit derselben Luftmenge durchströmt, wobei die Temperatur auf 60 °C eingestellt wurde. Diese Versuche sollten das Desorptionsvermögen als auch das Speichervermögen für diese Filter aufzeigen.

In Abbildung 21 sind die Durchbruchkurven für die drei Filter dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das monolithische System technopor die größte Speicherkapazität besitzt. Ein solches System bräuchte man nicht so oft regenerieren wie die plissierten Systeme.

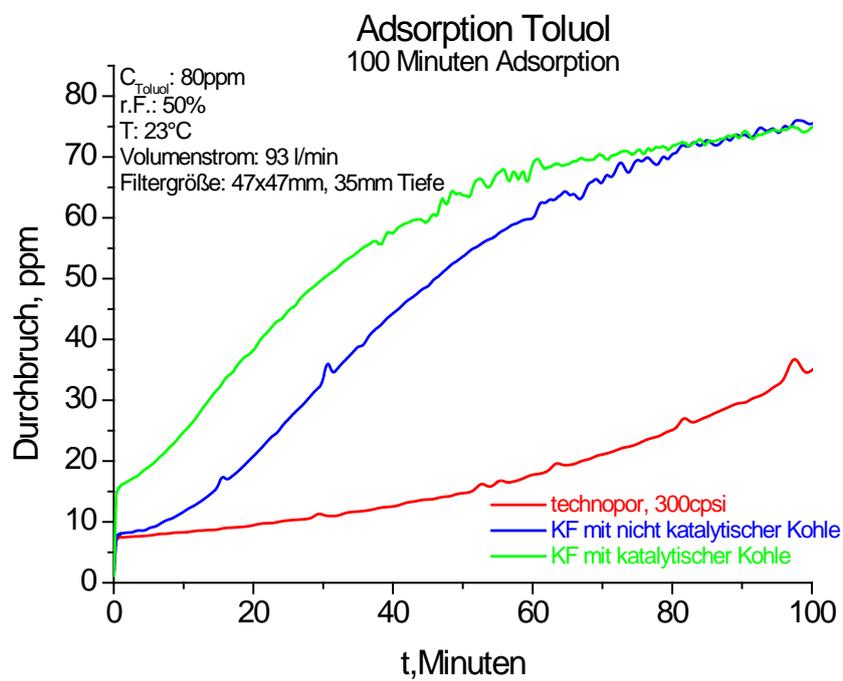


Abbildung 21: Durchbruchkurven für die drei Filtersysteme

In Abbildung 21 sind die zugehörigen Desorptionskurven bei Durchströmung mit 60 °C warmer Luft dargestellt. Die desorbierten Mengen sind für alle drei Filter etwa vergleichbar. Das System technopor gibt etwas mehr Kohlenwasserstoffe ab, hat dafür aber zuvor deutlich mehr adsorbiert.

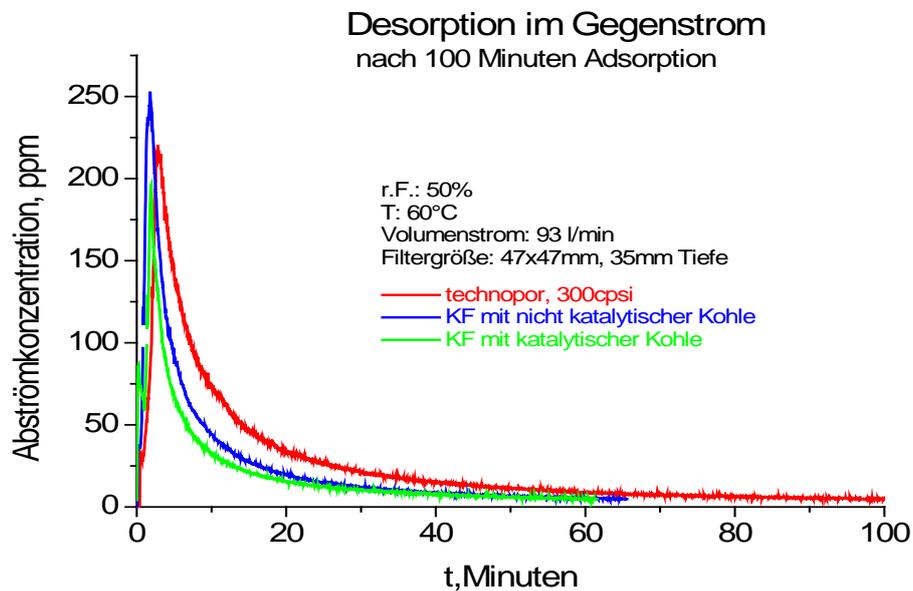


Abbildung 22: Desorptionskurven bei Durchströmung mit 60°C warmer Luft im Gegenstrom.

Dieser Versuch wurde mit dem plissierten Filter mit der nichtkatalytischen Kohle und dem System technopor in einer anderen Filtergeometrie wiederholt, wobei diesmal drei aufeinander folgende Adsorptions- Desorptionszyklen gefahren wurden. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 23 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das System technopor seine Filtrationseffizienz behält während das plissierte System in seiner Leistung schon nach dem ersten Zyklus deutlich nachlässt.

