

ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINES LED BASIERTEN PHOTOREAKTORS

VOM FACHBEREICH MASCHINENBAU UND VERFAHRENSTECHNIK
DER UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN
ZUR VERLEIHUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

DOKTOR-INGENIEUR (Dr.-Ing.)

GENEHMIGTE

DISSERTATION

von
Herrn
Johannes Robert
aus Kassel

DEKAN: Prof. Dr. Tilmann Beck
PRÜFUNGSVORSITZENDER: Prof. Dr. Eberhard Kerscher
BERICHTERSTATTER: Prof. Dr. Roland Ulber
Prof. Dr. Werner Thiel
Prof. Dr. Volkmar Jordan

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05.06.2020

Kaiserslautern, 2020

D 386

Vorwort

Die folgende Arbeit ist im Rahmen einer kooperativen Promotion der Technischen Universität Kaiserslautern und der Fachhochschule Münster entstanden. Während dieser Zeit war ich an der Fachhochschule Münster als wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem Forschungsprojekt tätig, das durch das BMWi über ZIM gefördert und in Kooperation der Fachhochschule Münster mit der Firma Peschl Ultraviolet aus Mainz bearbeitet wurde. Ohne die Unterstützung vieler Menschen hätte ich viele wichtige Lebenserfahrungen nicht machen können und diese Arbeit wäre in ihrer jetzigen Form nie entstanden. Dafür möchte ich an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Zu allererst möchte ich mich bei Professor Ulber für die Annahme als Doktorand am Lehrgebiet für Bioverfahrenstechnik und die konstruktiven und wegweisenden Fachgespräche bedanken. Trotz der nicht ganz zu vernachlässigenden Entfernung von immerhin etwa 400 km zwischen den beiden Hochschulstandorten und der damit verbundenen Tatsache, nur an wenigen Tagen im Jahr am Lehrstuhl präsent sein zu können, hatte ich stets das Gefühl, herzlich in der Arbeitsgruppe aufgenommen worden zu sein. Dafür bin ich allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe sehr dankbar. Besonders danken möchte ich allerdings Frau Dr. Strieth in ihrer Funktion als Gruppenleiterin für phototrophe Systeme. Dadurch dass Du Dir in unzähligen Telefongesprächen für meine zahlreichen Anliegen genommen hast, sind viele Dinge, die im ersten Moment völlig unmöglich erschienen, für mich machbar geworden. Außerdem haben sich in den kreativen Gesprächen viele schöne Forschungsfragen eröffnet, die ich mir ohne Dich vermutlich nicht gestellt hätte.

Ein besonderer Dank gilt meinem eigentlichen Doktorvater und Betreuer an der Fachhochschule Münster, Professor Jordan. Sie haben mir stets die nötigen Freiheitsgrade zugestanden, meine Forschungsthemen eigenständig zu entwickeln, umzusetzen und kritisch zu reflektieren. Es war mir eine große Freude, dass wir uns begegnet sind und ich wünsche mir, dass ich anderen Menschen das Gefühl vermitteln kann, das Sie mir vermittelt haben, nämlich eigenständig zu sein und Verantwortung zu übernehmen, aber im Zweifelsfall nicht im Stich gelassen zu werden.

Für die kollegiale Arbeitsatmosphäre an der Fachhochschule Münster möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, darunter bei Frau Kätker und Herrn Dr. Enseling, die mich während einer Krankheit kurzfristig vertreten haben und so die Fortführung unseres Projektes sicherstellen konnten. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinen Bürokollegen Herrn Dr. Heidrich, Frau Köster, Herrn Schwarz und Herrn Seggert. Ihr habt dazu beigetragen, dass der Alltag nie zur Routine wurde.

Mein herzlichster Dank gilt auch den Mainzer Kollegen der Firma Peschl Ultraviolet. Viele Modellbeschreibungen, die den wesentlichen Kern dieser Arbeit ausmachen, sind erst durch unser gemeinsames Projekt notwendig geworden. Desweiteren danke ich dem BMWi für die Förderung dieses Projektes.

Ohne den ständigen Rückhalt durch meine Familie in allen Lebenslagen, hätte ich dieser Arbeit nie die nötige Aufmerksamkeit widmen können.

Erklärung

Der Autor, Johannes Robert, bestätigt, dass er diese Arbeit selbst geschrieben und alle benutzten Hilfsmittel in dieser Arbeit angegeben hat.

Ferner bestätigt er, dass diese Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder wissenschaftliche Prüfung eingereicht worden ist.

Teile dieser Dissertation wurden bereits veröffentlicht.

Johannes Robert

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung / Abstract	1
1 Einleitung	2
1.1 Motivation	2
1.2 Zielsetzung	2
2 Stand der Technik	6
2.1 Anwendungen	6
2.2 Strahlungsquellen	6
2.3 Abbau von Modellsubstanzen	8
2.4 Reaktorgeometrien	13
2.5 Lichtwellenleiter-Reaktoren	16
3 Theorie	18
3.1 Lambert'scher Strahler	18
3.2 Brechungsgesetze	19
3.3 Fresnel'sche Formeln	21
3.4 Numerische Apertur	25
3.5 Einkoppeleffizienz	27
3.6 Kinetik des photokatalytischen Abbaus	29
4 Material und Methoden	31
4.1 Messung der Abstrahlcharakteristik der LEDs	31
4.2 Beschichtung der Lichtleiter	31
4.2.1 Ethanolische Suspension	31
4.2.2 Wässrige Suspension	32
4.2.3 Sol-Gel-Beschichtungen	32
4.3 Strahlungseinkopplung	32
4.4 Strahlungsauskopplung	33
4.5 Abbaureaktionen	34
4.6 Katalysatoralterung	35
5 Abstrahlcharakteristik der LEDs	38
6 Strahlungseinkopplung	40
6.1 Strahlungsmodell	40
6.1.1 Strahltransfermatrizen	41
6.1.2 Matlab Quellcode	43
6.1.3 Phasenraumdarstellungen nach Brüggemann	48
6.2 Anordnung von LED und Faser	51
6.3 Schlussfolgerungen	57
7 Strahlungsauskopplung	58
7.1 Glatte Oberflächen	58
7.2 Raue Oberflächen	59
7.3 Sol-Gel Beschichtungen	64
7.4 Terminales Residuum	65
7.5 Schlussfolgerungen	66

8	Reaktoren	67
8.1	Tauchrohrreaktor	67
8.2	Lichtleiterreaktoren	69
8.2.1	Raue Lichtleiter	69
8.2.2	Glatte Lichtleiter	72
8.2.3	Umströmung der Stäbe	79
8.3	Schlussfolgerungen	80
9	pH Wert Abhängigkeit	82
9.1	Zeta Potenziale	82
9.2	pH-Wert Einfluss auf die Abbaukinetik	83
9.3	Schlussfolgerungen	85
10	Alterung des Katalysators	86
10.1	Abbaukinetiken von Methylenblau	86
10.2	Röntgenpulverdiffraktogramme	92
10.3	Elemental Mappings	93
10.4	Schlussfolgerungen	94
11	Schlussfolgerungen und Ausblick	95
	Literatur	108
	Projekt- und Abschlussarbeiten	123
	Lebenslauf	125

Zusammenfassung

Photokatalytische Reaktionen laufen vergleichsweise schnell ab, wenn der verwendete Katalysator im Reaktionsmedium dispergiert ist. Verwendet man, wie es in der Praxis häufig wünschenswert ist, immobilisierte Katalysatoren, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab. In Lichtwellenleiterreaktoren gelingt es, den Katalysator gleichmäßig zu bestrahlen und dadurch die Quantenausbeute der Photoreaktion zu erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Strahlungsmodell entwickelt, das die Abstrahlcharakteristik einer LED in Form eines Lambertstrahlers detaillierter abbildet, als es bisher der Fall war. Zudem wurde bei der Einkopplung der Lichtstrahlen in die optische Faser auch die Fresnel Reflektion berücksichtigt.

Bei der Strahlungsauskopplung bzw. bei der Katalysatoranregung wurden ideal glatte Beschichtungen und ideal matte Beschichtungen als Grenzfälle approximiert. Verwendet man ideal matte Beschichtungen, kommt es zu schneller Auskopplung der Strahlen auf einem kurzen Abschnitt des Lichtleiters. Ein Teil der Strahlung geht dabei verloren. Ein anderer Teil kann nicht genutzt werden, da die gebildeten Radikale schnell rekombinieren. Durch Verringerung des Filmdiffusionswiderstandes können hier höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden.

Verwendet man ideal glatte Beschichtungen geht kaum Strahlung verloren und man erhält niedrige Bestrahlungsstärken auf der Katalysatoroberfläche, sodass man sich der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit annähert.

Abstract

Photocatalytic reactions are relatively fast, if the catalyst is dispersed in the reaction medium. If an immobilized catalyst is used, as it is desirable in chemical industry, the reaction rate decreases. Using fiber optic cable reactors, it is possible to irradiate the catalyst homogeneously and to increase the quantum yield of the reaction.

In this work, a radiation model was developed, which includes the radiation characteristic of an LED in more detail as it was done in the literature. Instead of a single ray or a parallel ray bundle, a Lambertian characteristic was assumed. Furthermore Fresnel reflection was considered at the fibers surface.

When the radiation is decoupled, two limiting cases were assumed, ideal rough surfaces and ideal smooth surfaces. If ideal rough surfaces are used, a fast decay of the radiation on a relatively short path length was observed. In this case a part of the radiation is lost to the environment. Furthermore some of the formed radicals cannot be used, due to their fast recombination. Increasing the convection, increases the reaction rate.

If ideal smooth surfaces are used, most of the radiation is used to activate the catalyst. Since there are only low radiation intensities on the surface, only a few radicals are formed. Thus, they do not recombine so fast and the quantum yield is increased.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Photoreaktionen und photokatalytische Prozesse eröffnen ein weites Forschungsgebiet in der Chemie und in der Bioverfahrenstechnik. Photonische Prozesse ermöglichen die Synthese medizinischer Wirkstoffe, deren Gewinnung bislang nur aufwändig durch Naturstoffextraktion möglich war [1, 2]. Ebenso lassen sich in geeigneten Photoreaktoren phototrophe Biofilme züchten, aus denen sich biotechnologische Produkte gewinnen lassen [3].

Mithilfe geeigneter anorganischer Halbleitermaterialien, wie TiO_2 oder ZnO können organische Schadstoffe in Abwässern auf photokatalytischem Wege unschädlich gemacht werden [4, 5]. Nach dem heutigen Stand der Technik lassen sich die für die Reaktion notwendigen Photonen besonders gut aus Leuchtdioden gewinnen, die ein schmalbandiges Spektrum im UV-A Bereich emittieren. Trotz bereits hoher Wirkungsgrade der LEDs ist es unverzichtbar, möglichst viele der emittierten Photonen für die Reaktion zu nutzen. Das gelingt besonders gut, indem man fein dispergierte Nanopulver als Katalysator verwendet. Ein großer Nachteil ist hier jedoch, dass die kleinen Partikeln aufwändig abgetrennt werden müssen, um ihre Austragung in die Umwelt zu verhindern.

Versucht man die Katalysatoren, wie es in der Chemischen Reaktionstechnik üblich ist, zu immobilisieren, werden geringere Reaktionsraten als mit dispergierten Nanopartikeln erreicht. Ein Grund dafür ist, dass die Strahlung, die auf eine beschichtete Fläche trifft, teilweise gestreut wird und den Reaktionsraum verlässt, ohne erneut auf den Katalysator zu treffen. Ein anderer Grund ist, dass die spezifische Oberfläche der Nanopartikeln sehr groß und die effektive Bestrahlungsstärke sehr klein ist. Dadurch nähert man sich der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit an [6]. Daraus ergibt sich die Fragestellung, inwieweit es in Lichtleiterreaktoren gelingt, diese beiden Faktoren zu berücksichtigen.

1.2 Zielsetzung

Ziel des in dieser Dissertation beschriebenen Forschungsgegenstandes ist es, Auslegungskriterien für einen möglichst effizienten Lichtleiterreaktor zu ermitteln. Mit Hilfe theoretischer Betrachtungen und experimenteller Untersuchungen sollen Lösungen gefunden werden, in denen zunächst möglichst viele Photonen in den Lichtleiter eingekoppelt werden. Die eingekoppelten Photonen sollen sich in einem Bereich des Lichtleiters, der nicht mit dem Reaktionsmedium in Kontakt steht möglichst verlustfrei ausbreiten und dann, sobald der Lichtleiter in das Reaktionsmedium eintaucht, möglichst gleichmäßig auf die Katalysatorfläche verteilen. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher die folgenden Fragestellungen diskutiert:

- Leuchtdioden gewinnen als UV-Strahlungsquellen zunehmend an Bedeutung. Um effiziente LED-Lichtleiterreaktoren zu entwerfen, ist es unerlässlich eine geeignete Strahlungsquelle zu verwenden. Die Auswahlkriterien sind 1. eine möglichst schmalbandige Emission, 2. eine möglichst weit nach vorn gerichtete Strahlung und 3. ein geeignetes Wärmemanagement. Die Auswahl geeigneter LEDs wurde in einem ZIM Projekt gemeinsam mit dem Kooperationspartner Peschl ultraviolet aus Mainz durchgeführt.
- Die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik der LEDs soll untersucht werden. Besonders LEDs ohne integrierte optische Bauelemente wie Linsen und insbesondere solche mit Streuschichten strahlen nicht nur nach vorn sondern auch schräg seitlich ab. Das ist allerdings für die Einkopplung der Strahlung in Lichtleiter nicht förderlich, da diese nur einen begrenzten Öffnungswinkel haben. In Kapitel 5 werden die Abstrahlcharakteristiken der verwendeten LEDs beschrieben.
- Um möglichst viel der von der LED emittierten Strahlung für die Chemische Reaktion verwenden zu können, ist es zunächst wichtig, einen Großteil der Strahlung in den Lichtleiter einzukoppeln. Lichtleiter besitzen einen begrenzten Öffnungswinkel, sodass Strahlen, die mit zu großen Winkeln eintreffen, nicht mehr der Totalreflexionsbedingung unterliegen. Desweiteren wird beim Übergang der Strahlung an Grenzflächen immer nur ein gewisser Teil in das optische Medium übertragen. Der Anteil der reflektierten Strahlung ist abhängig vom Einfallswinkel und wird durch die Fresnel'schen Formeln beschrieben.
In Kapitel 6 wurde daher ein Strahlungsmodell entwickelt, das die Einkoppeleffizienzen vorhersagt. Dazu wurde ein Phasenraummodell verwendet, das allerdings systematisch zu hohe Einkopplungswirkungsgrade vorhersagt. Ziel von Kapitel 6.1 ist es, das Strahlungsmodell so zu erweitern, dass es verlässliche Einkoppeleffizienzen unter Berücksichtigung von Fresnel-Reflexion vorhersagt.
- Das Ziel von Kapitel 6.2 ist es, das zuvor aufgestellte Strahlungsmodell auf seine Verlässlichkeit zu überprüfen. Ein weiteres Teilziel dieses Kapitels ist es, die Anordnung von LED und Lichtleiter zu optimieren. Verschiebt man die LED nämlich gegenüber dem Lichtleiter, werden weniger Photonen eingekoppelt, als wenn die beiden Elemente zentrisch zueinander angeordnet sind. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Fertigungstoleranzen für den Bau eines Lichtleitermoduls ableiten. Desweiteren wird dadurch das Modell einem ersten praktischen Test unterzogen.
- Sobald die Strahlung in den Lichtleiter eingekoppelt ist, breitet sie sich dort unter Totalreflexion an der seitlichen Lichtleiterfläche aus. Das Ziel von Kapitel 7 ist es, das bestehende Strahlungsmodell um eine Fortpflanzungs- und Auskopplungskomponente zu ergänzen und mit experimentellen Messungen zu vergleichen. In der Praxis ist es wünschenswert, eine möglichst gleichmäßige Auskopplung zu er-

halten, jedoch weisen in der Literatur erschiene Modelle [7,8] darauf hin, dass die Auskopplung einem exponentiellen Verlauf folgt.

- In Kapitel 7.1 wurden unbeschichtete glatte Oberflächen simuliert und experimentell untersucht. Obschon das idealisierte Modell an dieser Stelle keine Strahlungsauskopplung zulässt, ist es wichtig zu erfahren, ob und wieviel Strahlung auf dem Weg vom Strahlungseintritt bis zur Katalysatoranregung verloren geht.
- In Kapitel 7.2 wurden beschichtete raue Oberflächen untersucht. Das Ziel ist es, ein Auskopplungsprofil der Strahlung zu erstellen und dadurch zu erfahren, ob das Katalysator tatsächlich an allen Stellen gleichmäßig angeregt wird und ob sich eine optimale Länge für einen Lichtleiter finden lässt.
- In Kapitel 7.3 wurden glatte beschichtete Lichtleiteroberflächen untersucht. Das Ziel ist es, das Auskopplungsmodell so anzupassen, dass auch bei der Reflexion an der seitlichen Lichtleiterfläche Fresnel-Reflexion berücksichtigt wird. Es soll bilanzmäßig erfasst werden, wieviel Strahlung dann noch im Lichtleiter verbleibt und wieviel Strahlung ausgekoppelt wird.
- In Kapitel 7.4 wird beschrieben, dass auch nach größeren Wegstrecken ein gewisser Teil der Strahlung im Lichtleiter verbleibt. Das Ziel ist es, dieses Strahlungsresiduum auch auszukoppeln. Hierzu wurde die Geometrie des Lichtleiters modifiziert.
- In Kapitel 8 wurden Reaktortypen hinsichtlich ihrer Leistung miteinander verglichen. Der Abbau von Methylenblau dient dabei als Modellreaktion. Das Ziel ist es, einen möglichst effizienten Reaktor, einerseits mit Blick auf die Photoneneffizienz, andererseits mit Blick auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. In Abschnitt 8.1 wurde dazu ein Tauchrohrreaktor als Referenz charakterisiert.
- In Abschnitt 8.2 wurden die Lichtleiterreaktoren mit rauen und glatten Oberflächen optisch und chemisch charakterisiert. Das Ziel ist es, das entworfene Strahlungsmodell auf seine Plausibilität zu überprüfen und Aussagen über die Leistung der Reaktoren, sowie deren Photoneneffizienz zu treffen.
- Kapitel 9 beinhaltet die Messung der Zeta-Potentiale des Katalysators. Aus der Literatur [5] ist bekannt, dass es eine pH-Wert Abhängigkeit des Methylenblauabbaus gibt. Im Rahmen dieses Kapitels soll ein Mechanismus gefunden werden, der diesen Trend für Methylenblau, sowie zwei typischen Kontaminanten von Abwässern beschreibt.
- In Kapitel 10 wird die Alterung des Katalysators diskutiert. Es konnte festgestellt werden, dass sich wiederverwendeter Katalysator weniger gut für den Abbau von Methylenblau eignet als frischer Katalysator. Es wurde postuliert, dass sich

in Gegenwart von Erdalkalimetallionen im leicht basischen Milieu Erdalkalimetallcarbonate auf der Oberfläche des Katalysators absetzen und den Reaktanden den Zugang zu den aktiven Zentren versperren. Eine Änderung der Kristallstruktur des Katalysators konnte mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie ausgeschlossen werden. Stattdessen wurde die Annahme, dass sich inerte Schichten aus Mg- und Ca- Salzen auf dem Katalysator absetzen durch EDX-Messungen bestätigt.

2 Stand der Technik

2.1 Anwendungen

Bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts gab es auf dem Gebiet der Photochemie umfangreiche Forschungen [9]. Im Laufe der Zeit hat man in diesem Umfeld neue Anwendungsmöglichkeiten gefunden und erforscht heute Lösungsansätze für Probleme unserer Zeit. Der Energiewandel verlangt nach einer stärkeren Nutzung erneuerbarer Energien. Durch photokatalytische Wasserspaltung lässt sich Solarenergie in chemische Energie in Form von Wasserstoff umwandeln und speichern [10–13].

Es lassen sich Algenarten zur Fixierung von CO_2 züchten [14] und spezielle bioverfahrenstechnische Synthesen mithilfe phototropher Bakterien durchführen [15, 16]. Photoreaktionen und photokatalytisch vermittelte Reaktionen ermöglichen hohe Selektivitäten bei milden Reaktionsbedingungen [17, 18], was bei vielen chemischen Synthesen besonders wünschenswert ist. Darüberhinaus lassen sich auch Naturstoffe, die nur aufwändig extrahierbar sind auf photochemischem Wege synthetisieren [19]. Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet ist die Abwasserreinigung. In kommunalen Abwässern kommen immer häufiger Medikamentenrückstände vor, die von den Kläranlagen derweil nicht abgebaut werden können [20–26]. Dadurch dass Östrogene ungehindert in Gewässer gelangen, nehmen Fischpopulationen ab [27]. Zur Lösung tragen vor allem sogenannte Advanced Oxidation Processes bei, bei denen es gelingt, mithilfe ultravioletter Strahlung einen Katalysator anzuregen und so die Schadstoffe aus den Abwässern zu eliminieren [28–31].

2.2 Strahlungsquellen

Für die Auslegung von Photoreaktoren ist die Wahl einer geeigneten Strahlungsquelle ausschlaggebend. Die meisten der verwendeten Leuchtmittel gehören zu einer der folgenden drei Gruppen.

1. Thermische Strahler
2. Gasentladungslampen
3. Leuchtdioden

In thermischen Strahlern werden schwingungsfähige Systeme thermisch angeregt. Diese Systeme geben ihre Energie in Form von Strahlung wieder ab [32]. Glühlampen oder Sterne lassen sich in guter Näherung als Schwarzkörperstrahler approximieren. Bei genügend hohen Temperaturen wird zu einem gewissen Anteil auch ultraviolette Strahlung emittiert, allerdings ist dieser Anteil bei moderaten Temperaturen geringer als 1% [14] und damit kaum wirtschaftlich nutzbar. Das natürliche Sonnenlicht enthält ebenfalls einen ultravioletten Anteil [33], der zwar kostenlos aber dafür nicht konstant nutzbar ist.

In den letzten Jahrzehnten wurden hauptsächlich Gasentladungslampen für die Photochemie verwendet [34]. Diese Lampen sind gasgefüllte Glasröhren, in denen mit Hochspannung ein elektrisches Feld angelegt wird. Gase mit genügend kleiner Ionisierungsenergie beginnen Strahlung zu emittieren. In der Vergangenheit wurden hauptsächlich Hg-Entladungslampen verwendet. Schematisch ist so eine Lampe in Abbildung 1 dargestellt.

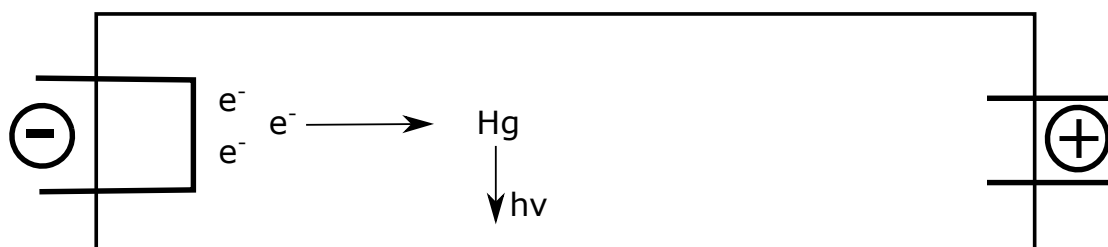


Abbildung 1: Schema einer Gasentladungslampe. An der Kathode treten Elektronen aus, die auf ihrem Weg zur Anode Quecksilberatome anregen. Dabei wird Strahlung emittiert.

An einer Kathode treten Elektronen aus, die zur Anode beschleunigt werden. Auf ihrem Weg zur Anode regen die Elektronen Quecksilberatome an, die daraufhin Strahlung emittieren. Das Linienspektrum dieser Lampen enthält auch Wellenlängen im sichtbaren Bereich, die nicht für die Aktivierung von TiO_2 genutzt werden können. Typische Wirkungsgrade bezogen auf die elektrische Leistung sind 6-8% [35].

UV LEDs sind den bisher verwendeten Gasentladungslampen überlegen. Durch InGaN, AlGaN LEDs lassen sich Wellenlängen bei etwa 365 nm mit einem Wirkungsgrad von etwa 10-15% erreichen [36,37].

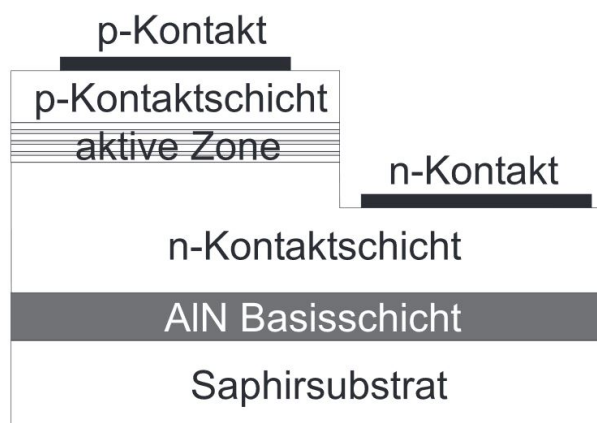
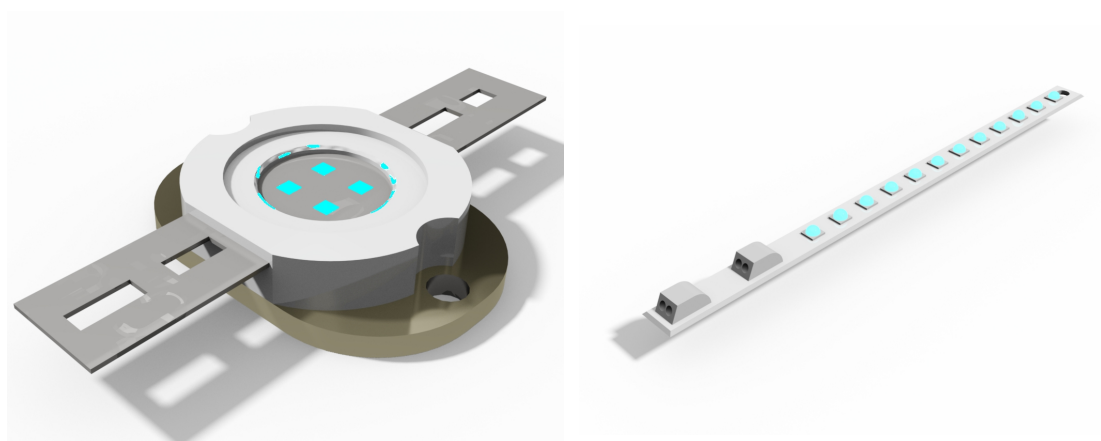


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer UV-LED [38]: Auf einem Saphirsubstrat werden mittels Chemical Vapor Deposition unterschiedliche Schichten aufgedampft. Der Aufbau entspricht dem einer elektrischen Diode, die in Durchlassrichtung geschaltet ist. Zusätzlich gibt es jedoch eine aktive Schicht aus einem Halbleitermaterial. Um möglichst kurzwellige Strahlung zu erhalten, muss die Bandlücke des Halbleiters möglichst groß sein (3.4 eV für InGaN) [39].

Abbildung 2 zeigt schematisch den Aufbau einer UV-LED [38]. Auf einem Saphirsubstrat werden p- und n-dotierte Schichten aufgetragen, sodass eine Schichtenfolge wie bei

herkömmlichen elektrischen Dioden entsteht. Das zentrale Element ist die aktive Schicht, die aus einem Halbleitermaterial wie InGaN besteht [39]. Mit 3.4 eV ist die Bandlücke so groß, dass Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm emittiert wird. Um kürzerwellige Strahlung zu erhalten, müssen Materialien mit größeren Bandlücken verwendet werden. Geometrisch sind LEDs häufig als flache Chips ausgeführt, die mit unterschiedlichen optischen Bauteilen versehen sind. Abbildung 3 zeigt zwei typische Bauarten von LEDs, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Abbildung 3a zeigt eine LED, die mit vier Chips bestückt ist, die unter einer Silikonschicht mit Streuadditiven verbaut sind. Es wird erwartet, dass diese LED in guter Näherung der Abstrahlcharakteristik eines Lambertstrahlers folgt.

Abbildung 3b zeigt eine Platine mit 12 LEDs, die jeweils unter einer Silikonlinse verbaut sind. Die Linse bündelt die Lichtstrahlen, sodass hier nicht eine Lambert'sche Abstrahlcharakteristik, sondern eher eine keulenförmige Abstrahlcharakteristik erwartet wird.



(a) LED mit vier kontaktierten Chips, die in Silikon eingemantelt sind, das mit Streuadditiven versetzt ist.

(b) Anordnung von 12 LEDs, die mit jeweils einer Silikonlinse bedeckt sind auf einem Chip mit Temperaturmessstelle (seoul viosys CUN66A1B).

Abbildung 3: Typische Geometrien der in dieser Arbeit verwendeten LEDs. Es sind sowohl Varianten mit mehreren Chips unter einem Streumedium (3a), als auch mit einzelnen Chips unter einer Linse (3b) möglich.

2.3 Abbau von Modellschubstanzen

Die photokatalytische Aktivität von Oberflächen kann mithilfe des Abbaus von Modellschubstanzen ermittelt werden. Ein prominenter Vertreter dieser Schubstanzen ist Methylenblau, dessen Strukturformel in Abbildung 4 zu sehen ist [40].

Methylenblau wird in Anlehnung an DIN 52980 zur Beurteilung der photokatalytischen Aktivität keramischer Oberflächen verwendet, indem man einen Prüfkörper mit Methylenblaulösung bedeckt und mit einer definierten spektralen Bestrahlungsstärke bestrahlt. Methylenblau absorbiert Strahlung im roten Bereich des sichtbaren Spektrums und erscheint daher blau. Der Grund dafür ist, dass das π -Elektronensystem im Gegensatz zu

Benzol, das im UV-Bereich absorbiert und farblos ist, sich über drei Sechsringe erstreckt und dadurch die Anregungsenergien [32] kleiner werden.

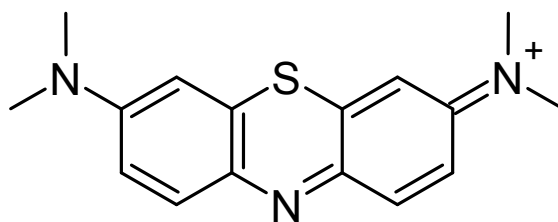


Abbildung 4: Strukturformel des Methylenblaukations. In Anlehnung an eine deutsche Norm wird Methylenblau zur Evaluierung der photokatalytischen Aktivität keramischer Oberflächen herangezogen [40].

Abbildung 5 zeigt einen von Houas et al. postulierten photokatalytischen Abbaumechanismus [5]. Bereits im ersten Schritt kommt es hier zu einer Ringöffnung am Stickstoff und einer damit einhergehenden Zerstörung des π -Elektronensystems. Dadurch verschiebt sich das Extinktionsmaximum in den UV-Bereich, sodass sich die Konzentration anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes über die Zeit verfolgen lässt.

Im zweiten Schritt erfolgt die Öffnung am Schwefel und das Molekül zerfällt in zwei Anilinverbindungen, die in mehreren Folgereaktionen zu Benzolsulfonsäure und Phenol.

Abbildung 6 zeigt einen anderen Reaktionspfad, der von Zhang et al. postuliert wurde [41]. Hier gehen die Autoren zunächst von einer Demethylierung an den beiden äußeren Aminogruppen aus. Die Autoren erklären diesen Mechanismus damit, dass während der Reaktion eine relativ kleine Verschiebung des Extinktionsmaximums in den kürzerwelligen Bereich stattfindet (siehe Abbildung 7).

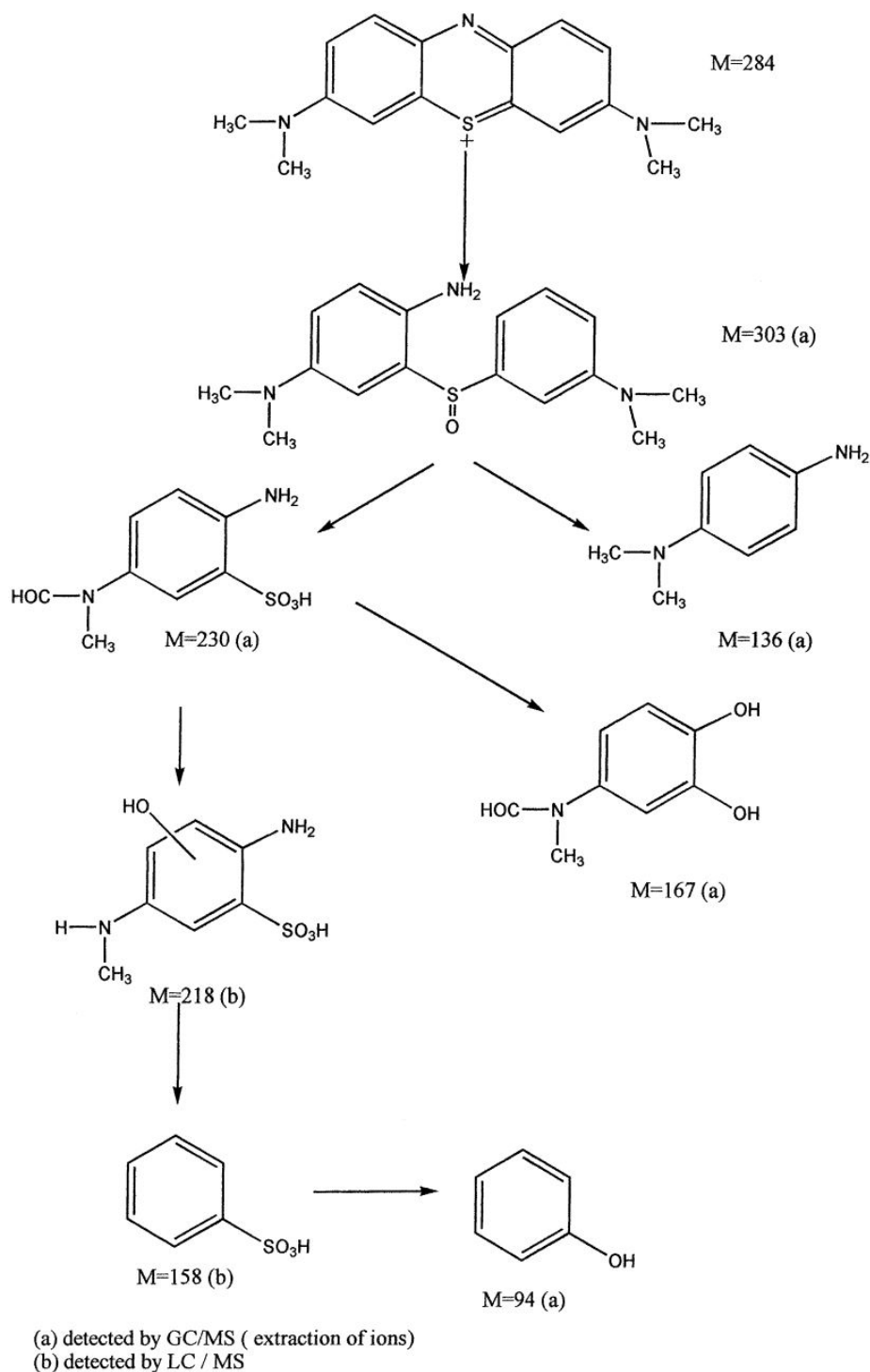


Abbildung 5: Reaktionsmechanismus des photokatalytischen Methylenblauabbaus nach Houas [5]. Bereits im ersten Schritt kommt es zu einer Ringöffnung und damit zur Zerstörung des π -Elektronensystems. Dadurch verschiebt sich das Extinktionsmaximum in den UV-Bereich. Es kommt zur Entfärbung.

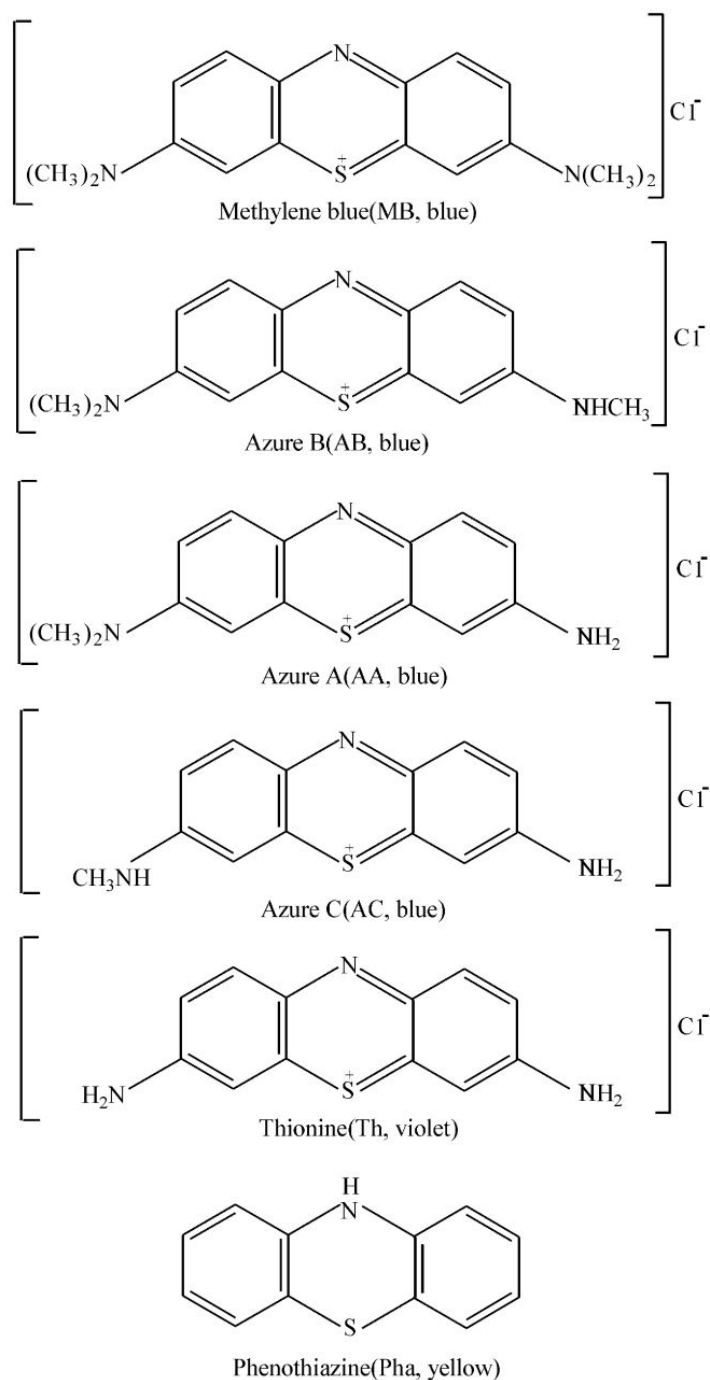


Abbildung 6: Zhang et al. haben eine Verschiebung des Extinktionsmaximums in der kurzwelligen Bereich beobachtet und postulieren daher einen N-Demethylierungsmechanismus [41]. Die Aminogruppen werden zunächst demethyliert und anschließend abgebaut. Dadurch verringert sich das Ausmaß des π -Elektronensystems, sodass es zur beobachteten Blauverschiebung kommt.

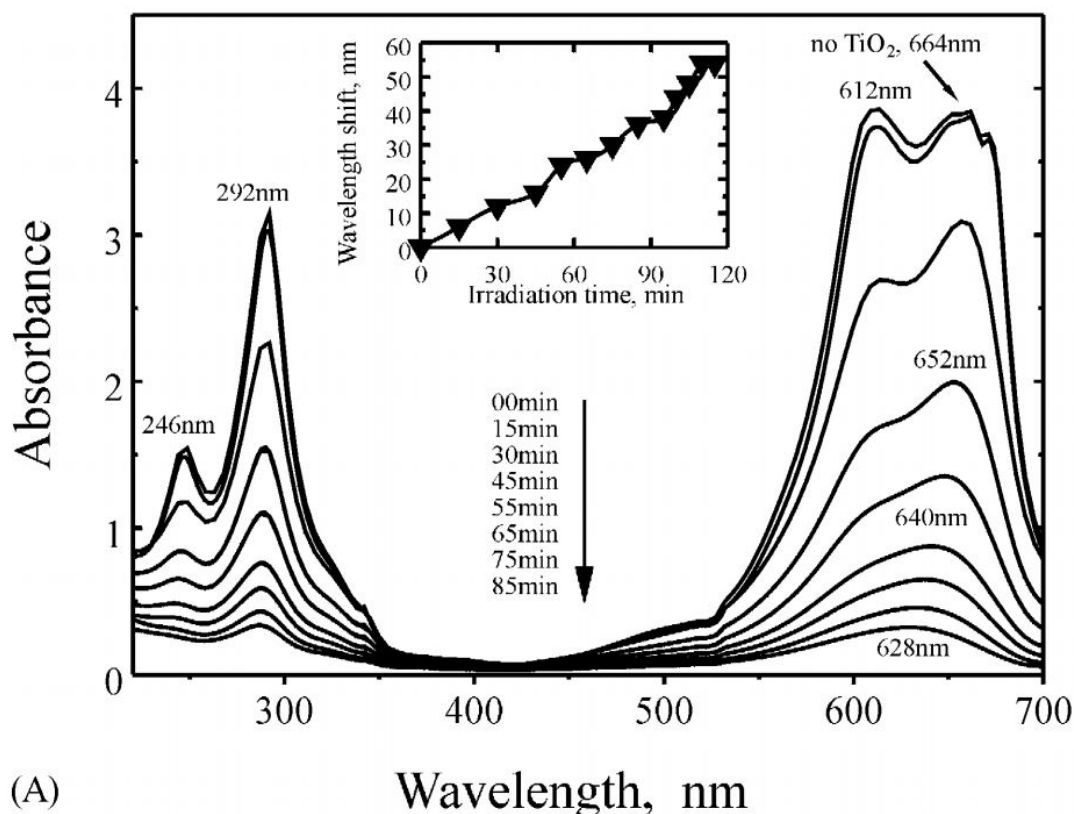


Abbildung 7: Die Verschiebung des Extinktionsmaximums in den blauen Spektralbereich wurde von Zhang et al. beobachtet [41]. Im großen Fenster sind die Extinktionsspektren zu sehen. Das kleine Fenster zeigt die relative Wellenlängenverschiebung mit zunehmender Reaktionsdauer.

Methylenblau ist eine besonders vorteilhafte Substanz, da es im ultravioletten Wellenlängenbereich keine Strahlung absorbiert, während es rotes Licht absorbiert. Deshalb ist eine besonders einfache Analytik im UV/Vis Spektrometer möglich. Gleiches gilt für viele andere organische Moleküle [42], z.B. für Orange II [43,44], Oxalsäure [45], Äpfelsäure [46, 47]. Neben wässrig gelösten Molekülen lassen sich auch Moleküle in der Gasphase abbauen [48].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben dem Abbau von Methylenblau auch der Abbau von zwei weiteren Substanzen als Qualifizierungsmaßstab herangezogen. In österreichischen Fließgewässern wurden in den letzten Jahren eine große Bandbreite an Medikamenten nachgewiesen [49]. Während einige Virostatika, Benzodiazepine, Antidepressiva und Antihypertensiva nicht nachgewiesen werden konnten, wurden andere Vertreter dieser Art in fast allen Gewässern nachgewiesen. Es konnte an dieser Stelle keine Systematik festgestellt werden. Aus den besonders auffälligen Vertretern wurden das Schmerzmittel Diclofenac (Abbildung 8) und das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure (Abbildung 9) ausgewählt.

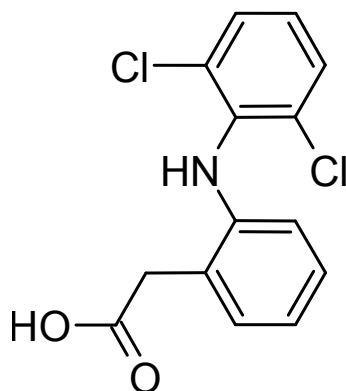


Abbildung 8: Strukturformel von Diclofenac, einem sehr verbreiteten Schmerzmittel, das sich seit einigen Jahren in Fließgewässern nachweisen lässt [49, 50].

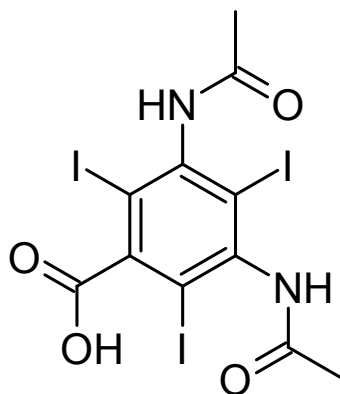


Abbildung 9: Strukturformel von Amidotrizoesäure, einem Röntgenkontrastmittel, das sich in Gewässern nachweisen lässt und als schwer abbaubar gilt [49].