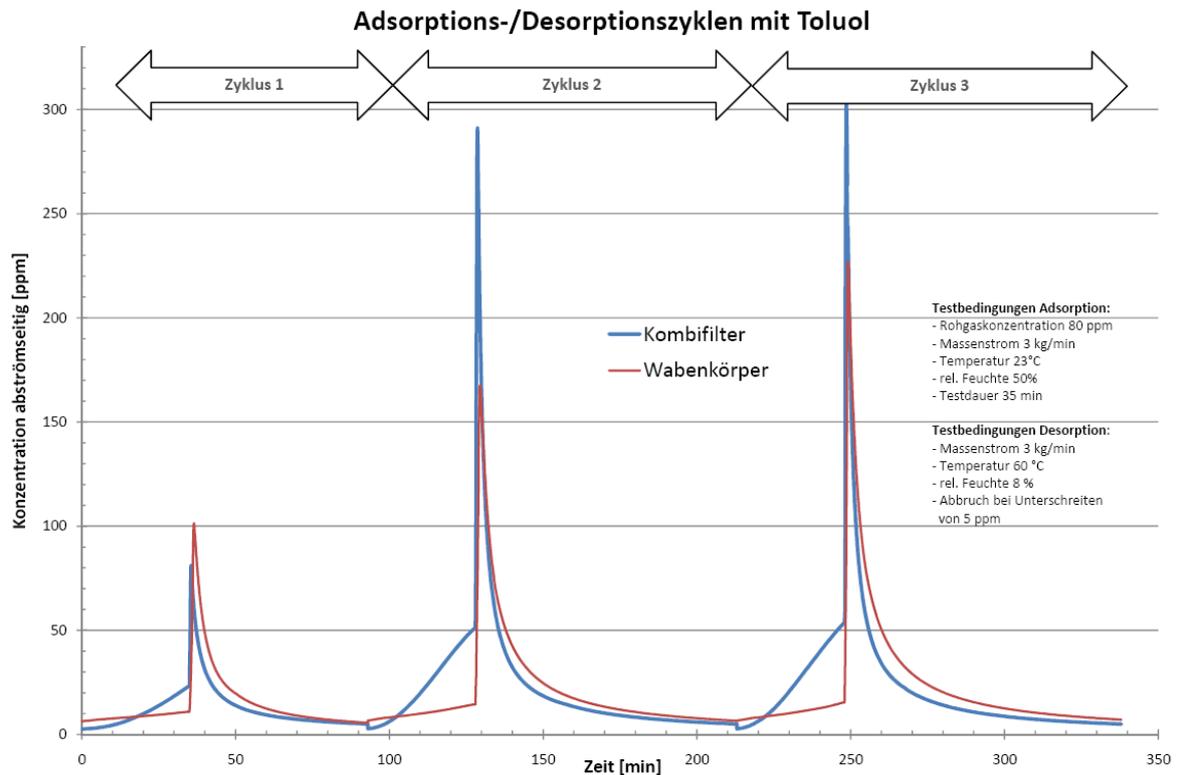


Abbildung 23: Drei aufeinander folgende Adsorptions- Desorptionszyklen

Die ideale Kombination besteht somit aus einem technopor-Filter und einem kleinen Photokatalysatorsystem, das für den Abbau der desorbierten Kohlenwasserstoffe ausgelegt ist. Ein technopor-Filter wie er in diesem Versuch getestet wurde, könnte bei einer Größe von 150 mm x 50 mm und einer Tiefe von 35 mm mit 300 l/min (18 m³/Std.) durchströmt werden. Der Volumeninhalt einer Fahrgastzelle eines Pkw (etwa 3,5 m³) könnte somit in ca. 12 Minuten einmal über diesen Filter geleitet werden. Ein effektives Abreinigen der Fahrgastzelle wäre somit sehr gut möglich.

Weiterentwicklung der LED-Beleuchtungseinheit

Wie eingangs erwähnt, bietet vor allem die Beleuchtungseinheit ein hohes Optimierungspotenzial. Hierbei gibt es zwei Ansatzpunkte: So kann man zum Einem eine bessere Bilanz durch die Senkung des Energiebedarfs bei gleichzeitiger Beibehaltung der Energieleistung erzielen oder man erhöht die Lichtleistung bei gleichbleibendem Energiebedarf. Um das Verhältnis von Abbaurate zu Lampenleistung zu verbessern, wurden

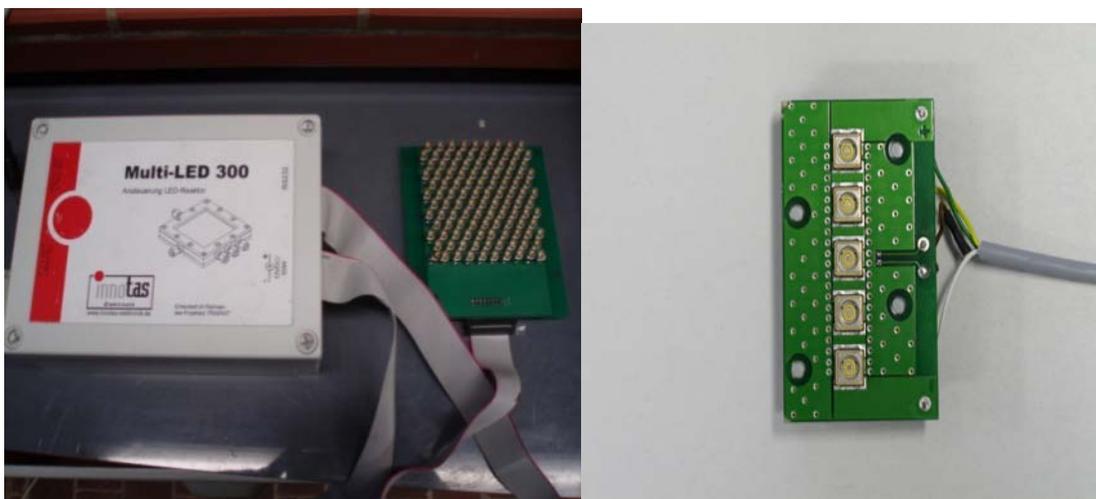


Abbildung 24: (a) Steuergerät mit Diodenarray (Nichia NSHU550A),
(b) Hochleistungsdiodenarray der Firma Nichia (NCCU033AT)

neue LED-Arrays konzipiert, welche mit UV-A-Hochleistungsdioden arbeiten. Im Vergleich zu den bis dahin verwendeten Arrays (Abb. 24a) konnten deutlich bessere Abbauraten erzielt werden. Abbildung 24b zeigt die erste Generation eines solchen Hochleistungsarray.

Da der Umsatz bzw. der Abbau der Schadstoffe im untersuchten Bereich direkt von der eingestrahlten Lichtleistung abhängt, ist dies am Beispiel von 2-Propanol im Folgenden aufgezeigt. Dazu wurden jeweils zwei 110er-UV-Diodenarrays und zwei 5er Hochleistungs-UV-Diodenarrays verwendet. In Abbildung 25 ist der Abbau für 350 ppm 2-Propanol an einer Standard-Titandioxidschicht dargestellt.

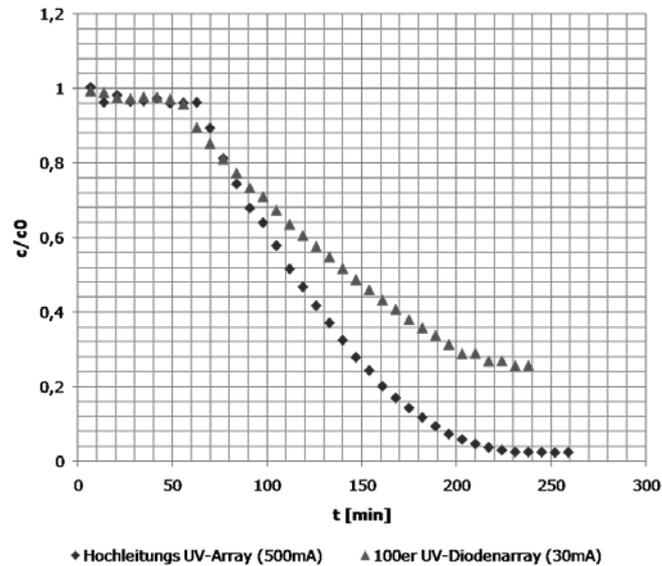


Abbildung 25: Vergleich der Abbaukurven von 2-Propanol an Titandioxidschichten mit unterschiedlichen LED-Arrays

Der Energieverbrauch lag bei beiden Array-Typen in der gleichen Größenordnung von ca. 0,08 kW/h. Mit der neuen Array-Generation konnte damit bei gleichem Energieverbrauch eine Abbausteigerung um ca. 25 % erreicht werden. Als problematisch bei den Hochleistungs-Arrays stellte sich die starke Wärmeentwicklung der Dioden während der Betriebsphase heraus. In Zusammenarbeit mit der *Innotas Produktions GmbH* wurden daher ein neues Array und Steuergerät konzipiert, welche mit einem Temperaturfühler ausgerüstet waren. Der Sensor ist im Array untergebracht und verhindert ein Überhitzen des Array durch Abschalten bei einer eingestellten Grenztemperatur (in diesem Fall 70°C). Eine Darstellung des Array und der Steuereinheit ist der Abbildung 26 zu entnehmen.

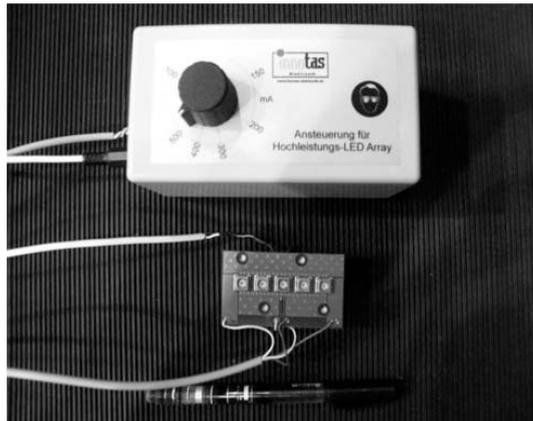


Abbildung 26: Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung

An diesem Aufbau wurden noch weitere Modifikationen vorgenommen, so dass die aktuelle Version über eine Steuerung der Stromstärke zur Leistungsregulierung der UV-A-Dioden, sowie über eine an den Temperatursensor gekoppelte, geregelte aktive Kühlung verfügt. Je nach Temperatur auf der Leiterplatte werden zwei PC-Lüfter reguliert. Zur besseren Wärmeleitung wurde eine Metallschiene in die Leiterplatte integriert. In Abbildung 27 ist ein solches Hochleistungs-UV-A-Array mit Steuermodul dargestellt.



Abbildung 27: Hochleistungs-UV-A-Array des Typs NCCU033AT mit Ansteuermodul und geregelter aktiver Lüftung

Durch die verbesserte Ansteuerung und Temperaturkontrolle des Arrays ist es möglich die Betriebsstromstärke der Dioden von 500 mA (0,086 kW/h) auf 800 mA (0,156 kW/h) zu erhöhen und dadurch eine weitere Leistungssteigerung zu erzielen. Ein Vergleich zwischen den beiden Betriebsarten an Standardschichten ist in Abbildung 28 dargestellt.