2.4 Reaktorgeometrien

Die Verwendung von Gasentladungsröhren legt vor allem ein Reaktordesign nahe, bei dem die Lampen in die Reaktionslösung eingetaucht werden [45]. In der industriellen Praxis gibt es Ansätze, die auf der Geometrie eines Rührkessels aufbauen [51]. Diese sind in der Tat vorteilhaft, da die verwendeten Röhren in erster Näherung als isotropes Punktlicht zu verstehen sind. LEDs strahlen im Gegensatz dazu richtungsabhängig. Man spricht hier von Lambert'schen Strahlern. Der größte Strahlungsfluss wird nach vorn, d.h. in Richtung der Flächennormalen emittiert. Orthogonal zur Flächennormalen ist der Emissionsgrad null. Dazwischen wird idealerweise eine cosinus-förmige Abstrahlcharakteristik approximiert.

Besonders gut geeignet ist diese Abstrahlcharakteristik, wenn man Reaktoren von außen bestrahlt. Das ist im Fall von Laborreaktoren vorteilhaft, da sich Photoreaktionen in labortypischen Glasgeräten wie Rundkolben dadurch mit wenig Aufwand durchführen lassen. Abbildung 10 zeigt die Bestrahlungseinheit eines LED Photoreaktors, deren Erscheinungsbild an die Geometrie eines Korkringes angelehnt ist.

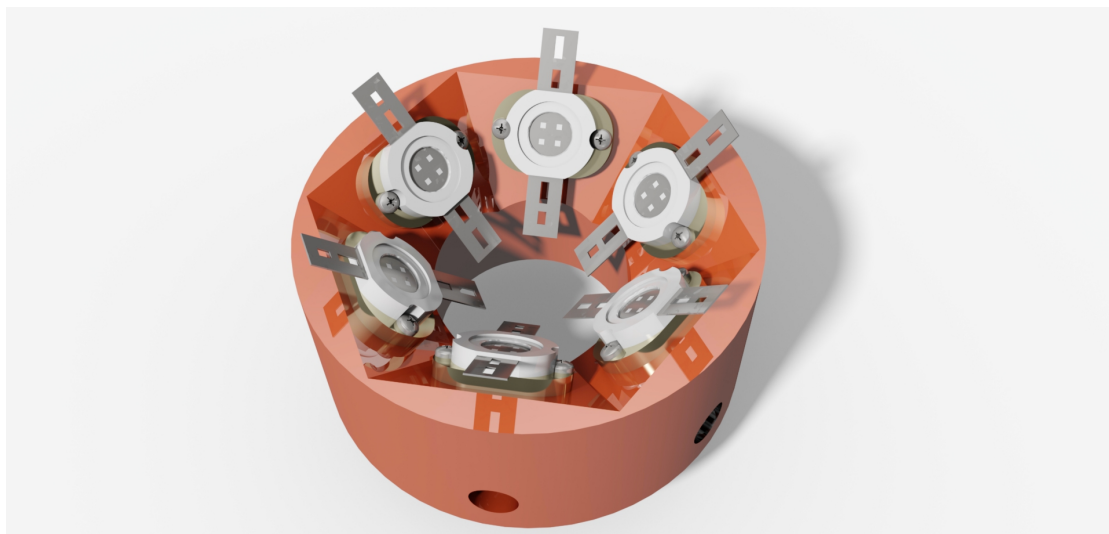


Abbildung 10: LED Anordnung zur Bestrahlung von Rundkolben [52].

Auch Rohrreaktoren lassen sich relativ einfach in Laboren einsetzen. Abbildung 11 zeigt einen Rohrreaktor, der von außen bestrahlt wird und bei dem die LEDs rückseitig mit dem Reaktionsmedium selbst gekühlt werden.

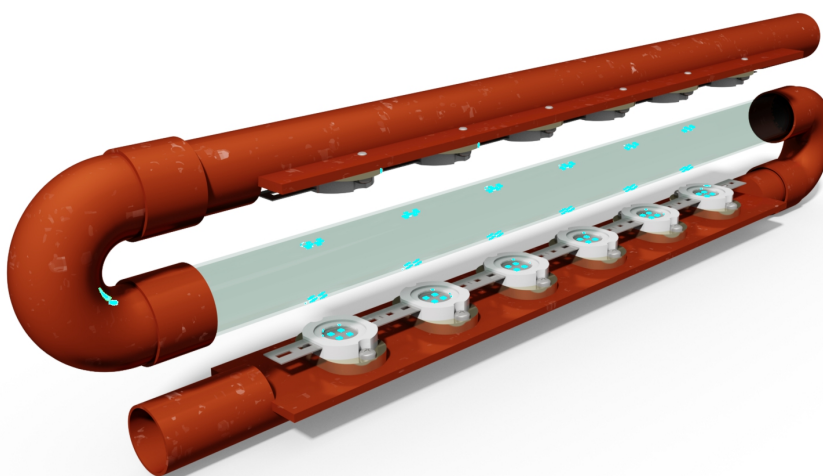


Abbildung 11: LED Photoreaktor in Rohrgeometrie

Der Nachteil dieser Geometrien ist, dass die Strahlung zunächst eine Glasschicht passieren muss, bevor die Strahlen in den Reaktor gelangen. Vor allem an gewölbten Oberflächen ist das problematisch, da die Reflexionsgrade bei großen Einfallswinkeln besonders hoch sind und deshalb nur wenig Strahlung in den Reaktor gelangt. Vorteilhafter ist es, die Reaktoren durch Tauchrohre von innen zu bestrahlen. Das ist bei homogenen Photoreaktionen unproblematisch. Wenn jedoch heterogene Photokatalysatoren eingesetzt werden sollen, ist diese Geometrie nicht optimal.

Setzt man fein dispergierte Photokatalysatorpartikeln ein, werden vergleichsweise große

Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Bei den häufig verwendeten P25 Nanopulvern wird die Problematik beim Abtrennen der Partikeln deutlich, da die Sinkgeschwindigkeiten sehr niedrig sind. Beim Versuch, die Katalysatoren auf die Innenseiten der Reaktionsgefäße [53] oder auf Trägermaterialien wie Glaskugeln [54–59], Aktivkohle [60, 61], Raschigringen [62, 63] oder diversen anderen Trägermaterialien [64] zu immobilisieren, kommt es zu deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten [65–69]. Das ist problematisch, da man einerseits gerne mit gut separierbaren Pellets in der Wirbelschicht oder im Festbett arbeiten möchte, andererseits aber nicht auf große Reaktionsgeschwindigkeiten verzichten möchte.

Ein wesentlicher Grund für die verringerten Abbauraten ist, dass mit der Immobilisierung die spezifische Oberfläche verringert wird. Dadurch werden zwar mehr Radikale auf der Oberfläche bereitgestellt, jedoch rekombinieren diese sehr schnell, sodass die Quantenausbeute abnimmt [6].

Um möglichst effiziente Reaktionen zu erreichen, muss die Strahlung möglichst gleichmäßig auf die Katalysatoroberfläche verteilt werden. Eine Möglichkeit, dies zu realisieren, stellen Mikroreaktoren [19, 70–78] oder Reaktoren mit optischen Fasern dar [8, 79–81]. Abbildung 12 zeigt einen Mikroflachbettreaktor, in dem der Katalysator auf die Innenseite des Strömungskanals immobilisiert ist. Durch das größere Verhältnis der aktiven Oberfläche zum Reaktionsvolumen sollen größere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden als mit anderen Immobilisierungsarten.

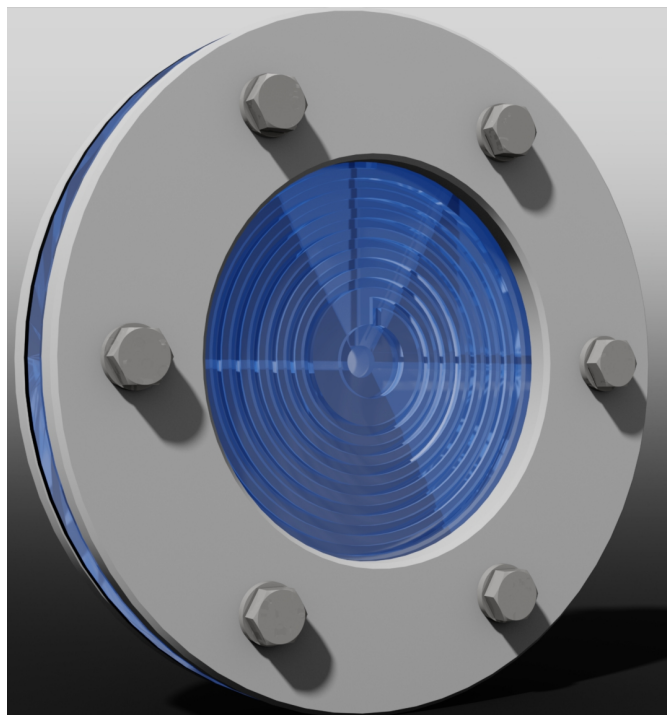


Abbildung 12: Mithilfe von Mikroflachbettreaktoren mit immobilisiertem Katalysator auf der Reaktorwand sollen größere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden, da das Verhältnis zwischen reaktiver Oberfläche und dem Reaktionsvolumen größer ist als bei anderen Immobilisierungsarten [19, 70–78].

2.5 Lichtwellenleiter-Reaktoren

Lichtwellenleiter-Reaktoren (engl. optical fiber reactors) bieten die Möglichkeit, die Strahlung einer Lichtquelle auf einem immobilisierten Katalysator zu verteilen. Besonders geeignet sind hierbei seitlich emittierende optische Fasern (engl. side glowing optical fibers) [8, 79–83]. In vielen Fällen besteht dieser Reaktortyp aus einer UV-Strahlungsquelle mit einem optischen Filter. Die Strahlen werden mithilfe einer Linse auf ein Ende eines Faserbündels fokussiert. Dort setzen sich die Strahlen unter der Totalreflexionsbedingung so weit fort, bis sie einen TiO_2 beschichteten Abschnitt erreichen, der in eine wässrige Lösung oder einen Gasstrom eingeführt wird [84–91]. Abbildung 13 zeigt exemplarisch das Prinzip eines solchen Reaktors.

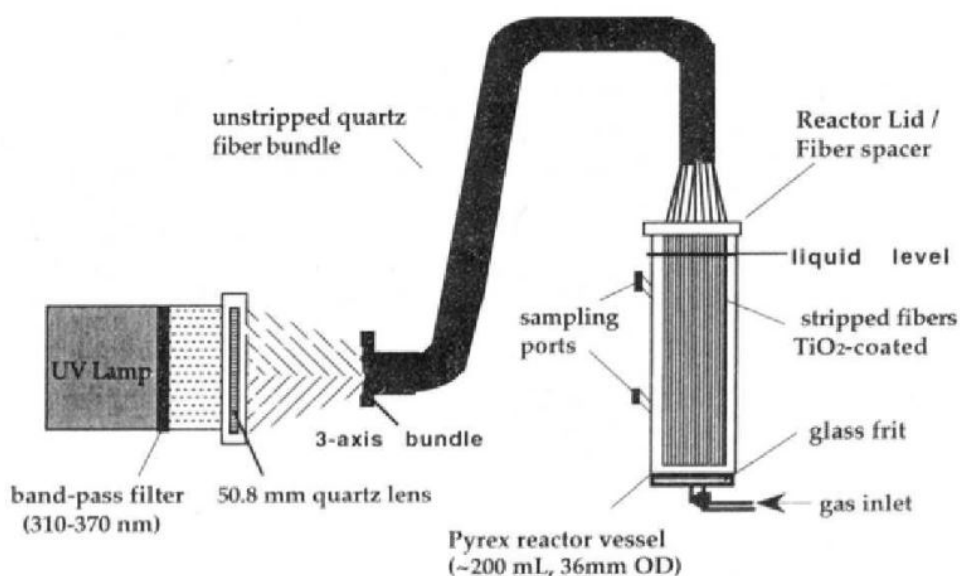


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Faserbündelreaktors [84]. Der Reaktor besteht aus einer Strahlungsquelle, deren Strahlung zunächst gefiltert wird und mit einer Linse in ein Quarzfaserbündel eingekoppelt wird. Das Ende der Fasern ist mit TiO_2 (Degussa P25) Partikeln beschichtet und taucht in ein Reaktionsgefäß ein.

Ein verbreiteter Ansatz zur Strahlungsausbreitung führt zu folgenden Beobachtungen [7]: Nachdem die Strahlung in die Faser eingekoppelt worden ist, breiten sich die Lichtstrahlen unter der Totalreflexionsbedingung innerhalb der Faser aus. Um möglichst geringe Strahlungsverluste zu erzeugen, ist die Faser dort, wo keine TiO_2 Partikeln vorhanden sind, oft mit einer reflektierenden Ummantelung umgeben. Treffen die Strahlen auf die TiO_2 Partikeln, werden die Photonen gestreut und ein Teil der Strahlung verlässt die Faser. Abbildung 14 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Strahlungsauskopplung wird dabei häufig mit einem exponentiellen Ansatz approximiert (vgl. Gl. 2.1) [7, 8].

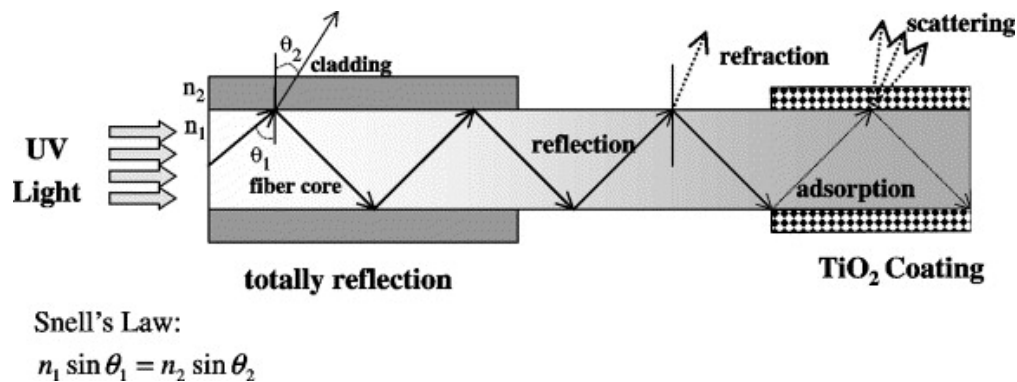


Abbildung 14: Betrachtung eines einzelnen Strahls in einer optischen Faser [7]. In demjenigen Teil der Faser, der mit einer Ummantelung umgeben ist, breitet sich der Strahl unter Totalreflexion aus. Ein Teil der Strahlung geht durch Brechung / Fresnelreflexion verloren. Sobald die Strahlen auf die Katalysatorpartikeln treffen, kommt es zur Lichtstreuung.

$$\Phi(x) = \Phi_0(x) \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2.1)$$

$\Phi(x)$ ist der Photonenfluss, der sich an der Stelle x noch in der Faser befindet. $\Phi_0(x)$ ist der Photonenfluss, der sich an der Stelle $x = 0$ in der Faser befindet. α ist der Auskopplungskoeffizient. Oft werden hierzu Laserlichtquellen oder andere punktförmige kohärente Strahler angenommen, deren Licht sich winkelunabhängig nur in eine Richtung ausbreitet (Einzelstrahlbetrachtung) [7, 8, 87]. In der Praxis wird allerdings häufig mit LEDs gearbeitet, die inkohärente und anisotrope Strahler sind. Das bedeutet, dass die Strahlung einer bestimmten Charakteristik genügt. Grob vereinfacht wird die größte abgestrahlte Intensität nach vorne erreicht, während die Intensität zur Seite immer mehr abnimmt. Phasenraumbetrachtungen berücksichtigen das Auftreten vieler Strahlen in viele verschiedene Richtungen mit jeweils unterschiedlichen Intensitäten [92].

Darüberhinaus muss berücksichtigt werden, mit welcher Methode die Fasern beschichtet werden. Pulverbeschichtungen führen zu rauen und matten Oberflächen, während Sol-Gel Beschichtungen zu vergleichsweise glatten Filmen führen [93]. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Strahlungsauskopplungen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Mechanismen für die Grenzfälle ideal matter Oberflächen und für ideal glatte geschlossene Filme diskutiert.

3 Theorie

3.1 Lambert'scher Strahler

Bedingt durch ihre Bauform als dünne, flache Chips strahlen LEDs häufig mit der Charakteristik eines Lambert'schen Strahlers (Abb. 15). Betrachtet wird die winkelabhängige Strahlungsintensität $I(\theta)$ auf der Vorderseite der LED ($-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$). Auf der Rückseite befindet sich ein Kühlkörper. Diese Fläche wird als nicht strahlend angenommen. Gl. 3.1 zeigt den Zusammenhang der Strahlungsintensität I und dem Winkel zur Flächennormalen θ .

$$I(\theta) = I_{\max} \cdot \cos(\theta) \quad (3.1)$$

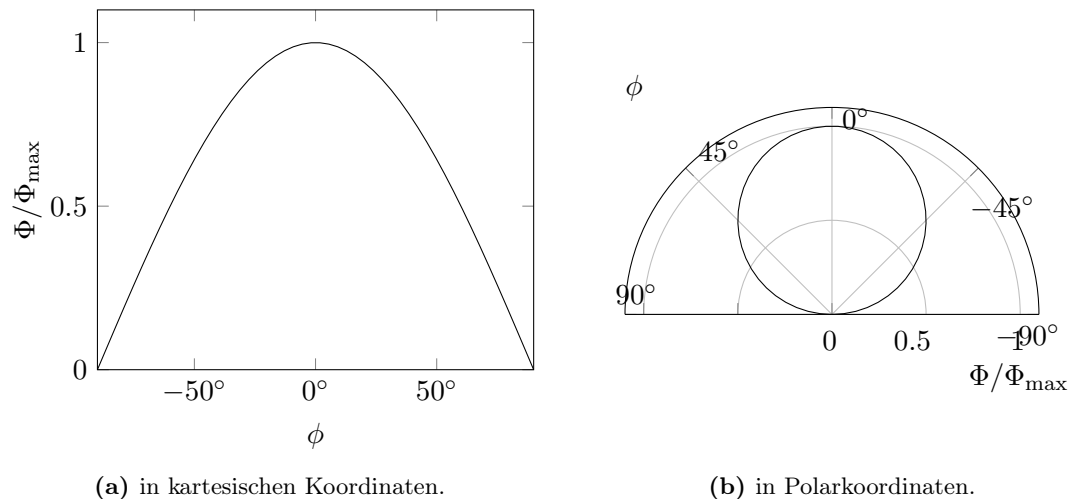


Abbildung 15: Abstrahlcharakteristik eines Lambert'schen Strahlers in kartesischen Koordinaten (15a) und in Polarkoordinaten (15b). Die auf das Maximum normierte Intensität verläuft gemäß $\Phi(\phi) = \Phi_{\max} \cdot \cos(\phi)$.

Es gibt eine Diskrepanz zwischen der beobachtbaren Strahlungsleistung im zweidimensionalen Fall und im dreidimensionalen Fall. Der vom Strahler emittierte Strahlungsfluss (Strahlungsleistung) Φ ergibt sich durch Integration über die Raumwinkelemente $d\Omega$ des oberen Halbraumes ($0 \leq \theta \leq \pi/2$). Dieser Ansatz ist in Gl. 3.2 dargestellt. Dieser Ausdruck gleicht dem Integral der Intensität ($\partial\Phi/\partial\Omega$) über den gesamten Halbraum Ω . Die Intensität $I(\theta, \phi)$ hängt vom Winkel zur Flächennormalen θ (engl. co-latitude) ab und wird von 0° bis 90° integriert. Anders als im zweidimensionalen Fall wird im dreidimensionalen Fall auch über den Azimutwinkel ϕ von 0° bis 360° integriert (vgl. Gl. 3.5). Das führt dazu, dass sich die θ -Abhängigkeit in Anlehnung an Gl. 3.7 in Form einer $\sin^2(\theta)$ Funktion zeigt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 16 dargestellt. Dort ist zu sehen dass das zweidimensionale Modell zwar größere Strahlungsflüsse vorhersagt als das dreidimensionale, jedoch bei kleinen Winkeln θ die beiden Funktionen in guter Näherung übereinstimmen.

$$\Phi = \int_{\Omega} d\Phi \quad (3.2)$$

$$= \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial \Omega} d\Omega \quad (3.3)$$

$$= \int_{\Omega} I d\Omega \quad (3.4)$$

$$= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} I(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (3.5)$$

$$= I_{\max} \cdot \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \cdot \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (3.6)$$

$$= I_{\max} \cdot 2\pi \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \sin^2(\theta) \right]_0^{\pi/2} \quad (3.7)$$

$$= I_{\max} \cdot \pi \quad (3.8)$$

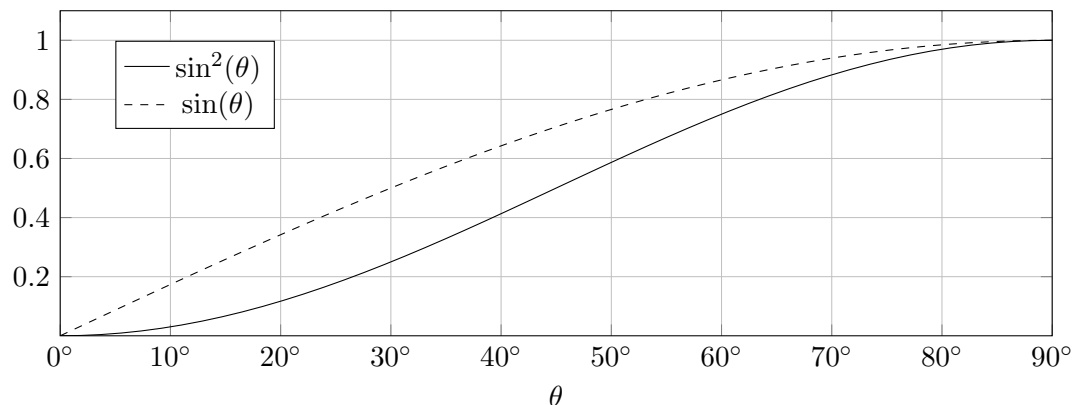


Abbildung 16: Es gibt eine Diskrepanz zwischen der dreidimensionalen Betrachtung eines Lambertstrahlers $\sin^2(\theta)$ und dem zweidimensionalen Modell $\sin(\theta)$. Das zweidimensionale Modell sagt etwas größere Strahlungsflüsse vorher als das dreidimensionale Modell. Bei großen Winkeln θ ist dieser Unterschied jedoch vernachlässigbar klein.

3.2 Brechungsgesetze

Lichtstrahlen setzen sich in homogenen Medien linear fort [94]. Treffen die Strahlen auf eine Phasengrenze, ändert sich die Richtung des Lichtstrahls. Ferner erreicht nur ein Teil der Strahlung das andere Medium, der andere Teil wird reflektiert.

Konventionsgemäß gelten die Winkel des Strahls zur Flächennormale (Einfallslot) als Einfalls- und Reflexionswinkel. Für den reflektierten Anteil gilt, dass der Reflexionswinkel θ_2 ist in diesem Fall genauso groß ist wie der Einfallswinkel θ_1 . Die Richtung des gebrochenen Anteils jedoch ergibt sich anhand des Snellius'schen Brechungsgesetzes

mithilfe der Brechungsindizes n_1 und n_2 .

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (3.9)$$

$$\theta_2 = \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \theta_1 \right) \quad (3.10)$$

Aus Gl. 3.9 ergibt sich der Reflexionswinkel als Funktion des Einfallswinkels. Abbildung 17 zeigt diesen gemäß Gl. 3.10 schematisch für einige Materialien. Beim Übergang vom optisch dichten ins optisch dünne Medium $n_1/n_2 > 1$ können Reflexionswinkel größer als 90° erreicht werden. Es kommt dann zur vollständigen Reflexion. Der zugehörige Einfallswinkel θ_c heißt kritischer Winkel oder Totalreflexionswinkel und ergibt sich anhand Gl. 3.11. In Abschnitt 3.4 wird dieser Zusammenhang für den Öffnungswinkel eines Lichtleitstabes bzw. einer Lichtleitfaser verwendet.

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (3.11)$$

Beim Übergang vom optisch dünnen ins optisch dichte Medium $n_1/n_2 < 1$ kommt dieser Fall nicht zustande. Stattdessen spricht man bei großen Einfallswinkeln von streifendem Einfall, der in speziellen Verfahren der Röntgendiffraktometrie genutzt wird [95,96].

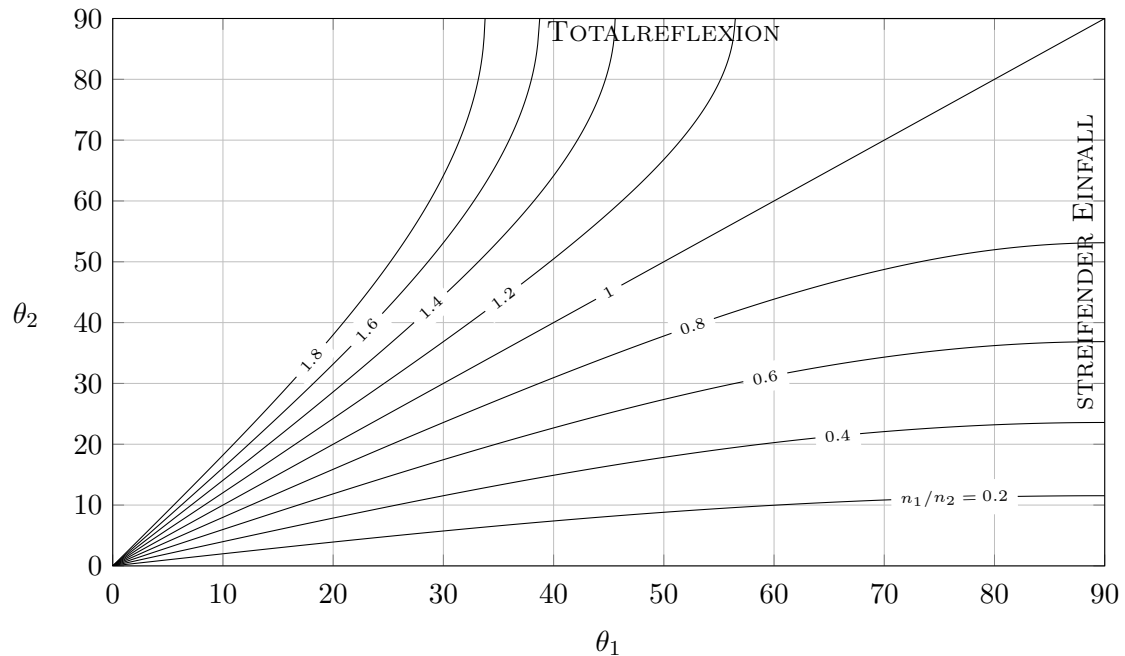


Abbildung 17: Reflexionswinkel θ_2 als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für unterschiedliche Verhältnisse der Brechungsindizes n_1 und n_2 . Findet der Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Material statt, gibt es kritische Winkel, bei denen es zur Totalreflexion kommt ($\theta_2 = 90$).

3.3 Fresnel'sche Formeln

Zur Berechnung der Reflexionsgrade bei Lichtbrechung an Grenzflächen werden zwei Grenzfälle für linear polarisiertes Licht unterschieden [97]. Für unpolarisiertes Licht ergibt sich aus diesen ein mittlerer Reflexionsgrad.

Als transversal-magnetische Welle (TM) bezeichnet man eine linear polarisierte Lichtwelle, deren \vec{B} -Feld Vektor senkrecht zu der aus dem Einfallsvektor der Lichtwelle und dem Normalenvektor der Grenzfläche aufgespannten Fläche, der sogenannten Einfallsebene, steht. \vec{E} liegt hierbei in der Einfallsebene. Alternative Bezeichnungen in der Literatur sind parallele-, p - oder π -Polarisation.

Der zweite Grenzfall beschreibt transversal-elektrische Wellen (TE). Als solche bezeichnet man Lichtwellen deren \vec{E} -Feld Vektor senkrecht zur Einfallsebene steht und \vec{B} in der Einfallsebene liegt. Hier finden sich auch die Bezeichnungen senkrechte- s - oder σ -Polarisation.

Die Reflexions- und Transmissionsfaktoren r und t beschreiben, um welchen Faktor sich die \vec{E} -Feld Amplituden bei der Reflexion bzw. Transmission ändern.

$$r = \frac{E_{\text{refl}}}{E_{\text{ein}}} \quad (3.12)$$

Für die beiden Fälle gelten folgende Reflexionsfaktoren.

$$r_{\text{TE}} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_1 - n_2 \cdot \cos \theta_2}{n_1 \cdot \cos \theta_1 + n_2 \cdot \cos \theta_2} \quad (3.13)$$

$$r_{\text{TM}} = \frac{n_1^{-1} \cdot \cos \theta_1 - n_2^{-1} \cdot \cos \theta_2}{n_1^{-1} \cdot \cos \theta_1 + n_2^{-1} \cdot \cos \theta_2} \quad (3.14)$$

$$= \frac{n_2 \cdot \cos \theta_1 - n_1 \cdot \cos \theta_2}{n_2 \cdot \cos \theta_1 + n_1 \cdot \cos \theta_2} \quad (3.15)$$

Durch Umformung ergibt sich

$$r_{\text{TE}} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.16)$$

$$r_{\text{TM}} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.17)$$

Der Reflexionswinkel θ_2 ergibt sich explizit aus dem Brechungsgesetz Gl. 3.10. Er lässt sich wegen $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ aus Gl.3.16 und 3.17 mittels Ansatz aus Gl. 3.9 eliminieren.

$$n_2 \cdot \cos \theta_2 = \pm n_2 \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \theta_2} \quad (3.18)$$

$$= \sqrt{n_2^2 - n_2^2 \cdot \sin^2 \theta_2} \quad (3.19)$$

$$= \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1} \quad (3.20)$$

Daraus ergeben sich mit $\tilde{n} = n_2/n_1$

$$r_{\text{TE}} = \frac{\cos \theta_1 - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta_1}}{\cos \theta_1 + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta_1}} \quad (3.21)$$

$$r_{\text{TM}} = \frac{\tilde{n}^2 \cdot \cos \theta_1 - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta_1}}{\tilde{n}^2 \cdot \cos \theta_1 + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta_1}} \quad (3.22)$$

Abbildung 18 zeigt die Reflexionsfaktoren r und Transmissionsfaktoren t für den Übergang von $n_1 = 1$ nach $n_2 = 1.4$ als Funktion des Einfallswinkels θ_1 . Analog dazu sind in Abbildung 19 die durch Quadrierung der Reflexionsfaktoren erhaltenen Reflexionsgrade ϱ_{TE} für transversalelektrische Wellen, ϱ_{TM} für transversalmagnetische Wellen, sowie deren arithmetisches Mittel $\bar{\varrho}$ aufgetragen. Für inkohärente Strahlung, wie sie von LEDs emittiert wird, ist es sinnvoll, den mittleren Reflexionsgrad zu verwenden.

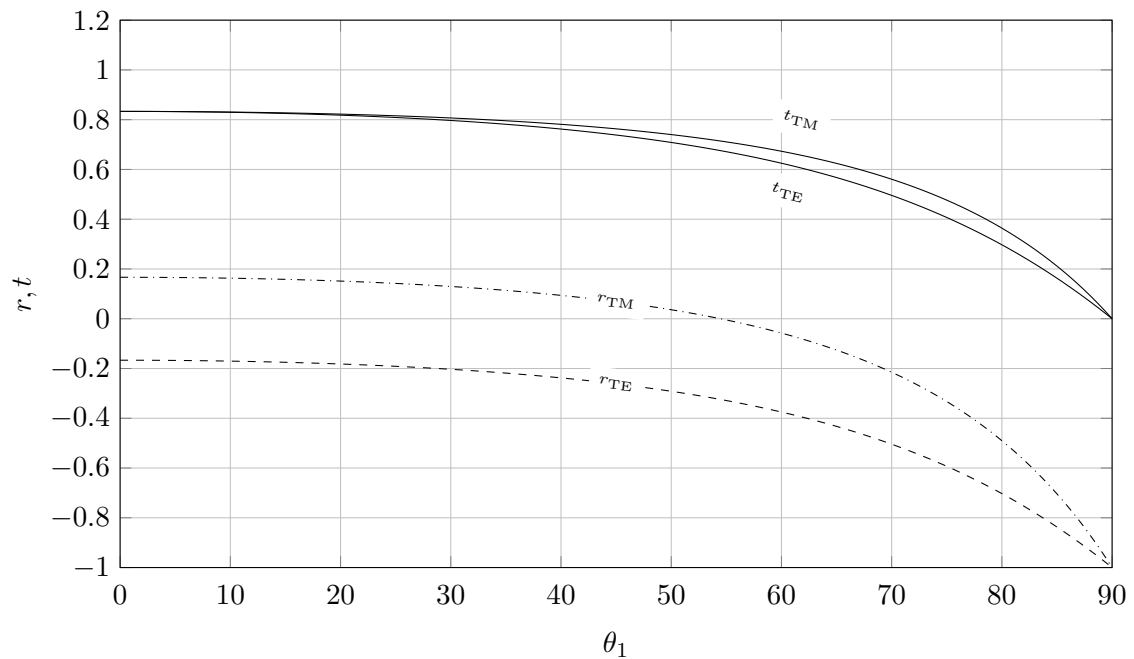


Abbildung 18: Reflexionsfaktoren r und t als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1$ nach $n_2 = 1.4$.

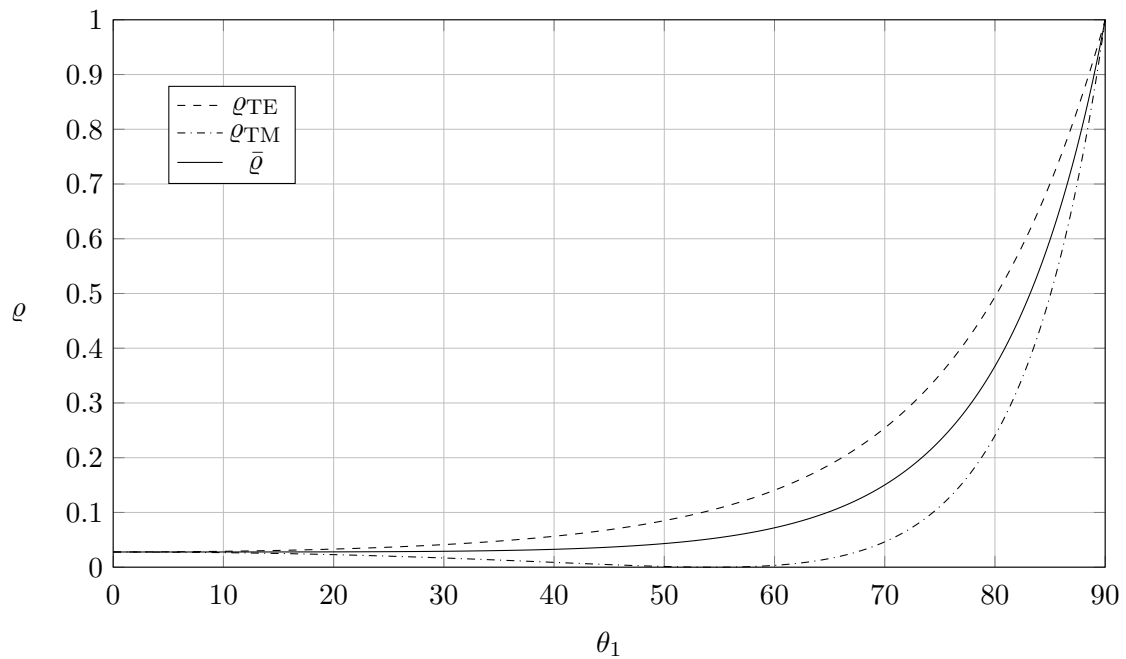


Abbildung 19: Reflexionsgrade transversalelektrischer Wellen ρ_{TE} , transversalmagnetischer Wellen ρ_{TM} und unpolarisierter Wellen $\bar{\rho}$ als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.0$ nach $n_2 = 1.4$.

Während es für Gl. 3.21 und Gl. 3.22 beim Übergang vom optisch dünne ins optisch dichte Medium stets reelle Lösungen gibt, ist dies beim Übergang vom optisch dichte ins optisch dünne Medium nicht mehr der Fall, da die Diskriminanten in Gl. 3.21 und Gl. 3.21 bei genügend großen Einfallswinkeln kleiner als null werden.

Physikalisch bedeutet das, dass die Reflexionsfaktoren den Wert 1 annehmen. Es kommt also zur Totalreflexion. Die Reflexionsfaktoren r für den Übergang von $n_1 = 1.4$ nach $n_2 = 1.0$ sind in Abbildung 20 gezeigt. Analog dazu sind in Abbildung 21 die Reflexionsgrade ρ dargestellt. Dort ist zu sehen, dass es ab einem Einfallswinkel von etwa 45° zur Totalreflexion kommt.

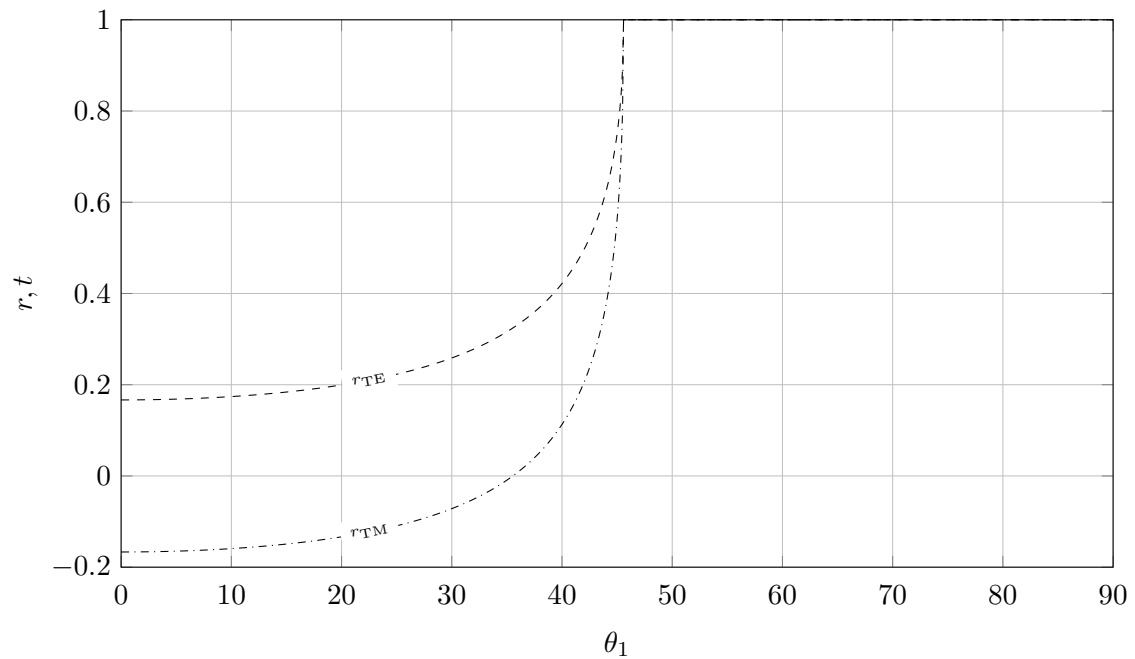


Abbildung 20: Reflexionsfaktoren r als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.4$ nach $n_2 = 1$.

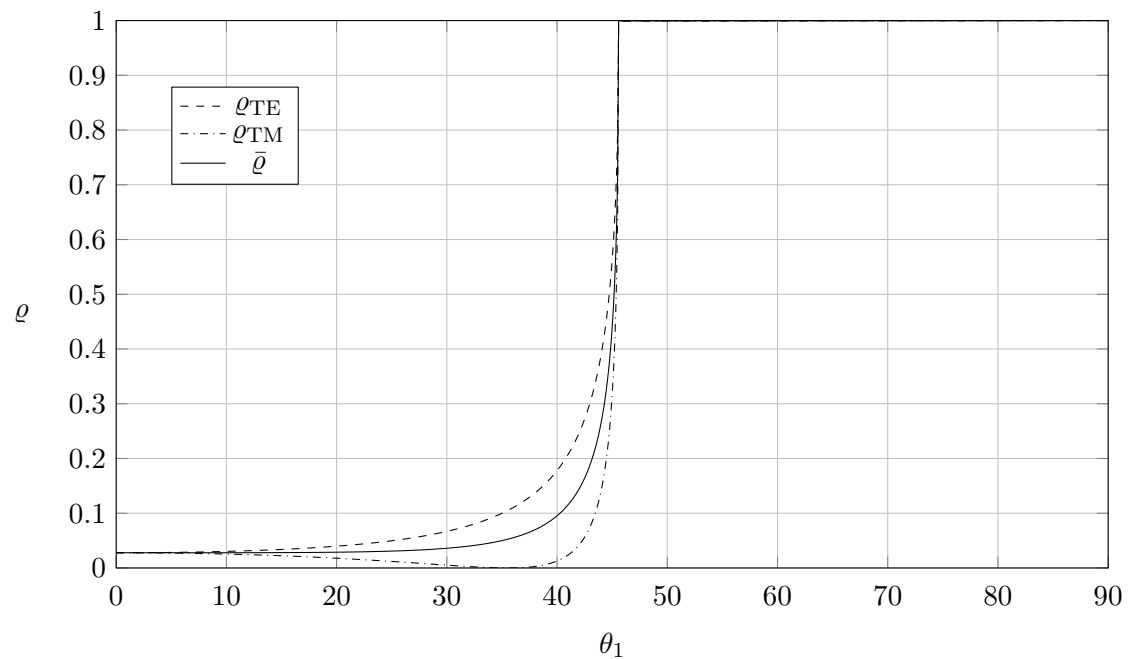


Abbildung 21: Reflexionsgrad ϱ als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.4$ nach $n_2 = 1.0$. Bei etwa $\theta_1 > 45$ wird der mittlere Reflexionsgrad 1. Es kommt zur Totalreflexion.

3.4 Numerische Apertur

In erster Näherung lässt sich die Ausbreitung von Strahlung mithilfe geometrischer Methoden beschreiben [97]. Im Rahmen eines vereinfachten zweidimensionalen Modells werden lediglich paraxiale Strahlen, also solche Strahlen, die die optische Achse schneiden, berücksichtigt.

Entscheidend darüber, ob ein Strahl, der von einer Quelle emittiert wurde, sich in einem optischen Leiter ausbreitet, sind zwei Annahmen:

1. Nur Strahlen, die auf die Stirnseite der Faser treffen, gelangen auch in die Faser.
2. Nur Strahlen, die innerhalb eines bestimmten Winkels auf die Faser treffen, werden auch weitergeleitet.

Die Ausbreitung von Strahlung in optischen Fasern geschieht durch Totalreflexion der Strahlen an der Materialgrenze. Abb. 22 zeigt eine Situation, in der drei Strahlen zwar alle im selben Punkt, jedoch mit unterschiedlichem Einfallswinkel θ_0 auf die Faser treffen.

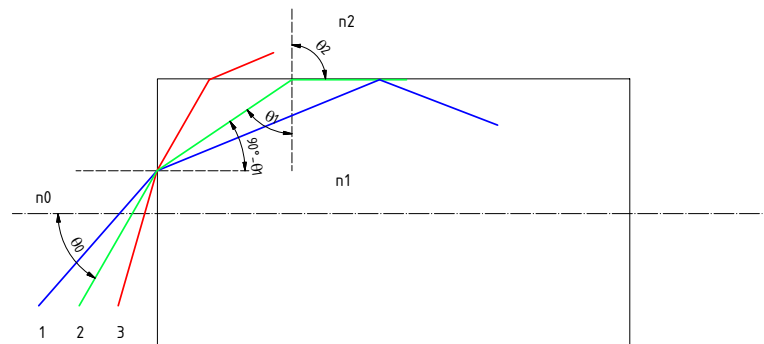


Abbildung 22: Strahlengang bei unterschiedlichen Einfallswinkeln nach [97].

Der Übergang an den Materialgrenzen wird durch das Snellius'sche Brechungsgesetz (Gl. 3.23) beschrieben [97]. Es sei n_i der Brechungsindex des Mediums und θ_i der Winkel des Lichtstrahls zur Flächennormalen. Es gelte $i = 0$ vor Erreichen der Faser, $i = 1$ innerhalb der Faser und $i = 2$ seitlich außerhalb der Faser. Die Wellenlänge der einfallenden Lichtstrahlen sei identisch, die farbliche Darstellung dient lediglich zur besseren Unterscheidung.