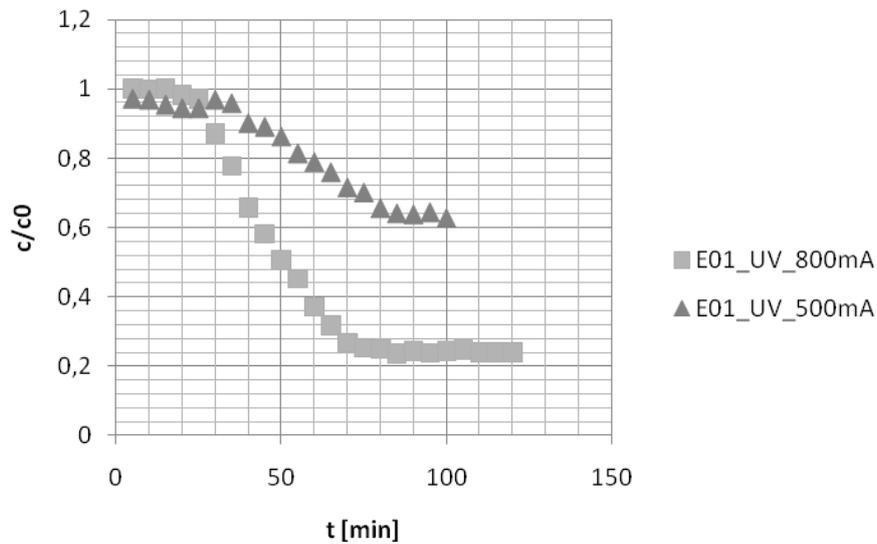


Abbildung 28: Vergleich der Betriebsweise 500mA und 800mA beim Abbau von Acetaldehyd

Ökologische Bewertung

Das Unternehmen *MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH* hat im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes mit dem Titel „Photokatalytischer Abbau von Kohlenwasserstoffen für die Umluftaufbereitung im Automobil“ (DBU-AZ 22695-31) einen Prototypen zum Abbau leicht flüchtiger organischer Verbindungen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (ITUC) entwickelt. Als Lichtquelle für dieses System wurden 4 UV-A-Lampen der Marke Linex® der Firma Osram GmbH verwendet. Eine für dieses Projekt durchgeführte ökologische Bewertung ergab, dass das Umweltbelastungspotential des photokatalytischen Systems vorrangig aus dem hohen Energiebedarf dieser Lampen während des Betriebes resultiert (siehe Abbildung 29).

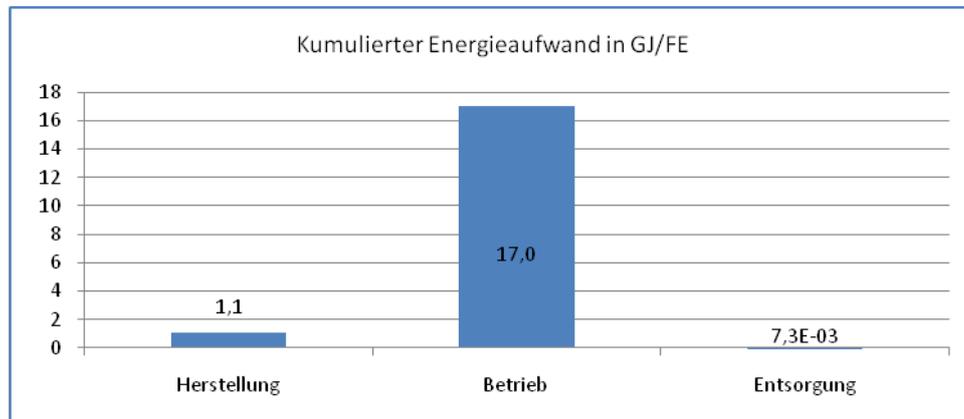


Abbildung 29: Kumulierter Energieaufwand für die Produktlebensphasen des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems

In dem ebenfalls von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Folgeprojekt (AZ 26226-31) wurde am ITUC der Einsatz von Hochleistungs-UV-A-Dioden untersucht. Diese Lichtquellen sollen neben einer höheren Abbauaktivität, vor allem eine kompaktere Bauweise des Umluftaufbereitungssystems sowie einen geringeren Energieverbrauch gewährleisten. Auf diese Weise soll eine Applikation des photokatalytischen Systems im Automobil mit Anschluss an das Bordnetz erleichtert werden.

Die vorliegende Untersuchung baut auf dem Bericht zur ökologischen Bewertung zum Projekt „Photokatalytischer Abbau von Kohlenwasserstoffen für die Umluftaufbereitung im Automobil“ (DBU-AZ 22695-31) auf [12]. Es erfolgte lediglich eine ökologische Bewertung der potentiellen Umweltentlastung, die sich aus dem veränderten Energiebedarf der UV-A-Dioden im Gegensatz zu den UV-A-Lampen der Firma Osram GmbH ergibt. Eine erneute umfassende Untersuchung des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems wurde nicht vorgenommen.

Verwendete UV-A-Dioden

Bei der Entwicklung des Prototyps wurden bereits UV-A-Dioden der Firma Nichia Corporation, Japan, mit einer optischen Leistung von 120 mW/cm² untersucht. Die für die Übertragung in das photokatalytische Umluftaufbereitungssystem benötigte Anzahl an UV-A-Dioden wurde anhand der optischen Leistung bei konstanter Katalysatoroberfläche auf 94

UV-A-Dioden pro photokatalytischem System abgeschätzt. Eine Energiemessung eines Arrays mit 3x3 UV-A-Dioden (UV-A-Dioden 1) ergab bei linearer Extrapolation auf die geplante Lebensdauer des photokatalytischen Systems einen etwa fünffach höheren Energieverbrauch als bei Verwendung der Linex[®]-Lampen zu erwarten gewesen wäre. Auf Grund des ungünstigen Verhältnisses zwischen dem Energiebedarf der Steuereinheit und der Lampen, schien eine derartige Extrapolation jedoch nicht sinnvoll. Es erfolgte daher zunächst eine Abschätzung des Energieverbrauchs anhand der theoretischen Leistungsaufnahme von jeweils 2 W pro UV-A-Diode.

In dem nun durchgeführten Folgeprojekt wurden Hochleistungs-UV-A-Dioden mit einer optischen Leistung von 250 mW/cm² (UV-A-Dioden 2) verwendet, die ebenfalls von der Firma Nichia Corporation, Japan, bezogen wurden. Diese UV-A-Dioden können – zumindest zeitweise – übersteuert werden, so dass die optische Leistung auf 300 bis 320 mW/cm² (UV-A-Dioden 2a) erhöht werden kann [13]. Die Lebensdauer dieser Lichtquellen beträgt im Gegensatz zu der Lebensdauer der oben beschriebenen UV-A-Dioden 1 1.000 bis 5.000 [14] statt 500 Betriebsstunden [15]. Daraus resultieren neben dem geringeren Rohstoffverbrauch, der in dieser Bewertung jedoch nicht betrachtet wurde, auch geringere Wartungskosten durch einen weniger häufigen Wechsel der UV-A-Dioden während der Produktlebensdauer des photokatalytischen Systems (10.000 Stunden [16]).

In der vorliegenden Studie wurde lediglich die Reduktion des Energiebedarfs während der Betriebsphase des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems durch den Einsatz der UV-A-Dioden betrachtet. Bei den Abbauversuchen im Labor wurde der Energiebedarf der UV-A-Dioden 2 sowohl für den Dauerbetrieb als auch für den Pulsbetrieb (200 ms an/100 ms aus) gemessen. Diese Messungen wurden für die UV-A-Dioden im übersteuerten Modus (UV-A-Dioden 2a) wiederholt.

Für die UV-A-Dioden 1 wurde, wie bereits erwähnt, der Energiebedarf anhand der theoretischen Leistungsaufnahme von 2 W pro UV-A-Diode abgeschätzt. Für eine sachgerechte Gegenüberstellung wurde daher für die UV-A-Dioden 2 und UV-A-Dioden 2a zunächst der Energieverbrauch ebenfalls anhand der theoretischen Leistungsaufnahme berechnet und anschließend den extrapolierten Energieverbrauchsdaten aus den Energiemessungen gegenübergestellt.

Aus dem Vergleich der UV-A-Dioden mit den Linex®-UV-A-Lampen ergaben sich weiterhin Unterschiede in der Anzahl der benötigten UV-A-Dioden pro photokatalytischem Umluftreinigungssystem bei konstanter Katalysatoroberfläche, die die Grundlage für die Extrapolation des Energiebedarfs bilden. Tabelle 4 fasst die Energieverbrauchsdaten sowie die jeweils benötigte Anzahl an Lichtquellen zusammen.

Die Unterschiede zwischen dem aus der theoretischen Leistungsaufnahme abgeschätzten Energiebedarf und den aus Energiemessungen resultierenden Energieverbrauchsdaten beruhen auf der Tatsache, dass der Energieverbrauch der jeweiligen Steuereinheiten der Lichtquellen lediglich bei den realen Energiemessungen berücksichtigt wurde. Für die Energiemessungen wurde ein Array mit 3x3 UV-A-Dioden 2(a) verwendet, das mit einer Steuereinheit ausgestattet war. Bei der Übertragung der UV-A-Dioden in das photokatalytische Umluftaufbereitungssystem ist davon auszugehen, dass die Gesamtheit der UV-A-Dioden von einem Schaltgerät angesteuert wird. Die Extrapolation des Energieverbrauchs des 3x3-Arrays mit Steuereinheit auf die benötigte Anzahl an UV-A-Dioden 2(a) stellt somit ein *Worst-Case-Szenario* dar, da der Energiebedarf der Steuereinheit ebenfalls mit extrapoliert wurde.

Tabelle 4: Bilanzierte Energiedaten für das photokatalytische Umluftreinigungssystem bei Verwendung verschiedener Lichtquellen

Lichtquellen	Linex®-UV-A-Lampen	UV-A-Dioden 1	UV-A-Dioden 2	UV-A-Dioden 2a (übersteuert)
Anzahl pro FE*	4	94	45	37
Optische Leistung pro Stück	4,5 mW/cm ² im UV-A-Bereich	120 mW/cm ²	250 mW/cm ²	Ca. 300 mW/cm ²
Theoretische Leistungsaufnahme	35 W/Stück [16]	2 W/Stück	2 W/Stück	2,8 W/Stück
Theoretischer Energiebedarf**	1496 kWh	1976 kWh	996 kWh	1132 kWh
Energiebedarf (Dauerbetrieb)**	Nicht bestimmt	7900 kWh***	2150 kWh	3207 kWh
Energiebedarf (Pulsbetrieb)**	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	1050 kWh	2282 kWh

* Funktionelle Einheit (FE)=Umluftaufbereitung im Automobil über 150 bis 200 tkm bzw. 10.000 Betriebsstunden

** Energiebedarf für gesamtes Umluftaufbereitungssystem inkl. Betrieb des Ansauglüfters

*** wurde nicht in Wirkungsabschätzung betrachtet, da deutlich höher als für Energiebedarf des photokatalytischen Systems mit Linex®-UV-A-Lampen abgeschätzt

Wirkungsabschätzung

Im Rahmen dieses Folgeprojektes wurde eine vereinfachte Abschätzung der Umweltwirkpotentiale anhand der Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand und Treibhauspotential vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf die funktionelle Einheit (FE) der Umluftaufbereitung im Automobil für 10.000 Betriebsstunden durch ein photokatalytisches System. Bei der Wirkkategorie Treibhauspotential wurde ein Zeithorizont von 100 Jahren zu Grunde gelegt, da die entsprechenden Substanzen oftmals nur langsam abgebaut werden und somit sehr lange in der Umwelt verbleiben.