STRAHL 1: Der blaue Strahl trifft in einem verhältnismäßig steilen, also kleinen, Winkel auf die Stirnseite und wird beim Übergang ins optisch dichtere Medium zum Lot (Flächennormale) hin gebrochen. Er durchläuft die Faser und wird an deren äußerer Grenze wiederum gebrochen, diesmal jedoch, unter der Annahme $n_1 \geq n_2$, vom Lot weg. Dabei ist der Ausfallswinkel $\theta_2 > 90$, sodass der Strahl reflektiert wird.

STRAHL 2: Der grüne Strahl trifft in gerade demjenigen Winkel auf die Stirnseite mit dem sich der Ausfallswinkel $\theta_2 = 90$ ergibt.

STRAHL 3: Der rote Strahl trifft in einem Winkel auf die Stirnseite mit dem sich ein Ausfallswinkel $\theta_2 < 90$ ergibt. Der Strahl wird nicht reflektiert, sondern verlässt unter Brechung die Faser.

Der Akzeptanzwinkel der Faser ist durch den Einfallswinkel von Strahl 2 gekennzeichnet und ergibt sich aus Gl. 3.23 – 3.32.

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \underbrace{\sin 90}_{=1} \quad (3.23)$$

$$\sin \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.24)$$

$$n_0 \cdot \sin \theta_0 = n_1 \cdot \sin (90 - \theta_1) \quad (3.25)$$

$$\sin \theta_0 = \frac{n_1}{n_0} \cdot \sin (90 - \theta_1) \quad (3.26)$$

$$= \frac{n_1}{n_0} \cdot \cos (\theta_1) \quad (3.27)$$

$$= \frac{n_1}{n_0} \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \theta_1} \quad (3.28)$$

$$= \frac{n_1}{n_0} \cdot \sqrt{1 - \frac{n_2^2}{n_1^2}} \quad (3.29)$$

$$= \frac{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{n_0} \quad (3.30)$$

$$n_0 \cdot \sin \theta_0 = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3.31)$$

$$\theta_0 = \arcsin \left(\frac{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{n_0} \right) \quad (3.32)$$

In Abbildung 23 ist der Akzeptanzwinkel θ_0 in Abhängigkeit des Fasermaterials (n_1) für einige Umgebungen bzw. Umhüllungen (n_2) aufgetragen. Abbildung 24 zeigt den Akzeptanzwinkel in Abhängigkeit des umhüllenden Materials für einige Fasermaterialien. Es wurde dabei angenommen, dass die Strahlen aus der Luft bzw. aus dem Vakuum ($n_0 = 1$) in die Faser eingekoppelt werden.

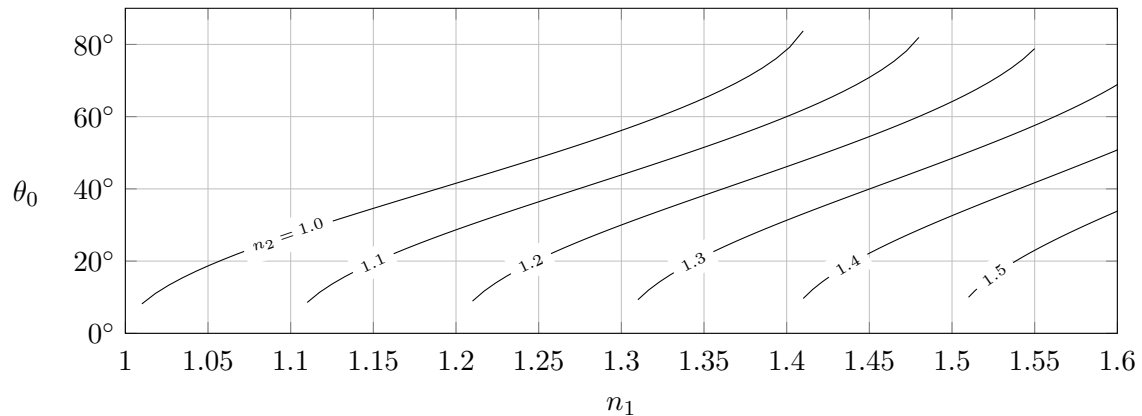


Abbildung 23: Öffnungswinkel θ_0 für Strahlen, die aus dem Vakuum auf die Eintrittsfläche treffen ($n_0 = 0$) in Abhängigkeit des Brechungsindex der Lichtleitfaser n_1 bei unterschiedlichen Umhüllungen (n_2). Berechnet nach Gl. 3.32.

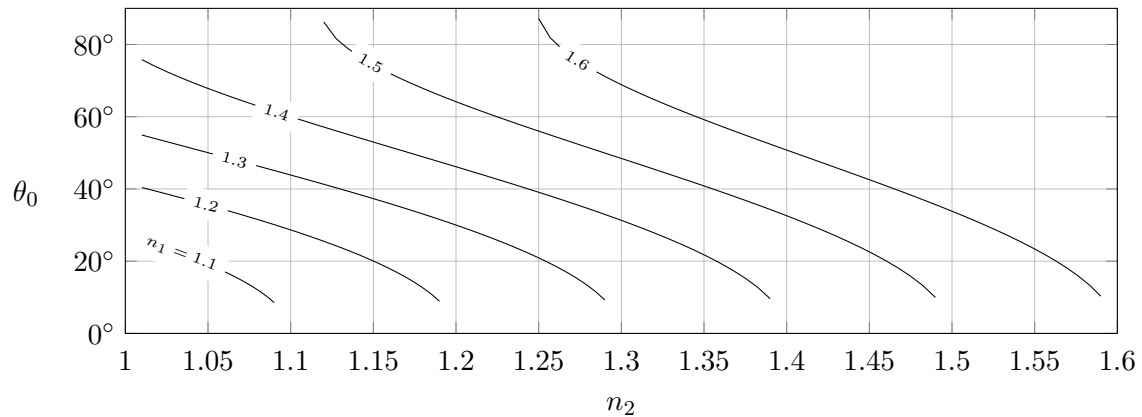


Abbildung 24: Öffnungswinkel θ_0 für Strahlen, die aus dem Vakuum auf die Eintrittsfläche treffen ($n_0 = 1$) in Abhängigkeit des Brechungsindex der Umhüllung n_2 bei unterschiedlichen Fasermaterialien (n_1). Berechnet nach Gl. 3.32.

3.5 Einkoppeleffizienz

Der Abstrahlwinkel des Lambertstrahlers und Einfallwinkel auf die Eintrittsfläche sind Wechselwinkel an Parallelen, damit also gleich. Es können also nur Strahlen aufgenommen werden, die vom Lambertstrahler zwischen $-\theta_0$ und θ_0 emittiert werden. In einem vereinfachten zweidimensionalen Modell werden paraxiale Strahlen, beschrieben durch einen Abstand von der optischen Achse x und einen Winkel θ zur optischen Achse beschrieben. Der in Gl. 3.4 beschriebene gesamte Strahlungsfluss vereinfacht sich dadurch zu Gl. 3.33.

Der eingekoppelte Strahlungsfluss durch den Öffnungswinkel θ_0 als Integrationsgrenzen (Gl. 3.37). Dessen Verhältnis zum gesamtheitlich emittierten Strahlungsfluss (Gl. 3.33) bemisst die Effektivität der Einkopplung (Gl. 3.38) und ist in Abbildung 25 gezeigt.

$$\Phi_0 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta) d\theta \quad (3.33)$$

$$= I_{\max} \cdot \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \quad (3.34)$$

$$= I_{\max} \cdot [\sin(\theta)]_{-\pi/2}^{\pi/2} \quad (3.35)$$

$$= 2 \cdot I_{\max} \quad (3.36)$$

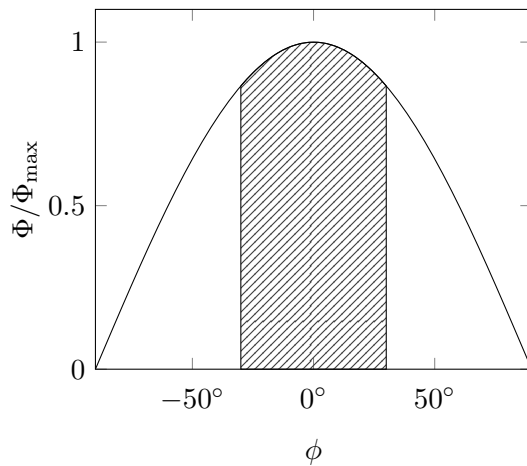
$$\Phi_{\text{ein}} = \int_{-\theta_0}^{\theta_0} \Phi(\phi) d\phi \quad (3.37)$$

$$\eta = \frac{\Phi_{\text{ein}}}{\Phi_0} \quad (3.38)$$

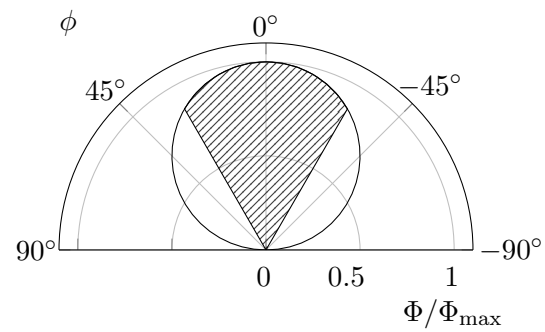
$$= \frac{I_{\max} \cdot [\sin(\theta)]_{-\theta_0}^{\theta_0}}{2 \cdot I_{\max}} \quad (3.39)$$

$$= \sin(\theta_0) \quad (3.40)$$

Der Wirkungsgrad η wird im zweidimensionalen Fall durch die Funktion $\eta_2 = \sin(\theta_0)$ und im dreidimensionalen Fall durch die Funktion $\eta_3 = \sin^2(\theta_0)$ wiedergegeben.



(a) in kartesischen Koordinaten.

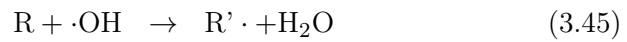
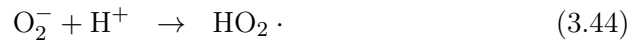
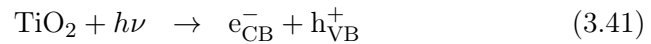


(b) in Polarkoordinaten.

Abbildung 25: Kombination der Abstrahlcharakteristik eines Lambertstrahlers und dem Akzeptanzwinkel eines Lichtleiters (hier arbiträr $\alpha = 30$). In kartesischen Koordinaten (25a) zeigt die schraffierte Fläche die aufgenommene Strahlung. Ein unmittelbarer Vergleich in Polarkoordinaten (25b) ist nicht möglich. Hier ist der aufgenommene Strahlungsfluss augenscheinlich größer.

3.6 Kinetik des photokatalytischen Abbaus

Der Abbau organischer Moleküle findet an der Katalysatoroberfläche statt. Treffen Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke des Materials ist, auf einen Halbleiter, kommt es zur Elektronen-Loch-Paar Trennung. Die entstandenen Löcher reagieren mit Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen. Diese wiederum reagieren mit organischen Molekülen oder rekombieren. Ein zweiter Reaktionspfad ist die direkte Oxidation durch Löcher [5, 6].



Ein Geschwindigkeitsgesetz für die Abbaureaktion eines Eduktes A zum Produkt P lässt sich in Form eines Langmuir-Hinshelwood Mechanismus formulieren. Dazu wird angenommen, dass die Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist und die Sorption der Reaktanden schnell abläuft. Dadurch lassen sich Gleichgewichtskonstanten in Form des Massenwirkungsgesetzes formulieren.

Im ersten Schritt sorbiert A an ein aktives Zentrum des Katalysators S. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist der Quotient aus dem Besetzungsgrad Θ_A und dem Besetzungsgrad der freien Zentren Θ_0 , sowie der Konzentration des Eduktes c_A . Völlig analog lässt sich auch die Sorption des Produktes P beschreiben.



$$K_A = \frac{\Theta_A}{c_A \cdot \Theta_0} \quad (3.50)$$



$$r = k_{\text{cr}} \cdot \Theta_A \quad (3.52)$$



$$K_P = \frac{\Theta_P}{c_P \cdot \Theta_0} \quad (3.54)$$

$$\sum_i \Theta_i = 1 \quad (3.55)$$

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + K_A \cdot c_A + K_P \cdot c_P} \quad (3.56)$$

$$r = \frac{k_{\text{cr}} K_A c_A}{1 + K_A \cdot c_A + K_P \cdot c_P} \quad (3.57)$$

$$\approx k_{\text{cr}} K_A c_A \quad (3.58)$$

$$= k_{\text{obs.}} \cdot c_A \quad (3.59)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{obs.}} \cdot c_A \quad (3.60)$$

$$c_A(t) = c_{A,0} \cdot e^{-k_{\text{obs.}} \cdot t} \quad (3.61)$$

$$\ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = k_{\text{obs.}} \cdot t \quad (3.62)$$

Die Reaktion auf der Oberfläche laufe nach erster Ordnung ab und sei das Produkt aus dem Reaktionskoeffizienten der Oberflächenreaktion k_{cr} und der relativen Zahl der mit A besetzten Zentren Θ_A . Definitionsgemäß gilt, dass die Summe aller relativen Besetzungsgrade 1 ist. Durch Umstellen und Einsetzen der Massenwirkungsgesetze, lässt sich ein Ausdruck für Θ_0 herleiten. Setzt man diesen ins Geschwindigkeitsgesetz ein, erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r .

Für Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten gilt, dass sich noch kein Produkt gebildet hat und dieser Term wegfällt. Für geringe Eduktkonzentrationen gilt ferner $K_A \cdot c_A \ll 1$, sodass man in guter Näherung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erhält.

Die Differentialgleichung Gl. 3.60 wird durch Variablentrennung gelöst (Gl. 3.61). Durch Logarithmierung, wird das integrierte Geschwindigkeitsgesetz linearisiert (Gl. 3.62). Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion erster Ordnung.

4 Material und Methoden

4.1 Messung der Abstrahlcharakteristik der LEDs

Eine LED wurde drehbar gelagert auf eine optische Bank montiert und bei 50% ihrer Nennleistung betrieben. In (30 ± 1) cm Entfernung wurde der Kollimator eines rgb photonics Qwave Spektrometers montiert. Der spektrale Strahlungsfluss $\Phi_\lambda(\lambda)$ wurde bei unterschiedlichen Drehwinkeln der LED ϕ bei konstanten Integrationszeiten gemessen. Abbildung 32 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus. Der spektrale Strahlungsfluss wurde im Intervall $(320 \text{ nm} \leq \lambda \leq 420 \text{ nm})$ numerisch über die Wellenlänge integriert (Gl.4.1).

$$\Phi(\phi) = \int_{320 \text{ nm}}^{420 \text{ nm}} \Phi_\lambda(\lambda, \phi) d\lambda \quad (4.1)$$

Die drehwinkelabhängigen Strahlungsflüsse wurden anhand Gl. 4.2 normiert, da die Integrationszeit für jede LED neu kalibriert wurde und die absoluten Strahlungsflüsse deshalb unterschiedlich groß sind. Die Normierung erfolgte anhand der Bedingung, dass der integrierte Strahlungsfluss, d.h. die gesamte Abstrahlleistung der LED, über den gesamten vorderen Halbraum konstant ist.

$$\Phi_{\text{norm}}(\phi) = \frac{\Phi(\phi)}{\int \Phi(\phi) d\phi} \quad (4.2)$$

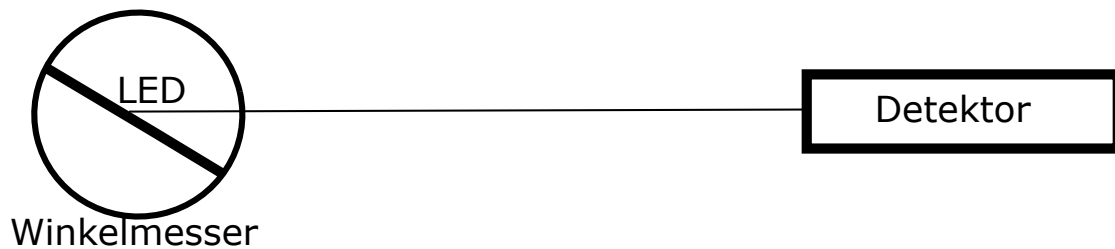


Abbildung 26: Versuchsaufbau eines optischen Goniometers. Die LED wurde drehbar auf eine optische Bank montiert. Der Drehwinkel wurde mit einem Universalwinkelmesser gemessen. Die winkelabhängigen Strahlungsflüsse wurden mit einem rgb photonics Qwave Spektrometer detektiert.

4.2 Beschichtung der Lichtleiter

4.2.1 Ethanolische Suspension

Im Ultraschallbad wurde eine Suspension von 0,25 g TiO_2 (Acros Aeroxide, p25) pro 1 mL Ethanol homogenisiert. Die Lichtwellenleiter wurden in die Suspension getaucht und mit einer Geschwindigkeit von $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ aus der Suspension herausgezogen. Die beschichteten Stäbe wurden an der Luft getrocknet und bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$ im Muffelofen ausgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $400 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$.

4.2.2 Wässrige Suspension

6,0 g TiO₂ (Acros Aeroxide, p25) wurden in einer Lösung bestehend aus 20,0 mL Wasser, 3,0 mL TritonX 100, 0,20 g Polyethylenglycol 20000 und 1,0 mL Acetylaceton per Ultraschall dispergiert.

Die Lichtwellenleiter wurden in die Suspension getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 10 cm · min⁻¹ aus der Suspension herausgezogen. Die beschichteten Stäbe wurden an der Luft getrocknet und bei 460 °C im Muffelofen ausgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 400 °C h⁻¹.

4.2.3 Sol-Gel-Beschichtungen

Die Lichtwellenleiter wurden in die in Tabelle 1 beschriebenen Beschichtungssole getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 10 cm · min⁻¹ aus dem Sol gezogen. Die beschichteten Stäbe wurden an der Luft getrocknet und bei 460 °C im Muffelofen ausgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 400 °C h⁻¹.

Tabelle 1: Verwendete Sole für die Sol-Gel-Beschichtungen

NAME	BESCHREIBUNG DES HERSTELLERS	BEZUGSQUELLE
TTIP	Titanisopropoxid in Propan-2-ol, Verdünnung 1:10	VWR
PUDP	Photokatalysesol	Fraunhofer IKTS
PUAS	Polymeres Sol	Fraunhofer IKTS
PUWS	Kolloidales Sol	Fraunhofer IKTS

4.3 Strahlungseinkopplung

Eine LED wurde auf den Kreuztisch eines Lichtmikroskops montiert. Das Okular und der Tubus wurden entfernt und das Objektiv durch einen 7 cm langen PMMA Stab mit 10 mm Durchmesser ersetzt. Der Stab befand sich 3 mm oberhalb der LED. Die LED wurde relativ zum Stab in Schritten von (1 ± 0.1) mm verschoben. Der spektrale Strahlungsfluss, der am Ende des Stabes austritt, wurde mit einem Qwave Spektrometer der Firma rgb-photonics gemessen und über die Wellenlänge von 350 nm bis 400 nm numerisch integriert. Abbildung 27 skizziert den Versuchsaufbau.

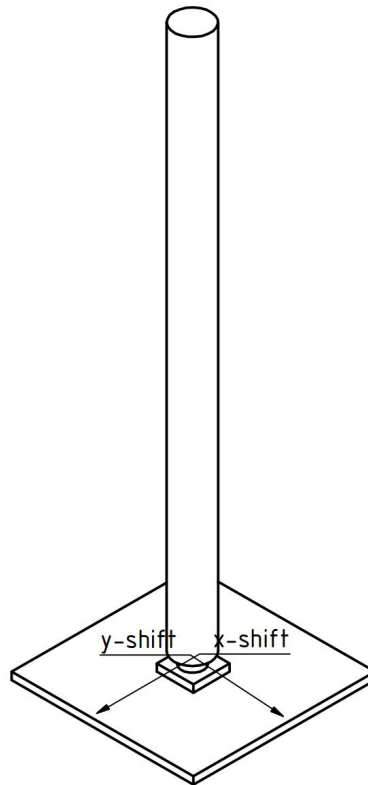


Abbildung 27: Die LED wurde auf einen Kreuztisch montiert und relativ zum Lichtwellenleiter, der sich im Abstand von 3 mm oberhalb der LED befand, verschoben. Die Strahlungsflüsse, die den Lichtwellenleiter am Ende verlassen wurden mit einem rgb photonics Qwave Spektrometer gemessen. Die absoluten Strahlungsflüsse wurden in einem absolut kalibrierten U-Kugel Spektrometer ermittelt.

Der emittierte Strahlungsfluss der LED wurde bestimmt, indem die leere LED in eine absolut kalibrierte Ulbricht-Kugel (Labsphere, Durchmesser 1 m) montiert wurde. Derselbe Stab, der ins Mikroskop eingebaut wurde, wurde so auf die LED montiert, dass sie zentriert über der LED angeordnet war. Die seitlich emittierten Strahlen wurden durch eine Kunststoffhülle abgeschirmt und der Strahlungsfluss, der in den Stab ein- und wieder ausgekoppelt wurde gemessen. Näherungsweise wurde angenommen, dass der gesamte Strahlungsfluss, der eingekoppelt wurde, auch wieder ausgekoppelt wird. Der Wirkungsgrad der Einkopplung ergibt sich aus dem Quotienten des eingekoppelten Strahlungsflusses Φ_{ein} und des emittierten Strahlungsflusses Φ_{em} .

$$\eta_{\text{ein}} = \frac{\Phi_{\text{ein}}}{\Phi_{\text{em}}} \quad (4.3)$$

4.4 Strahlungsauskopplung

Die LED wurde auf einen Kühler montiert und mit einer Kunststoffkappe eingehaust. In Hauptabstrahlrichtung wurde zentrisch über der LED ein Quarzglasstab montiert, der mit einer schwarzen Papierkappe abgedeckt wurde. Die Papierabdeckung wurde in Zenti-

meterschritten entfernt und der seitlich emittierte Strahlungsfluss wurde in einer absolut kalibrierten Ulbricht-Kugel (Labsphere, Durchmesser 1 m) gemessen. Abbildung 28 zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

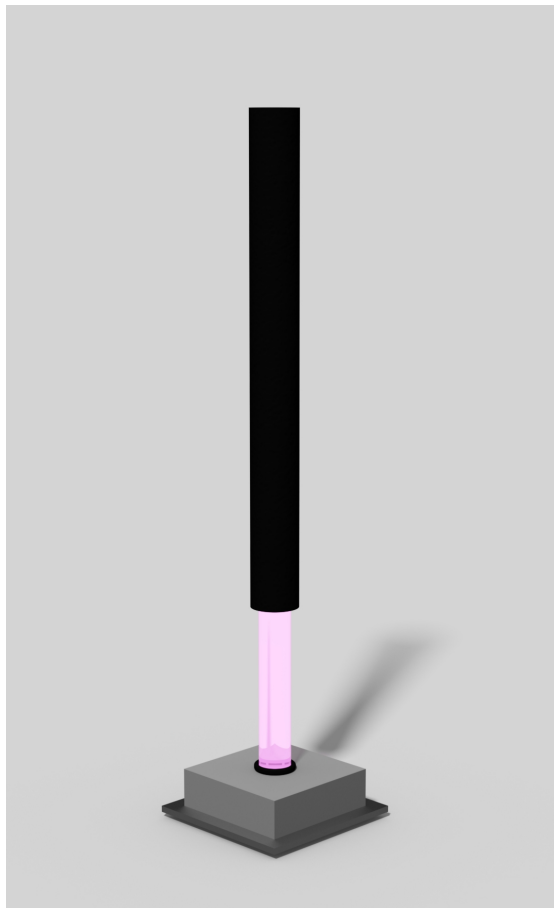


Abbildung 28: Ein Quarzstab wurde auf die LED montiert. Die nicht eingekoppelte Strahlung wird durch ein Kunststoffgehäuse zurückgehalten. Eine schwarze Papierhülse wurde in Schritten von 1 cm entfernt. Der emittierte Strahlungsfluss wurde im U-Kugel Spektrometer erfasst.

4.5 Abbaureaktionen

Abbildung 29 zeigt den Reaktoraufbau, der für die Ermittlung der Abbaukinetiken verwendet wurde. Ein mit Katalysator beschichteter Glasstab wurde zentrisch auf die LED montiert und in einen Glasmantel eingeführt.

Das Reaktionsmedium wurde mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 10\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durch den Ringspalt um den Lichtleiterstab gepumpt und passierte dabei die Durchflussküvette eines Photometers. Mit dem Photometer wurde zeitaufgelöst beim Extinktionsmaximum (665 nm für Methylenblau) die Eduktkonzentration gemessen. Zur Regeneration des Katalysators wurden die Stäbe 1 h lang in destilliertem Wasser bestrahlt.



(a) LED Lichtleitstabreaktor

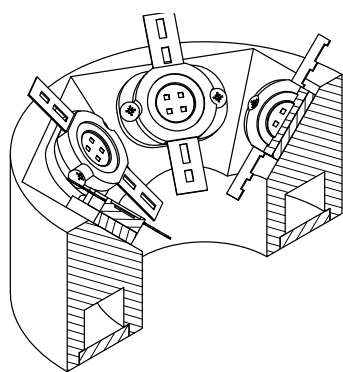
(b) Tauchrohrreaktor.

Abbildung 29: Reaktorkonzepte

4.6 Katalysatoralterung

In einem zylindrischen Reaktionsgefäß (1000 mL, Borosilikatglas) wurden (170 ± 5) mg TiO_2 (Acros Aerioxide P25) in 300 mL vollentsalztem Wasser dispergiert (Ultraschall 5 min). (20.00 ± 0.04) mL Methylenblaulösung ($c = (140 \pm 2)$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) wurden zugegeben und mit Wasser auf eine Gesamtmasse von $m_{\text{ges}} = (400.0 \pm 0.2)$ g aufgefüllt. Der pH-Wert wurde mit NaOH angehoben. Die Erdalkalimetallionen wurden als Chloridsalze zugegeben. Cl^- beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen pH Werten nicht, da mit steigendem pH-Wert die Ladung von Katalysatoroberfläche und Anion immer ähnlicher und die repulsive Wechselwirkung stärker wird [98].

Das Reaktionsgefäß wurde im Abstand von (1.0 ± 0.5) cm oberhalb der in Abbildung 30 gezeigten Strahlungsquelle montiert und von der Unterseite (Durchmesser $(d = 10.0 \pm 0.5)$ cm) bei einer Anschlussleistung von (44 ± 1) V (700 ± 10) mA bestrahlt. Zeitaufgelöst wurden aliquote Teile der Suspension entnommen und in 2 mL Polyethylen Zentrifugenröhrchen dunkel aufbewahrt und zentrifugiert (7500 rcf, 5 min) und die Extinktion der Lösung bei $\lambda = (665 \pm 1)$ nm gemessen.



(a) Schnitt durch die Strahlungsquelle



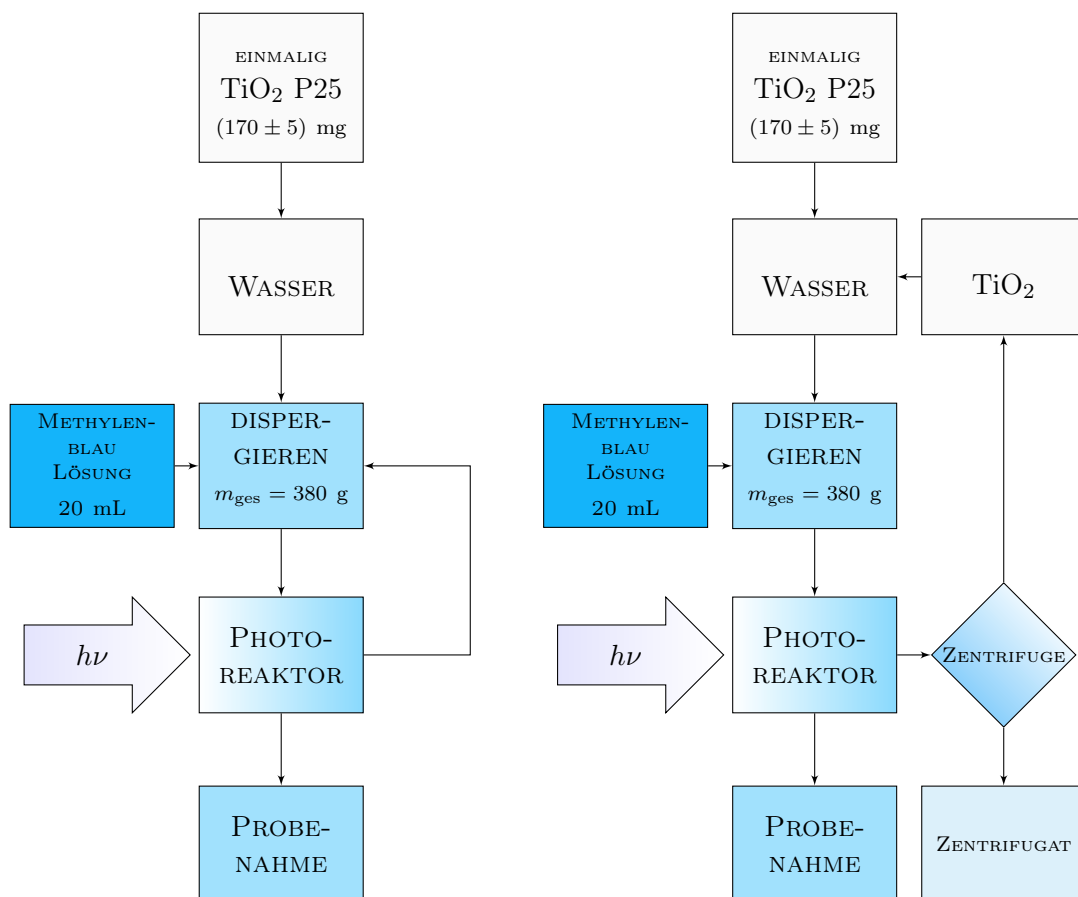
(b) Schematischer Versuchsaufbau.

Abbildung 30: Strahlungsquelle zum photochemischen Abbau von Methylenblau in typischen Laborapparaten wie Bechergläsern oder Rundkolben mit 6 modular austauschbaren LEDs. Neigungswinkel 45° . Fertigung aus Kupfer mit Wasserkühlung.

Variante 1: Akkumulation der Reaktionsprodukte In der in Abbildung 31a gezeigten Durchführung wurde nach Abschluss der Reaktion das durch die Probenahme verlorene Volumen der Reaktionsmischung durch (20.00 ± 0.04) mL Methylenblau Lösung und mit Wasser auf eine Gesamtmasse von $m_{\text{ges}} = (400.0 \pm 0.2)$ g wieder aufgefüllt.

Variante 2: Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators in frischer Lösung In der in Abbildung 31b gezeigten Variante wurde der Katalysator nach Ende der Reaktion durch Zentrifugation (6000 rcf, 5 min) abgetrennt. Das Zentrifugat wurde verworfen und der sedimentierte Katalysator mit Wasser aufgeschlämmt (Ultraschall 5 min), mit (20.00 ± 0.04) mL Methylenblau Lösung versetzt und mit Wasser auf eine Gesamtmasse von $m_{\text{ges}} = (400.0 \pm 0.2)$ g wieder aufgefüllt.

Die Katalysatorverluste durch die Probenahme wurden durch eine ausreichend hohe Anfangskonzentration des Katalysators kompensiert. Bei niedrigen TiO_2 Beladungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst linear und nähert sich mit wachsender Konzentration einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit an (vgl. Abb. 85).



(a) Zugabe von Metylenblau nach vollständigem Abbau mit akkumulation der Reaktionsprodukte.

(b) Abtrennung des Katalysators nach Ende der Reaktion und anschließende Zugabe in frische Metylenblaulösung.

Abbildung 31: Probenvorbereitung, Photochemischer Abbau von Metylenblau und Rückgewinnung des Katalysators.

5 Abstrahlcharakteristik der LEDs

Abbildung 32 zeigt die normierten Strahlungsflüsse $\Phi_{\text{norm}}(\phi)$ über die Drehwinkel ϕ der LED. Abbildung 33 zeigt die den gleichen Sachverhalt eines weiteren Loses von LEDs gleicher Bauart.

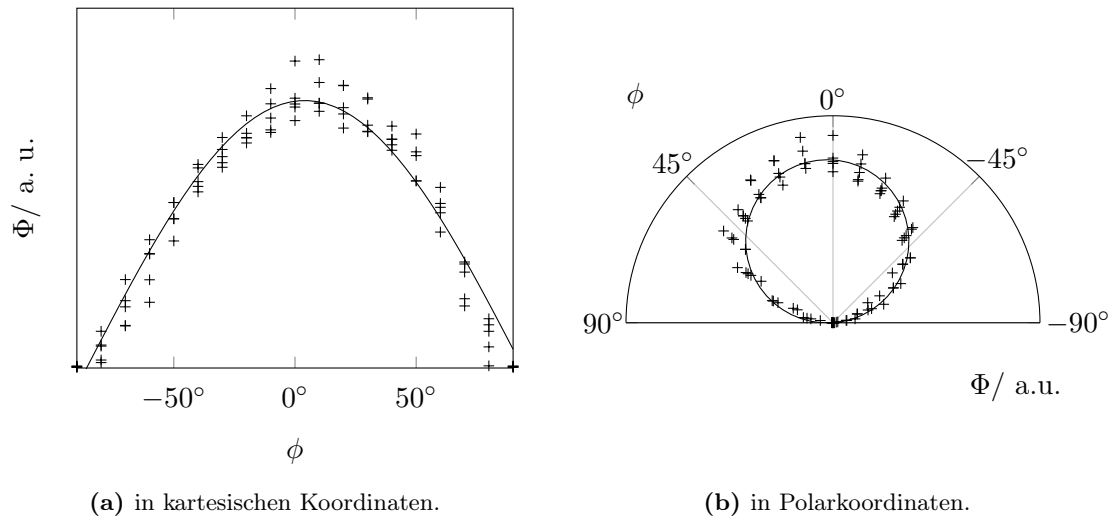


Abbildung 32: Anpassung einer Cosinusfunktion an die Messpunkte in kartesischen Koordinaten (32a) und Polarkoordinaten (32b). Bei den verwendeten LEDs handelt es sich in guter Näherung um Lambertstrahler.

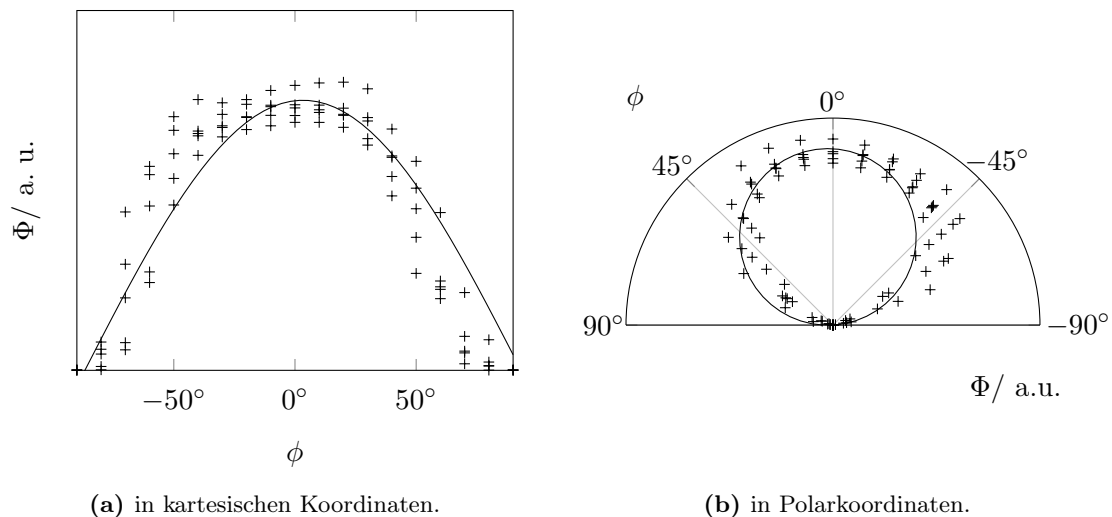


Abbildung 33: Anpassung einer Cosinusfunktion an die Messpunkte in kartesischen Koordinaten (33a) und Polarkoordinaten (33b). Bei einigen der verwendeten LEDs ist die Abstrahlcharakteristik nur bedingt als Lambertstrahler approximierbar.

In beiden Fällen wurde eine Cosinusfunktion mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Messwerte angepasst. Im Falle von Abbildung 32 gelang dies in zufriedenstellender Güte, während sich in Abbildung 33 eine Cosinusfunktion weniger gut, in erster

Näherung jedoch noch hinreichend, zur Anpassung eignet.

Erkennbar ist ferner, dass die Anpassungsfunktion jeweils um einen gewissen Phasenwinkel φ verschoben ist. Das spiegelt sich in den Abbildungen in einer gewissen Asymmetrie der Messpunkte wieder. Der Grund hierfür ist einerseits in den Fertigungstoleranzen, andererseits in Messfehlern des Goniometers zu suchen. Durch den verhältnismäßig groben Aufbau auf der optischen Bank ist hier ein Parallaxenfehler von bis zu 10% zu erwarten. Die untersuchten LEDs sind ihrer Abstrahlcharakteristik nach in guter Näherung Lambertstrahler. In der Praxis bedeutet das, dass nur etwa die Hälfte des abgestrahlten Strahlungsflusses in einen Lichtleitstab eingekoppelt werden kann, selbst wenn dieser geometrisch groß genug ist um alle Strahlen der LED zu erfassen. Die Strahlen außerhalb des Öffnungswinkels des Lichtleitstabes werden gleich zu Beginn wieder ausgekoppelt, da sie nicht mehr der Totalreflexionsbedingung unterliegen.

Um diesen verlorengegangenen Strahlungsfluss dennoch so in den Lichtleitstab bzw. in die optische Faser einzukoppeln, dass er nicht verloren geht, können Sammellinsen verwendet werden. Ob und wie weit deren Einsatz jedoch gerechtfertigt ist, wird in einem weiteren Abschnitt diskutiert.

6 Strahlungseinkopplung

Um eine möglichst effiziente Nutzung der Photonen zu gewährleisten, ist es zur Auslegung und Konstruktion eines Photoreaktors wissenswert, wie die Strahlung in den Lichtleiter gelangt, wie sie sich dort ausbreitet und wieviel davon an den Katalysator herangetragen wird. Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben wird, gelangen einerseits nicht alle emittierten Strahlen auf die Eintrittsfläche eines endlich breiten Lichtleiters, andererseits ist die Faser durch ihren Öffnungswinkel begrenzt.

Im Rahmen eines zweidimensionalen Modells wurden Strahlen als paraxiale Strahlen simuliert und die geometrische Anordnung der Strahlungsquelle, des Lichtleiters und optischer Elemente variiert.

6.1 Strahlungsmodell

In einem vereinfachten zweidimensionalen Modell werden paraxiale Strahlen betrachtet. Sie sind durch einen Abstand von der optischen Achse x und einen Winkel θ zur optischen Achse gekennzeichnet.

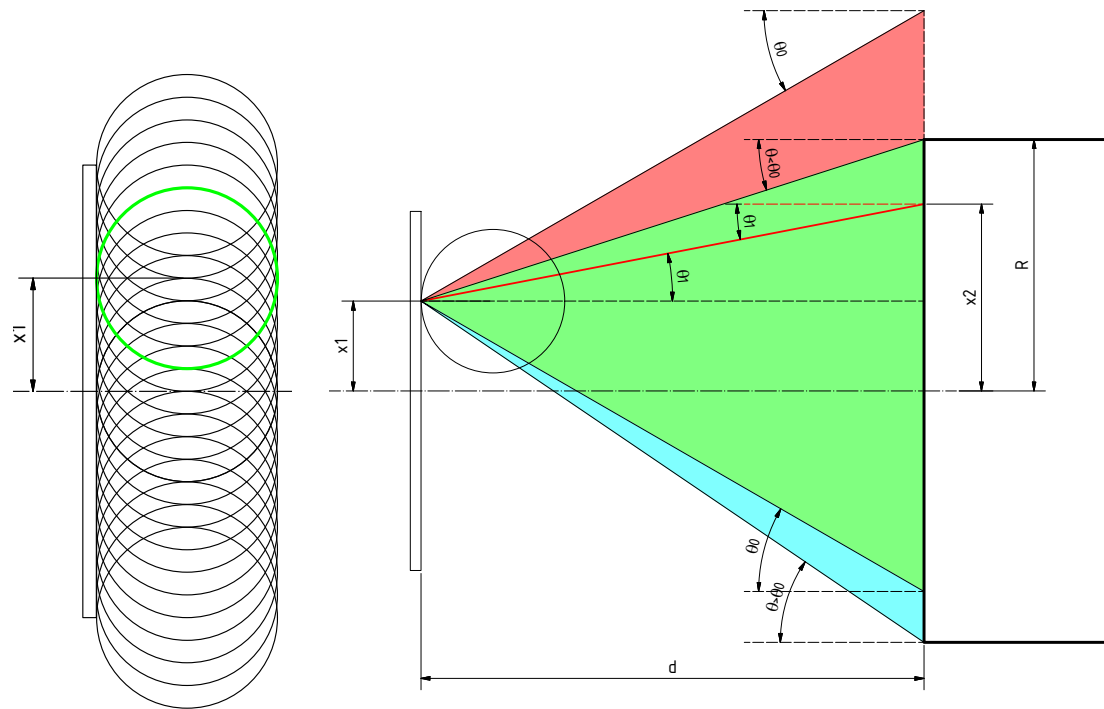
Ein Flächenstrahler soll sich in x -Richtung ausdehnen und aus N Einzelstrahlern mit der Strahlungsleistung Φ_0 bestehen (Abbildung 34a). Die Gesamtleistung des Strahlers ist $N \cdot \Phi_0$.

Exemplarisch für den grün dargestellten Einzelstrahler werden die emittierten Strahlen verfolgt und auf die Eintrittsfläche einer Lichtleitfaser mit dem Radius R , die sich im Abstand d zum Strahler befindet, abgebildet (Abbildung 34b). Der Einzelstrahler befindet sich im Abstand x_1 zur optischen Achse. Die emittierten Strahlen beginnen in diesem Punkt mit einem Winkel θ_1 , durchlaufen die Wegstrecke d und treffen im Abstand $x_2 = x_1 + d \cdot \tan(\theta_1)$ zur Symmetrieachse auf die erweiterte Eintrittsfläche der Faser. Der Strahl wird währenddessen nicht abgelenkt ($\theta_1 = \theta_2$). Gilt $|x_2| \leq R$, treffen die Strahlen tatsächlich auf die Faser. Gilt $|x_2| > R$, treffen sie die Faser nicht.

Es werden drei Fälle unterschieden, die durch die unterschiedlich farbigen Dreiecke veranschaulicht werden.

ROTES DREIECK Die Winkel der Strahlen, die innerhalb des roten Dreiecks liegen sind zwar kleiner als der Öffnungswinkel der Faser. Sie könnten sich also in der Faser ausbreiten, wenn sie die Faser trafen. Da aber $|x_2| > R$, laufen die Strahlen an der Eintrittsfläche vorbei.

GRÜNES DREIECK Strahlen, die innerhalb des grünen Dreiecks liegen, treffen auf die Eintrittsfläche der Faser und zwar mit einem Eintrittswinkel, der kleiner als der Öffnungswinkel der Faser ist.



(a) Annahme eines Strahlers, bestehend aus vielen Einzelstrahlern.

(b) Abbildung eines Einzelstrahlers auf die Eintrittsfläche einer Lichtleitfaser. Nur Strahlen innerhalb des grünen Dreiecks werden von der Faser aufgenommen. Strahlen im roten Dreieck treffen die Eintrittsfläche nicht. Strahlen im blauen Dreieck werden sofort wieder ausgekoppelt.

Abbildung 34: Schematische Darstellung der im Simulationsmodell getroffenen Annahmen. 34a: Strahlungsquelle, 34b: Projektion auf die Eintrittsfläche der Faser.

BLAUES DREIECK Strahlen im blauen Dreieck treffen mit einem größeren Eintrittswinkel als dem Öffnungswinkel auf die Eintrittsfläche. Die Strahlen treffen zwar die Faser, jedoch werden sie gleich wieder ausgekoppelt, da hier keine Totalreflexion mehr stattfindet.

Computerunterstützt werden die Strahlen vieler diskreter Einzelstrahler simuliert.

6.1.1 Strahltransfermatrizen

Die Wirkung optischer Elemente auf den Abstand zur optischen Achse und zum Ausbreitungswinkel kann mithilfe von Strahltransfermatrizen kompakt notiert werden. Die Matrixelemente werden durch die Rechenoperationen zur Berechnung von x_2 und θ_2 erhalten.