Bei der Bewertung wurden weiterhin sowohl ein vergleichbares Herstellungsverfahren sowie eine adäquate Entsorgung der einzelnen Bauteile gegenüber dem Prototyp des Umluftaufbereitungssystems, der mit 4 Linex[®]-UV-A-Lampen betrieben wird, vorausgesetzt. Es erfolgte somit nur eine Betrachtung der Betriebsphase dieses aktiven Systems zum Abbau organischer Verbindungen, da sich aus der Untersuchung der Lebensphasen „Herstellung“ und „Entsorgung“ keine neuen Erkenntnisse ergaben.

Kumulierter Energieaufwand

Diese Wirkkategorie wurde in der VDI-Richtlinie 4600 [17] definiert und umfasst den Energiebedarf eines Systems entlang der Prozesskette bzw. während der gesamten Produktlebensdauer.

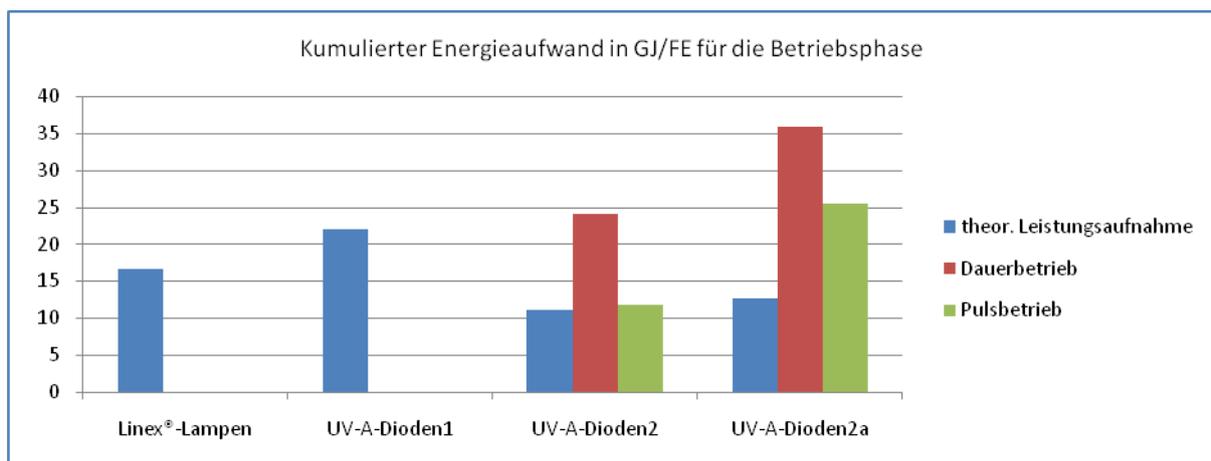


Abbildung 30: Kumulierter Energieaufwand in Abhängigkeit verschiedener Lichtquellen des photokatalytischen Umluftreinigungssystems

In Abbildung 30 ist zu erkennen, dass der kumulierte Energieaufwand für die Betriebsphase des photokatalytischen Systems durch den Einsatz der UV-A-Dioden 2 bei Vergleich des Energiebedarfs anhand der theoretischen Leistungsaufnahme gegenüber der Verwendung der Linex[®]-Lampen sowie der UV-A-Dioden 1 deutlich reduziert werden kann. Die Extrapolation der Energieverbrauchsdaten im Dauerbetrieb weist dabei einen ähnlichen Beitrag zum kumulierten Energieaufwand auf wie der anhand der theoretischen Leistungsaufnahme abgeschätzte Beitrag der UV-A-Dioden 1.

Die Extrapolation der Energieverbrauchsdaten im Dauerbetrieb bei leichter Übersteuerung dieser UV-A-Dioden (UV-A-Dioden 2a) weist, bezogen auf die Nutzeneinheit, einen höheren kumulierten Energieverbrauch gegenüber der Variante UV-A-Dioden 2 auf. Sie sollte daher nur dann zum Einsatz kommen, wenn sich hieraus ein deutlich stärkerer Schadstoffabbau ergibt, als bisher gefunden werden konnte. Eine deutliche Reduktion des Energieverbrauchs ist jedoch auch hier durch den Pulsbetrieb der Dioden zu erreichen.

Treibhauspotential

Die Emissionen von Kohlendioxid, Stickoxiden, Methan und weiteren Treibhausgasen werden in der Wirkkategorie Treibhauspotential [18] erfasst und in CO₂-Äquivalenten angegeben.

Abbildung 31 gibt für das Treibhauspotential ein ähnliches Bild wie die zuvor erläuterte Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand wieder. Die Abschätzung des Energiebedarfs anhand der theoretischen Leistungsaufnahme lässt bei Verwendung der UV-A-Dioden 2 eine Verminderung der Treibhausgasemissionen um ca. 33 % erwarten.