Anhand des Beispiels einer freien Wegstrecke gilt für deren Berechnung:

$$x_2 = x_1 + d \cdot \tan(\theta_1) \quad (6.1)$$

$$\theta_2 = \theta_1 \quad (6.2)$$

In vektorieller Schreibweise ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$= \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Es gilt also:

$$x_2 = a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot \theta_1 \quad (6.5)$$

$$= 1 \cdot x_1 + d \cdot \tan(\theta_1) \quad (6.6)$$

$$= 1 \cdot x_1 + d \cdot \frac{\tan(\theta_1)}{\theta_1} \cdot \theta_1 \quad (6.7)$$

$$\Leftrightarrow \quad (6.8)$$

$$a_{11} = 1 \quad (6.9)$$

$$a_{12} = d \cdot \frac{\tan(\theta_1)}{\theta_1} \quad (6.10)$$

Und auch:

$$\theta_2 = a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot \theta_1 \quad (6.11)$$

$$= 0 \cdot x_1 + 1 \cdot \theta_1 \quad (6.12)$$

$$\Leftrightarrow \quad (6.13)$$

$$a_{21} = 0 \quad (6.14)$$

$$a_{22} = 1 \quad (6.15)$$

Für die freie Wegstrecke ergibt sich daher die Transfermatrix

$$\begin{pmatrix} 1 & d \cdot \frac{\tan(\theta_1)}{\theta_1} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

Für die Brechung an einer ebenen Fläche gilt

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Für die Spiegelung an der Faserfläche gilt

$$\begin{pmatrix} \frac{x-2 \cdot (x-r)}{x} & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{2 \cdot r}{x_1} - 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Mithilfe des hier dargestellten Formalismus, lassen sich Strahlen im zweidimensionalen Raum verfolgen. Das Ziel ist es, eine LED als Emitter von 10^4 Strahlen zu approximieren und jedem dieser Strahlen eine Intensität zuzuordnen. Mithilfe eines geeigneten Programms sollen dadurch für jeden dieser Strahlen abgefragt werden, in welchem Abstand zur optischen Achse er sich befindet, nachdem er eine gewisse Wegstrecke durchlaufen hat. Eine sinnvolle Diskretisierung der Wegstreckenabschnitte ist $\Delta d=1$ mm. Desweiteren soll simuliert werden, was passiert, wenn die Strahlen in die optische Faser eintreten, da beim Eintritt in die Faser, die Lichtstrahlen gebrochen werden und ein Teil der Intensität reflektiert wird.

Ebenfalls erlaubt dieser Formalismus die Beschreibung der Strahlungsfortpflanzung im Lichtleiter. Die Reflexion in der Faser wird dann mittels Gl. 6.19 beschrieben. Die Implementierung in ein Computerprogramm wird in Kapitel 6.1.2 beschrieben und ermöglicht die Simulation der Strahlungseinkopplung, der Strahlungsfortpflanzung und der Strahlungsauskopplung.

6.1.2 Matlab Quellcode

Algorithm 1 zeigt den Grundaufbau für jede der durchgeführten Simulationen. Hier wird die Strahlungsquelle modelliert, deren Strahlungscharakteristik im Nahfeld, also auf deren Oberfläche, definiert und die erhaltene Strahlungscharakteristik im Fernfeld, also nachdem die Strahlen eine gewisse freie Wegstrecke durchlaufen haben, simuliert.

Zunächst werden die grundsätzlichen Parameter für die Simulation festgelegt. Der Anschaulichkeit halber wurden die Längenangaben in Millimetern gemacht, grundsätzlich ist es jedoch so, dass die Längenskala willkürlich wählbar ist und nur die Verhältnisse der eigentlichen Längen von Bedeutung sind.

Als d wird die freie durchlaufene Wegstrecke definiert; res definiert die Auflösung der Simulation und legt fest, in wie viele Einzelstrahler die LED diskretisiert wird.

\tilde{X}_1 legt fest, innerhalb welcher Grenzen sich der Strahler erstreckt. Das wird durch den Befehl `linspace(x_{\min} , x_{\max} , res)` wiedergegeben. Da jeder der Einzelstrahler nicht nur einen einzigen Strahl, sondern auflösungsbedingt res Strahlen abgibt, müssen res Wiederholungen dieser Grenzen definiert werden. Dies geschieht durch den Befehl `meshgrid`. Anhand einer Auflösung von $res = 4$, zeigt Gl. 6.20 das Ergebnis.

$$\begin{pmatrix} -2 & -2 & -2 & -2 \\ -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

$\tilde{\Theta}_1$ ist das Analogon zu \tilde{X}_1 und beschreibt die zugehörigen Winkel, mit denen sich die Strahlen im freien Raum ausbreiten. Während für \tilde{X}_1 die Werte mit dem Zeilenindex variieren, ändern sich für $\tilde{\Theta}_1$ die Werte mit dem Spaltenindex, was durch den Transpositionsbehehl ausgedrückt wird. Beispielhaft für $\text{res} = 4$ zeigt Gl. 6.21 das Ergebnis.

$$\begin{pmatrix} -60 & -30 & 30 & 60 \\ -60 & -30 & 30 & 60 \\ -60 & -30 & 30 & 60 \\ -60 & -30 & 30 & 60 \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

\tilde{A} beschreibt die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik der LED, hier als Cosinusfunktion. Gl. 6.22 zeigt ein Beispiel für $\text{res} = 4$

$$\begin{pmatrix} \cos(-60) & \cos(-30) & \cos(30) & \cos(60) \\ \cos(-60) & \cos(-30) & \cos(30) & \cos(60) \\ \cos(-60) & \cos(-30) & \cos(30) & \cos(60) \\ \cos(-60) & \cos(-30) & \cos(30) & \cos(60) \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

$\text{surf}(\tilde{X}_1, \tilde{\Theta}_1, \tilde{A})$ plottet die winkel- und ortsabhängigen Strahlungsintensitäten. Das Ergebnis ist in Abbildung 35 zu sehen.

Algorithm 1 Definition physikalischer Größen, Geometrien, Auflösung und eines Satzes von Strahlvektoren \vec{r}_i in Form von Matrizen \tilde{X} und $\tilde{\Theta}$. Das Ergebnis dieses Codeschnipsels zeigt im Nahfeld Abb. 35 und im Fernfeld Abb. 36

```

d = pathlength ; res = 100; ...                                ▷ DEFINITION DER GEOMETRIE
 $\tilde{X}_1 = \text{meshgrid}(\text{linspace}(x_{\min}, x_{\max}, \text{res}))$           ▷ DEFINITION  $x_i$  UND  $\vartheta_i$  PAARE.
 $\tilde{\Theta}_1 = \text{meshgrid}(\text{linspace}(\vartheta_{\min}, \vartheta_{\max}, \text{res}))^T$ 
 $\tilde{A} = f(\tilde{\Theta}_1)$       ▷ DEFINITION EINER ABSTRAHLCHARAKTERISTIK, SIEHE KAPITEL 5
surf( $\tilde{X}_1, \tilde{\Theta}_1, \tilde{A}$ )                                       ▷ PLOT FIG. 35
for i = 1 : rows( $\tilde{X}_1$ ) do  ▷ POSITION UND RICHTUNG NACH EINER WEGSTRECKE
    GL. 6.16
    for j = 1 : columns( $\tilde{X}_1$ ) do
         $\tilde{X}_2(i, j) = \tilde{X}_1(i, j) + d \cdot \tan \tilde{\Theta}_1(i, j)$ 
         $\tilde{\Theta}_2(i, j) = \tilde{\Theta}_1(i, j)$ 
    end for
end for
surf( $\tilde{X}_2, \tilde{\Theta}_2, \tilde{A}$ )                                       ▷ PLOT FIG. 36

```

Die nach den Definitionen folgende For-Schleife beschreibt die Ausbreitung der Lichtstrahlen im freien Raum. Die Grenzen der Schleife erstrecken über die gesamte Zeilen- ($i = 1 : \text{rows}(\tilde{X}_1)$) und Spaltendimension ($j = 1 : \text{columns}(\tilde{X}_1)$) der drei Matrizen. Der neue Ort x_2 ergibt sich aus Gl. 6.1. Der Winkel ändert sich gemäß Gl. 6.2 nicht. Eine Darstellung des so transformierten Phasenraumes ist in Abbildung 36 gezeigt.

Die blaue Darstellung ist der Phasenraum, also die Strahlungsintensität an der Stelle d in Abhängigkeit von x und θ . Zu sehen ist, dass sich die Winkel nicht geändert haben, während die Ortskoordinate sich geändert hat. Der Strahlkegel weitet sich also nach vorne hin auf.

Algorithm 2 stellt eine Abfrage dar, welcher der zuvor definierten Strahlen in die Faser gelangen kann und welcher nicht. Die jeweils entscheidenden Parameter sind dabei der Öffnungswinkel der Faser und der Faserdurchmesser. Diese Abfrage wird in Abbildung 36 durch das graue Rechteck repräsentiert.

Voraussetzung für Algorithm 2 ist, dass zunächst durch Algorithm 1 die Lampe und der Lichtleitstab definiert wurden. Anschließend startet über die gesamte Dimension der transformierten Ortsmatrix \tilde{X}_2 abgefragt, ob das jeweilige Element außerhalb des Faserdurchmessers liegt. Falls ja, trifft der Lichtstrahl die Faser nicht und das zugehörige Intensitätselement in der Intensitätsmatrix \tilde{A}_2 wird gleich null definiert. Liegt der Wert innerhalb des Faserdurchmessers, ändert sich nichts. Die gleiche Abfrage erfolgt über die Elemente der Winkelmatrix $\tilde{\Theta}_2$. Ist der Winkel eines Elementes größer als der Öffnungswinkel der Faser, wird das Element wiederum zu null. Liegt er innerhalb des Öffnungswinkels, geschieht keine Änderung.

Algorithm 2 Führt mithilfe der geometrischen Grenzen (Durchmesser, Öffnungswinkel) der Lichtleitfaser eine einfache Bilanz durch, um zu entscheiden, welcher Anteil der Strahlen in die Faser gelangt. Das Ergebnis dieses Codes ist ein Datenpunkt in Abb. 41

Require: ALGORITHM 1

```

for  $i = 1 : \text{rows}(\tilde{X}_2)$  do           ▷ GELANGEN DIE STRAHLEN IN DIE FASER? VGL.
GRAUES RECHTECK IN ABB. 36
  for  $j = 1 : \text{columns}(\tilde{X}_2)$  do
    if  $|\tilde{X}_2(i, j)| > \text{fiber radius}$  then
       $\tilde{A}_2(i, j) \leftarrow 0$ 
    else
      if  $|\tilde{\Theta}_2(i, j)| > \text{opening angle}$  then
         $\tilde{A}_2(i, j) \leftarrow 0$ 
      else
         $\tilde{A}_2(i, j) = \tilde{A}(i, j)$ 
      end if
    end if
  end for
end for
 $\eta = \sum_i \sum_j \tilde{A}_2(i, j) / \sum_i \sum_j \tilde{A}(i, j)$  ▷ DIES IST EIN SIMULIERTER DATENPUNKT FÜR
 $\eta$  IN ABB. 40 AND 41.

```

Die Summe aller Elemente der transformierten Intensitätsmatrix \tilde{A}_2 ergibt die Gesamtintensität der Strahlen, die in die Faser gelangen. Die Summe aller Elemente der ursprünglichen Intensitätsmatrix \tilde{A}_1 ist die Gesamtintensität, die von der LED abgestrahlt wird. Der Quotient dieser Summen ist der Wirkungsgrad der Einkopplung η .

Algorithm 3 verfährt nach demselben Prinzip wie Algorithm 2. Auch hier wird eine Abfrage durchgeführt, ob die Strahlen innerhalb der geometrischen und optischen Grenzen der Lichtleitfaser liegen oder nicht. Die Abfrage wird auch hier für alle Strahlen des Phasenraumes im Fernfeld durchgeführt.

Jedem einzelnen Strahl wird zunächst ein individueller Reflexionsgrad zugeordnet. Das geschieht indem zunächst anhand Gl. 3.21 für den transversal elektrischen Anteil und analog gemäß Gl. 3.22 für den transversal magnetischen Anteil. Wenn r reelle Werte annimmt, ergibt sich der Reflexionsgrad aus dem Reflexionsfaktor durch Quadrierung. In anderen Fällen unterliegt der Strahl der Totalreflexionsbedingung und der Reflexionsgrad ist $\rho = 1$. Dies wurde explizit in diesem Code berücksichtigt, da das für die Simulation verwendete Mathematikprogramm (Octave) sonst standardmäßig die Realanteile der komplexen Lösung zur Berechnung verwendet und dadurch physikalisch inkonsistente Ergebnisse produziert werden.

Liegen die Strahlen außerhalb der Fasergrenzen, wird das jeweilige Element der Intensitätsmatrix zu null. Treffen die beiden Ausschlusskriterien jedoch nicht zu, wird nun,

Algorithm 3 Folgt dem gleichen Prinzip wie algorithm 1, berücksichtigt zudem jedoch auch FRESNEL REFLECTION. Dieser Code liefert einen Datenpunkt in Abb. 41

Require: ALGORITHM 1

$\tilde{n} = n_2/n_1$ ▷ DEFINITION DER BRECHUNGSINDIZES.

for $i = 1 : \text{rows}(\tilde{X}_2)$ **do** ▷ GELANGEN DIE STRAHLEN IN DIE FASER? VGL. GRAUES RECHTECK IN ABB. 36

for $j = 1 : \text{columns}(\tilde{X}_2)$ **do**

$r_{\text{TE}}(i, j) = \frac{\cos \Theta_2(i, j) - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \Theta_2(i, j)}}{\cos \Theta_2(i, j) + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \Theta_2(i, j)}}$ ▷ REFLEXIONSFAKTOREN FÜR JEDEN STRAHL.

if $r_{\text{TE}}(i, j)$ is real **then**

$\varrho_{\text{TE}}(i, j) = r_{\text{TE}}^2(i, j)$

else

$\varrho_{\text{TE}}(i, j) \leftarrow 1$

end if

$r_{\text{TM}}(i, j) = \frac{\tilde{n}^2 \cdot \cos \Theta_2(i, j) - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \Theta_2(i, j)}}{\tilde{n}^2 \cdot \cos \Theta_2(i, j) + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \Theta_2(i, j)}}$

if $r_{\text{TM}}(i, j)$ is real **then**

$\varrho_{\text{TM}}(i, j) = r_{\text{TM}}^2(i, j)$

else

$\varrho_{\text{TM}}(i, j) \leftarrow 1$

end if

if $|\tilde{X}_2(i, j)| > \text{fiber radius}$ **then**

$\tilde{A}_2(i, j) \leftarrow 0$

else

if $|\tilde{\Theta}_2(i, j)| > \text{opening angle}$ **then**

$\tilde{A}_2(i, j) \leftarrow 0$

else

$\tilde{A}_2(i, j) = \tilde{A}(i, j) \cdot (1 - \bar{\varrho})$

end if

end if

end for

end for

$\eta = \sum_i \sum_j \tilde{A}_2(i, j) / \sum_i \sum_j \tilde{A}(i, j)$ ▷ DIES IST EIN SIMULIERTER DATENPUNKT FÜR η IN ABB. 40 UND 41.

anders als in Algorithm 2, nicht davon ausgegangen, dass die gesamte Intensität in die Faser gelangt, sondern nur derjenige Anteil, der nicht am Faseranfang reflektiert wird. Aus dem transversal elektrischen und dem transversal magnetischen Reflexionsgrad, wird durch arithmetische Mittelung ein mittlerer Reflexionsgrad für unpolarisiertes Licht $\bar{\rho}$ ermittelt. Für den Anteil, der in die Faser gelangt gilt also:

$$\tilde{A}_2(i, j) = \tilde{A}(i, j) \cdot (1 - \bar{\rho}) \quad (6.23)$$

Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abschnitt 6.1.3 dargestellt. Abbildung 41 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen Daten und der Simulation.

6.1.3 Phasenraumdarstellungen nach Brüggemann

In Abbildung 35 ist die Intensitätsverteilung $I(x, \theta)$ einer zur optischen Achse zentrierten Strahlungsquelle mit 3 mm Ausdehnung ($-1.5 \text{ mm} \leq x \leq 1.5 \text{ mm}$) dargestellt. Wie in Abb. 35a gut zu erkennen ist, wiederholt sich die Funktion $I(\theta) = \cos(\theta)$ in x -Richtung. Abb. 35b zeigt die gleiche Auftragung von oben und entspricht einem Formalismus nach Brüggemann [92].

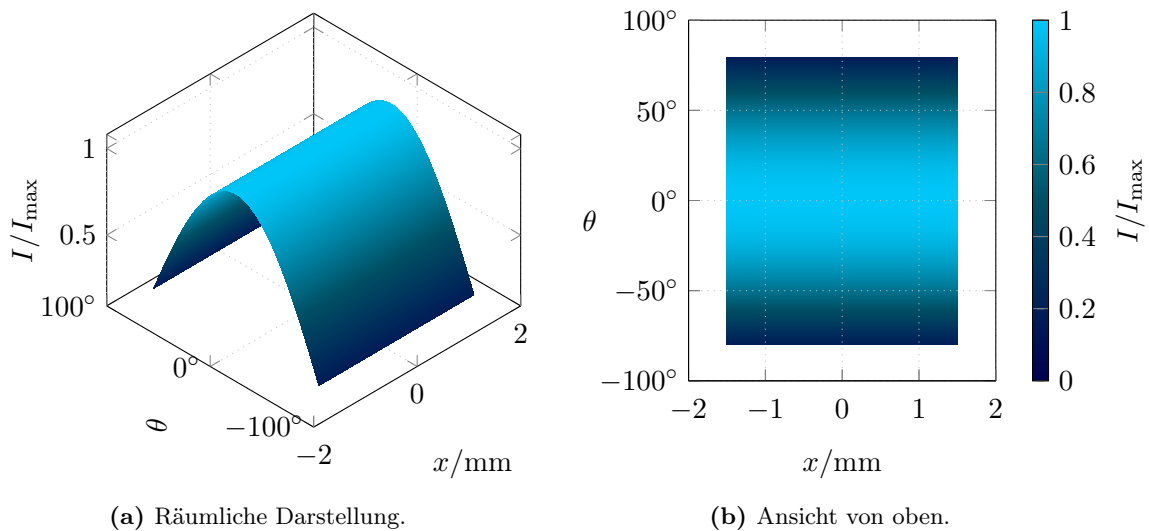


Abbildung 35: Abstrahlcharakteristik eines Lambertstrahlers mit einer Ausdehnung von 3 mm ($-1.5 \text{ mm} \leq 0 \leq 1.5 \text{ mm}$).

Abbildung 36 zeigt die Intensitätsverteilung $I(x, \theta)$ nach einer Wegstrecke von $d = 1 \text{ mm}$. Zu erkennen ist, dass die x -Koordinaten sich gemäß Gl. 6.1 gegenüber Abb. 35b geändert haben, während die θ -Koordinaten gemäß Gl. 6.2 unverändert geblieben sind. Das grau unterlegte Rechteck zeigt die Grenzen einer Lichtleitfaser und ist in x -Richtung durch die Ausdehnung der Faser und in θ -Richtung durch ihren Öffnungswinkel begrenzt. Diejenige Strahlung, die innerhalb dieser Grenzen liegt, kann in die Faser eingekoppelt werden. Im Rahmen dieser Simulation wurde eine Lichtleitfaser, die genauso groß ist wie die Strah-

lichtungsquelle und einen Öffnungswinkel $\theta_0 = 30^\circ$ besitzt, zugrunde gelegt.

Die Einkoppeleffizienz η ergibt sich aus dem Verhältnis des einkoppelbaren Strahlungsflusses Φ_{ein} zum Gesamtstrahlungsfluss Φ_0 .

$$\eta = \frac{\Phi_{\text{ein}}}{\Phi_0} \quad (6.24)$$

$$\Phi_{\text{ein}} = \int_{-1.5 \text{ mm}}^{1.5 \text{ mm}} \int_{-\theta_0}^{\theta_0} I(x, \theta) dx d\theta \quad (6.25)$$

$$\Phi_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(x, \theta) dx d\theta \quad (6.26)$$

Das Durchlaufen einer Wegstrecke führt dazu, dass einige Strahlen nun an der Eintritts-

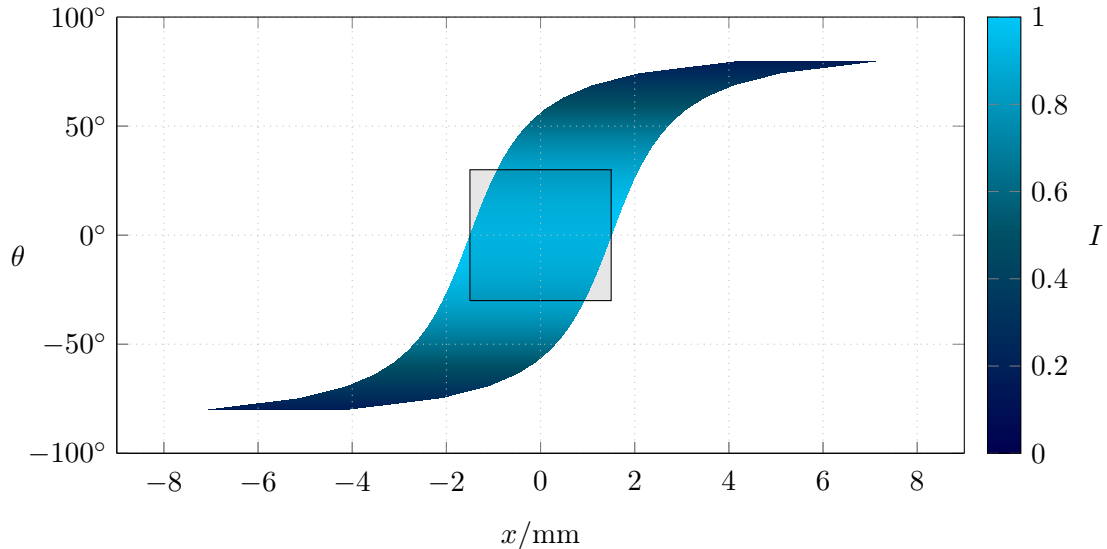


Abbildung 36: Simulierte Intensitäten in Abhängigkeit vom Abstand zur optischen Achse x und dem Winkel zur optischen Achse θ nach einer Wegstrecke von $d = 1$ mm. Das graue Quadrat stellt die Aufnahme-fähigkeit der Lichtleitfaser dar und wird durch den Öffnungswinkel ($\theta_0 = 30^\circ$) und seine räumliche Ausdehnung ($R = 1.5$ mm) begrenzt.

fläche vorbeistrahlen. Veranschaulicht wird dies dadurch, dass das Quadrat in Abb. 36 nicht mehr ganz ausgefüllt ist. Dort ist die Phasenraumverschiebung nach Brüggemann dargestellt [92]. Diese zeigen, dass die Einkoppeleffizienz mit zunehmender Wegstrecke abnimmt.

Die Verwendung von Lichtleitfasern größeren Durchmessers erlaubt den Strahlen auch nach dem Durchlaufen einer Wegstrecke noch auf die Eintrittsfläche zu treffen und führt zur Erhöhung der Einkoppeleffizienz. Abbildung 37 zeigt den Abfall der Einkoppeleffizienz mit zunehmender Wegstrecke für einige Fasern unterschiedlichen Durchmessers, dargestellt als das Verhältnis von Faserdurchmesser D_F und LED-Durchmesser D_L .

Zu sehen ist, dass alle Graphen bei einer Wegstrecke von $d = 0$ mm zunächst mit dem Wirkungsgrad $\eta_0 = 0.51$ beginnen. Hier ist die Einkopplungseffizienz nur durch die numerische Apertur der Faser bestimmt.

Sind die Faser und die Strahlungsquelle genau gleich groß, kommt es bereits beim Durchlaufen sehr kleiner Wegstrecken zu einem zunächst linearen und dann immer flacher werdenden Abfall des Einkopplungswirkungsgrades kommt. Bei Lichtleitern, die größer als die Lichtquelle sind, kommt es beim Durchlaufen kleiner Wegstrecken zunächst zu keinem Abfall des Wirkungsgrades. Ab einer kritischen Wegstrecke jedoch fällt η auch hier zunächst linear und nähert sich schließlich 0 an.

Die Länge der Wegstrecke, die durchlaufen werden kann, ohne dass η kleiner als η_0 wird, bzw. der bei einer vorgegebenen Wegstrecke zu verwendene Faserdurchmesser kann mittels Gl. 6.27 vorhergesagt werden. Geometrische Überlegungen dazu sind in Abbildung 38b dargestellt. Ein Strahl vom Rand der Strahlungsquelle ($x_1 = D_L/2$) mit dem Einfallswinkel $\theta = \theta_0$ kann sich gerade noch in der Faser ausbreiten und soll gerade noch auf die Faserfläche treffen. Aus Gl. 6.1 ergibt sich x_2 , was gerade dem Radius der Faser entspricht, und daraus folgt Gl. 6.27.

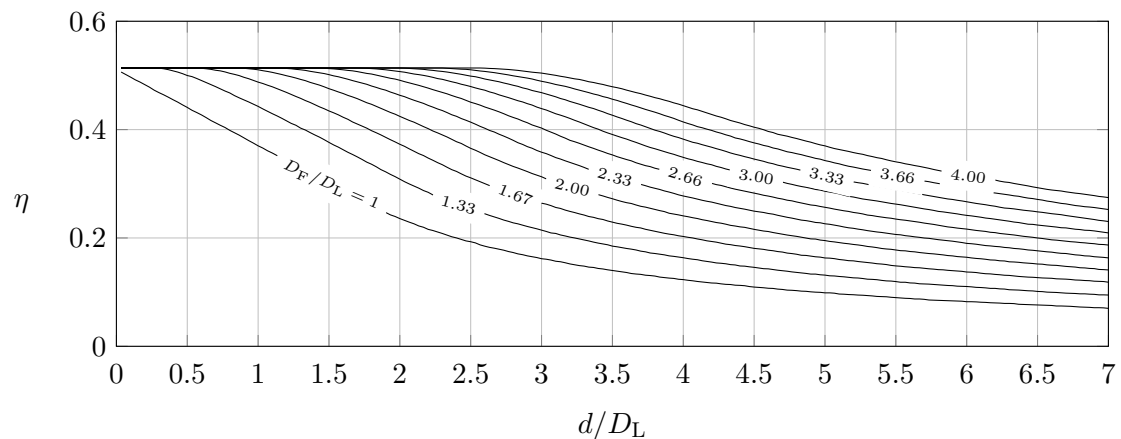
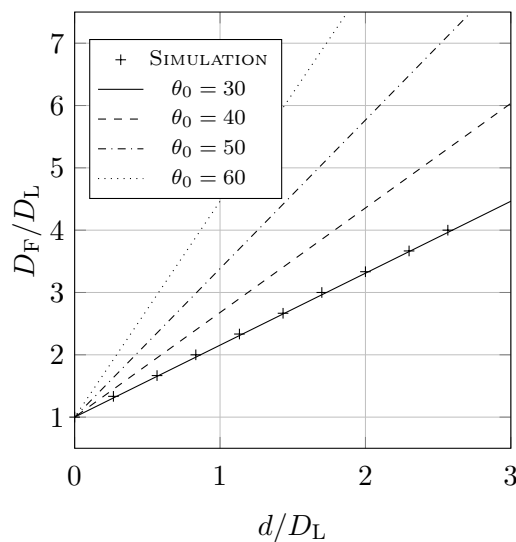


Abbildung 37: Einkopplungswirkungsgrad η über die durchlaufene Wegstrecke d für unterschiedliche Faserdurchmesser mit dem Öffnungswinkel $\theta_0 = 30$.

$$\frac{D_F}{D_L} = 2 \cdot \tan(\theta_0) \cdot \frac{d}{D_L} + 1 \quad (6.27)$$

Abbildung 38a zeigt die Faserdicke D_F , die benötigt wird um eine Verringerung des Einkopplungswirkungsgrades durch vorbeitretende Strahlen zu vermeiden, in Abhängigkeit der Wegstrecke d . Zur verallgemeinerten, dimensionslosen Darstellung sind beide Größen auf den Durchmesser der Strahlungsquelle D_L normiert. Die Datenpunkte zeigen numerische Simulationsergebnisse (vgl. Abb. 37), die verschiedenen Geraden zeigen Berechnungen nach Gl. 6.27.



(a) Dimensionslose Darstellung.

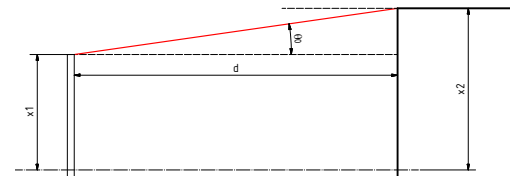
(b) Einkopplung des Strahls (rot) mit dem Einfallswinkel $\theta = \theta_0$ auf die Eintrittsfläche. Dieser trifft gerade am äußersten Rand der Faser auf.

Abbildung 38: Abhängigkeit des zu verwendenden Faserdurchmessers in Abhängigkeit der durchlaufenen Weglänge, damit keine Einkoppelverluste durch vorbeitreffende Strahlen entstehen. Simulation und Vorhersagen nach Gl. 6.27 für unterschiedliche Öffnungswinkel θ_0 .

6.2 Anordnung von LED und Faser

Veranlasst durch die Simulationsergebnisse ist es leicht nachvollziehbar, dass die Größe und die Position einer Lichtleitfaser relativ zur LED die Qualität der Strahlungseinkopplung maßgeblich beeinflusst. Ist die Faser im Gegensatz zur LED sehr klein, geht viel Strahlung an der Eintrittsfläche vorbei. Ist die Faser sehr groß, nimmt sie unnötig viel Raum und Material in Anspruch. Je weiter Faser und LED voneinander entfernt sind, desto mehr Strahlen gehen vorbei. Befindet sich die Faser eher mittig vor der LED, wird erwartet, dass viele Strahlen die Faser treffen, befindet sich die Faser fast neben der LED, werden kaum noch Strahlen die Faser treffen.

Neben der Frage nach der optimalen Anordnung von LED und Faser, geht hieraus die aus praktischen Gesichtspunkten besonders interessante Frage nach den erlaubten Fertigungstoleranzen hervor: Wieviel Spielraum gibt es für die Anordnung, bevor signifikante Einkopplungsverluste auftreten?

In diesem Kapitel wurden mithilfe des in Kap. 6 gezeigten Modells Einkopplungswirkungsgrade für unterschiedliche Größenverhältnisse von Faser und LED in unterschiedlichen Abständen und Verschiebungen zueinander simuliert. Das Simulationsergebnis einer LED-Faser Kombination wurde experimentell bestätigt und als Grundlage zur Vorhersage einer bevorzugt zu verwendenden Anordnung verwendet.

Abbildung 39 und 40 zeigen simulierte Einkopplungswirkungsgrade η über die relative Verschiebung von LED- und Fasermittelpunkt x , normiert auf den Durchmesser der LED D_L . Der Öffnungswinkel der Faser ist $\theta_0 = 80$. Die Kurven in Abb. 39 zeigen

Verläufe bei unterschiedlichen Faserdurchmessern D_F direkt auf der LED, also ohne dass die Strahlen eine Wegstrecke durchlaufen haben. In Abb. 40 wurde eine Wegstrecke von $0.5 D_L$ durchlaufen.

Für den Fall, dass die Faser direkt auf der LED verschoben wird, zeigt sich bei einer Faser, die genauso breit ist wie die LED ($D_F/D_L = 1$), dass gar keine Strahlung eingekoppelt wird, wenn die Eintrittsfläche der Faser und die LED überhaupt nicht überlappen ($x/D_L > 1$, $\eta = 0$) und dass der Wirkungsgrad maximal wird, wenn sich die Faser und die LED vollständig überlappen ($x/D_L = 0$, $\eta = \eta_{\max}$). Bei partieller Überlappung ($0 < x/D_L < 1$), steigt der Wirkungsgrad linear mit zunehmender Überlappung.

Bei Fasern, die breiter als die LED sind ($D_F/D_L > 1$), zeigen die Kurvenverläufe ein Plateau. Das bedeutet, dass sich der Wirkungsgrad nicht ändert, solange vollständige Überlappung besteht. Die Breite des Plateaus Δx hängt mit der Breite der Fasern gemäß Gl. 6.28 zusammen.

$$\frac{\Delta x}{D_L} = \frac{D_F}{D_L} - 1 \quad (6.28)$$

Ein Wirkungsgrad von $\eta = 1$ wird jedoch aufgrund des Öffnungswinkels von $\theta_0 = 80$ nicht erreicht. Der Teil der Strahlung, der mit größeren Abstrahlwinkeln emittiert wird, kann nicht aufgenommen werden und macht in diesem Fall etwa 2.5% der Gesamtleistung aus. Für den Fall, dass eine Wegstrecke von $d = 0.5 D_L$ durchlaufen wurde,

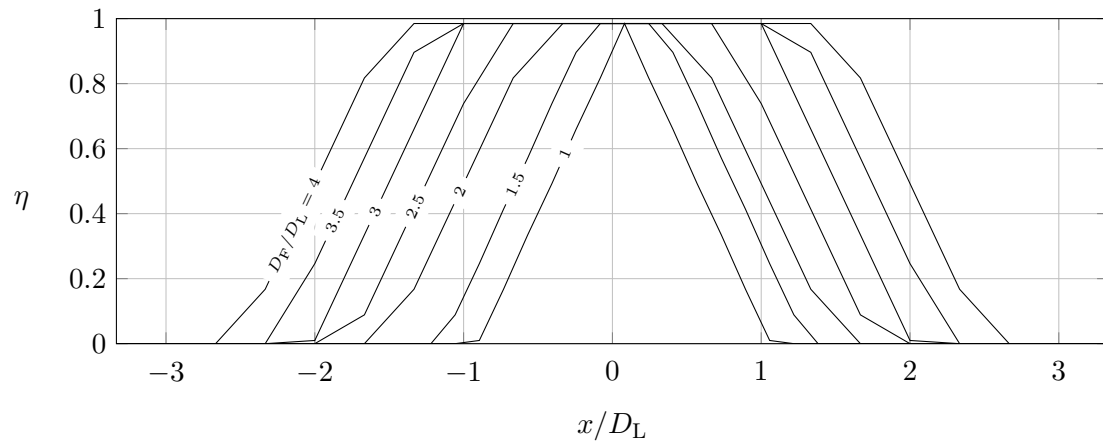


Abbildung 39: Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Fasermittelpunkte zur Mitte der Strahlungsquelle. Öffnungswinkel $\theta_0 = 80$. Direkt auf der Strahlungsquelle: Durchlaufene Wegstrecke $d = 0$.

wird bei vollständiger Überlappung ebenfalls ein maximaler Wirkungsgrad erreicht. Im Gegensatz zu vorher wird nun jedoch auch Strahlung eingekoppelt, wenn die Faser gar nicht mehr mit der LED überlappt. Der Grund dafür ist, dass sich der Strahlungskegel mit zunehmender Wegstrecke aufweitet. Desweiteren fällt η nun nicht mehr linear mit zunehmender Verschiebung ab, sondern verläuft stetig und nähert sich 0 an.

Auch das das Maximum der Kurven zeigt nun keine Unstetigkeit mehr, sondern steigt

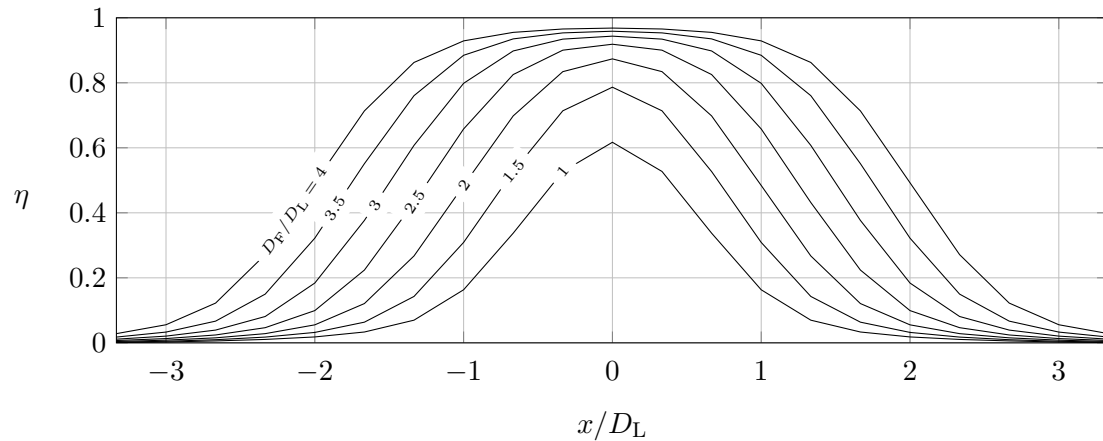


Abbildung 40: Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Fasermitte zur Mitte der Strahlungsquelle. Öffnungswinkel $\theta_0 = 80$. Durchlaufene Wegstrecke $d = 0.5 \cdot D_L$.

mit zunehmenden Faserdurchmesser und nähert sich einem Maximalwert an. Die Ausbildung eines Plateaus, an dem sich η mit der Verschiebung kaum noch ändert, ist nach wie vor gegeben.

Die Kurvenverläufe werden breiter mit zunehmender Wegstrecke. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad nimmt mit steigendem Öffnungswinkel zu.

Abbildung 41 zeigt ein Simulationsergebnis für eine Kombination von LED und Stab, die den Abmessungen des experimentellen Aufbaus entspricht.

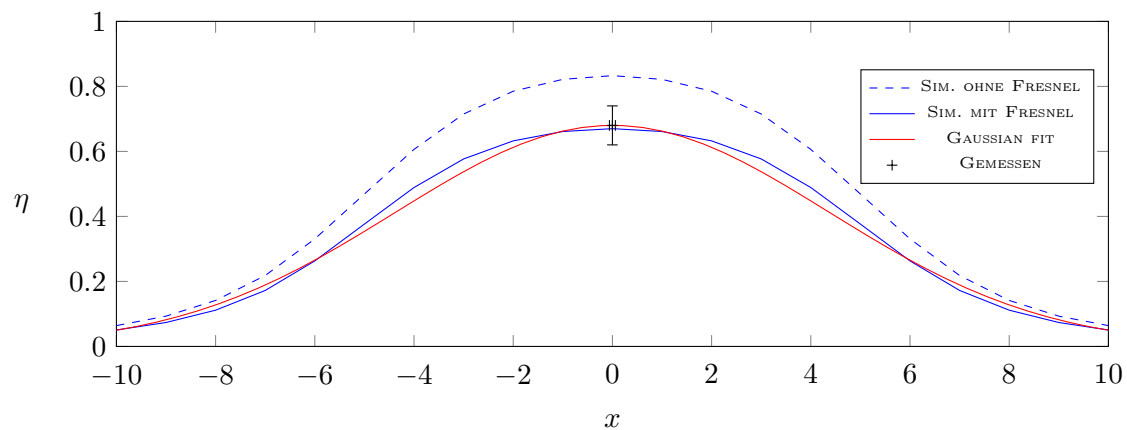


Abbildung 41: Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Faser zur LED x . Simulation für einen Faserdurchmesser $D_F = 10$ mm und einen LED Durchmesser $D_L = 3$ mm bei einer Wegstrecke von 3 mm.

Aufgetragen ist der Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Faser zur LED x . Die gestrichelte Kurve zeigt das Simulationsergebnis gemäß Abschnitt 6 ohne Fresnel Reflexion. Die durchgängige blaue Kurve zeigt die Anpassung einer Gauß-

funktion ($\eta = a \cdot \exp(-b \cdot x^2)$) an die Messwerte, die auf den Einkopplungswirkungsgrad bei zentrierter Ausrichtung normiert wurde (+). Die rote Kurve zeigt den simulierten Einkopplungswirkungsgrad unter Berücksichtigung von Fresnel Reflexion. Die so simulierten Werte liegen deutlich näher an den Messwerten als die Simulationsergebnisse des vereinfachten Modells. Für weitere Vorhersagen sollte die Fresnel Reflexion daher in jedem Fall berücksichtigt werden.

Abbildung 43 zeigt den Strahlungsfluss, innerhalb der Faser in willkürlichen Einheiten. Auf den beiden Abszissen ist die relative Position des Fasermittelpunktes zum Lampenmittelpunkt dargestellt. Der Strahlungsfluss ist farblich dargestellt: Große Strahlungsflüsse sind gelb dargestellt, kleine Strahlungsflüsse blau (vgl. Abb. 45).

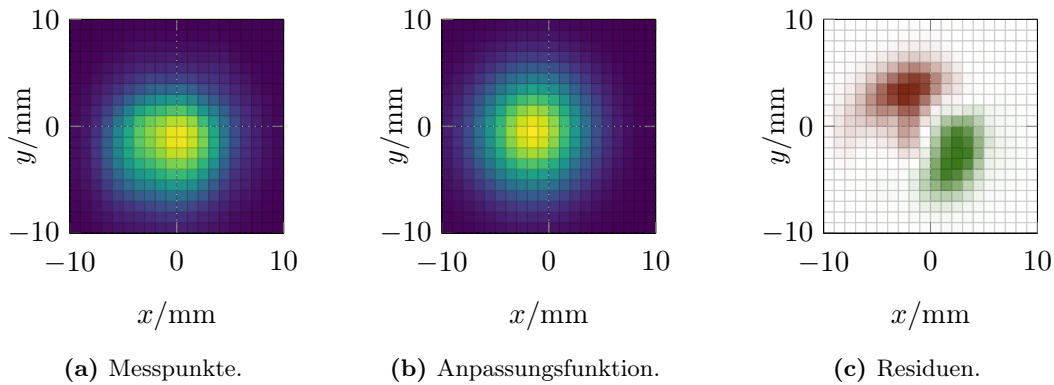


Abbildung 43: Strahlungsfluss in einem PMMA Stab ($D_F=10$ mm in relativer x/y-Position zur LED ($D_L=3$ mm)).

In Abbildung 42a sind die Messpunkte dargestellt, in Abbildung 42b eine Anpassungsfunktion in Form einer zweidimensionalen Gaußfunktion. Abbildung 42c zeigt die quadratischen Residuen mit entsprechendem Vorzeichen. Rot bedeutet, dass die Anpassungsfunktion kleiner als die Messwerte ist, an Stellen grün dargestellter Residuen ist die Anpassungsfunktion größer als die Messwerte.

Eine Gaußfunktion wurde and die Messwerte mit zufriedenstellender Genauigkeit angepasst. Die größten lokalen Abweichungen liegen im Bereich von etwa 5%. Relativ deutlich zu erkennen ist, dass der maximale Strahlungsfluss wider Erwarten nicht bei vollständiger Überlappung erreicht wird, sondern geringfügig (ca. 1-2 mm) vom Zentrum abweicht. Neben der verhältnismäßig groben visuellen Zentrierung, durch die ein Zentrierungsfehler von ± 0.5 mm erwartet wurde, führen im Wesentlichen zwei Effekte zur Dislokation des Strahlungszentrums. Die verwendeten LEDs bestehen aus jeweils 4 einzelnen Chips, die auf einem Träger fixiert sind. Sind diese Chips fertigungsbedingt nicht zentrisch auf dem Träger platziert, führt die Ausrichtung der optischen Faser am Träger zu einem systematischen Fehler. Desweiteren strahlen nicht notwendigerweise alle vier Chips mit derselben Intensität, sodass sich das Strahlungszentrum bei zwei nebeneinanderliegenden besonders intensiv strahlenden Chips dorthingehend verschiebt.

Gegenüber Abb. 42b zeigen die Messpunkte in Abb. 42a keine vollständige Symmetrie, sondern eine leichte Verzerrung. Bei $x < 0$ und $y < 0$ fällt der Strahlungsfluss langsamer mit zunehmendem Abstand vom Zentrum als bei $x > 0$ und $y > 0$. Neben den zuvor erwähnten Effekten, spielen hier vor allem Abweichungen von der vertikalen Ausrichtung der Faser gegenüber der LED eine Rolle.

Abbildung 45 zeigt eine alternative Darstellung des zuvor erläuterten Sachverhaltes mit den Messpunkten in 44a und der Anpassungsfunktion in 44b. In Abb. 44b ist zusätzlich die in Abb. 41 gezeigte Anpassungsfunktion in rot dargestellt. Das Maximum beider Funktionen wurde angeglichen. Die durchgängige Kurve zeigt den simulierten Verlauf bei idealer Zentrierung ($x = 0$, y variabel). Das Maximum der gestrichelten Kurve überlappt mit dem Maximum der zweidimensionalen Ausgleichsfunktion.

Deutlich zu erkennen ist, dass die rote Kurve einen Schnitt der Ausgleichsfunktion wiedergibt. Dies entspricht den Erwartungen, da in einem rotationssymmetrischen System die eindimensionale Funktion als Funktion des Abstandes von der Symmetrieachse r zu verstehen ist, wobei gilt:

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad (6.29)$$

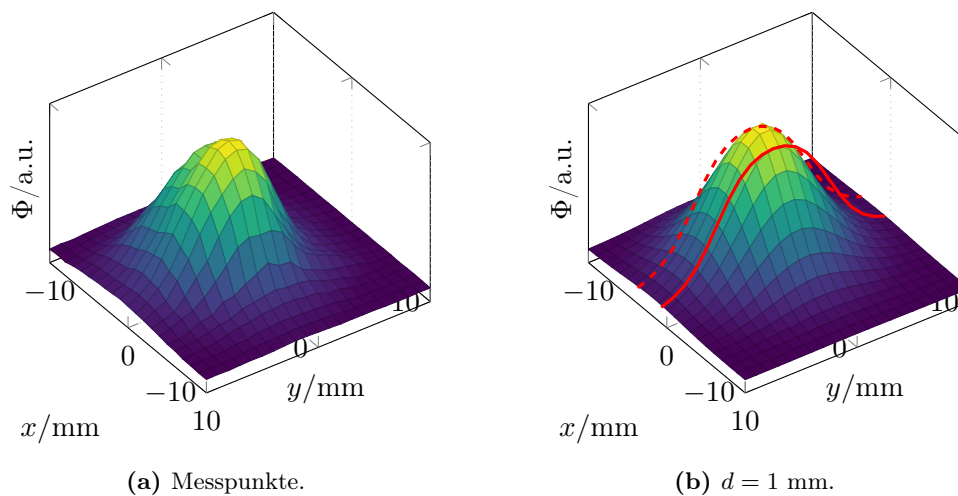


Abbildung 45: Strahlungsfluss in einem PMMA Stab ($D_F=10$ mm in relativer x/y -Position zur LED ($D_L=3$ mm)).

Die Messergebnisse bestätigen die modellierten Vorhersagen in befriedigender Weise. Es konnte gezeigt werden, dass die Simulationen in genügender Genauigkeit reale Verhältnisse vorhersagen können.

Ein bevorzugter Faserdurchmesser und eine bevorzugte Anordnung ergibt sich mithilfe der Ergebnisse anhand folgender Kriterien:

Die Fasern sollen in Reaktoren mit flüssigem, insbesondere auch wässrigem, Inhalt eingesetzt werden. Das bedeutet, dass die Fasern von Wasser umgeben sind. Desweiteren müssen sie durch einen Stutzen oder Reaktorwand geführt werden. Um an dieser Stelle

Auskopplungsverluste zu minimieren, ist es sinnvoll eine optische Umhüllung (cladding) zu verwenden. Dadurch ergeben sich nach Gl. 3.32 Akzeptanzwinkel zwischen 30° und 40° .

Da die untersuchten LEDs in eine Kunststoffmatrix eingegossen sind, ergibt sich konstruktiv eine Mindestwegstrecke von etwa $D_L \leq d \leq 1.5 D_L$. Dies gilt insbesondere auch für LEDs, die mit einer Kunststofflinse überzogen sind.

Zur Bestimmung eines geeigneten Faserdurchmessers wurde in Abb. 44a ($\theta_0 = 30^\circ$, $d = D_L$) und in Abb. 44b ($\theta_0 = 40^\circ$, $d = 1.5 D_L$) mit steigendem Faserdurchmesser diejenige Kurve ausgesucht, in der zum ersten mal eine Plateaubildung zu beobachten ist. Dies ist der Fall, wenn der Faserdurchmesser größer als das 2.5-fache bis 4-fache des LED-Durchmessers ist.

Unbefriedigend ist hier jedoch die Situation, dass aufgrund des Öffnungswinkels lediglich 50% bis 60% der Strahlungsleistung von der Faser aufgenommen werden können. Der Einsatz von Linsen zur Bündelung der Lichtstrahlen ist daher empfehlenswert. Bei der Einkopplung in die Faser treten die Strahlen vom optisch dünnen Medium (Luft) ins optisch dichtere Medium (Glas) über. Hierbei werden die Strahlen zur Flächennormalen hin gebrochen. Die Transformationsmatrix für diesen Sachverhalt ist in Gl. 6.17 gezeigt. Im Anschluss von Algorithm 1 wird die Zeile

$$\tilde{\Theta}_3 = \tilde{\Theta}_2 \cdot \frac{n_1}{n_2} \quad (6.30)$$

hinzugefügt.

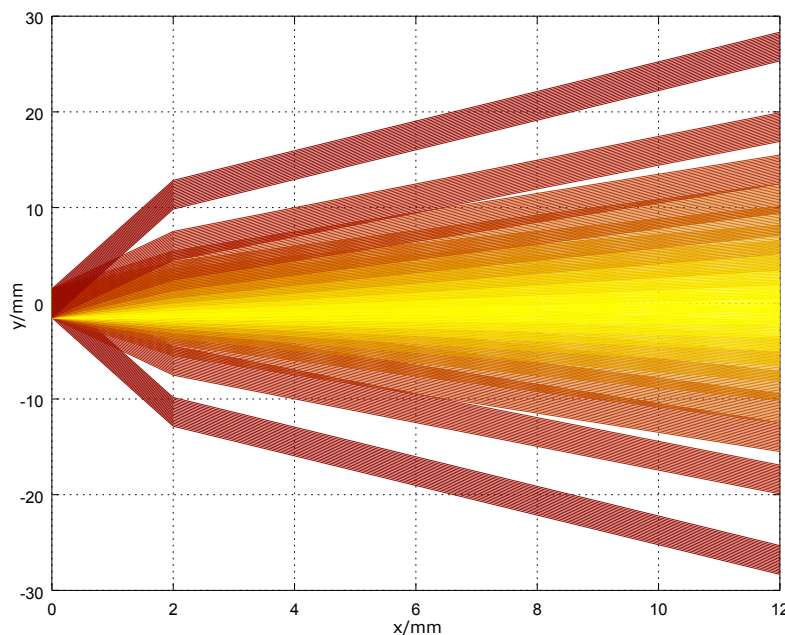


Abbildung 46: Nach einer freien Wegstrecke von 2 mm treffen die Strahlen auf die Faserfläche und werden dort zur Flächennormalen hin gebrochen.

Abbildung 46 zeigt exemplarisch einige Strahlen, die von einer 3 mm breiten LED zunächst in den freien Raum emittiert und nach einer Wegstrecke von 2 mm in ein optisch dichteres Medium eingekoppelt werden. Die Lambert'sche Intensitätsverteilung ist durch die Farbverläufe von gelb nach rot wiedergegeben. Gelbe Strahlen haben eine große Intensität, rote Strahlen haben eine kleine Intensität.

An der Materialgrenze, die sich im Abstand von 2 mm von der LED befindet, sieht man deutlich, wie die Strahlen zur Flächennormalen hin gebrochen werden, sodass sich die Strahlen mit kleineren Winkeln durch das optisch dichtere Medium bewegen. Das führt zu einer Verringerung des Phasenraumvolumens innerhalb des Lichtleiters.

6.3 Schlussfolgerungen

In Kap. 6.1 konnte ein Strahlungsmodell entwickelt werden, das die Einkopplung der Lichtstrahlen in den Lichtleiter zufriedenstellend beschreibt. Es handelt sich um ein zweidimensionales Modell, das etwas größere Einkopplungswirkungsgrade vorhersagt, als sie in der Realität gemessen wurden. Einerseits ist die beobachtete Diskrepanz intrinsisch bedingt, wie in Kap. 3.1 beschrieben wurde. Andererseits werden größere Einkopplungswirkungsgrade erreicht, weil die Phasenraumdarstellungen nach Brüggemann [92] keine Fresnel-Reflexion beim Strahlungseintritt in die Faser berücksichtigen. Berücksichtigt man diesen Gesichtspunkt, waren die simulierten und die gemessenen Einkopplungswirkungsgrade nahezu deckungsgleich.

Nichtsdestotrotz ist es so, dass mehr als ein Drittel der emittierten Strahlung bei der Einkopplung in den Lichtleiter verloren geht. Optische Linsen können die Strahlen bündeln und damit den Öffnungswinkel des Lichtleiters erweitern. Die Strahlungsverluste durch Fresnel-Reflexion können hierdurch allerdings nicht ausgeglichen werden. Eine Vergrößerung des Wirkungsgrades kann in diesem Fall nur dadurch erreicht werden, indem die reflektierte Strahlung erneut in Richtung des Lichtleiters gerichtet wird, beispielsweise indem man die LED in eine kugelförmige Spectralonfassung einsetzt.

In Kap. 6.2 konnte gezeigt werden, dass die Einkopplungswirkungsgrade erwartungsgemäß am größten sind, wenn die LED und der Lichtleiter zentriert zueinander angeordnet sind. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass bei Verschiebungen von ± 2 mm noch zu keiner nennenswerten Verringerung der Strahlungseinkopplung kommt. Bei größeren Verschiebungen kommt es zu einer Abnahme des Einkopplungswirkungsgrades mit der Charakteristik einer Gauß-Funktion. Dieser Verlauf konnte sowohl durch das Modell vorhergesagt, als auch im Experiment bestätigt werden.

In der Praxis bedeutet das, dass es relativ große Fertigungstoleranzen bei der Anordnung zwischen LED und Lichtleiter gibt.

7 Strahlungsauskopplung

Innerhalb der optischen Faser breiten sich die Strahlen durch Totalreflexion aus. Abbildung 47 zeigt diesen Sachverhalt für einen Stab mit 10 mm Durchmesser und eine Auflösung von $\text{res}=10$. Je nach Beschaffenheit der Faseroberfläche wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Ansätze zur Simulation verwendet. Der einfachste Fall ist die Betrachtung ideal glatter Oberflächen. Dort werden die Strahlen einfach reflektiert und werden nicht aus der Faser ausgekoppelt. Partikelbeschichtete oder angeraute Oberflächen stellen einen weiteren Grenzfall dar. In der Praxis werden häufig Sol-Gel beschichtete Oberflächen verwendet. Der Fall ideal glatter Sol-Gel Schichten wurde ebenfalls abgebildet.

7.1 Glatte Oberflächen

An ideal glatten Oberflächen werden die Lichtstrahlen reflektiert und es findet keine Auskopplung statt. Am Anfang des Stabes gibt es jedoch noch die Auskopplung der Strahlen, die nicht der Totalreflexionsbedingung unterliegen. Diese Strahlen können jedoch mit dem Ausschlusskriterium aus Algorithmus 2 aussortiert werden. Die Reflexion der Strahlen, wie sie in Abbildung 47 gezeigt ist, geschieht durch Anwendung von Algorithmus 4.

Algorithm 4 Führt mithilfe der geometrischen Grenzen (Durchmesser, Öffnungswinkel) der Lichtleitfaser eine einfache Bilanz durch, um zu entscheiden, welcher Anteil der Strahlen noch innerhalb der Fasergrenzen liegt.

Require: ALGORITHM 1

```

for  $k = 1 : \text{Stabende}$  do
   $\tilde{X}(i, j, k) = \tilde{X}_2(i, j, k) + k \cdot d \cdot \tan \tilde{\Theta}(i, j, k)$  ▷ BERECHNET DEN NEUEN
  PHASENRAUM FÜR EINEN SCHRITT DER WEGSTRECKE
  for  $i = 1 : \text{rows}(\tilde{X}_2)$  do ▷ SIND DIE STRAHLEN NOCH INNERHALB DER
  FASER?
    for  $j = 1 : \text{columns}(\tilde{X}_2)$  do
      if  $|\tilde{X}(i, j, k)| > \text{fiber radius}$  then
         $\tilde{X}(i, j, k+1) = \tilde{X}_2(i, j, k) - 2 \cdot (\tilde{X}_2(i, j, k) - r)$ 
         $\tilde{\Theta}(i, j, k+1) = -\tilde{\Theta}(i, j, k)$ 
         $A(i, j, k+1) = A(i, j, k) \cdot (1 - T_d)$ 
      else
         $\tilde{X}(i, j, k+1) = \tilde{X}_2(i, j, k)$ 
         $\tilde{\Theta}(i, j, k+1) = \tilde{\Theta}(i, j, k)$ 
      end if
    end for
  end for
end for
end for

```

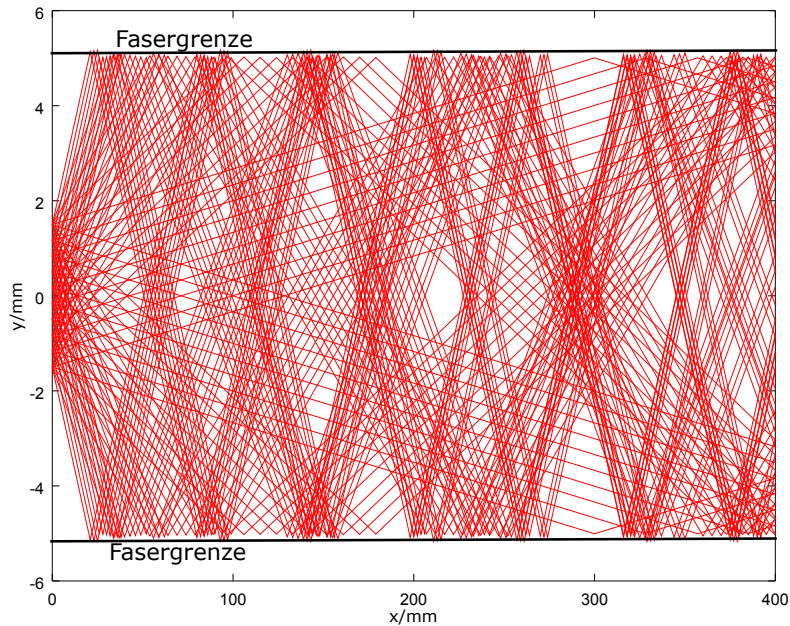


Abbildung 47: Reflexion der Strahlen an der Faserfläche. Die Strahlen unterliegen der Totalreflexionsbedingung.

Zunächst werden wiederum die Lampe und der Lichtleitstab definiert. In der darauf folgenden For-Schleife wird in Millimeterschritten eine bestimmte freie Wegstrecke innerhalb des Lichtleitstabes durchschritten. Die Schleife läuft von 1 bis zu einem willkürlich definierten Stabende.

Nach jedem dieser Schritte wird abgefragt, ob sich die Strahlen noch innerhalb der Faser befinden oder nicht. Liegen sie noch innerhalb des Stabes geschieht nichts, d.h. \tilde{X} und $\tilde{\Theta}$ bleiben unverändert. Liegen die Strahlen nach einem Berechnungsschritt allerdings außerhalb des Stabes, werden sie reflektiert. Das Vorzeichen des Winkels ändert sich dabei:

$$\tilde{\Theta}(i, j, k + 1) = -\tilde{\Theta}(i, j, k) \quad (7.1)$$

An der Fasergrenze gespiegelte Strahlen, durchlaufen eine Wegstrecke in die entgegengesetzte Richtung:

$$\tilde{X}(i, j, k + 1) = \tilde{X}_2(i, j, k) - 2 \cdot (\tilde{X}_2(i, j, k) - r) \quad (7.2)$$

Eine Intensitätsänderung während der Reflexion wurde im Rahmen dieses Algorithmus nicht berücksichtigt.

7.2 Raue Oberflächen

Raue Oberflächen streuen die Lichtstrahlen, sobald sie auf die Oberfläche treffen. Im Rahmen dieser vereinfachten Simulation wird angenommen, dass der Stab verhältnismä-

fig dünn ist. Es wird angenommen, dass ein Strahl, sobald er die Oberfläche trifft ideal gestreut wird. Das bedeutet, dass die Strahlen mit einer Lambert'schen Abstrahlcharakteristik in gleichem Maße nach innen und außen gestreut werden. In erster Näherung wird angenommen, dass nur Streuung nach außen stattfindet. Algorithmus 5 berechnet die noch im Stab verbleibende Intensität.

Algorithm 5 Führt mithilfe der geometrischen Grenzen (Durchmesser, Öffnungswinkel) der Lichtleitfaser eine einfache Bilanz durch, um zu entscheiden, welcher Anteil der Strahlen noch innerhalb der Fasergrenzen liegt.

Require: ALGORITHM 1

```

for  $k = 1$  : Stabende do
     $\tilde{X}(i, j, k) = \tilde{X}_2(i, j, k) + k \cdot d \cdot \tan \tilde{\Theta}(i, j, k)$  ▷ BERECHNET DEN NEUEN
    PHASENRAUM FÜR EINEN SCHRITT DER WEGSTRECKE
    for  $i = 1$  : rows( $\tilde{X}_2$ ) do ▷ SIND DIE STRAHLEN NOCH INNERHALB DER
    FASER?
        for  $j = 1$  : columns( $\tilde{X}_2$ ) do
            if  $|\tilde{X}(i, j, k)| > \text{fiber radius}$  then
                 $\tilde{A}(i, j, k + 1) = 0$ 
            else
                 $\tilde{A}(i, j, k + 1) = \tilde{A}(i, j, k)$ 
            end if
        end for
    end for
end for

```

Zunächst wird wiederum Algorithmus 1 zur Definition der geometrischen Grenzen verwendet. Anschließend wird innerhalb einer For-Schleife eine Schrittweite d definiert, mit der der Index k die Verzerrung des Phasenraumes in x -Richtung voranschreiten lässt. Nach jedem dieser Schritte folgt die Abfrage, ob die Strahlen noch innerhalb der Faser liegen oder nicht. Falls ja, ist deren zugehörige Intensität $\tilde{A}(i, j, k)$ noch als innerhalb des Stabes anzusehen. Falls nein, wird das zugehörige Matrixelement gleich null gesetzt.

Abbildung 48 zeigt schematisch, wie sich der Phasenraum bei fortschreitenden Wegstrecken in x -Richtung ausdehnt. Das hat zur Folge, dass immer weniger Strahlen innerhalb der Grenzen des Lichtleitstabes liegen. Durch Summierung der Einzelintensitäten jedes Strahls wird die Gesamtintensität derjenigen Strahlen, die sich noch innerhalb des Stabes befinden, ermittelt.

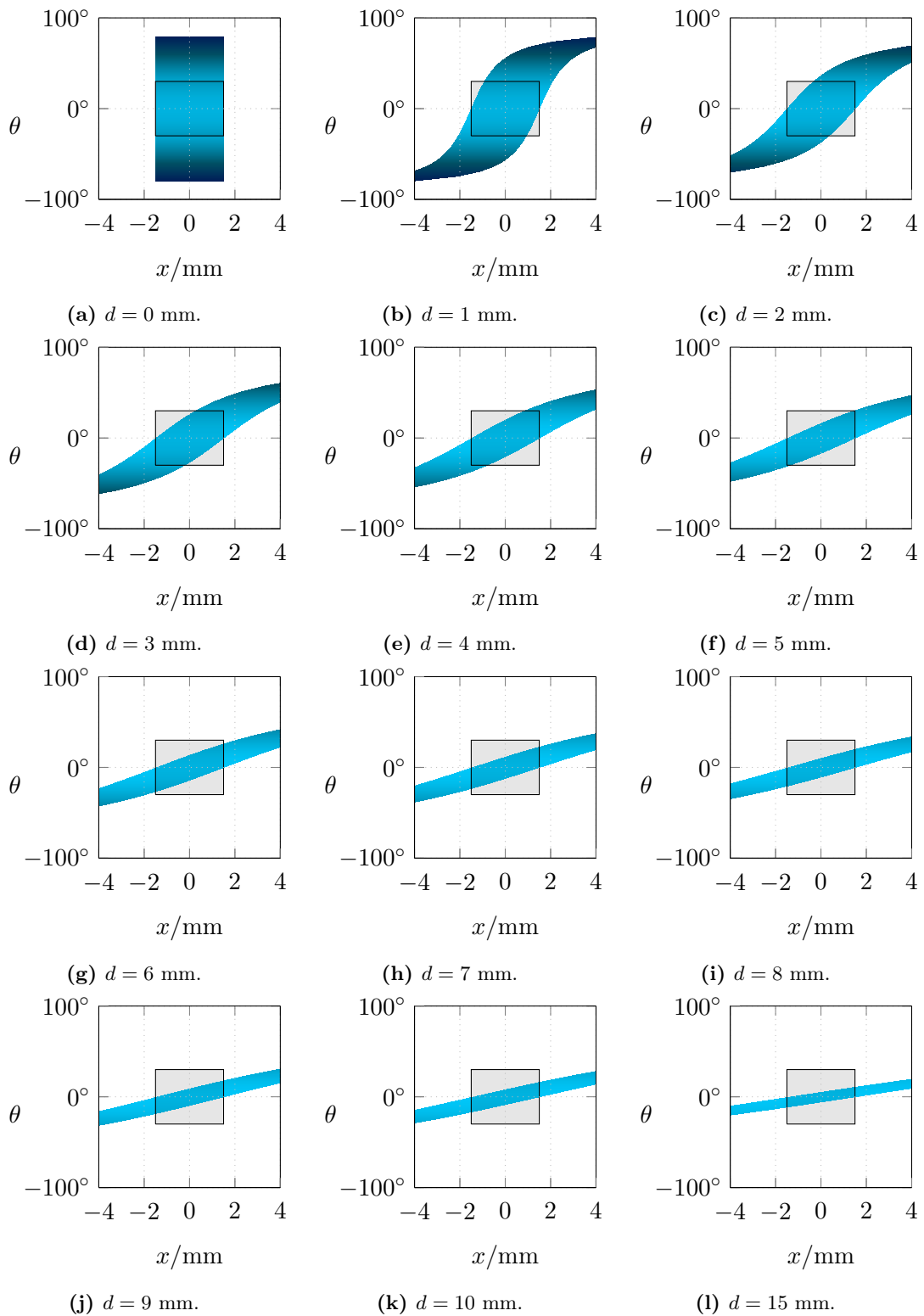


Abbildung 48: Simulation verschiedener Weglängen d (Durchlaufene Wegstrecke im Stab). Breite des Strahlers: 1.5 mm. Breite des Lichtleiters: 1.5 mm. Öffnungswinkel: 30° .

Abbildung 49 zeigt die Verknüpfung von Algorithm 4 und 5. Zu sehen ist der Anteil des Strahlungsflusses innerhalb der Faser. Es wurde angenommen, dass die raue Oberfläche nach 6 cm beginnt und zuvor Reflexion an der Faserwand stattfindet. Da es sich bei den ersten Zentimetern jedoch nicht um eine ideal glatte Oberfläche handelt, kommt es bereits hier zur Auskopplung, während die Strahlen an der Faserwand reflektiert werden. In der Simulation wurde dies mithilfe von Algorithmus 4 dargestellt.

$$A(i, j, k + 1) = A(i, j, k) \cdot (1 - T_d) \quad (7.3)$$

In der If-Abfrage wurde dazu folgende Annahme hinzugefügt: Wenn der Strahl reflektiert wird, dann nimmt dessen Intensitätsanteil um den Faktor T_d ab. Das wird durch Gl. 7.3 in Algorithmus 4 ausgedrückt. Anschließend beginnt der raue Teil des Stabes. Dort wird angenommen, dass der Strahl den Stab verlässt, sobald er auf die Oberfläche trifft. Im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Verläufen [7, 8] zeigt sich hier ein deutlich schnellerer Abfall mit Annäherung an einen konstanten Wert. Die Strahlung ist bereits nach wenigen Millimetern Weglänge ausgekoppelt, während bei in der Literatur über Halbwertslängen von bis zu einem Meter berichtet wurde.

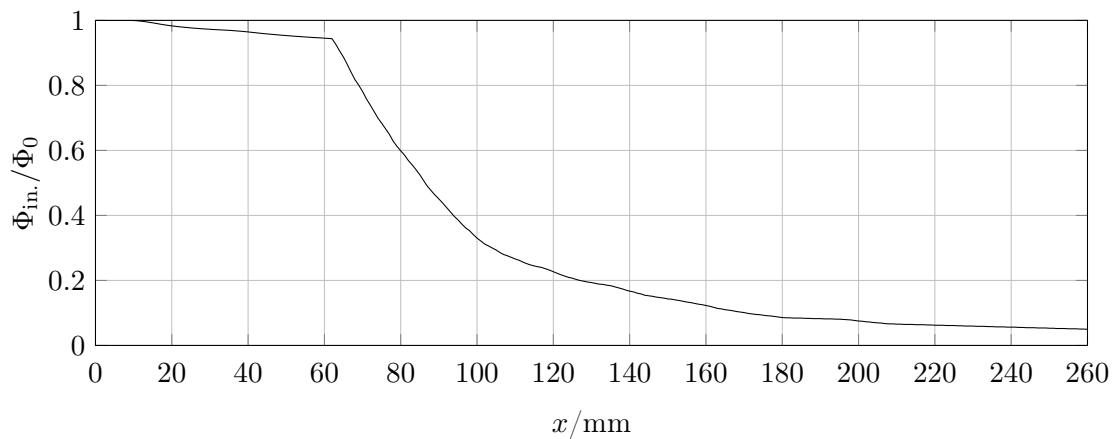


Abbildung 49: Simulation des Intensitätsverlaufes innerhalb eines Stabes mit 10 mm Durchmesser und einer rauen Oberfläche, die bei 60 mm beginnt. Im ersten Stück des Stabes wurde eine glatte, unbeschichtete Oberfläche simuliert, die aufgrund von Verunreinigungen einen Dämpfungsfaktor von $T_d = 0,1$ besitzt.

Abbildung 50 zeigt die simulierten ausgekoppelten Strahlungsflüsse eines rauhen Stabes mit der Annahme:

$$\frac{\Phi_{em.}}{\Phi_0} = 1 - \frac{\Phi_{in.}}{\Phi_0} \quad (7.4)$$

Abbildung 51 zeigt gemessene Werte zum Vergleich. Zu sehen ist, dass die simulierten Daten in guter Näherung mit den Messwerten übereinstimmen. Das unbeschichtete Stück zwischen 0 und 6 cm zeigt nur eine geringe Strahlungsauskopplung, die jedoch etwas größer ist, als es in der Simulation vorhergesagt wurde. Das bedeutet, dass die Oberfläche der gemessenen Stäbe weniger glatt ist, als es in der Simulation angenommen wurde.

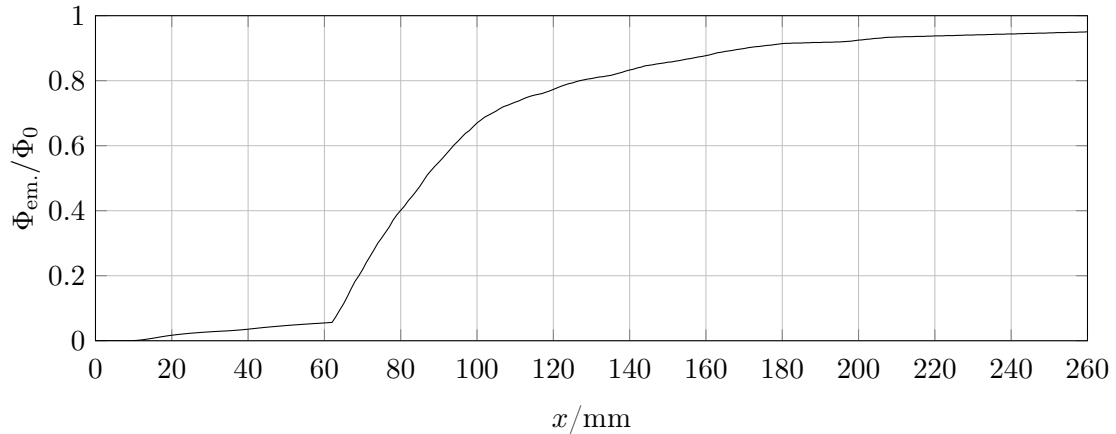


Abbildung 50: Simulation ausgekoppelter Strahlungsflüsse $\Phi_{\text{em.}}$ in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauer Oberfläche. Anders als in Abbildung 49 ist hier nicht der Strahlungsanteil in der Faser sondern der ausgekoppelte Strahlungsfluss dargestellt.

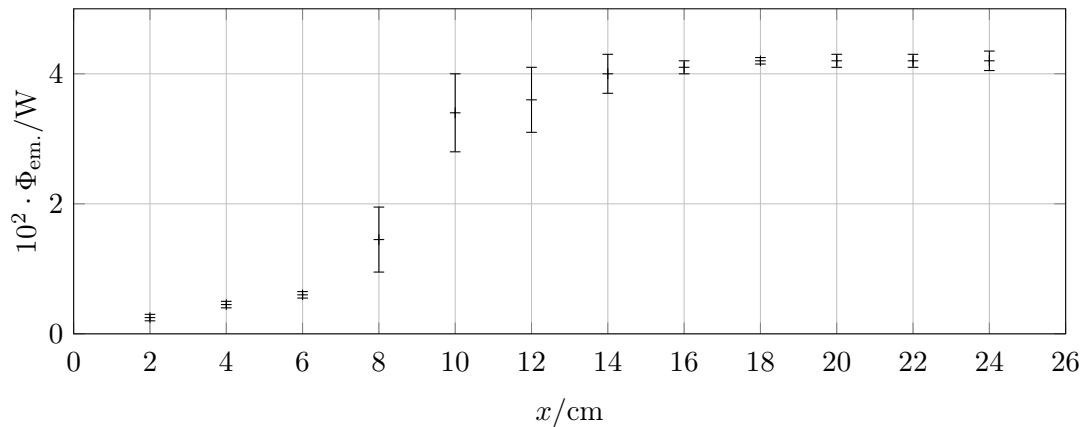


Abbildung 51: Ausgekoppelte Strahlungsflüsse $\Phi_{\text{em.}}$ in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauer Oberfläche. Die raue Oberfläche beginnt bei $x=6$ cm. Zuvor ist eine geringe Auskoppelung aufgrund von Unebenheiten der Oberfläche zu sehen. Anschließend folgt eine schnelle Auskoppelung auf einer Länge von knapp 10 cm. Anschließend ändert sich der ausgekoppelte Strahlungsfluss nicht mehr.

Zu sehen ist außerdem, dass nur ein Drittel der Gesamtbeschichtungslänge für eine nahezu komplette Auskoppelung der Strahlung notwendig ist. Ab etwa 12 Zentimetern sind die ausgekoppelten Strahlungsflüsse nahezu konstant.

Abbildung 52 zeigt Simulationsergebnisse, bei denen berücksichtigt wurde, dass die Strahlen den Stab nicht sofort verlassen, sobald sie auf die raue Oberfläche treffen. Stattdessen wurde angenommen, dass ein Oberflächenelement, das von einem Strahl getroffen wird, selbst zu einem neuen Lambertstrahler wird. Die eine Hälfte des Strahlungsflusses verlässt den Stab als Lambertstrahler auf der Außenseite, während die andere Hälfte im Stab verbleibt und als Lambertstrahler auf die gegenüberliegende Stabseite trifft. Dort wiederholt sich der Prozess solange, bis die gesamte Strahlung ausgekoppelt ist.

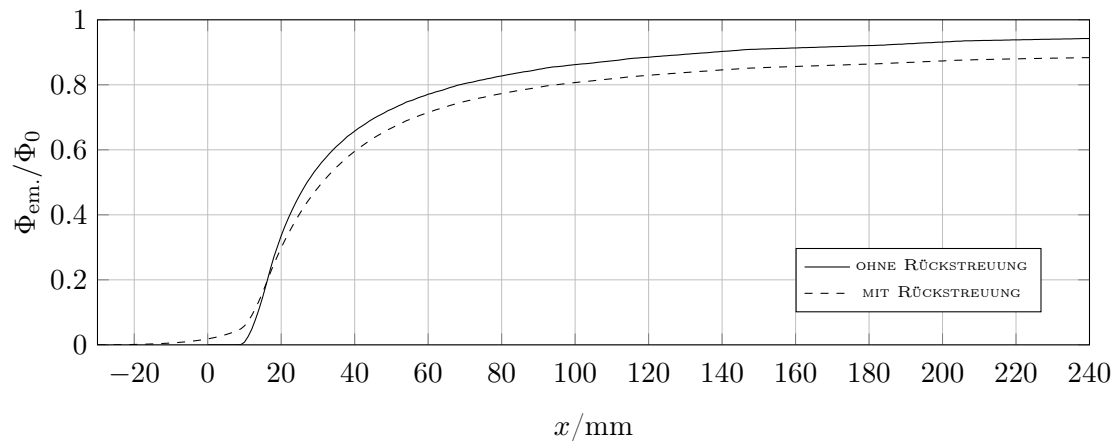


Abbildung 52: Strahlungsflüsse in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauher Oberfläche ab 10 mm. Die durchgängige Kurve zeigt die Strahlungsverläufe ohne Rückstreuung. Die gestrichelte Kurve zeigt die Strahlungsverläufe mit Rückstreuung.

Die Änderung der Abstrahlcharakteristik ist jedoch nur gering. Verdeutlicht wird das durch die durchgängige und die gestrichelte Kurve in Abbildung 52. Die durchgängige Kurve zeigt die Strahlungsauskopplung, wie sie mit dem zuvor besprochenen Algorithmus simuliert wurde. Die gestrichelte Kurve zeigt die Strahlungsauskopplung mit fünfmaliger Rückstreuung. Einige Strahlen werden nach vorne und nach hinten gestreut. Der Großteil der Strahlung wird jedoch senkrecht zur Fläche abgegeben, sodass in der Praxis nur eine geringere Verbreiterung der Intensitätsverteilung zu beobachten ist. Ferner führt dies zu erheblich höherem Rechenaufwand, der in Relation zur Abbildungsgenauigkeit nicht gerechtfertigt ist.

Das relativ grob anmutende Modell der sofortigen Auskopplung führt zu hinreichend genauen Ergebnissen, die deckungsgleich mit experimentellen Daten sind. Eine Ausweitung des Modells mit Berücksichtigung der Rückstreuung an der Stabfläche ist nicht sinnvoll.

7.3 Sol-Gel Beschichtungen

Sol-Gel beschichtete Oberflächen ermöglichen unterschiedlich raue Oberflächen. Für glatte TiO_2 Schichten gilt im Wesentlichen dasselbe wie bei der Einkopplung in den Stab. Abbildung 53 zeigt schematisch den Verlauf eines Strahls. Trifft ein Strahl auf die Stabwand kommt es zu winkelabhängiger Reflexion. Ein Teil der Strahlung wird in die Katalysatorschicht gebrochen und setzt dort seinen Weg fort. Dort durchläuft der Strahl eine Wegstrecke und seine Intensität nimmt nach dem Lambert Beer'schen Gesetz ab. An der Außenseite des Stabes wird der Strahl reflektiert und durchläuft die TiO_2 Schicht noch einmal, dann gelangt er wieder in die Faser und setzt seinen Weg weiter fort. Algorithmus 3 beschreibt diesen Sachverhalt für die Einkopplung. Analog wird dies für die Auskopplung angewendet.

Abbildung 54 zeigt den Intensitätsverlauf der noch im Stab befindlichen Strahlung. Deutlich zu erkennen ist, dass die Auskopplung erst bei größeren zurückgelegten Wegstrecken

geschieht. Das hängt damit zusammen, dass durch die Reflexion an der Grenze zum Katalysator ein größerer Strahlungsfluss im Lichtleitstab zurückbleibt.

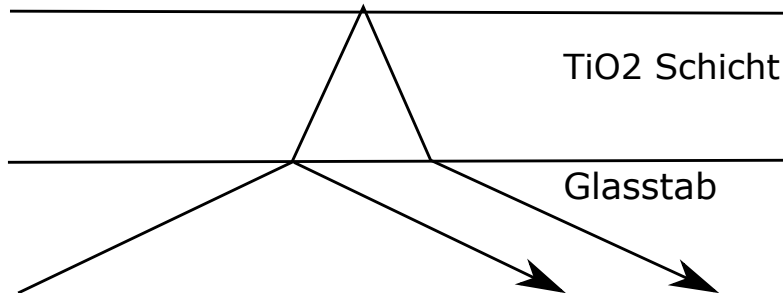


Abbildung 53: Weg eines Lichtstrahls durch glatte TiO_2 Schichten. Brechung in die Katalysatorschicht und teilweise Reflexion. Absorption in der Katalysatorschicht. Reflexion und Brechung zurück in den Stab mit verringerter Intensität.

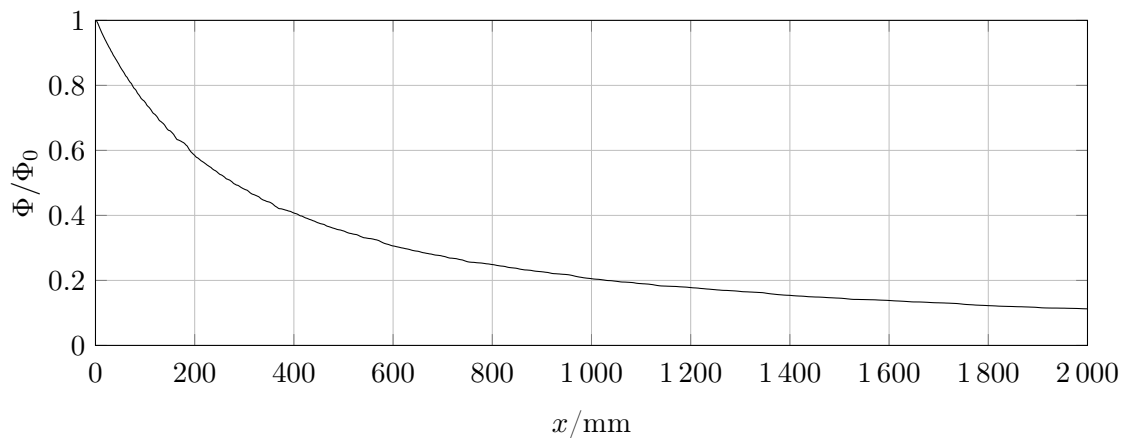


Abbildung 54: Strahlungsfluss in einem 10 mm Glasstab mit 100 nm TiO_2 Beschichtung glatter Oberflächengüte. Durch die Reflexion der einzelnen Strahlen bleibt ein größerer Strahlungsfluss im Lichtleitstab. Die Auskopplung geschieht über größere Wegstrecken.

7.4 Terminales Residuum

Aus den bisherigen Simulationen und Messungen geht hervor, dass die Strahlung nie vollständig ausgekoppelt wird, sondern ein gewisser Rest bis ans Ende des Stabes hindurchgetragen wird. Dieses Residuum ergibt sich dadurch, dass Strahlen mit kleinem Abstrahlwinkel erst nach langen Wegstrecken auf die Stabwand treffen. Darüber hinaus werden die Abstände, mit denen die Strahlen auf die Wand treffen mit zunehmendem Abstand immer größer. Um dennoch den verbleibenden Strahlungsfluss aus dem Stab auszukoppeln, wurde ein Stab der Länge nach konisch angeschliffen. Sowohl bei PMMA Stäben als auch bei Quarzglasstäben zeigt sich hierbei ein wesentlich linearer Verlauf über die gesamte Stablänge, wie in Abbildung 55 zu sehen ist. Außerdem ist ein kleineres

Residuum zu beobachten, als es bei zylindrischen Stäben der Fall war. Das Residuum ist die Differenz des letzten Datenpunktes zum vorletzten Datenpunkt.

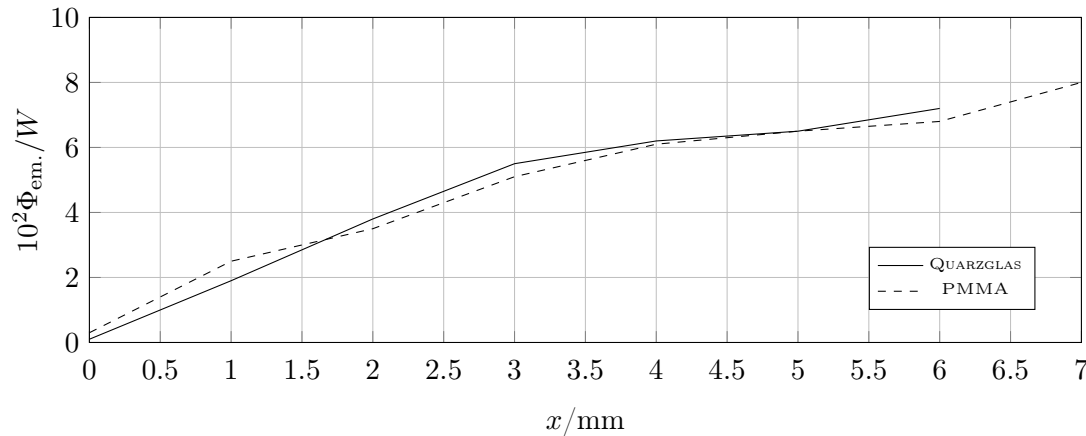


Abbildung 55: Ausgekoppelter Strahlungsfluss aus einem spitz geschliffenen Quarzglasstab, sowie aus einem spitz geschliffenen PMMA Stab mit 6 mm Durchmesser.

7.5 Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Strahlungsmodells konnten zwei Grenzfälle abgebildet werden: Lichtleiter, deren äußere Fläche sehr glatt ist und Lichtleiter, deren äußere Fläche sehr matt ist. Glatte Oberflächen konnten mit Sol-Gel Methoden erreicht werden, matte Oberflächen mit Pulverbeschichtungen.

An glatten unbeschichteten Oberflächen werden die in den Lichtleiter eingekoppelten Strahlen reflektiert. Durch Unregelmäßigkeiten der Oberflächenstruktur kommt es jedoch bei jeder Reflexion zu einer Teilauskopplung. Das wird im Modell durch einen Dämpfungsterm ausgedrückt und lässt sich im Experiment wiederfinden.

An beschichteten matten Oberflächen kommt es zu einer raschen Auskopplung. Hier ist die Verwendung kurzer Lichtleiter sinnvoll. An beschichteten glatten Oberflächen bleibt durch Fresnel-Reflektion ein Teil der Strahlung im Lichtleiter, während die restliche Strahlung den Lichtleiter seitlich verlässt. Hier kommt es zu einer vielfach langsameren Auskopplung. In der Praxis führt das dazu, dass man sehr lange Lichtleiter verwenden muss.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Teil der Strahlung innerhalb des Lichtleiters verbleibt und nicht ins Reaktionsmedium gelangt oder zur Anregung eines Katalysators genutzt werden kann. Dieses terminale Residuum kann dadurch aus dem Lichtleiter ausgekoppelt werden, indem man den Lichtleiter an seinem der LED abgewandten Ende ansitzt. Verwendet man Lichtleitstäbe, die über ihre gesamte Länge konisch geschliffen sind, kann man auch eine nahezu lineare Auskopplungscharakteristik erreichen.

8 Reaktoren

8.1 Tauchrohrreaktor

Abbildung 56 zeigt die Extinktion von TiO_2 Schichten, die mit unterschiedlichen Solen hergestellt wurden mit zunehmender Schichtdicke. Drei der vier Sole führen zu vergleichsweise glatten Schichten, die einer Lambert-Beerschen Charakteristik genügen, während eines der Sole (PUDP) zu rauen Schichten führte und lediglich unterschiedliche Trübung besaß.