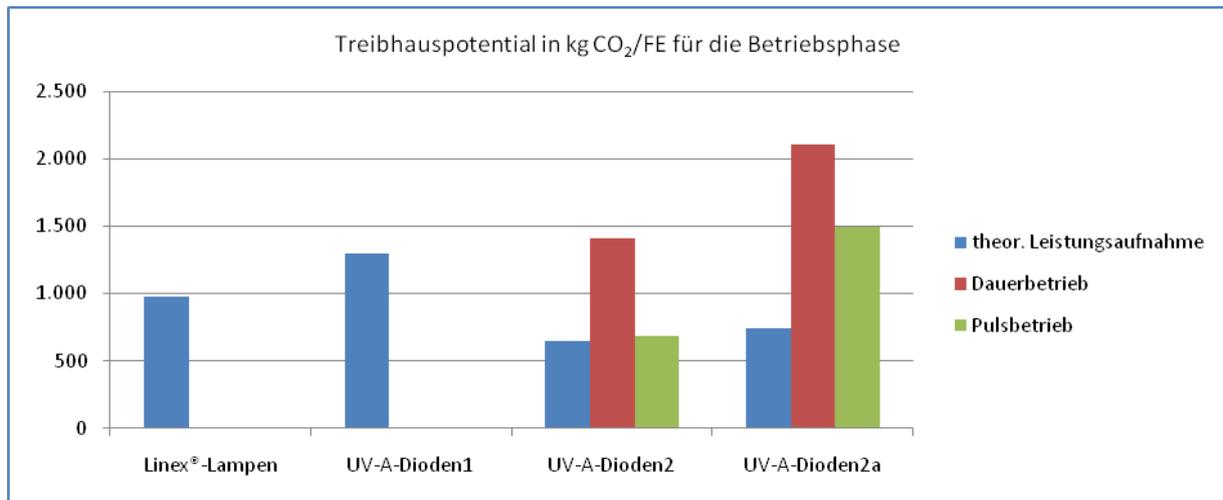


Abbildung 31: Treibhauspotential in Abhängigkeit verschiedener Lichtquellen des photokatalytischen Umluftreinigungssystems

Die Extrapolation der gemessenen Energieverbrauchswerte hat bei einer Übersteuerung im Dauerbetrieb eine Erhöhung um ca. 50 % an Treibhausgasemissionen gegenüber dem Normalbetrieb der UV-A-Dioden 2 zur Folge. Im Pulsbetrieb erhöht sich das Treibhauspotential für die UV-A-Dioden 2a um ca. 117 % gegenüber dem der Variante UV-A-Dioden 2.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen am Photokatalysator in Bezug auf den verstärkten Abbau von Aldehyden, insbesondere Acetaldehyd, haben gezeigt, dass man durch ein breites Spektrum an Modifikationen eine teilweise Verbesserung der katalytischen Konversion erzielen kann. So konnten bei der sauren Behandlung der Titandioxidschichten temporär bessere Umsatzraten erreicht werden. Die Edelmetallbeschichtung hat sich im Falle des Platins als eine Möglichkeit zur Aktivitätssteigerung ergeben, hier konnte eine Verbesserung des Umsatzes in Laborversuchen um ca. 10 % erreicht werden. Am besten haben sich jedoch die Modifikationen mit Hydroxapatit herausgestellt. Erfolgreich als Dip-Coating angewandt, wurden Umsatzsteigerungen im Bereich von 20 % errungen. Als Weiterentwicklung der positiven Hydroxyapatitbelegung ist die in-situ Deposition des Titandioxids mit dem Strontiumhydroxyapatit zu sehen. Die so generierten Schichten wiesen die höchsten Umsatzraten von Acetaldehyd in den Laborversuchen auf (80%).

Im Bereich der Beleuchtungsquelle konnte das UV-A-LED System optimiert werden. So konnten erfolgreich Hochleistungs-UV-Arrays für den Dauerbetrieb konzipiert werden und eine Steigerung der Lichtleistung um ca. 200 % erzielt werden.

In der vorliegenden Studie wurden die ökologischen Auswirkungen der verschiedenen Lichtquellen zur photokatalytischen Umluftaufbereitung im Automobil untersucht. Die Herstellung und Entsorgung des Umluftaufbereitungssystems wurde dabei nicht näher betrachtet, da diese Lebensphasen bereits in einem vorangegangenen Bericht ökologisch bewertet wurden und das Folgeprojekt auf die Substitution der Linex[®]-Lampen durch energieeffizientere Lichtquellen fokussiert war.

Bei der Untersuchung der photokatalytischen Abbauleistung gegenüber leicht flüchtigen organischen Verbindungen wurde im Labormaßstab eine sehr geringe Anzahl UV-A-Dioden (5 bzw. 9 Stück) der Firma Nichia Corporation, Japan, verwendet. Eine Abschätzung der tatsächlich benötigten Anzahl UV-A-Dioden wurde anhand der optischen Leistung bei konstanter Katalysatoroberfläche im photokatalytischen Umluftaufbereitungssystem vorgenommen.

Der Energieverbrauch während der gesamten Lebensdauer des photokatalytischen Systems wurde zunächst anhand der theoretischen Leistungsaufnahme der verschiedenen Lichtquellen abgeschätzt. Für die UV-A-Dioden mit einer optischen Leistung von 250 mW/cm^2 (UV-A-Dioden 2) wurden sowohl im Dauer- als auch im Pulsbetrieb Energiemessungen vorgenommen. Durch leichte Erhöhung der Stromstärke von 500 mA auf 700 mA konnte bei diesen UV-A-Dioden eine optische Leistung von ca. 300 mW/cm^2 erreicht werden. Für diesen Übersteuerungsmodus wurden ebenfalls Energiemessungen für den Dauer- und Pulsbetrieb vorgenommen und auf die benötigte Dioden-Anzahl sowie die Lebensdauer des Umluftaufbereitungssystems extrapoliert.

Zur Abschätzung der ökologischen Auswirkungen der Verwendung alternativer Lichtquellen wurde eine vereinfachte Bewertung anhand der Wirkkategorien kumulierter Energieaufwände und Treibhauspotentiale vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse resultieren ausschließlich aus der Energiebereitstellung in Abhängigkeit des Energiebedarfs der jeweiligen Lichtquellen. Der anhand der theoretischen Leistungsaufnahme abgeschätzte Energiebedarf für die gesamte Lebensdauer des photokatalytischen Systems kann durch die Verwendung der UV-A-Dioden 2 um 33 % gegenüber der Verwendung von Linex[®]-Lampen

gesenkt werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich sowohl in der Reduktion des kumulierten Energieaufwandes als auch in der Reduktion des Treibhauspotentials wider.