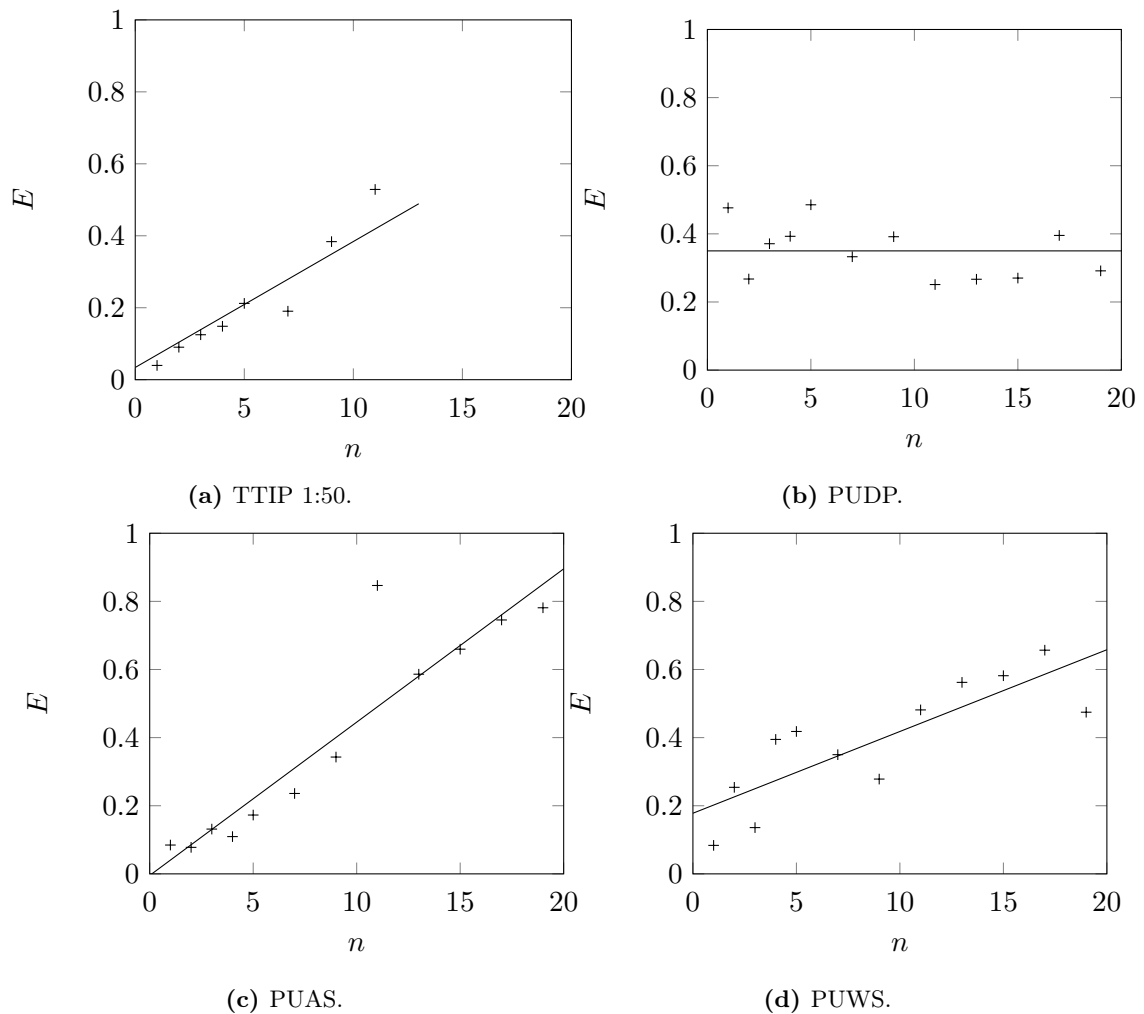


Abbildung 56: Die Extinktion bei 365 nm steigt mit zunehmender Zahl der Beschichtungen. Je homogener die Filme sind, desto deutlicher ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen.

Abbildung 57 zeigt die optische Absorption beschichteter Tauchrohre mit unterschiedlichen Solen. 1.1 ist die Absorption des leeren Rohres und 1.2 ist die Absorption des beschichteten Rohres. Die leeren Rohre absorbieren etwa 10% der von der Lampe emittierten Strahlung, während die Beschichtungen selbst kaum Strahlung absorbieren. Alle

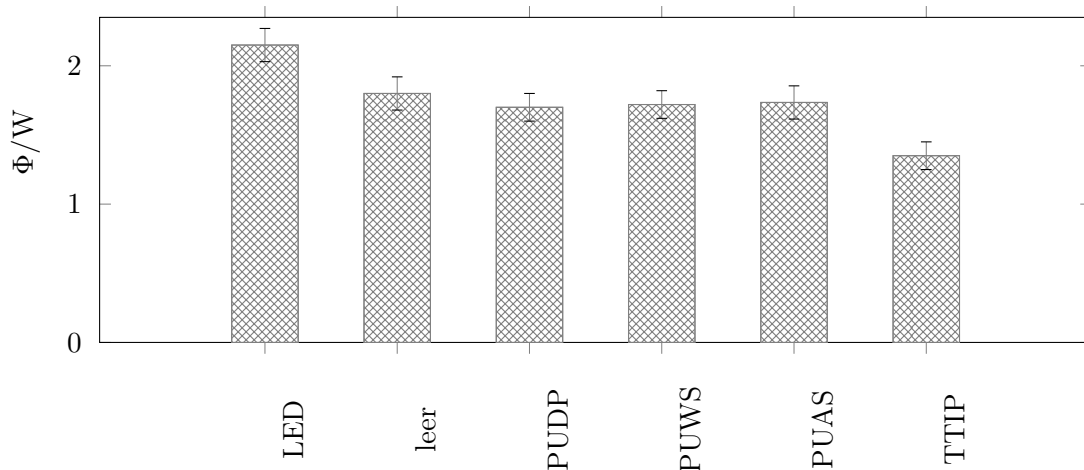


Abbildung 57: Strahlungsflüsse, die die beschichteten Tauchrohre verlassen. LED: LED ohne Tauchrohre. Leer: LED mit unbeschichtetem Tauchrohr. Zu sehen ist, dass das Tauchrohr selbst einen Teil der Strahlung abschirmt, während die Beschichtungen kaum Strahlung absorbieren. PUDP: Photokatalysesol (Fraunhofer IKTS), PUWS: Kolloidales Sol (Fraunhofer IKTS), PUAS: Polymeres Sol (Fraunhofer IKTS), TTIP: Titanisopropoxid 1:10 in Isopropanol.

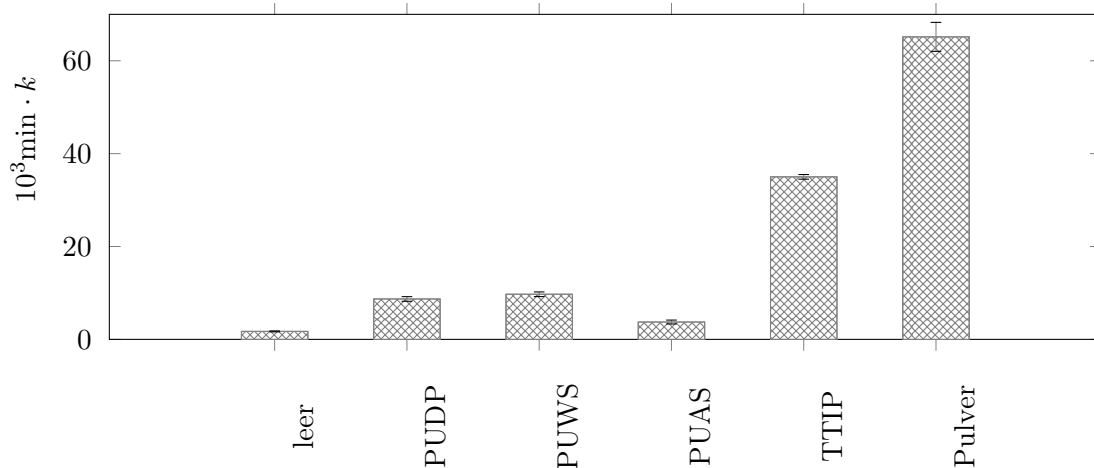


Abbildung 58: Reaktionskonstanten erster Ordnung des Methylenblauabbaus bei Zimmertemperatur im gerührten Tauchrohrreaktor bei unterschiedlich beschichteten Tauchrohren. PUDP: Photokatalysesol (Fraunhofer IKTS), PUWS: Kolloidales Sol (Fraunhofer IKTS), PUAS: Polymeres Sol (Fraunhofer IKTS), TTIP: Titanisopropoxid 1:10 in Isopropanol.

beschichteten Rohre wiesen glatte Schichten auf. Lediglich die mit TTIP beschichteten Rohre besaßen eine matt streuende Oberfläche.

Abbildung 58 zeigt die mit den unterschiedlich beschichteten Rohren ermittelten Reaktionskonstanten erster Ordnung des Methylenblauabbaus bei pH 7 und Zimmertemperatur. Während die mit PUAS, PUWS und PUDP beschichteten Rohre relativ geringe Abbauraten zeigten, wurden bei Rohren, die mit TTIP oder TiO_2 Nanopulver beschichtet wurden, bis zu zehnfach höhere Abbauraten beobachtet.

Der Grund dafür ist das geringe Absorptionsvermögen der dünnen Schichten, die mit den

Fotokatalysesolen aufgetragen wurden. Im Gegensatz dazu kommt es bei Pulverbeschichtungen und Beschichtungen mit dem relativ hoch konzentrierten TTIP zu vergleichsweise trüben und dicken Schichten.

8.2 Lichtleiterreaktoren

8.2.1 Raue Lichtleiter

Abbildung 59 zeigt die Auskoppelungscharakteristik eines unbehandelten Stabes (+) und eines Stabes, der auf der auf seiner Außenfläche ab einer Länge von 5 cm bis zum Ende angeschliffen wurde (o). Zu sehen ist, dass der glatte Stab die Strahlung nur zu einem geringen Teil auskoppelt, während der angeschliffene Stab die Strahlung schnell auskoppelt sobald die Strahlen auf die rau geschliffene Oberfläche treffen. Diese Beobachtung korreliert mit den Vorhersagen aus dem Strahlungsmodell.

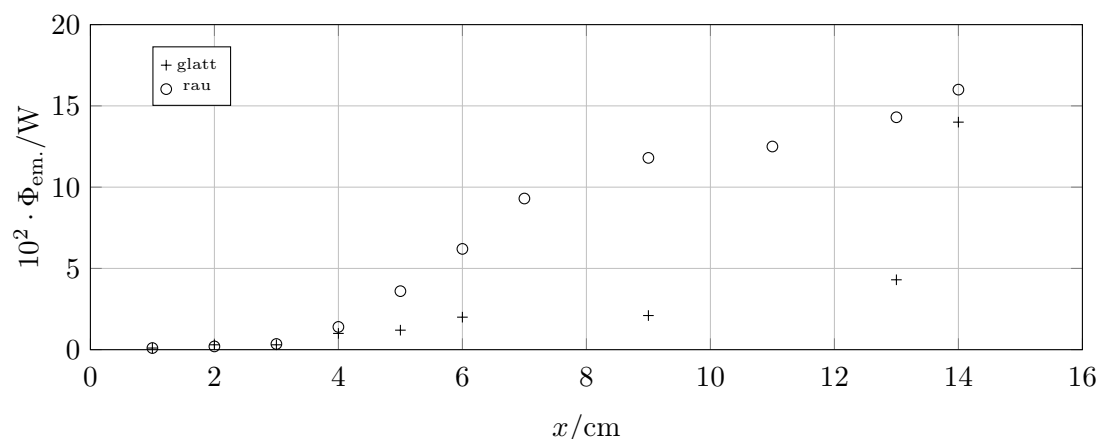


Abbildung 59: Auskoppelungscharakteristik glatter und rauher Stäbe.

Abbildung 60 zeigt die Auskoppelungscharakteristik eines angerauten Stabes, der mit TiO_2 Nanopulver beschichtet wurde. Der Schliff und die Beschichtung beginnt bei 5 cm Stablänge. Zu sehen ist, dass auf dem unbeschichteten Stück zunächst Strahlung ausgekoppelt wird. Mit dem Beginn der beschichteten Fläche nimmt der ausgekoppelte Strahlungsfluss jedoch nicht mehr zu. Es ist kein signifikantes Residuum zu erkennen. Das Ergebnis zeigt, dass die relativ dicken Pulverschichten die Strahlung nahezu vollständig absorbieren. Im Gegensatz dazu absorbieren die relativ dünnen Sol-Gel Schichten die Strahlung nur in geringem Maße. Abbildung 61 zeigt diesen Sachverhalt stellvertretend für PUAS. Hier ist deutlich zu sehen, dass sich die Auskoppelungscharakteristik wie die eines unbeschichteten rauhen Stabes (vgl. Abb. 59) verhält. Dieser Sachverhalt wird auch durch Abbildung 62 verdeutlicht. Dort sieht man den Vergleich zwischen einem PUWS beschichteten glatten Stab. Hier kommt es zu einem besonders ausgeprägten endständigen Strahlungsresiduum. Das bedeutet, dass noch viel Strahlung im Stab übrig ist, der für weitere Katalysatoranregung zur Verfügung stünde.

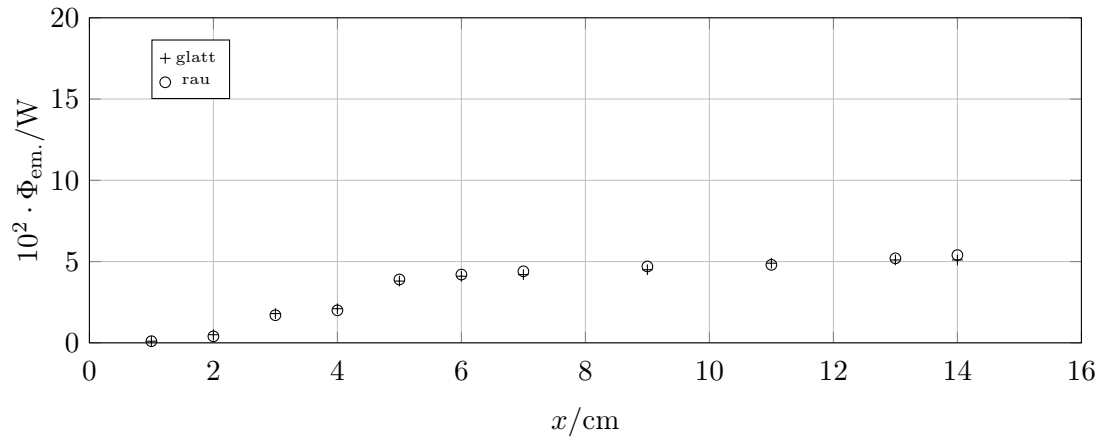


Abbildung 60: Auskopplungscharakteristik eines pulverbeschichteten glatten und eines pulverbeschichteten angerauten Stabes.

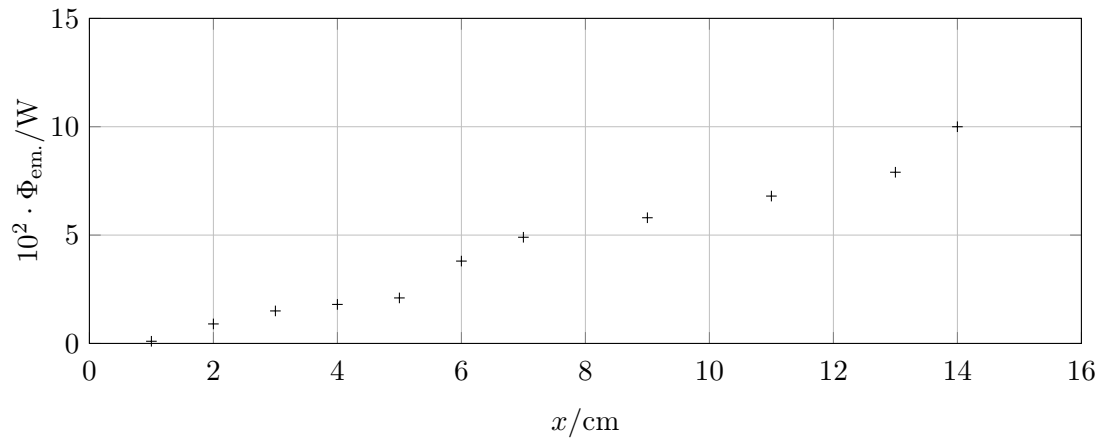


Abbildung 61: Auskopplungscharakteristik Sol-Gel beschichteter rauher Stäbe.

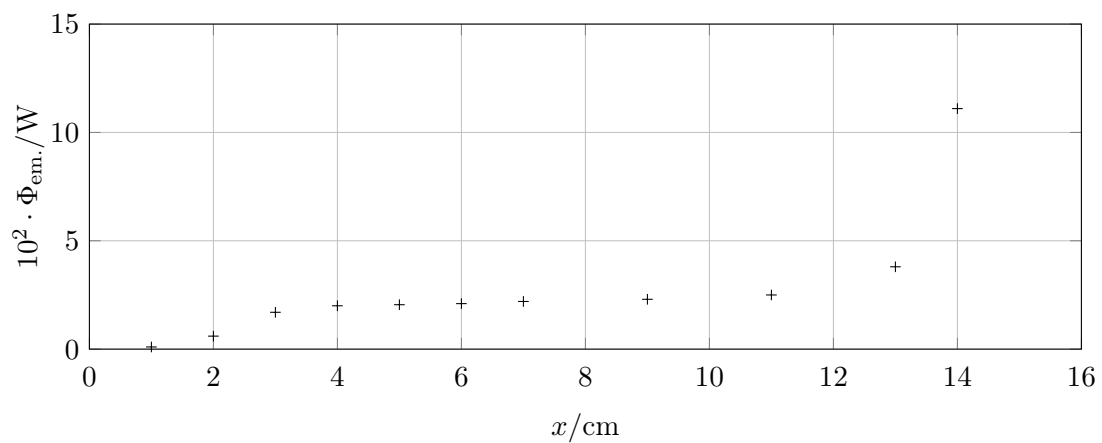


Abbildung 62: Auskopplungscharakteristik Sol-Gel beschichteter glatter Stäbe.

Der angeschliffene Stab mit gleichem Beschichtungssol zeigt eine deutlich schnellere Auskopplung ohne deutliches Residuum. Die Tatsache, dass große Strahlungsflüsse verloren

gehen, weil sie durch die dünne Katalysatorschicht hindurchtreten, macht die angerauten Stäbe für die praktische Anwendung unattraktiv.

Bei pulverbeschichteten Stäben kommt es zu keiner anderen Auskopplung als bei glatten beschichteten Stäben, da die Pulveroberfläche selbst eine raue Oberfläche ist und genug Strahlung in die TiO_2 Schicht hineingestreut wird. Bei Sol-Gel beschichteten Stäben ist es sogar kontraproduktiv, da man hier auf einem relativ kurzen Abschnitt die gesamte Strahlung auskoppelt, anstatt damit den Katalysator anzuregen. Aufgrund der höheren absorbierten Strahlung wird ein deutlich schnellerer Abbau von Methylenblau mit pulverbeschichteten Stäben erwartet.

8.2.2 Glatte Lichtleiter

Abbildung 63 zeigt den Verlauf der ausgekoppelten Strahlung eines glatten Stabes, der mit TiO_2 Nanopulver beschichtet worden ist. Der Verlauf mit UV-Strahlung (+) deckt sich mit den bisherigen Beobachtungen. Die Strahlung wird aus dem Stab herausgestreut und vom TiO_2 absorbiert. Ferner gibt es hier auch kein terminales Residuum, da das Ende des Stabes ebenfalls genügend stark beschichtet ist, um die gesamte Strahlung am Stabende zu absorbieren.

Im Gegensatz dazu verläuft die Auskopplung mit blauem Licht (\circ) genauso, wie sie bei angerauten Stäben mit UV Strahlung verläuft: Zunächst ist ein linearer Anstieg zu beobachten, der gegen einen konstanten Wert läuft. Außerdem ist hier ein deutliches endständiges Residuum der Strahlung zu beobachten. Im Wesentlichen liegt das daran, dass TiO_2 für UV-Strahlung nahezu undurchlässig ist und die ausgekoppelte Strahlung vollständig absorbiert wird, während das blaue Licht lediglich aus dem Stab herausgestreut wird. Die gleiche Beobachtung wird in Abbildung 64 gemacht. Hier wurde die Beschichtung anstatt mit einer ethanolischen Suspension mit einer wässrigen Suspension unter Zuhilfenahme von Detergenzien gearbeitet.

Abbildung 65 bis 68 zeigen den Auskopplungsverlauf Sol-Gel beschichteter glatter Stäbe mit UV-Strahlung (+) und blauem Licht (\circ). Im Gegensatz zu pulverbeschichteten Stäben findet hier bei beiden Wellenlängen keine signifikante Auskopplung statt.

Das ist auch zu erwarten, wenn man das Strahlungsmodell in Abbildung 53 berücksichtigt. Die Strahlen werden an der Faserkante aus dem Stab herausgebrochen und durchlaufen im TiO_2 eine gewisse Wegstrecke und kehren anschließend mit gedämpfter Intensität in den Lichtleiter zurück.

Fraglich ist bis hierher jedoch, ob die absorbierten Photonen ausreichen, um genügend Radikale auf der Oberfläche bereitzustellen, um wirksam eine Abbaureaktion herbeizuführen. In Abbildung 75 und 76 ist ein übergreifender Vergleich aller bisher besprochenen Abbaureaktionen dargestellt. Dort zeigt sich, dass bereits bei geringen Mengen absorbierter Photonen befriedigende Abbauraten mit hohen Quantenausbeuten erreicht werden.

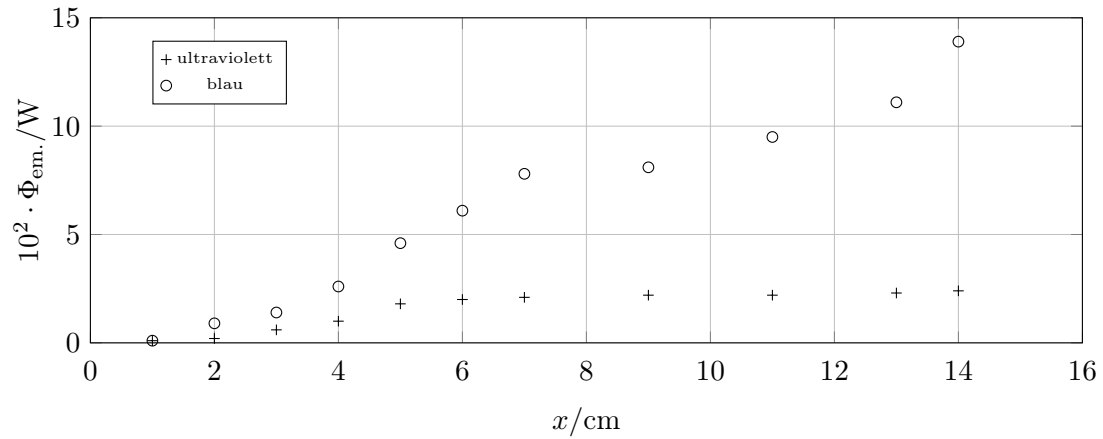


Abbildung 63: Auskopplungscharakteristik glatter pulverbeschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht. Die Beschichtung erfolgte aus ethanolischer Suspension.

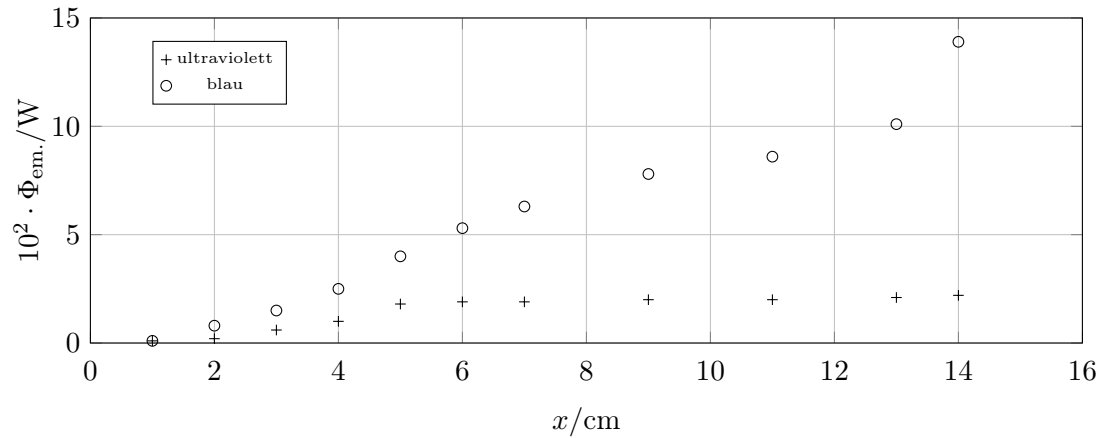


Abbildung 64: Auskopplungscharakteristik glatter pulverbeschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht. Die Beschichtung erfolgte aus wässriger Suspension mit Detergenzien.

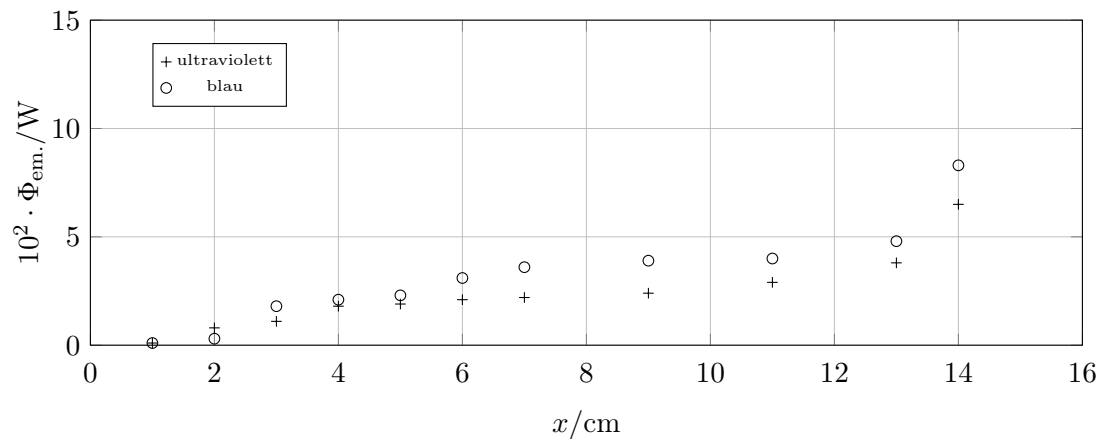


Abbildung 65: Auskopplungscharakteristik glatter TTIP beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.

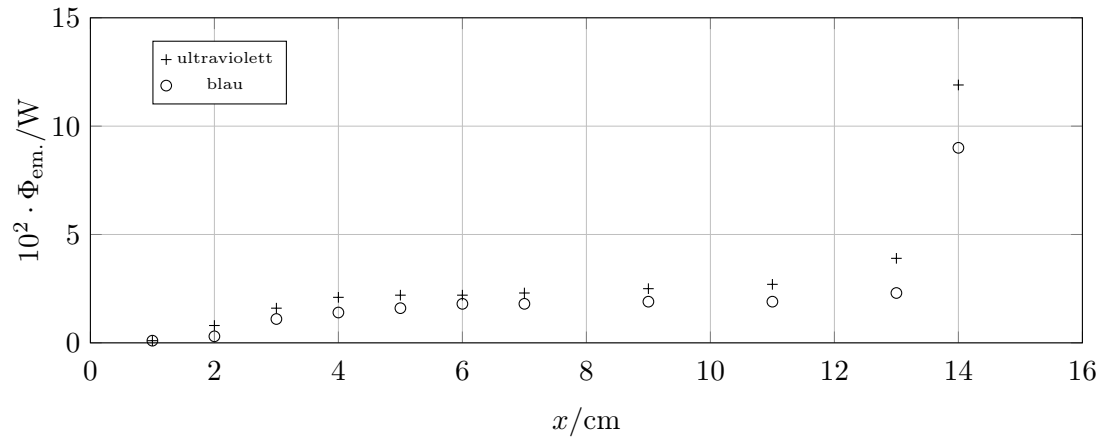


Abbildung 66: Auskopplungscharakteristik glatter PUWS beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.

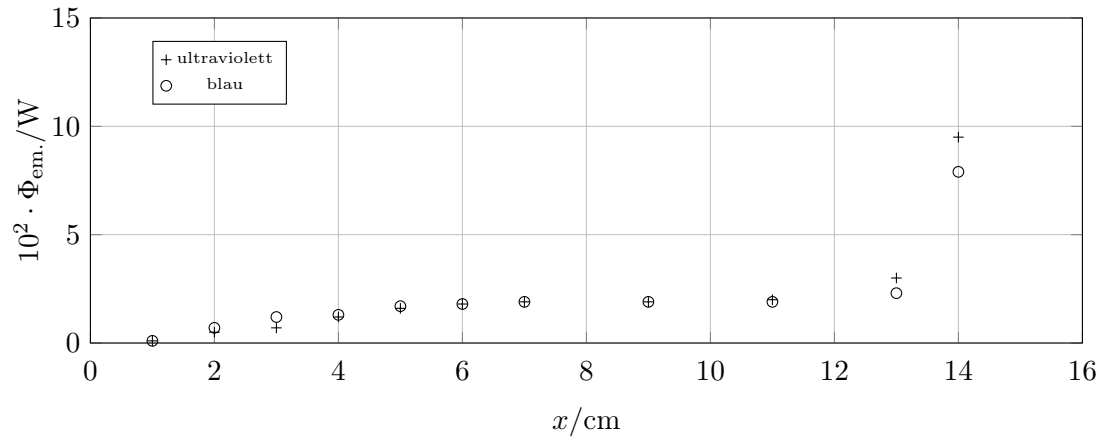


Abbildung 67: Auskopplungscharakteristik glatter PUDP beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.

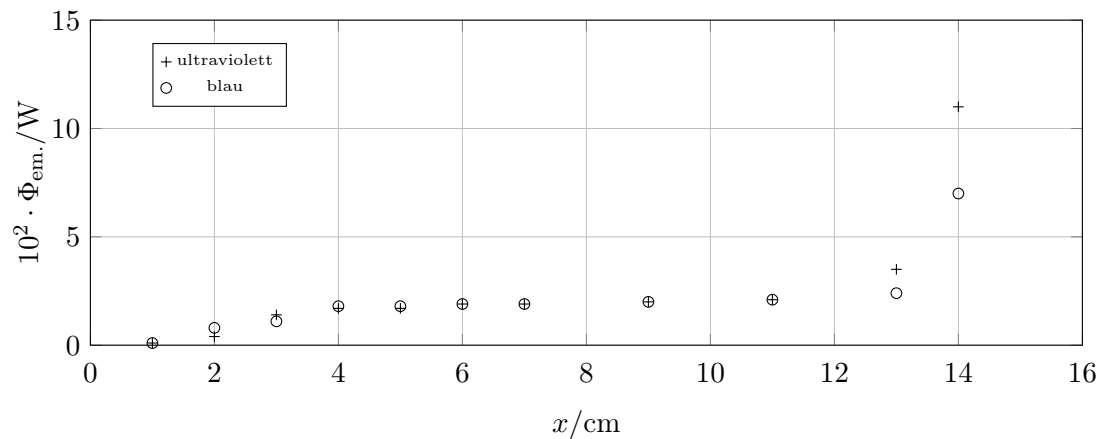


Abbildung 68: Auskopplungscharakteristik glatter PUAS beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.

Abbildung 69 bis 74 zeigen die Auskopplungscharakteristiken unterschiedlich beschichteter Lichtleitstäbe. Abbildung 69 und 70 bilden pulverbeschichtete Stäbe ab. Zu sehen ist zunächst eine linear steigende Auskopplung, bevor die Strahlungsflüsse ein konstantes Niveau erreichen. Der letzte Datenpunkt stellt das Stabende dar. Es ist keine signifikante Erhöhung gegenüber den vorherigen Werten zu sehen. Es bleibt also kaum noch Strahlung im Stab übrig.

Insgesamt wird nur ein geringer Teil der Strahlung ausgekoppelt. Das bedeutet, dass der größte Teil der Strahlung absorbiert wurde. Das ist zu erwarten, da die Pulverbeschichtungen mit großer TiO_2 Beladung in relativ pastösen Beschichtungsmedien stattgefunden haben und es so zu dicken, strahlungsundurchlässigen Schichten kommt.

Abbildung 71 stellt eine Beschichtung im Übergangsbereich dar. Dieser Stab wurde mit verdünntem TTIP beschichtet und besaß eine leicht getrübe Oberfläche. Hier ist bereits ein deutliches Residuum am Ende des Stabes zu beobachten. Das hängt mit dem Mechanismus der Strahlungspropagation zusammen. Die Strahlen treffen auf eine homogene TiO_2 Matrix und werden dort zu einem gewissen Teil in den TiO_2 Film hineingebrochen. Der übrige Teil, der der Fresnel Reflexion unterliegt, verbleibt im Stab und setzt sich weiter fort. Diese Strahlen verlassen den Stab erst am Ende.

Abbildung 72 bis Abbildung 74 zeigen den Auskopplungsverlauf der Fraunhofer Sole PUWS, PUDP und PUAS. Hier ist ebenfalls zunächst ein linearer Anstieg und anschließend ein konstantes Plateau zu sehen. Im Gegensatz zu den pulverbeschichteten Stäben gibt es hier allerdings sehr ausgeprägte Residuen. Der Grund dafür ist, dass die Schichten sehr dünn sind. Die Schichtdicke wurde mit etwa 100 nm abgeschätzt, da auf den Stäben optische Interferenzphänomene (Newton'sche Ringe) beobachtet wurden.

Während die TTIP Schichten vergleichsweise dick sind, sind diese Schichten relativ dünn und die Strahlen durchlaufen eine geringe Wegstrecke in der TiO_2 Matrix. Deswegen wird nicht so viel Strahlung absorbiert. Anschließend werden die Strahlen wieder in den Stab hineingebrochen und verbleiben dort bis zur nächsten Reflexion.

Aus den Residuen wurden die Absorptionswirkungsgrade η ermittelt. Diese sind in Abbildung 75 einfach schraffiert dargestellt. Zu sehen ist, dass bei den pulverbeschichteten Stäben hohe Absorptionen erreicht werden, während das TTIP Sol zu mittleren und die drei Fraunhofer Sole zu geringen Absorption führt.

Alle Stäbe zeigen jedoch etwa die gleichen Abbauraten. Das bedeutet, dass die Reaktionen mit den Fraunhofer Solen effektiver verlaufen, da weniger Photonen für die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit verbraucht werden. Die Reaktionskonstanten wurden auf die relative Zahl der absorbierten Photonen normiert und sind in Abbildung 76 dargestellt. Zu sehen ist, dass die pulverbeschichteten Stäbe sehr geringe effektive Reaktionsraten zeigen. TTIP und PUDP führend zu mittleren effektiven Reaktionskonstanten, während PUWS und insbesondere PUAS zu sehr effektiven Reaktionskonstanten führt.

Technisch bedeutet das, dass die pulverbeschichteten Stäbe so viele Radikale auf kleinem Raum produzieren, dass die Durchmischung im Reaktor um mehrere Größenordnungen

verbessert werden muss, um die Effektivität des Reaktors zu erhöhen. Bei mit PUAS beschichteten Stäben gelingt es, die Strahlung in sehr geringer Dosierung auf die Länge des Stabes zu verteilen. Dort werden weniger Photonen absorbiert und weniger Radikale auf der Oberfläche bereitgestellt. In der Praxis lässt sich dieser Effekt nutzen, indem man Reaktoren mit sehr langen Lichtleitstäben konstruiert. Anhand der durchgeführten Simulationen wird die effektive Länge eines solchen Reaktors mit etwa 2 m abgeschätzt. Konstruktiv ist das für hohe Raum-Zeit-Ausbeuten kein guter Ansatz. Stattdessen sollten dünnere Stäbe oder Fasern verwendet werden, da die Darstellungen in der Simulation ohnehin dimensionslos sind und sich hier beispielhaft auf eine Faserdicke von 10 mm beziehen. Eine Reduzierung der Faserdicke auf 0.1 mm verkürzt die Faserlänge ebenfalls um den Faktor 100, sodass Fasern bzw. Faserbündel mit etwa 20 cm Länge ausreichend wären, um die gesamte Strahlung effektiv zu nutzen. Schwierig ist hier allerdings die Einkopplung, da die Fasern mit rundem Querschnitt am Ende keine geschlossene Fläche bilden und in den Faserzwischenräumen Strahlung verloren geht.

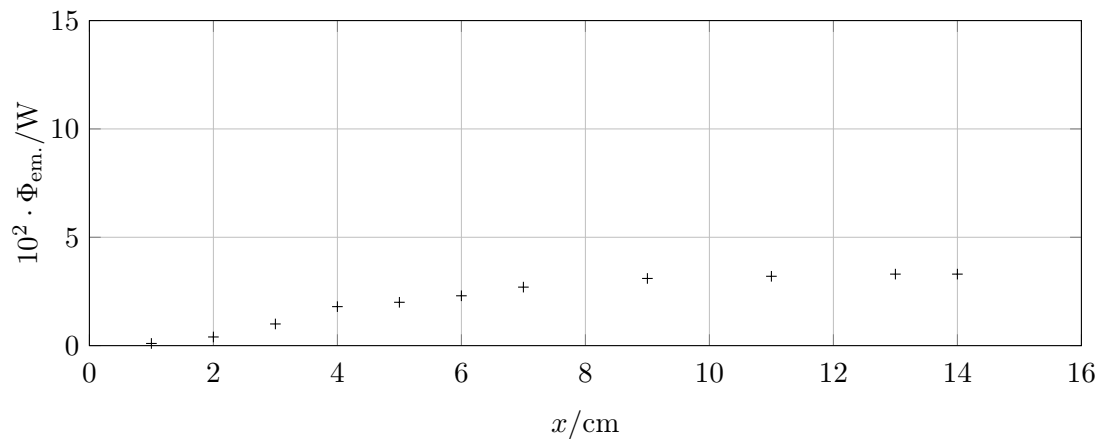


Abbildung 69: Auskopplungscharakteristik pulverbeschichteter Stäbe.

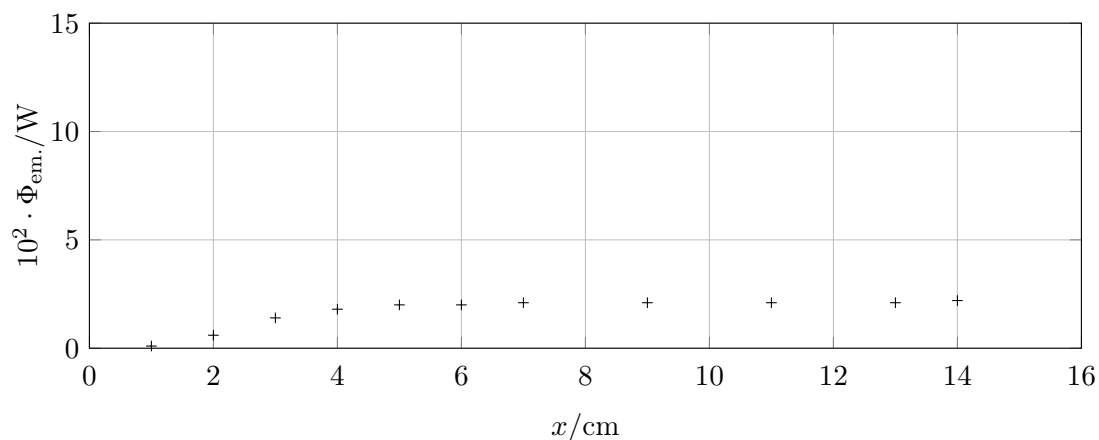


Abbildung 70: Auskopplungscharakteristik pulverbeschichteter Stäbe.

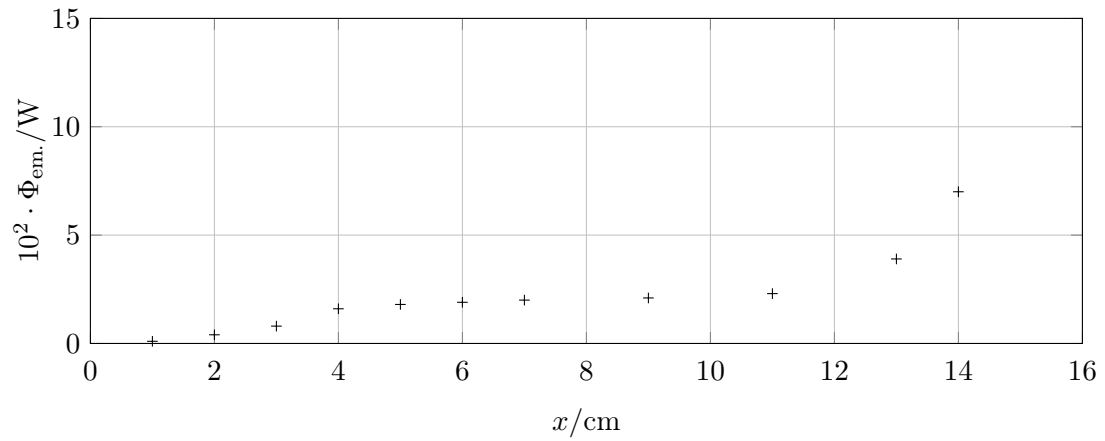


Abbildung 71: Auskopplungscharakteristik TTIP beschichteter Stäbe.

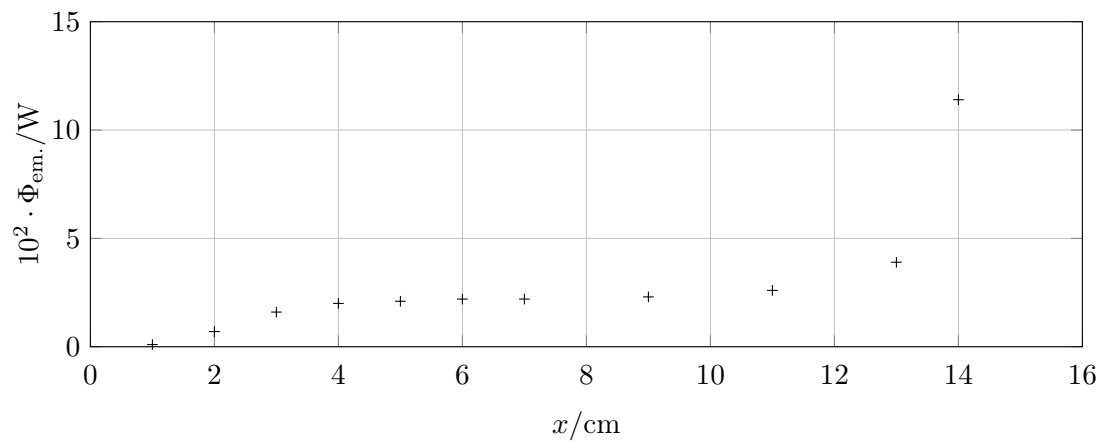


Abbildung 72: Auskopplungscharakteristik PUWS beschichteter Stäbe.

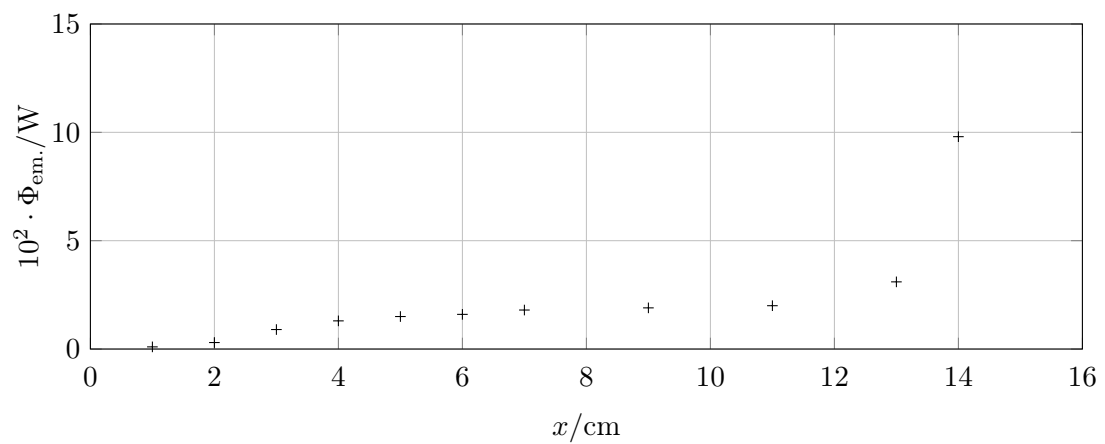


Abbildung 73: Auskopplungscharakteristik PUDP beschichteter Stäbe.

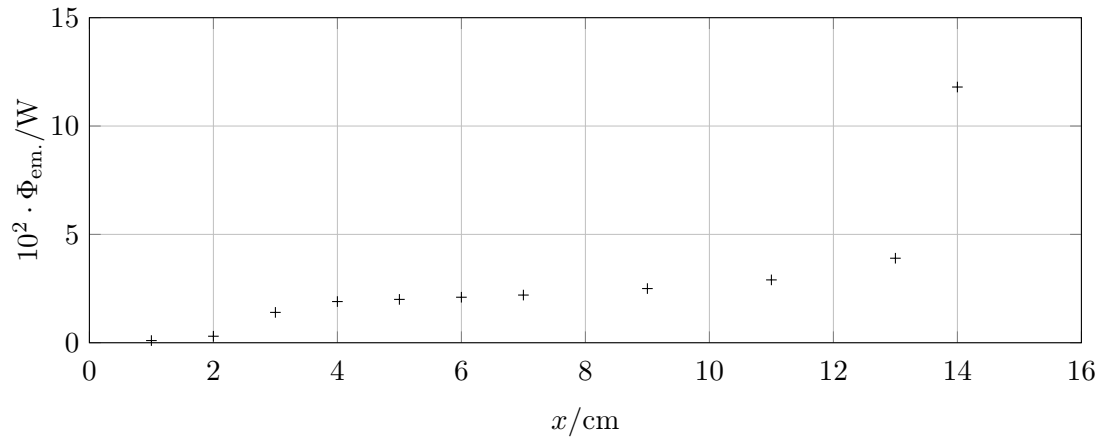


Abbildung 74: Auskopplungscharakteristik PUAS beschichteter Stäbe.