Als energieintensiv erwies sich dagegen der Dauerbetrieb bei Übersteuerung dieser UV-A-Dioden. Bei diesem Betriebsmodus liegt der ermittelte Energiebedarf ca. 114 % über dem Wert, der über die theoretische Leistungsaufnahme der Linex[®]-Lampen ermittelt wurde. Eine Reduktion der damit verbundenen Umweltbelastungspotentiale ist durch den Pulsbetrieb der UV-A-Dioden 2a und/oder durch die Betriebsweise mit einer optischen Leistung von 250 mW/cm² möglich.

Die UV-A-Dioden 2 zeigten unter Laborbedingungen einen Abbau der organischen Schadstoffe auf ca. 65 % der Ausgangskonzentration innerhalb einer Stunde. Bei der Übersteuerung dieser UV-A-Dioden mit einer Stromstärke von 800 mA konnten die Schadstoffe auf 23 % ihrer Ausgangskonzentration abgebaut werden.

Durch die Verwendung der Hochleistungs-UV-A-Dioden 2 ist eine Reduktion des Energiebedarfs für das photokatalytische System möglich. Die Abbaukinetik dieser Lichtquellen ist jedoch unter realen Betriebsbedingungen noch zu bestimmen und mit der Abbauleistung der bisher verwendeten Linex[®]-Lampen zu vergleichen, um einen energieeffizienten Betrieb des photokatalytischen Umluftaufbereitungssystems bei gleichem oder verbessertem photokatalytischem Abbau leicht flüchtiger organischer Substanzen für den Einsatz im Kraftfahrzeugbereich zu gewährleisten.

Literatur

- [1] T. Wolff, A. Kirsch; Abschlussbericht DBU Projekt: AZ 22695, **2007**.
- [2] G. Kreisel, A. Kirsch; *Patent DE 10 2007 046 775.5*, **2007**.
- [3] C. Graf; Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2007**.
- [4] C. Graf, Journal of Photochemistry and Photobiology A **2007**, 188 (2-3), 226-234
- [5] H. Nishikawa, S. Kato, T. Andob, *Rapid and complete oxidation of acetaldehyde on TiO₂ photocatalytic filter supported by photo-induced activated hydroxyapatite*, J. of Molecular Catalysis, **2005**.
- [6] F. Schlott; Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena, **2007**
- [7] M. C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navio, G. Colon, *Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO₂*, Appl. Catalysis B environment, **2008**.
- [8] F. Schlott, G. Kreisel, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 64, Eugen g. Leuze Verlag, **2008**, 73-80
- [9] S. Meyer, Dissertation, Jena, **2003**
- [10] G.Kreisel, S.Meyer, R.Gorges, Electrochimica Acta, 49, **2004**, 3319-3325
- [11] Y. Han, D.H. Chen, L. Zang; *Nanocrystallized SrHA/SrHA-SrTiO₃/SrTiO₂ multilayer coatings formed by micro-Arc oxidation for photocatalytic application*; Nanotechnology, **2008**
- [12] S. Hübschmann, D.Reinhardt, D. Kralisch; *Vergleichende ökologische Bewertung von zwei Systemen zur Umluftaufbereitung im Automobil*, DBU-Bericht zu Projekt 22695-31, Jena, Juli **2007**
- [13] Andreas Kirsch, persönliche Mitteilung, November **2008**
- [14] Nichia Corporation, Japan, Produktkennblatt, UV-A-Dioden, STSE-CC6130A, Cat. No. 061218
- [15] Nichia Corporation, Japan, Produktkennblatt, UV-A-Dioden, STSE-CC5008A, Cat. No. 050203

[16] Thomas Wolff, helsa automotive GmbH & Co. KG, Gefrees, persönliche Mitteilung, Januar **2007**

[17] *Cumulative Energy Demand – Terms, Definitions, Methods of Calculation*, VDI-Richtlinie 4600, Düsseldorf, **1997**

[18] *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, Hrsg.: Guinée, J. B., Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science – Leiden University, Leiden (NL), **2001**

Anhang

Elektrolytherstellung (E01)

Die Herstellung des Standard(E01)-Elektrolyten erfolgte in zwei Teilschritten. Zuerst wurde eine wässrige Lösung bereitgestellt, dazu wurden 37,2 g EDTA-Na₂ in 500 ml destilliertem Wasser vorgelegt und anschließend 10 ml 25%iges NH₄OH und 1 g Ammoniumacetat zugegeben. Dann wurde gerührt bis eine klare Lösung entstand (Lösung 1). In einer zweiten Lösung wurden 50 ml 2-Propanol mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat vorgelegt und 50 ml Acetylaceton zugegeben. Anschließend wurde die wässrige Lösung langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 gegeben und weitergerührt bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hatte. Danach wurde mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Beschichtungsparameter

Zur Beschichtung von Volltitansubstraten wurden Aluminiumgitter der Maße 80x80x0,3 mm zurechtgeschnitten und anschließend mit Aceton entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Die Bleche wurden anodisch kontaktiert und in 20 L des Elektrolyten getaucht. Über einen Zeitraum von 200 s-400 s bei 260 V, 20 A und einer Vorschubspannung von 20 V/s wurde die Beschichtung durchgeführt. Nach Abschluss der Beschichtung wurden die Bleche mit destilliertem Wasser gewaschen und im Muffelofen bei 400 °C für 2 h getempert.