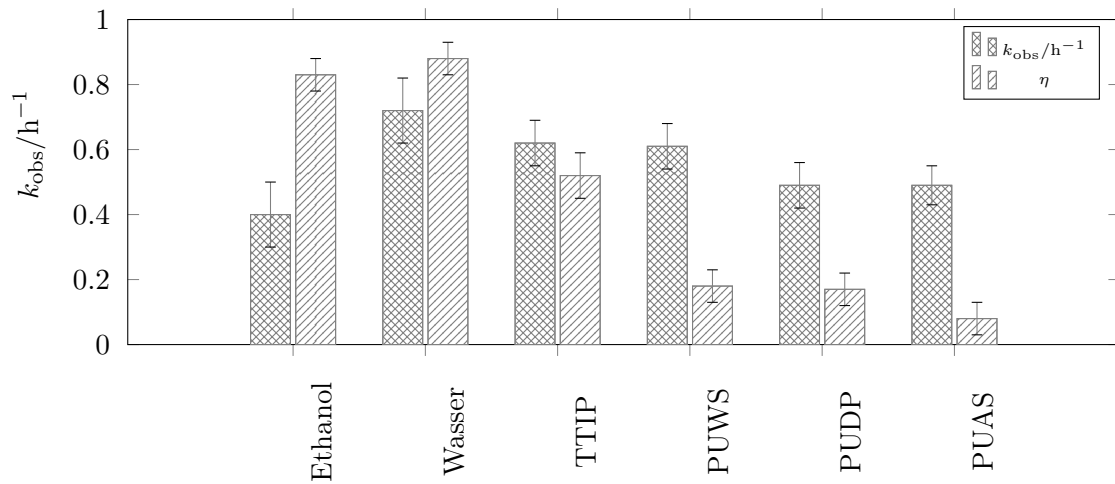


Abbildung 75: Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k bei unterschiedlichen Beschichtungen und Absorptionswirkungsgrade η .

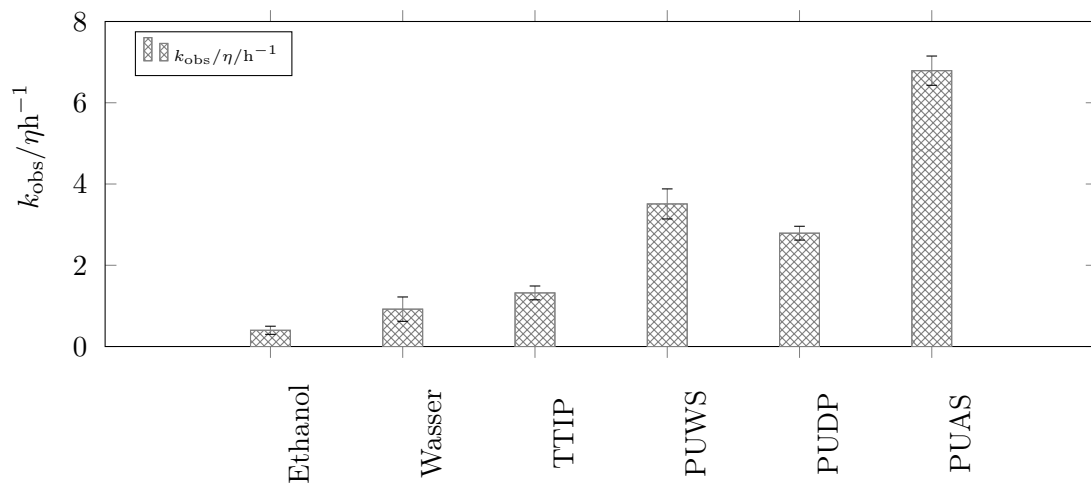


Abbildung 76: Auf die absorbierten Photonen bezogene Abbauraten.

8.2.3 Umströmung der Stäbe

Abbildung 78 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten des Methylenblauabbaus in Abhängigkeit der Rührer-Reynolds-Zahl und unterschiedlichen Beschichtungslängen. Zu sehen ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Umströmung zunimmt. Eine Wurzelfunktion konnte in guter Näherung an die Messwerte angepasst werden.

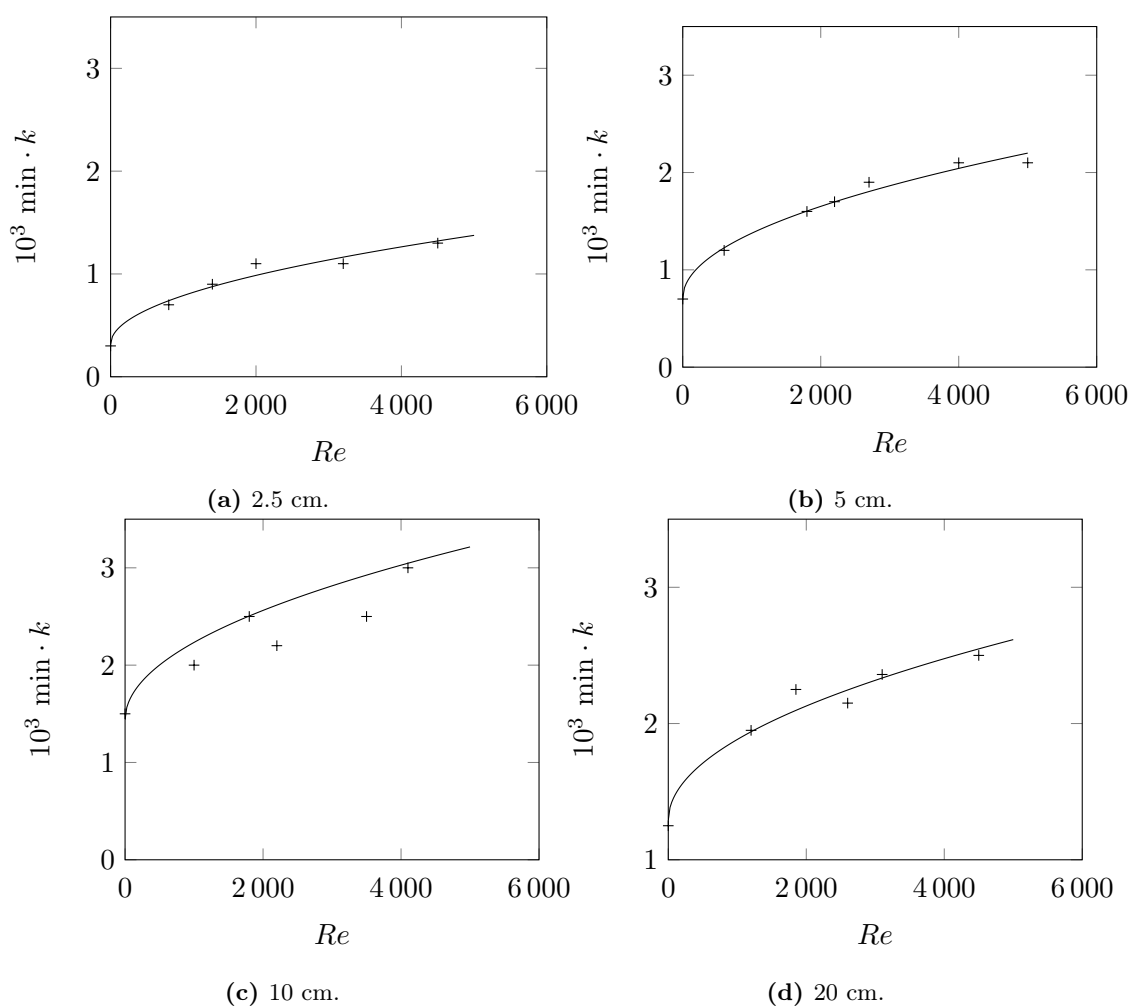


Abbildung 78: Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Rührer-Reynolds-Zahlen und unterschiedlichen Beschichtungslängen. Zu erkennen ist ein wurzelförmiger Verlauf und eine Zunahme der Reaktionskonstanten mit zunehmender Beschichtungslänge bis 10 cm.

Mit zunehmender Beschichtungslänge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei großen Reynolds-Zahlen bis zu einer Beschichtungslänge von 10 cm zunächst zu (vgl. auch Abb. 79). Bei längeren Beschichtungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Das liegt daran, dass die Reaktionsgefäße von unten mit einem Magnetrührer gerührt wurden und im oberen Bereich des Gefäßes nicht mehr von idealer Durchmischung auszugehen ist. Bei pulverbeschichteten Stäben wird allerdings der größte Teil der Strahlung auf den ersten Zentimetern zur Katalysatoranregung verbraucht. Es ist daher anzunehmen, dass die Radikale auch im oberen Teil des Stabes, an dem das Reakti-

onsmedium nur schlecht durchmischt ist entstehen. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität gelangen die Radikale nicht bis an die Unterseite, sodass es oben eine Zone mit vielen Radikalen aber schlechter Durchmischung gibt, während unten eine Zone mit wenigen Radikalen aber guter Durchmischung entsteht.

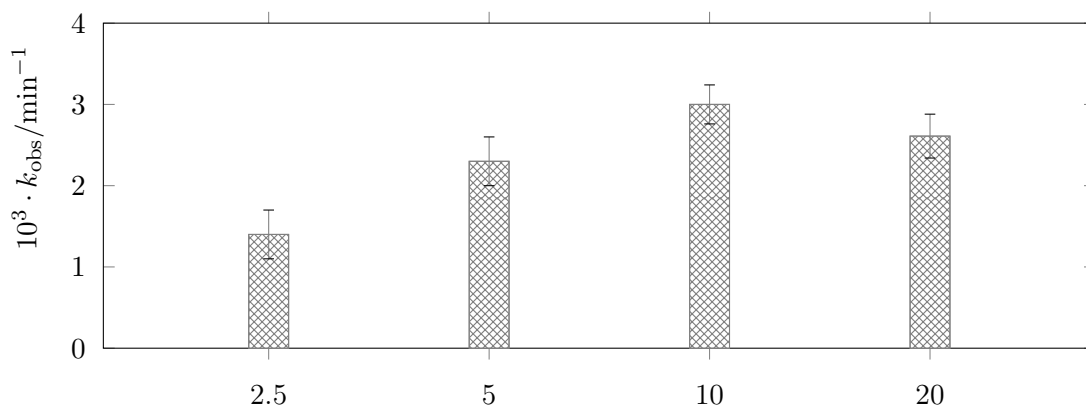


Abbildung 79: Variation der Beschichtungslänge bei $Re = 4000$. Bis zu einer Beschichtungslänge von 10 cm nimmt die Reaktionskonstante zu. Zwischen 10 cm und 20 cm ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

In der Praxis macht es also kaum Sinn, Pulverbeschichtungen zu verwenden, die länger als 10 cm sind. Die Auskopplung Sol-Gel beschichteter Stäbe folgt hingegen einem anderen Auskopplungsmechanismus. Hier wird die Strahlung über längere Wegstrecken dazu verwendet, den Katalysator anzuregen. Hier kann es sehr sinnvoll sein, längere Stäbe oder Fasern zu verwenden, allerdings muss auch hier eine genügend große Durchmischung sichergestellt sein.

8.3 Schlussfolgerungen

In Abschnitt 8.1 wurde gezeigt, dass beschichtete Tauchrohre nur sehr wenig Strahlung absorbieren. Zumindest bei glatten Beschichtungen tritt der größte Teil der Photonen durch die Katalysatorschicht hindurch und wird nicht zur Anregung des Katalysators verwendet. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Reaktionskonstanten erster Ordnung des Methylenblauabbaus wider.

Verwendet man glatte Tauchrohre, liegt die Reaktionskonstante in der Größenordnung von etwa 10^{-3} min^{-1} , während pulverbeschichtete Rohre zu 5 bis 10 fach größeren Reaktionskonstanten führen. Das ist ungefähr dieselbe Größenordnung, wie sie bei Lichtleiterreaktoren mit dispergiertem Katalysator erreicht wurden. Berücksichtigt man jedoch, dass die Tauchrohre mit 24 LEDs ausgestattet waren, während die Lichtleiterreaktoren mit nur einer LED ausgestattet sind, wird deutlich, dass die Tauchrohrreaktoren zwar mit großer Strahlungsleistung arbeiten, jedoch sehr ineffizient sind.

In Abschnitt 8.2 wurden Lichtleiterreaktoren den Tauchrohrreaktoren gegenübergestellt. Es wurden die Auskopplungscharakteristiken und die Geschwindigkeitskonstanten erster

Ordnung des Methylenblauabbaus untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die pulverbeschichteten Stäbe die Strahlung sehr schnell auskoppeln, während die Sol-Gel beschichteten Stäbe die Strahlung über lange Strecken auskoppeln. Mit pulverbeschichteten Stäben wurden etwas größere Reaktionskonstanten ermittelt als mit den Sol-Gel beschichteten Stäben. Berücksichtigt man allerdings, dass bei den Sol-Gel beschichteten Stäben nur sehr wenig Strahlung zur Anregung des Katalysators verwendet wurde, stellt man fest, dass diese Art der Beschichtung zu sehr effizienten Reaktoren führt.

Sol-Gel beschichtete Lichtleiter sind den pulverbeschichteten Lichtleitern in ihrer Effizienz überlegen. Die Tatsache, dass die Strahlung auf sehr langen Strecken ausgekoppelt wird, steht dem Wunsch nach möglichst großen Raum-Zeit Ausbeuten jedoch gegenüber, da solche Reaktoren sehr groß werden.

Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass eine erhöhte Durchmischung des Reaktionsmediums die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Dies gelingt jedoch nur in geringem Maße. Es ist davon auszugehen, dass die Radikale zu schnell rekombinieren, um das Reaktionsgebiet deutlich von der Oberfläche weg in die Strömungsgrenzschicht zu bewegen [6].

9 pH Wert Abhängigkeit

9.1 Zeta Potenziale

Abbildung 80 zeigt das ζ -Potential von TiO_2 p25 Nanopulver in wässriger NaCl Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten. Zu sehen ist, dass die Potentiale im Sauren positiv sind, während im Alkalischen negative Potentiale vorliegen. Der isoelektrische Punkt liegt etwa im Neutralen. Sichtbar ist auch, dass das Potenzial bei pH 13 wieder null wird. Das liegt allerdings daran, dass hier der Messbereich der Zelle erschöpft ist. Der abnehmende Trend mit zunehmendem pH-Wert ist jedoch nach wie vor zu erkennen.

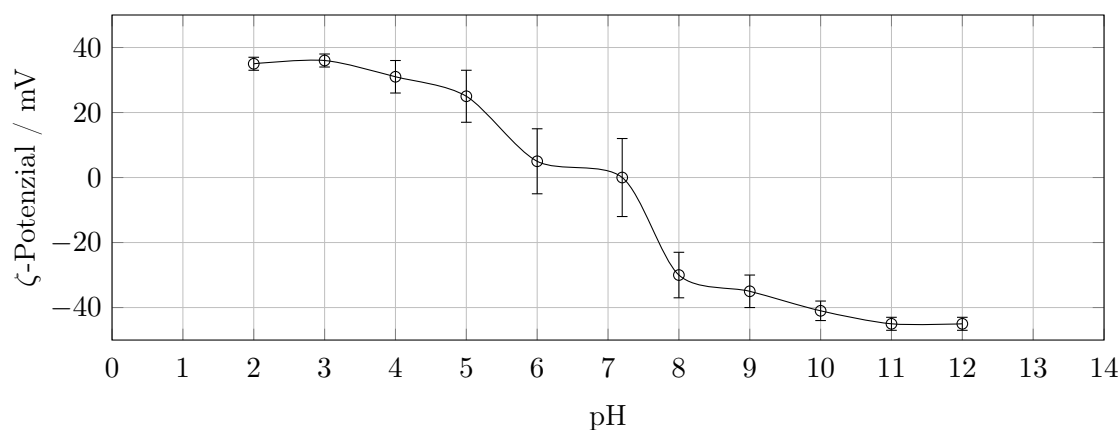


Abbildung 80: ζ -Potentiale von TiO_2 bei unterschiedlichen pH-Werten. Der isoelektrische Punkt liegt etwa im Neutralen. Im Alkalischen sind die Potentiale negativ, im Sauren positiv.

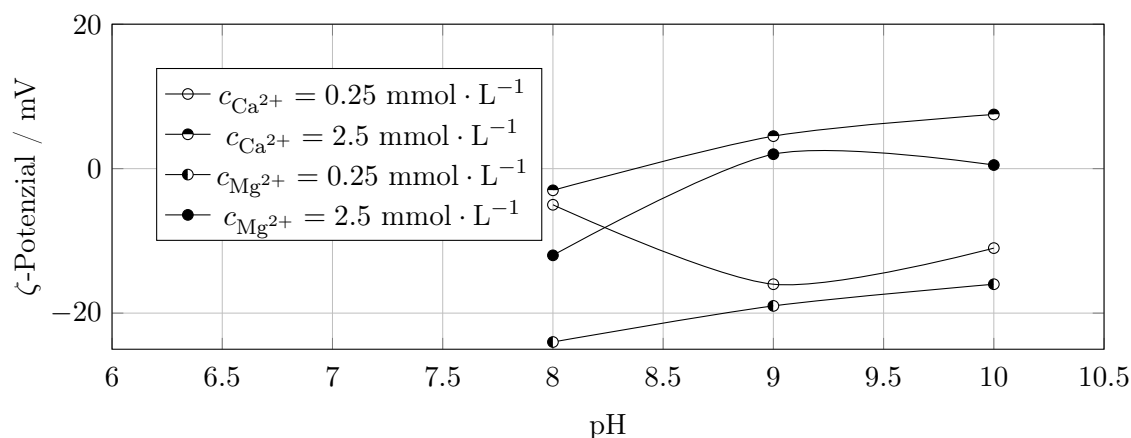


Abbildung 81: ζ -Potentiale von TiO_2 bei unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen Ionenkonzentrationen.

In der Praxis bedeutet das, dass kationische Moleküle wie Methylblau bevorzugt bei hohen pH-Werten an die TiO_2 Oberfläche sorbieren, während bei niedrigen pH-Werten die repulsive Wechselwirkung aufgrund gleicher Ladung des Moleküls und der Oberfläche

überwiegt. Anionische Moleküle hingegen werden sich bei niedrigen pH-Werten bevorzugt der Oberfläche nähern, während im Alkalischen die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen.

Abbildung 81 zeigt die ζ -Potenziale von TiO_2 unter Anwesenheit von Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen. Bei vergleichsweise geringen Konzentrationen wurden vergleichbare Potenziale gemessen, wie in vollentsalztem Wasser, allerdings ist bereits ein kleiner Anstieg des Potentials zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen ist ein deutlicher Anstieg des Potentials zu beobachten. Das führt in der Praxis dazu, dass Methylenblau-Ionen von der Oberfläche abgeschirmt werden und geringere Abbauraten als in vollentsalztem Wasser zu beobachten sind.

9.2 pH-Wert Einfluss auf die Abbaukinetik

Im Folgenden soll für die drei Stoffe Methylenblau, Diclofenac und Amidotrizoesäure der Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit ihres photokatalytischen Abbaus ermittelt werden. Abbildung 82 zeigt die pH-Wert abhängigen Abbaukonstanten von Methylenblau. Zu sehen ist, dass vergleichsweise hohe Abbauraten im alkalischen Milieu erreicht werden, während in leicht saurer Umgebung nur kleine Reaktionskonstanten beobachtet wurden. Der Grund dafür ist, dass Methylenblau ein kationisches Molekül ist und TiO_2 , wie im vorherigen Kapitel beschrieben, im Alkalischen eine negative Ladung trägt, während es im Säuren positiv geladen ist.

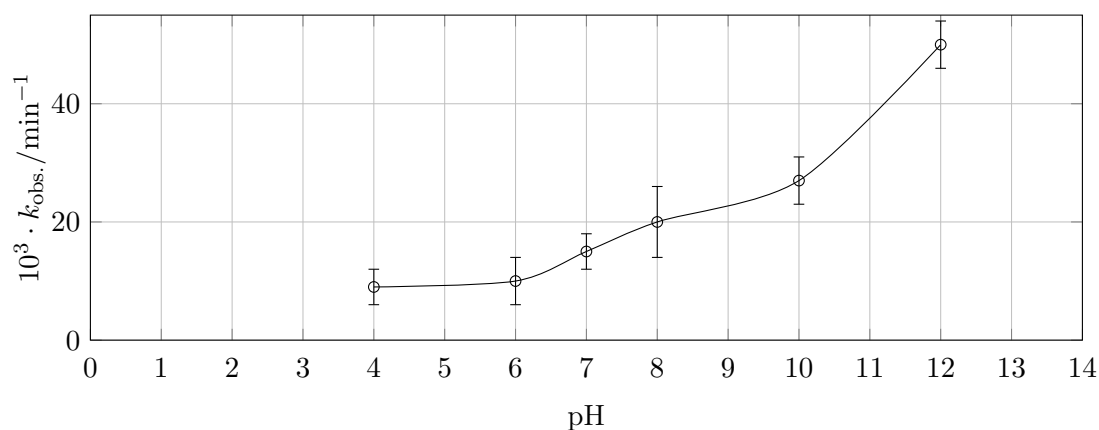


Abbildung 82: Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Methylenblau bei unterschiedlichen pH Werten. Besonders hohe Abbauraten werden in alkalischen Lösungen erreicht.

Abbildung 83 zeigt die pH-Wert abhängigen Reaktionskonstanten beim Abbau von Diclofenac. In einem pH-Bereich zwischen 3 und 11 lässt sich Diclofenac mit hohen Abbauraten abbauen. Besonders hoch sind die Abbauraten im Bereich von pH 4 bis pH 7. Der Grund dafür ist, dass Diclofenac als schwache Säure dort im deprotonierten Zustand vorliegt und negativ geladen ist. Dadurch wechselwirkt es besonders stark mit positiv geladenen Oberflächen. Im stark sauren Bereich liegt Diclofenac in seiner protonierten

Form vor und es kann zusätzlich am Stickstoff eine positive Ladung tragen, sodass dort die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen und der Abbau verlangsamt wird. In hohen pH-Bereichen liegt Diclofenac zwar deprotoniert vor, jedoch ist auch die Oberfläche negativ geladen, sodass sich die gleichen Ladungen gegenseitig abstoßen und es zu einem verlangsamteten Abbau kommt. Dasselbe gilt für Amidotrizoesäure. Die Reaktionskon-

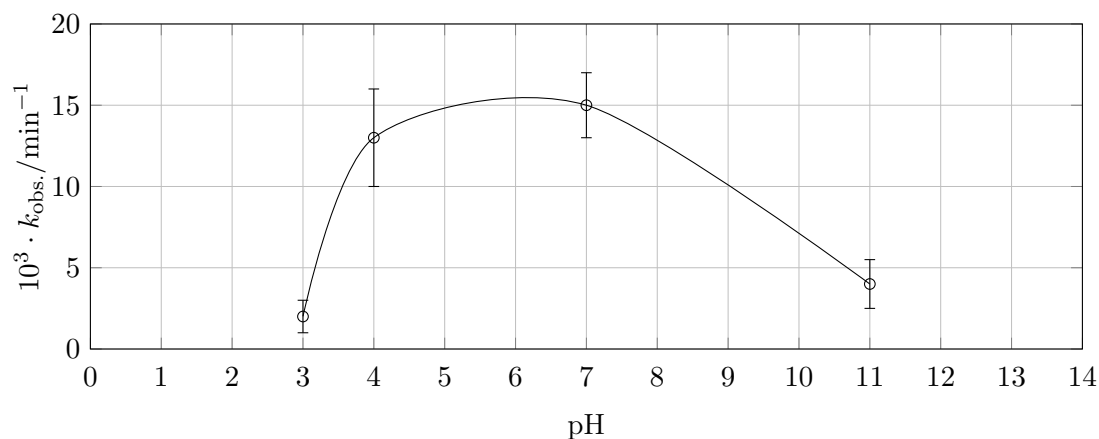


Abbildung 83: Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Diclofenac bei unterschiedlichen pH Werten. Besonders hohe Abbauraten werden in neutralen bis leicht sauren Lösungen erreicht.

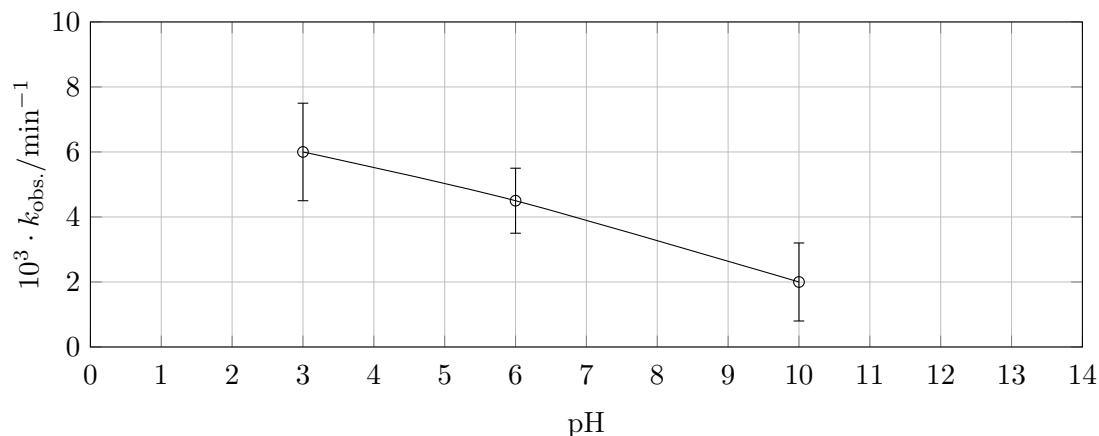


Abbildung 84: Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Amidotrizoesäure bei unterschiedlichen pH Werten. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

stanten des Abbaus sind in Abbildung 84 dargestellt. Analog zum Diclofenac ist auch hier ein Abwärtstrend mit zunehmendem pH-Wert zu beobachten. Mit zunehmend positiver Ladung der Oberfläche wechselwirkt das anionische Molekül bevorzugt mit der Oberfläche und lässt sich dadurch schneller abbauen.

Methylenblau hingegen wird bei hohen pH-Werten bevorzugt abgebaut. Da es sich um ein kationisches Molekül handelt, wechselwirkt es bevorzugt mit negativ geladenen Oberflä-

chen. In Abwässern kommen viele verschiedene organische Belastungen vor. Stellvertretend wurde im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen Methylenblau als Modellsubstanz verwendet. Typischerweise liegen die Moleküle jedoch in ionischer Form vor, weshalb Methylenblau als alleiniger Standard nicht aussagekräftig ist. Zusätzlich wurden Diclofenac und Amidotrizoensäure als anionische Vertreter ausgewählt. Während Methylenblau besonders gut im Alkalischen abgebaut wird, gelingt der anderen beiden Moleküle besonders gut im neutralen bis leicht sauren Milieu.

In der Praxis führt dies zu Schwierigkeiten, da sich der Reaktor und die Reaktionsparameter nicht für alle Schadstoffe gleichzeitig optimieren lassen. Stattdessen muss nach einem Kompromiss gesucht werden, der allen abzubauenen Stoffen gerecht wird.

Durch neue photokatalytisch aktive Materialien mit unterschiedlichen ζ -Potenzialen können sich Kombinationsreaktoren realisieren lassen, bei denen einige Stäbe mit TiO_2 beschichtet sind und andere mit neuen Materialien, die im neutralen Bereich bereits deutlich positive oder negative Potenziale besitzen. Dadurch lassen sich sowohl kationische als auch anionische Verschmutzungen wirksam beseitigen.

9.3 Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Oberflächenladung mit steigendem pH-Wert von positiven Potenzialen hin zu negativen Potenzialen verschiebt. Erdalkalimetallionen in größerer Konzentration verschieben das Zeta-Potential vom Negativen ins Positive. Das ist neben der Katalysatoralterung ein weiterer Grund, weshalb die Reaktionskonstanten in Anwesenheit dieser Ionen abnehmen.

Der Potentialverlauf führt dazu, dass kationische Moleküle wie Methylenblau bevorzugt im Alkalischen abgebaut werden, während anionische Moleküle wie Diclofenac oder Amidotrizoensäure bevorzugt im Sauren abgebaut werden.

Ein universeller Reaktor sollte sowohl anionische als auch kationische Moleküle bevorzugt bei neutralen pH-Werten gleichermaßen gut abbauen. Dazu ist es notwendig, verschiedene Stäbe mit unterschiedlichen Katalysatorbeschichtungen zu verwenden. Die Katalysatoren sollten so zusammengesetzt sein, dass manche der Stäbe mit Materialien wie TiO_2 beschichtet sind, andere wiederum mit Materialien, deren Oberflächenladung bereits im Neutralen deutlich positiv oder negativ ist.

10 Alterung des Katalysators

Neben hohen Umsatzraten ist die Langlebigkeit eines Katalysators von entscheidender Bedeutung. Im Rahmen des photochemischen Abbaus von Methylenblau an aktiviertem TiO_2 entsteht CO_2 , das wässrig gelöst als CO_3^{2-} bzw. HCO_3^- vorliegt und mit Ca^{2+} und Mg^{2+} im alkalischen unlösliche Carbonatsalze bildet, die ihrerseits Verkrustungen auf der Katalysatoroberfläche erzeugen und den Reaktanden dadurch den Zugang zu den aktiven Zentren verwehren. Desweiteren führt die Sorption der Reaktanden und der Reaktionsprodukte zum Wettstreit um die aktiven Zentren.

Durch den Vergleich des beobachtbaren Reaktionskoeffizienten erster Ordnung bei unterschiedlichen pH-Werten konnte gezeigt werden, dass es sich um einen Dual-Site Mechanismus handelt (Gl 10.1 – 10.6). Durch EDX Elemental Mapping konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit wiederverwendetem Katalysator in CaCl_2 und MgCl_2 Lösungen durch Verkrustungen der Erdalkalimetallcarbonate hervorgerufen wird.

$$r_{\text{MB}} = \frac{k_{\text{cr}} \cdot K_{\text{MB}} \cdot c_{\text{MB}}}{(1 + \sum_i K_i \cdot c_i)^n} \quad (10.1)$$

$$= k_{\text{obs}} \cdot c_{\text{MB}} \quad (10.2)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{cr}} \cdot K_{\text{MB}}}{(1 + \sum_i K_i \cdot c_i)^n} \quad (10.3)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{cr}} \cdot K_{\text{MB}}}{(1 + K_{\text{MB}} \cdot c_{\text{MB}} + K_{\text{P}} \cdot c_{\text{P}})^n} \quad (10.4)$$

$$= \frac{k_{\text{cr}} \cdot K_{\text{MB}}}{(1 + K_{\text{MB}} \cdot c_{\text{MB}} + K_{\text{P}} \cdot c_{\text{P}})^n} \quad (10.5)$$

$$k_{\text{obs}} \approx k_{\text{cr}} \cdot K_{\text{MB}} \quad (10.6)$$

10.1 Abbaukinetiken von Methylenblau

Abbildung 85 zeigt den beobachtbaren Reaktionskoeffizienten erster Ordnung k_{obs} über die Katalysatorkonzentration c_{kat} . Es ist deutlich erkennbar, dass sich der Reaktionskoeffizient bei einer Katalysatorkonzentration von $c_{\text{kat}} = 425 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nicht mehr mit der Katalysatorkonzentration ändert. Das bedeutet, dass die wiederkehrende Verdünnung, bedingt durch die Probenahme, keinen Einfluss auf die Reaktionskonstante hat.

Abbildung 86 zeigt exemplarisch den Konzentrations-Zeit Verlauf von Methylenblau in halblogarithmischer Darstellung für vier aufeinanderfolgende Abbauversuche (pH 8, Wiederverwendung der gesamten Reaktionsmischung). Eine lineare Ausgleichsfunktion wurde an die Messwerte angepasst (Minimierung der quadratischen Residuen) und aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der beobachtbare Reaktionskoeffizient k_{obs} erhalten. Die Reaktionskoeffizienten bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 87 bis 92 gezeigt.

Abbildung 87 zeigt die Reaktionskoeffizienten in entionisiertem Wasser mit vollständiger

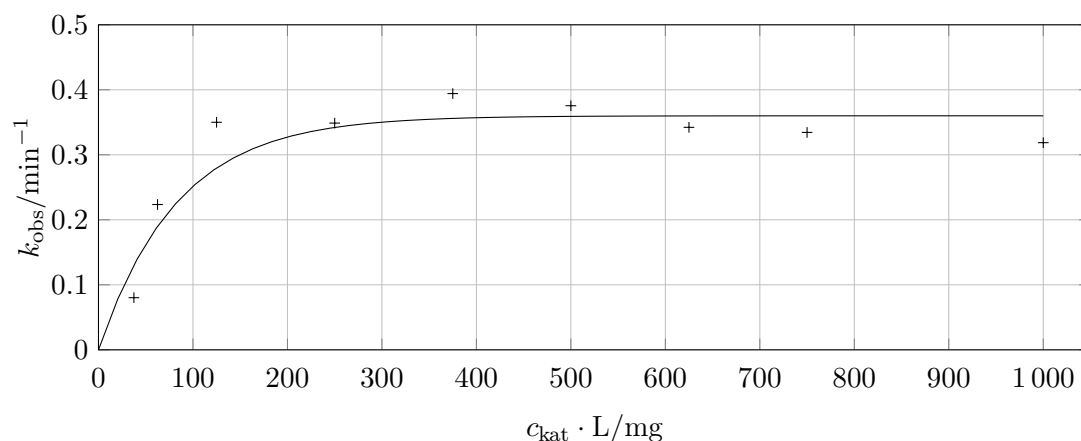


Abbildung 85: Reaktionskoeffizient k_{obs} über Katalysatorkonzentration c_{kat} . Ab einer Grenzkonzentration von $c_{\text{kat}} > 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hat die Katalysatorkonzentration keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

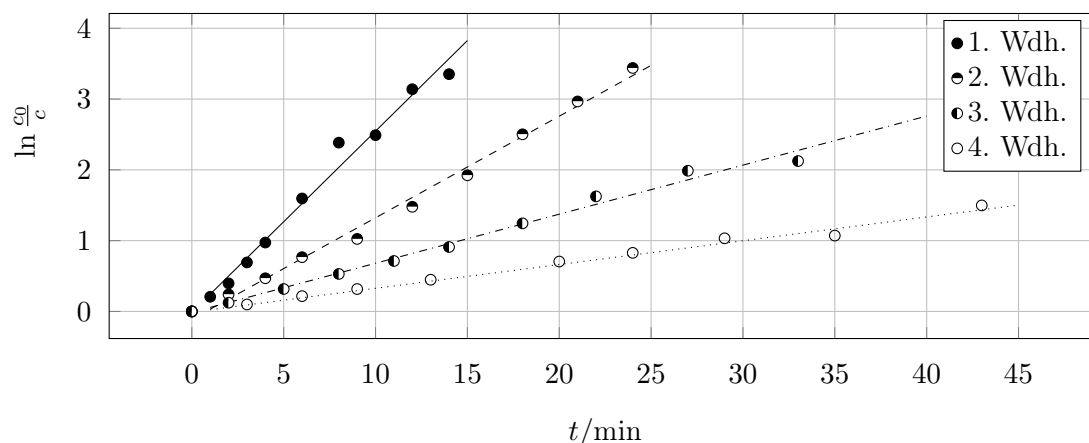


Abbildung 86: Konzentrationsverlauf von Methylenblau über die Zeit in halblogarithmischer Auftragung in vollentsalztem Wasser bei pH 8 mit Wiederverwendung der gesamten Reaktionsmischung (vgl. Abb. 31a).

Wiederverwendung des Probenvolumens (vgl. Abb. 31a) bei pH 8, pH 10 und pH 12. Die drei Balkengruppen zeigen die Ergebnisse von vier jeweils aufeinanderfolgenden Versuchen. Die Fehlerbalken entsprechen dem Standardfehler der linearen Regression.

Mit frischem Katalysator wurden Reaktionskoeffizienten zwischen $(0.21 \pm 0.1) \text{ min}^{-1}$ (pH 12) und $(0.33 \pm 0.1) \text{ min}^{-1}$ (pH 10) erreicht. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert entspricht den Erwartungen, da sich mit steigender Hydroxidionenaktivität die Oberfläche des Katalysators stärker negativ lädt und es so zu stärkeren attraktiven Wechselwirkungen mit kationischen Molekülen wie Methylenblau kommt. Konkret bedeutet dies, dass die Gleichgewichtskonstante der Methylenblauadsorption K_{MB} und damit auch der beobachtbare Reaktionskoeffizient $k_{\text{obs}} = K_{\text{MB}} \cdot k_{\text{cr}}$ größer wird. Der Verlauf korreliert mit Ergebnissen aus der Literatur für saure [4] und neutrale pH-Werte [5] und ist aus dem gleichen Grund gerade gegensätzlich bei anio-

nischen organischen Molekülen, wie Phenol [99], Acid Blue 80 [100], Reactive Yellow 140 [101] oder Orange II [102].

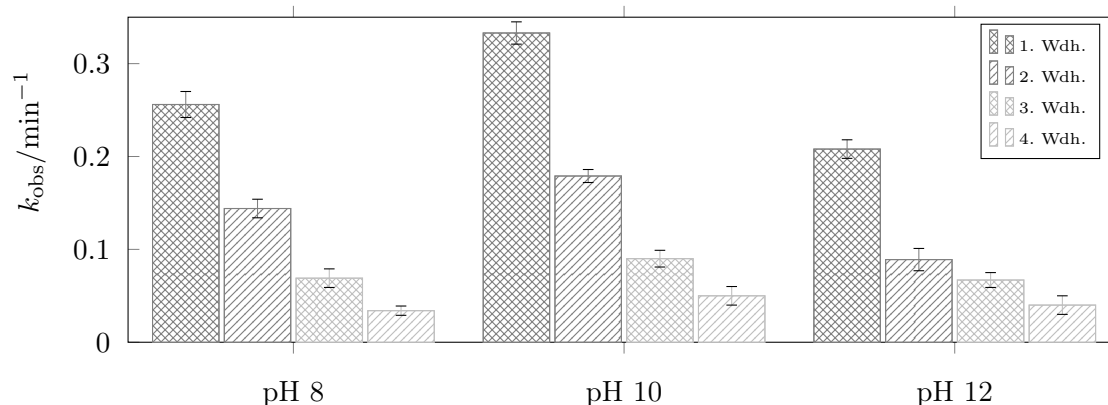


Abbildung 87: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in Wasser. Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).

Bei genügend großer Oberflächenladung ($\text{pH} > 10$) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch wieder ab [103, 104]. Das hängt damit zusammen, dass dort die Adsorption an den Katalysator so stark begünstigt ist, dass die Annahme $K_{\text{MB}} \cdot c_{\text{MB}} \ll 1$ nicht mehr gilt und der Nenner von Gl. 10.1 signifikant wächst und der gesamte Term kleiner wird. Ferner bedeutet dies, dass der Nenner einen Exponent $n > 1$ tragen muss, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle $n < 1$ immer weiter steigt und sich einer konstanten Steigung annähert bzw. im Falle $n = 1$ gegen einen konstanten Wert konvergiert. Ein plausibler Mechanismus ist ein Dual-Site Mechanismus, bei dem ein aktives Zentrum durch den Reaktanden und ein benachbartes Zentrum durch ein photonisch generiertes Hydroxylradikal oder Loch besetzt ist.

Desweiteren ist zu erkennen, dass mit zunehmender Wiederholung die Reaktionsgeschwindigkeit immer weiter abnimmt. Der Grund dafür ist die zunehmende Akkumulation von Reaktionsprodukten in der wiederverwendeten Reaktionsmischung. Die Reaktionsprodukte sorbieren an den Katalysator und belegen dort aktive Zentren. Dies trägt ebenfalls dazu bei, dass der Nenner in Gl. 10.1 größer und k_{obs} kleiner wird.

Abbildung 88 und 89 zeigen die Reaktionskoeffizienten für Reaktionen, die anstatt in entionisiertem Wasser in CaCl_2 bzw. MgCl_2 Lösung ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) stattgefunden haben.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit entionisiertem Wasser wurden hier weniger als halb so große Reaktionskoeffizienten erreicht. Der Grund hierfür ist einerseits, dass durch die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes bei hohen pH-Werten die Erdalkalimetallhydroxide ausfallen und sich auch auf der Oberfläche des Katalysators niederschlagen, andererseits entsteht beim Abbau organischer Substanzen CO_2 , sodass es zur Ausfällung

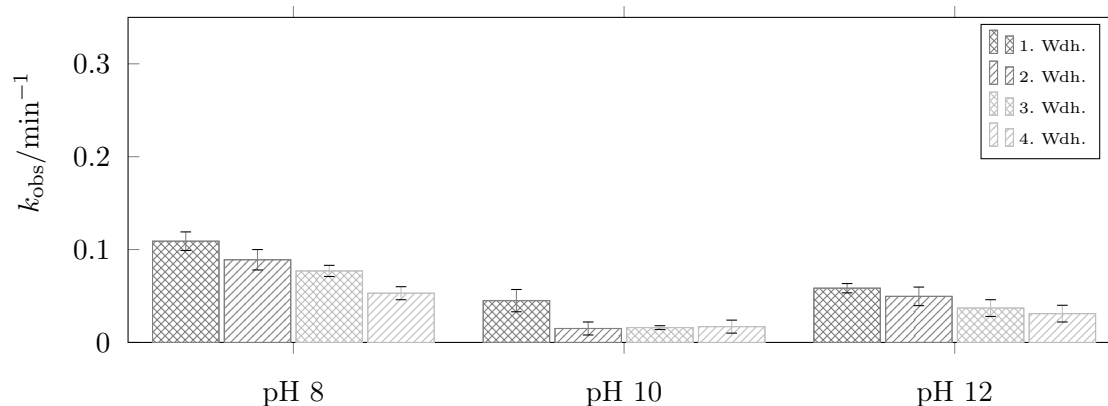


Abbildung 88: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in CaCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).

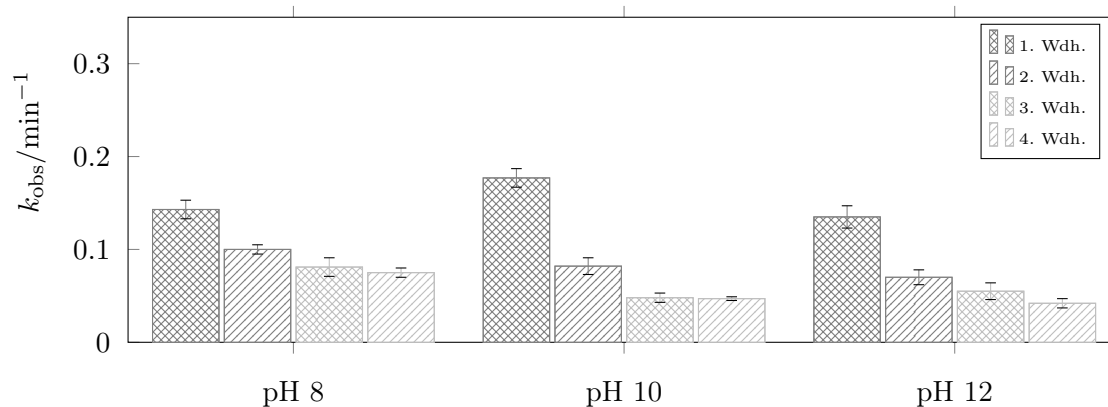


Abbildung 89: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).

von Erdalkalicarbonaten in der Nähe der aktiven Zentren kommt. Die Erdalkalimetallcarbonate bilden eine Deckschicht auf dem Katalysator und reduzieren die Anzahl der für die Reaktanden erreichbaren Zentren.

Abbildung 90 zeigt die Reaktionskoeffizienten bei wiederholter Verwendung des Katalysators in Wasser. Anders als zuvor wurde der Katalysator hier abgetrennt und zur erneuten Verwendung einer frischen Reaktionslösung zugegeben.

Der zuvor beobachtete Abfall der Reaktionskoeffizienten mit zunehmender Wiederholung ist hier nicht mehr zu beobachten. Stattdessen sind die Messwerte statistisch verteilt. Lediglich bei pH 8 ist ein signifikanter Abfall zu beobachten. Die Reaktionskoeffizienten der ersten Wiederholung bzw. die gemittelten Werte über alle vier Wiederholungen zeigen einen vergleichbaren Verlauf wie zuvor bei der Wiederverwendung der gesamten Probenlösung. Ausgehend von pH 7 steigen die Reaktionsgeschwindigkeiten zunächst mit zunehmenden pH-Wert mit einem Maximum bei pH 12 und nehmen dann wieder ab.

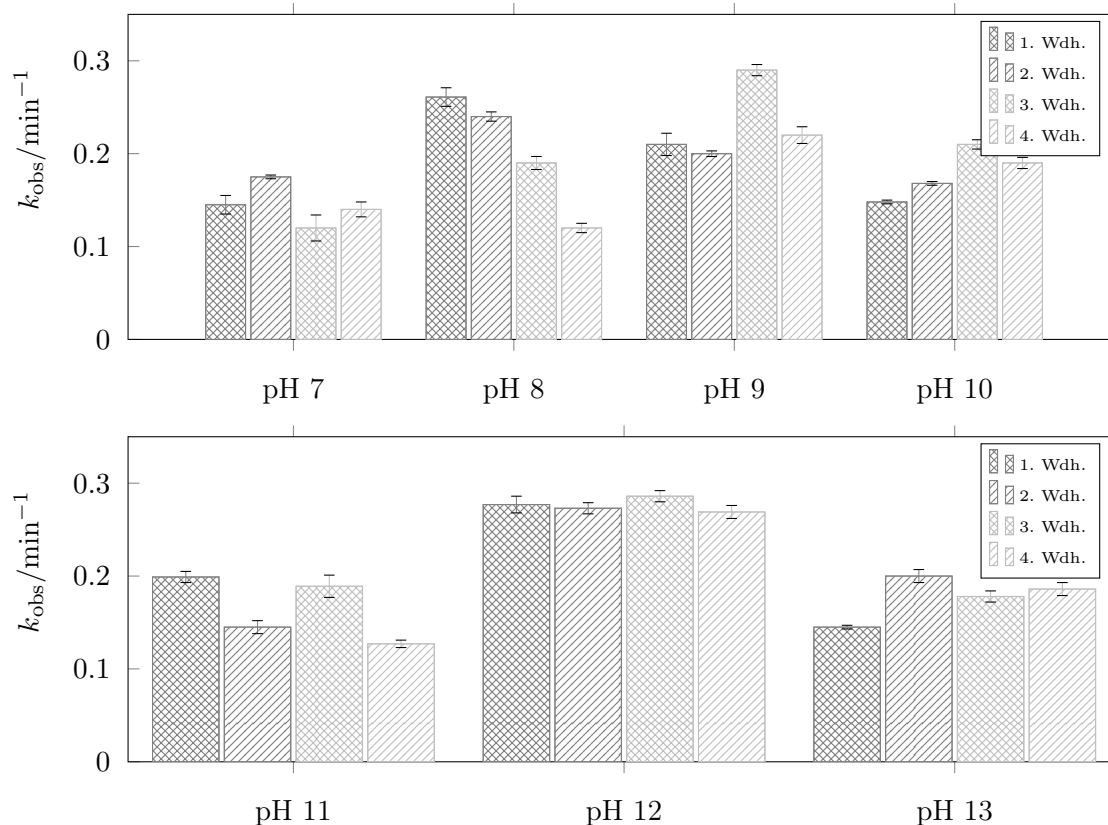


Abbildung 90: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in Wasser. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).

Auch jedoch bei pH 11 ist der mittlere Reaktionskoeffizient bereits geringer als bei pH 10 oder pH 12. Die Abnahme bei pH 13 zeigt erneut, dass es sich im Sinne von Gl. 10.1 um eine Mehrzentrenreaktion handeln muss.

Abbildung 91 und 92 zeigen die Reaktionskoeffizienten bei wiederholter Verwendung in CaCl_2 - und MgCl_2 Lösung. Bei Konzentrationen von $c = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sind sowohl bei pH 9 (CaCl_2 : $k = (6.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, MgCl_2 : $k = (7.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) als auch bei pH 11 (CaCl_2 : $k = (4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, MgCl_2 : $k = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) die Reaktionskoeffizienten mit frischem Katalysator weniger als halb so groß wie in entionisiertem Wasser, während diese bei Erdalkalimetallkonzentrationen von $c = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 9 (CaCl_2 : $k = (0.209 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, MgCl_2 : $k = (0.220 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$) und pH 11 (CaCl_2 : $k = (0.237 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$, MgCl_2 : $k = (0.117 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$) in derselben Größenordnung liegen wie bei entionisiertem Wasser. Der Grund ist hier wiederum, dass bei großen Ca- und Mg- Konzentrationen unlösliche Erdalkalimetallhydroxide ausfallen und die Oberfläche des Katalysators belegen und sich aus den fein dispergierten Partikeln größere Agglomerate bilden.

Wird der Katalysator wie in Abbildung 31b wiederverwendet, ist in allen Fällen eine

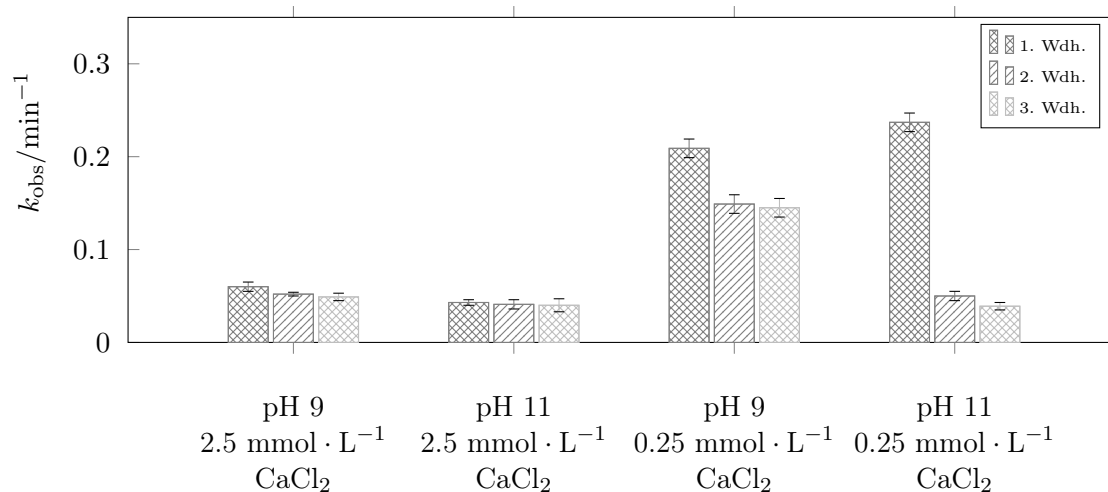


Abbildung 91: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl₂-Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).

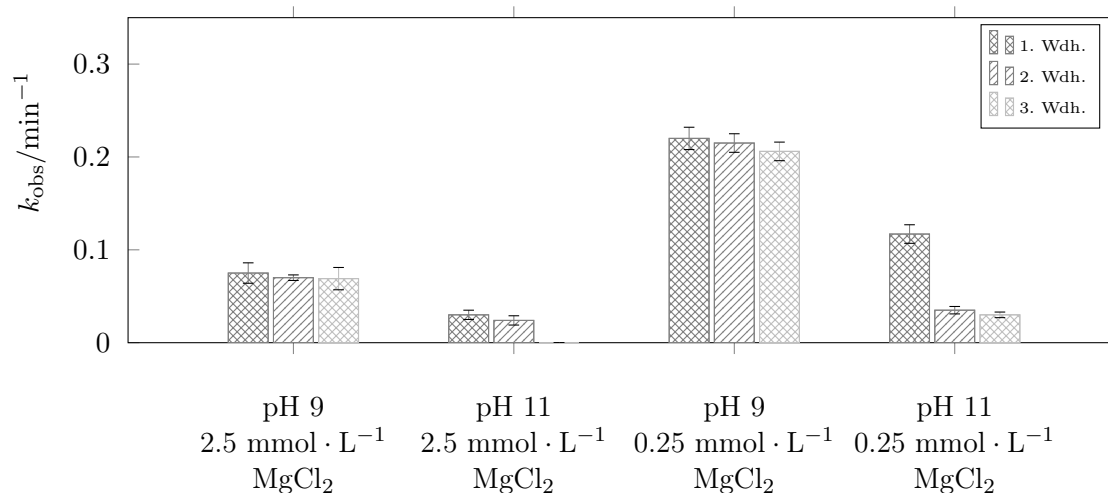


Abbildung 92: Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl₂-Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).

Verringerung der Reaktionskoeffizienten zu beobachten. Bei pH-9 und Ca- bzw. Mg Konzentrationen von $c = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist ein relativer Abfall von etwa 15% beobachtbar (CaCl₂: $k = (4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, MgCl₂: $k = (6.9 \pm 1.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Bei pH 11 bleibt diese Absenkung aus, jedoch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bereits mit frischem Katalysator vergleichsweise niedrig.

Bei kleineren Konzentrationen von $c = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden mit frischem Katalysator zunächst Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, wie sie auch in entionisiertem Wasser beobachtet wurden. Bereits bei der zweiten Wiederholung jedoch kommt es

in mäßig alkalischem Milieu zu einer Absenkung des Reaktionskoeffizienten um 10% (MgCl_2 , pH 9) bzw. 25% (CaCl_2 , pH 9). In stärker alkalischem Milieu (pH 11) wurde sowohl in CaCl_2 als auch in MgCl_2 Lösung eine Absenkung von 75% beobachtet.

10.2 Röntgenpulverdiffraktogramme

Um auszuschließen, dass die Deaktivierung des Katalysators durch photoinduzierte Phasenänderungen hervorgerufen wurde, wurden die Röntgendiffraktogramme der Pulver vor und nach der Reaktion miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 93 bis 95 dargestellt. Die durchgängige graue Linie zeigt das Beugungsmuster des wiederverwendeten Katalysators. Die schwarze, gestrichelte Linie zeigt als Referenz den frischen Katalysator.

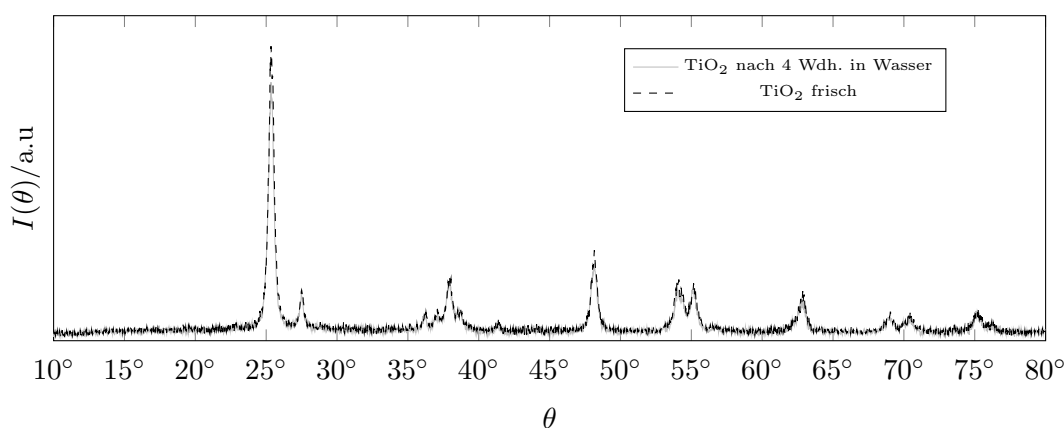


Abbildung 93: Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO_2 Katalysators nach 4 Wiederholungen in Wasser (pH 7.5). $U = 30$ kV, $I = 15$ mA, Div. Slit: 1.25° , Rec. Slit: 0.3 mm, Sct. Slit: 1.25° .

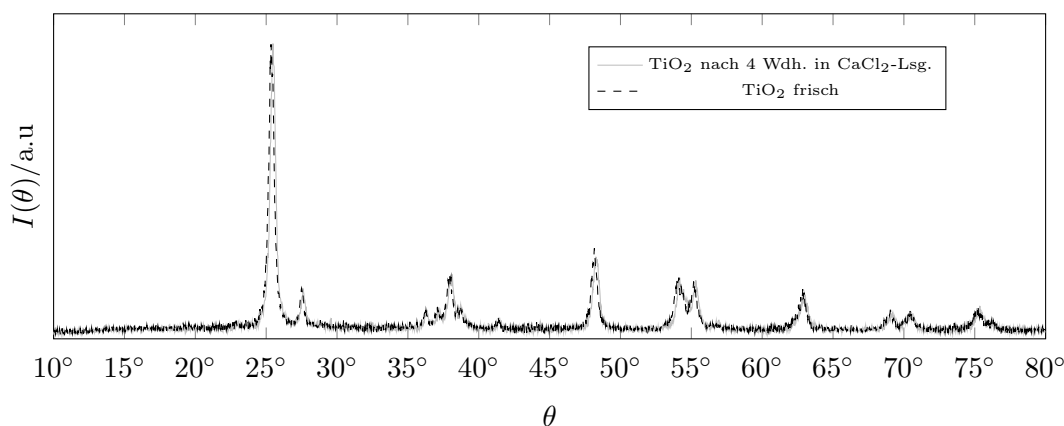


Abbildung 94: Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO_2 Katalysators nach 4 Wiederholungen in CaCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7.5). $U = 30$ kV, $I = 15$ mA, Div. Slit: 1.25° , Rec. Slit: 0.3 mm, Sct. Slit: 1.25° .

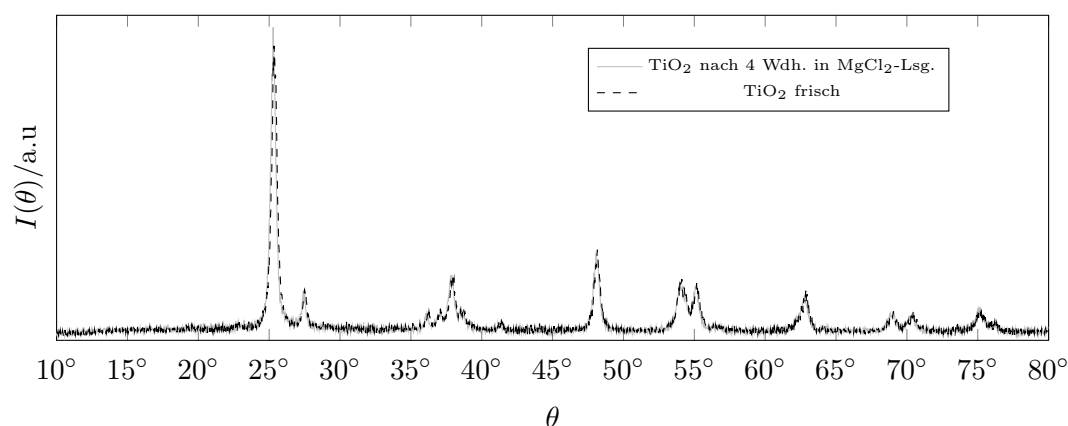
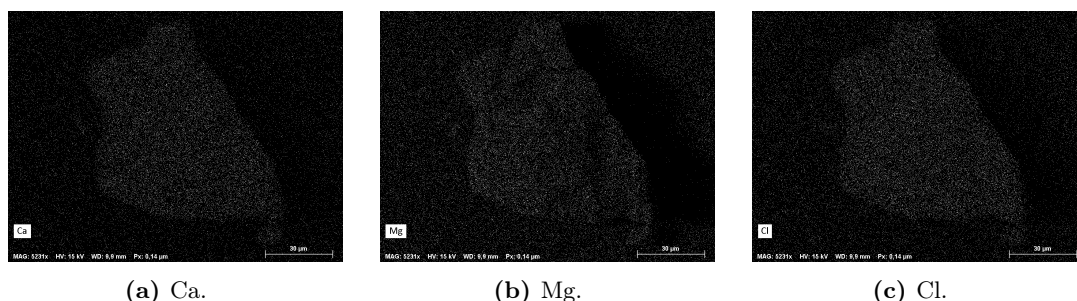


Abbildung 95: Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO_2 Katalysators nach 4 Wiederholungen in MgCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7.5). $U = 30 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$, Div. Slit: 1.25° , Rec. Slit: 0.3 mm , Sct. Slit: 1.25° .

10.3 Elemental Mappings

Abbildung 96 bis 98 zeigen EDX Elemental Mappings verschiedenartig gealterter Katalysatoren. (a) zeigt jeweils die Analyse für Calcium, (b) für Magnesium und (c) für Chlor. Abbildung 96 zeigt einen TiO_2 Katalysator nach viermaliger Verwendung in Wasser bei pH 7. Abbildung 97 zeigt einen Katalysator nach viermaliger Verwendung in CaCl_2 Lösung bei pH 11 und Abbildung 98 bei viermaliger Verwendung in MgCl_2 Lösung bei pH 9.

Bei der Verwendung des Katalysators in Wasser sind erwartungsgemäß keine Ca, Mg oder Cl Ablagerungen zu erkennen, während sich bei Alterung des Katalysators in CaCl_2 Lösung, wie in Abbildung 97a zu sehen, lokal Ca abgeschieden hat, jedoch weder Mg noch Cl nachweisbar ist. Analog hierzu ist in Abbildung 98b zu sehen, dass sich über die gesamte Partikel Mg abgelagert hat, jedoch Ca und Cl nicht nachweisbar sind.



(a) Ca.

(b) Mg.

(c) Cl.

Abbildung 96: SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 7 in Wasser. Vergrößerung: 5231:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15 \text{ kV}$, Messabstand: 9.9 mm , 1 Pixel = $0.14 \mu\text{m}$.

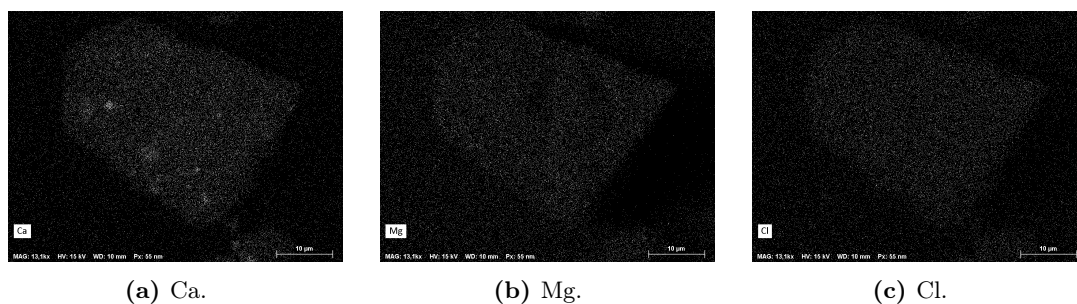


Abbildung 97: SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 11 in CaCl_2 Lösung. Vergrößerung: 13100:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15$ kV, Messabstand: 10 mm, 1 Pixel=55 nm.

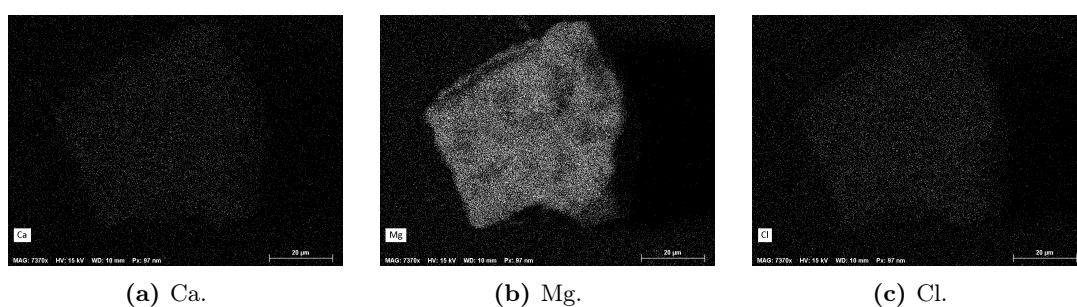


Abbildung 98: SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 9 in MgCl_2 Lösung. Vergrößerung: 7370:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15$ kV, Messabstand: 10 mm, 1 Pixel=97 nm.

10.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Reaktionskonstanten erster Ordnung des Methylblauabbaus mit zunehmender Wiederverwendung des Katalysators abnehmen. Es wurde außerdem gezeigt, dass sich Erdalkalimetallionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} negativ auf die Abbaugeschwindigkeit auswirken. Das hängt einerseits damit zusammen, dass das Zeta-Potenzial mit zunehmender Ionenkonzentration zunimmt und deshalb die Affinität von Methylblau zur Katalysatoroberfläche abnimmt.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist jedoch, dass die aktiven Zentren des Katalysators durch Erdalkalimetallcarbonate verdeckt werden. Durch Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur des Katalysators nicht verändert. Durch EDX Elemental Mappings konnte gezeigt werden, dass sich Ca- und Mg-haltige Verbindungen auf der Oberfläche ablagern.

11 Schlussfolgerungen und Ausblick

In Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass die Abstrahlcharakteristik in guter Näherung der eines Lambert'schen Strahlers entspricht. Für flache LEDs entspricht das den Erwartungen. Für LEDs, die mit Linsen bestückt sind, hätte man deutlich engere Abstrahlcharakteristiken erwartet. In der Praxis bedeutet das, dass nur knapp zwei Drittel der emittierten Strahlung in den Lichtleiter eingekoppelt werden kann. Die übrige Strahlung liegt außerhalb des Öffnungswinkels des Lichtleiters und wird gleich zu Beginn wieder ausgekoppelt.

Der Einsatz von Linsen, sofern diese nicht als Silikonlinse direkt auf dem LED-chip verbaut sind, ist nicht sinnvoll, da es an den Oberflächen zu Fresnel-Reflexion bei jedem Phasenübergang der Lichtstrahlen kommt.

In Kapitel 6.1 wurde ein Strahlungsmodell entwickelt, das dem aus der Literatur bekannten Einkopplungsmodell nach Brüggemann [92] ähnelt, jedoch so erweitert wurde, dass Fresnel-Reflexion beim Strahlungseintritt in die Faser berücksichtigt wird. Das erweiterte Modell sagt etwa 10% geringere Einkopplungswirkungsgrade vorher und bildet die Realität deutlich genauer ab als das stark vereinfachende Phasenraummodell. Die Phasenraumdarstellungen nach Brüggemann sind ein wertvolles Werkzeug, jedoch darf die Fresnel-Reflexion beim Eintritt in die Lichtleiter auf keinen Fall vernachlässigt werden.

In Kapitel 6.2 konnte gezeigt werden, dass zwar die größten Einkopplungswirkungsgrade erreicht werden, wenn die LED und der Lichtleiter zentrisch zueinander gelagert sind, jedoch bei genügend großen Lichtleitern nur geringe Verluste in Kauf genommen werden müssen, wenn die LED zum Lichtleiter um wenige Millimeter verschoben ist.

In Kapitel 7 wurde gezeigt, anhand welcher Mechanismen sich die Strahlung innerhalb des Lichtleiters ausbreitet und unter welchen Gesichtspunkten die Strahlung die Faser seitlich verlässt.

In Kapitel 7.1 wurde ein Mechanismus verwendet, der die Strahlungsfortpflanzung in glatten Lichtleitern und der Totalreflexionsbedingung abbildet. In der Realität kommt es aufgrund der nicht vollständig glatten Oberflächengüte zu einer Auskopplung. Das führt zur Abnahme der Intensität im Lichtleiter. Im Modell wurde dieser Sachverhalt berücksichtigt, indem bei jeder Reflexion an der seitlichen Lichtleiterfläche eine Dämpfung um einen konstanten Faktor stattfindet. Der so vorhergesagte Verlauf konnte experimentell bestätigt werden.

In Kapitel 7.2 wurde die Auskopplungscharakteristik von Lichtleitern mit rauer Oberfläche simuliert und gemessen. Es hat sich gezeigt, dass die Strahlung sehr schnell ausgekoppelt wird, da die Lichtstrahlen, sobald sie auf die seitliche Lichtleiterfläche treffen, nicht mehr reflektiert sondern gestreut werden. Es wurde angenommen, dass die Streuung nur nach außen stattfindet. Ein Simulationsmodell, das die Streuung in gleichem Maße nach außen und nach innen beschreibt, weicht nur wenig von dem stark vereinfachten Modell der unmittelbaren Auskopplung ab. Beide Modelle sagen die experimentellen Ergebnisse

sehr präzise vorher.

In Kapitel 7.3 wurde die Auskopplungscharakteristik von Lichtleitern untersucht, die mit Sol-Gel Methoden beschichtet wurden. Dadurch ergaben sich sehr glatte Oberflächen. Im Strahlungsmodell wurde angenommen, dass ein Teil der Strahlung den Lichtleiter verlässt und der Rest weiterhin im Lichtleiter verbleibt. Der Teil, der den Lichtleiter verlässt, wurde für jeden einzelnen Strahl mithilfe der Fresnel'schen Formeln vorhergesagt.

Das Modell und die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Auskopplung hierbei über sehr lange Strecken stattfindet. Die Auskopplungscharakteristik ähnelt dabei den in der Literatur postulierten exponentiellen Charakteristiken [7,8].

Dieser Strahlungsverlauf führt zu einem Strahlungsrest, der im Lichtleiter verbleibt. In Kapitel 7.4 wurde eine Lichtleitergeometrie beschrieben, in der auch die restliche Strahlung ausgekoppelt wird. Durch die konische Form der Lichtleiter konnte die Auskopplungscharakteristik einerseits dahingehend verändert werden, dass es nur noch ein vernachlässigbar kleines Strahlungsresiduum gibt. Andererseits nimmt die Strahlungsauskopplung über die Länge des Lichtleiters eher einen linearen als exponentiellen Verlauf an. Das ist in der Praxis wünschenswert, da hierdurch der Katalysatorfilm bzw. das Reaktionsmedium homogener bestrahlt werden.

In Kapitel 8 wurden Tauchrohrreaktoren und Lichtleiterreaktoren charakterisiert und miteinander verglichen. In Kapitel 8.1 wurde gezeigt, dass Tauchrohrreaktoren, bei denen die Außenwand des Rohres mittels Sol-Gel deponierter Katalysatorfilme beschichtet wurde, ungeeignet für die Praxis sind. Zwar absorbieren die Katalysatorfilme die Strahlung mit zunehmender Filmdicke nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz, jedoch wurden hiermit keine zufriedenstellenden Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht.

In Tauchrohrreaktoren mit Pulverbeschichtung wird Methylenblau zwar um eine Größenordnung schneller abgebaut, jedoch ist die Photoneneffizienz hier nur sehr gering. Lichtleiterreaktoren erreichen mit nur einer LED und dispergiertem Katalysator etwa gleiche Abbaugeschwindigkeiten.

Lichtleiterreaktoren mit Pulverbeschichtung wurden in Abschnitt 8.2 untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass die Strahlung über kurze Wegstrecken aus dem Lichtleiter ausgekoppelt und vom Katalysator absorbiert wird. Das hat der Vergleich zwischen UV-LEDs und blauen LEDs ergeben. Glatte Lichtleiterreaktoren, wie sie in Kapitel 8.3 untersucht wurden, zeigen eine langsame Auskopplung sowohl von UV-Strahlung als auch von blauem Licht. Dadurch lässt sich der in Kapitel 7.3 gezeigte Auskopplungsmechanismus verifizieren.

Es konnte gezeigt werden, dass sich am Ende des Lichtleiters noch sehr viele Photonen innerhalb des Leiters befinden, die noch nicht zur Anregung des Katalysators verwendet wurden. Daher kommt es zu geringen Bestrahlungsstärken der Katalysatoroberfläche. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei geringen Bestrahlungsstärken die größten Photoneneffizienzen erreichen lassen [6]. Diese Beobachtung konnte experimentell bestätigt werden.

Hinsichtlich ihrer Effizienz sind Sol-Gel beschichtete Lichtleiterreaktoren den übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Reaktoren überlegen, jedoch sind die Auskopplungslängen sehr groß und die Raumzeitausbeuten klein. Das ist in der Praxis jedoch nicht wünschenswert. Es bleibt daher weiterhin Forschungsbedarf für die Suche nach einer geeigneteren Immobilisierungsmöglichkeit des Katalysators.

Durch die Immobilisierung des Katalysators auf die Lichtleiteraußenfläche kommt es zu erhöhten Stofftransportwiderständen, die durch intensives Rühren bedingt überwunden werden können. Hier kommt es allerdings nur zu einem geringen Zuwachs der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass der konstruktive Aufwand nicht durch den Zuwachs der Reaktionsgeschwindigkeit wieder ausgeglichen wird.

Ein deutlicher Zuwachs der Reaktionsgeschwindigkeit kann erreicht werden, indem der Methylenblauabbau im alkalischen Milieu stattfindet. Das wurde in Kapitel 9 gezeigt. Hier wurden zunächst die Zeta-Potentiale von Titandioxid in weiten pH-Bereichen, sowie die Zeta-Potentiale in leicht alkalischen Lösungen unter Anwesenheit von Ca^{2+} und Mg^{2+} gemessen. Hier hat sich gezeigt, dass das Zeta-Potential in Abwesenheit der Erdalkalimetallionen im Sauren positiv ist, während es im Neutralen etwa null ist und im Alkalischen negativ wird.

Das bedeutet dass kationische Verbindungen wie Methylenblau aufgrund des Ladungsunterschiedes besonders bevorzugt im Alkalischen an den Katalysator sorbieren, was wiederum dazu führt, dass der beobachtbare Reaktionskoeffizient erster Ordnung und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Anionische Moleküle, wie Diclofenac oder Amidotrizoesäure werden hingegen im Sauren bevorzugt abgebaut.

Mit zunehmender Erdalkalimetallionenkonzentration steigt das Zeta-Potential von Titandioxid, sodass es aufgrund dieser Tatsache zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit kommt. In Kapitel 10 konnte jedoch mithilfe kinetischer Messungen und EDX Elemental Mappings gezeigt werden, dass es zu anorganischen Verkrustungen des Katalysators kommt, sodass den Reaktanden der Zugang zu den aktiven Zentren erschwert wird. In der Praxis bedeutet das, dass man die Reaktion entweder neutralen bis sauren pH-Bereich stattfinden lassen muss, oder jedoch den Katalysator von Zeit zu Zeit beispielsweise mit Zitronensäure regenerieren muss.

Da die Abbaugeschwindigkeiten stark pH-Wert abhängig und von Molekül zu Molekül sehr verschieden ist, ist es für einen universell nutzbaren Reaktor sinnvoll, unterschiedliche Katalysatoren zu verwenden. Wichtig ist, dass die photonische Effektivität der Materialien gleichermaßen hoch ist wie beim Titandioxid, allerdings wäre es wünschenswert, wenn sich Materialien finden lassen, die im neutralen ein negatives Zeta-Potential besitzen und umgekehrt. Mit diesen unterschiedlichen Materialien beschichtete Lichtleiter lassen sich hervorragend für den universellen Abbau der Reaktanden einsetzen.

Abschließend werden aus den Ergebnissen der Experimente und den Simulationen folgende Schlussfolgerungen gezogen:

1. Die verwendeten LEDs entsprechen in guter Näherung Lambert'schen Strahlern. Das bedeutet, dass die Strahlung mit winkelabhängiger Intensität emittiert wird. Daraus resultiert, dass bei der Strahlungseinkopplung in einen Lichtleitstab etwa ein Drittel der Strahlung dadurch verloren geht, dass die einzukoppelnden Strahlen nicht innerhalb des Öffnungswinkels des Stabes liegen. Durch den Einsatz von Linsen können die emittierten Strahlen gebündelt werden, jedoch treten bei zunehmender Anzahl der Linsen Reflexionseffekte in den Vordergrund.
2. Zwischen 5% und 10% der Strahlung gehen durch Fresnel-Reflexion an der Einkopplungsstelle des Stabes verloren. In dieser Größenordnung liegen auch Reflexionsgrade von Linsen, die man verwenden könnte, um die Strahlen, die außerhalb des Öffnungswinkels liegen, mit einzukoppeln. Neben dem konstruktiven Aufwand, den man zu betreiben hätte, müsste man auch an jeder Linsenfläche Verluste durch Fresnel-Reflexion in Kauf nehmen. Letzten Endes können diese Verluste nur experimentell ermittelt werden, jedoch kann an dieser Stelle von einer eher ungünstigen Prognose ausgegangen werden.
3. Die relative Position der LED zum Lichtleitstab ist bei genügend großen Verhältnissen des Stabdurchmessers zum LED Durchmesser zu vernachlässigen, sodass es genügend große Fertigungstoleranzen für dieses Bauelement gibt.
4. Das entwickelte Strahlungsmodell bildet die Einkopplung in guter Genauigkeit ab. Durch Berücksichtigung von Fresnel-Reflexion an der Faserfläche konnte fast vollständige Deckungsgleichheit der experimentellen Ergebnisse und der simulierten Vorhersage erreicht werden. Die Berücksichtigung des Vielstrahlenmodells ist der Einstrahlmethode nicht grundsätzlich überlegen, jedoch konnte gezeigt werden, dass der reflektierte Strahlungsfluss doppelt so groß ist, als derjenige eines senkrecht auf die Faserfläche treffenden Einzelstrahls.
5. Das Strahlungsmodell bildet zwei Grenzfälle ab: Ideal glatte und ideal raue Stäbe. Ideal glatte Stäbe können in guter Näherung mit Sol-Gel Beschichtungen erzeugt werden. Bei solchen Stäben kommt es zur Aufspaltung der Strahlen gemäß der Fresnel'schen Formeln. Der reflektierte Anteil verbleibt im Stab und steht für weitere Katalysatoranregung zur Verfügung. Der gebrochene Anteil setzt sich in der Katalysatorschicht fort, wird an deren äußeren Ende reflektiert und kehrt mit einer geometrisch berechneten Wegstreckendifferenz zurück und wird wieder in den Stab hineingebrochen. Bei den üblicherweise verwendeten Schichtdicken einiger hundert Nanometer ist der Wegstreckenunterschied allerdings so klein, dass er unterhalb der Auflösungsgrenze der Simulation liegt und daher an dieser Stelle vernachlässigt wurde. Die Intensität in der glatten Katalysatorschicht fällt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ab. Der Extinktionskoeffizient der Katalysatorschicht wurde aus dem Realteil des komplexen Brechungsindex erhalten und ist genügend groß, damit

es bereits bei Schichtdicken weniger hundert Nanometer zur fast vollständigen Absorption kommt.

Die simulierten Intensitätsverläufe sind nahezu deckungsgleich mit den experimentellen Untersuchungen. Besonders auffällig ist, dass hier nur sehr geringe Photonenflüsse auf die Katalysatorfläche treffen und man dadurch geringe Bestrahlungsstärken erhält. Dadurch wiederum werden nur wenige Radikale erzeugt und die Rekombinationsgeschwindigkeit ist aufgrund der räumlichen Trennung geringer [6]. Mit Stäben, Fasern oder Faserbündeln, die in dieser Art beschichtet sind, sind die größten Quantenausbeuten zu erwarten. Schwierig ist hier allerdings die Umsetzung in die Praxis, da es bei Stäben mit 1 cm Durchmesser bereits zu Reaktorlängen mehrerer Meter führt. Vielversprechend sind hier Bündel mit sehr dünnen Fasern. Dadurch kann eine vollständige Auskopplung mit geringer Bestrahlungsstärke bei geringen Auskopplungslängen erreicht werden, da die Länge, auf der die Strahlung ausgekoppelt wird, ein Vielfaches des Faserdurchmessers ist.

6. Ideal raue Stäbe können einerseits durch Anrauen der Staboberfläche, andererseits durch Pulverbeschichtung der Stäbe erreicht werden. Hier kommt es bereits nach kurzen Wegstrecken zur größtmöglichen Auskopplung der Strahlung. Der in der Literatur beschriebene exponentielle Verlauf konnte reproduziert werden.

Es kommt auf den ersten wenigen Zentimetern des Stabes zu großen Bestrahlungsstärken. In Reaktionsgefäßen, die an die Geometrie eines Rührkessels angelehnt sind, wurde ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Durchmischung des Reaktors beobachtet. Die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung sind in weiten Bereichen proportional zur Wurzel der Rührer-Reynolds-Zahl. Das hängt damit zusammen, dass sich durch die große Bestrahlungsstärke viele Radikale auf der Oberfläche bilden. Der Stofftransport der Reaktanden in die Nähe der Radikale limitiert den Prozess. In die Nähe der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit gelangt man nur bei geringen Bestrahlungsstärken [6]. Dort werden auch die größten Quantenausbeuten erreicht.

7. Als ideal rau werden Oberflächen approximiert, die in ihrem optischen Verhalten Lichtstrahlen streuen und nicht reflektieren, also selbst ideale Lambertstrahler sind. Der postulierte Mechanismus, dass ein Teil der Strahlung ausgekoppelt wird, während der andere Teil der Strahlung im Lichtleitstab verbleibt und dort auf die gegenüberliegende Stabwand gestreut wird kann vereinfacht werden, indem angenommen wird, dass die Strahlung vollständig ausgekoppelt wird, sobald sie zum ersten mal auf die Faserfläche trifft.
8. Ein Teil der Strahlung bleibt im Lichtleitstab vorhanden und wird nicht ausgekoppelt. Dieses terminale Residuum kommt deshalb zustande, weil diejenigen Strahlen, die sich nahezu parallel zur Flächennormalen der LED ausbreiten erst im Unend-

lichen auf die Faserwand treffen. In ungünstigen Fällen macht dieser Anteil bis zu 20% der Gesamtstrahlung aus. Gelöst werden kann dieses Problem, indem man die Stäbe gegen Ende oder auch auf der gesamten Länge konisch zulaufen lässt. Dadurch wird außerdem eine gleichmäßigere Auskopplung erreicht.

9. Erdalkalimetallionen heben das Zeta-Potenzial des Katalysators an, sodass anionische Moleküle weniger stark mit der Oberfläche wechselwirken. In der Praxis wäre es wünschenswert, sowohl Wechselwirkungen mit Kationen als auch mit Anionen zu erreichen, um dadurch schnelle Reaktionen mit einer Vielzahl von Reaktanden zu erhalten. Dazu ist es notwendig, Reaktoren mit unterschiedlich beschichteten Stäben auszustatten. Einige Stäbe könnten mit TiO_2 beschichtet sein, während andere mit ggf. neuartigen photoaktiven Materialien beschichtet werden, die im Neutralen bereits ein deutlich positiv oder negativ ausgeprägtes Zeta-Potenzial besitzen.
10. Der Katalysator altert aufgrund von Beladungen mit Intermediaten aus der Abbaureaktion von Methylenblau. Diese Intermediate wechselwirken stärker als das Methylenblau mit dem Katalysator und besetzen dort aktive Zentren. Dadurch entsteht eine ungünstige Konkurrenzsituation zwischen dem eigentlichen Reaktand und seiner Abbauprodukte.

Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass Verkrustungen in Form von Erdalkalimetallcarbonaten entstehen, die den Reaktanden den Zugang zu den aktiven Zentren versperren.

Das Ziel dieser Arbeit war es, LED-Lichtleiter-Reaktoren hinsichtlich ihrer Effizienz zu optimieren. Dazu wurden die Strahlungseinkopplung, die Strahlungsförderung und die Strahlungsauskopplung mit einem Vielstrahlmodell simuliert und experimentell untersucht. Die chemische Charakterisierung der Reaktoren fand durch den Abbau von Methylenblau, Diclofenac und Amidotrizoesäure als Modellsubstanz statt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Photonen effizient nutzbar sind, indem man glatte Katalysatorschichten verwendet, die sich durch Sol-Gel-Beschichtungen erreichen lassen. Problematisch ist dabei, dass die Lichtleiter sehr lang werden und die Reaktoren entsprechend groß sind. Es muss daher erforscht werden, wie sich größere Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleicher Photoneneffizienz erreichen lassen.

Eine weitere Herausforderung ist die Alterung des Katalysators, die einerseits durch die Reaktionsprodukte der abgebauten Stoffe hervorgerufen wird, andererseits durch die Ablagerung von Erdalkalimetallcarbonaten geschieht. Während die anorganischen Verkrustungen leicht wieder entfernt werden können, indem man die beschichteten Stäbe mit verdünnten Säuren spült, stellt die Belegung der aktiven Zentren durch Abbauprodukte noch eine Herausforderung dar. In den absatzweise betriebenen Versuchen konnte der Katalysator reaktiviert werden, indem man die Stäbe in destilliertem Wasser betrieb.

Ob sich Reaktoren dieser Art kontinuierlich betreiben lassen, muss mit einem Demonstrationsmodul im Technikumsmaßstab erforscht werden.

Abbildungsverzeichnis

1	Schema einer Gasentladungslampe. An der Kathode treten Elektronen aus, die auf ihrem Weg zur Anode Quecksilberatome anregen. Dabei wird Strahlung emittiert.	7
2	Schematischer Aufbau einer UV-LED [38]: Auf einem Saphirsubstrat werden mittels Chemical Vapor Deposition unterschiedliche Schichten aufgedampft. Der Aufbau entspricht dem einer elektrischen Diode, die in Durchlassrichtung geschaltet ist. Zusätzlich gibt es jedoch eine aktive Schicht aus einem Halbleitermaterial. Um möglichst kurzwellige Strahlung zu erhalten, muss die Bandlücke des Halbleiters möglichst groß sein (3.4 eV für InGaN) [39].	7
3	Typische Geometrien der in dieser Arbeit verwendeten LEDs. Es sind sowohl Varianten mit mehreren Chips unter einem Streumedium (3a), als auch mit einzelnen Chips unter einer Linse (3b) möglich.	8
4	Strukturformel des Methylenblaukations. In Anlehnung an eine deutsche Norm wird Methylenblau zur Evaluierung der photokatalytischen Aktivität keramischer Oberflächen herangezogen [40].	9
5	Reaktionsmechanismus des photokatalytischen Methylenblauabbaus nach Houas [5]. Bereits im ersten Schritt kommt es zu einer Ringöffnung und damit zur Zerstörung des π -Elektronensystems. Dadurch verschiebt sich das Extinktionsmaximum in den UV-Bereich. Es kommt zur Entfärbung.	10
6	Zhang et al. haben eine Verschiebung des Extinktionsmaximums in der kurzwelligen Bereich beobachtet und postulieren daher einen N-Demethylierungsmechanismus [41]. Die Aminogruppen werden zunächst demethyliert und anschließend abgebaut. Dadurch verringert sich das Ausmaß des π -Elektronensystems, sodass es zur beobachteten Blauverschiebung kommt.	11
7	Die Verschiebung des Extinktionsmaximums in den blauen Spektralbereich wurde von Zhang et al. beobachtet [41]. Im großen Fenster sind die Extinktionsspektren zu sehen. Das kleine Fenster zeigt die relative Wellenlängenverschiebung mit zunehmender Reaktionsdauer.	12
8	Strukturformel von Diclofenac, einem sehr verbreiteten Schmerzmittel, das sich seit einigen Jahren in Fließgewässern nachweisen lässt [49, 50].	13
9	Strukturformel von Amidotrizesäure, einem Röntgenkontrastmittel, das sich in Gewässern nachweisen lässt und als schwer abbaubar gilt [49].	13
10	LED Anordnung zur Bestrahlung von Rundkolben [52].	14
11	LED Photoreaktor in Rohrgeometrie	14

12 Mithilfe von Mikroflachbettreaktoren mit immobilisiertem Katalysator auf der Reaktorwand sollen größere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden, da das Verhältnis zwischen reaktiver Oberfläche und dem Reaktionsvolumen größer ist als bei anderen Immobilisierungsarten [19, 70–78]. . . . 15

13 Schematischer Aufbau eines Faserbündelreaktors [84]. Der Reaktor besteht aus einer Strahlungsquelle, deren Strahlung zunächst gefiltert wird und mit einer Linse in ein Quarzfaserbündel eingekoppelt wird. Das Ende der Fasern ist mit TiO₂ (Degussa P25) Partikeln beschichtet und taucht in ein Reaktionsgefäß ein. 16

14 Betrachtung eines einzelnen Strahls in einer optischen Faser [7]. In demjenigen Teil der Faser, der mit einer Ummantelung umgeben ist, breitet sich der Strahl unter Totalreflexion aus. Ein Teil der Strahlung geht durch Brechung / Fresnelreflexion verloren. Sobald die Strahlen auf die Katalysatorpartikeln treffen, kommt es zur Lichtstreuung. 17

15 Abstrahlcharakteristik eines Lambertschen Strahlers in kartesischen Koordinaten (15a) und in Polarkoordinaten (15b). Die auf das Maximum normierte Intensität verläuft gemäß $\Phi(\phi) = \Phi_{\max} \cdot \cos(\phi)$ 18

16 Es gibt eine Diskrepanz zwischen der dreidimensionalen Betrachtung eines Lambertstrahlers $\sin^2(\theta)$ und dem zweidimensionalen Modell $\sin(\theta)$. Das zweidimensionale Modell sagt etwas größere Strahlungsflüsse vorher als das dreidimensionale Modell. Bei großen Winkeln θ ist dieser Unterschied jedoch vernachlässigbar klein. 19

17 Reflexionswinkel θ_2 als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für unterschiedliche Verhältnisse der Brechungsindizes n_1 und n_2 . Findet der Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Material statt, gibt es kritische Winkel, bei denen es zur Totalreflexion kommt ($\theta_2 = 90$). 20

18 Reflexionsfaktoren r und t als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1$ nach $n_2 = 1.4$ 22

19 Reflexionsgrade transversalelektrischer Wellen ϱ_{TE} , transversalmagnetischer Wellen ϱ_{TM} und unpolarisierter Wellen $\bar{\varrho}$ als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.0$ nach $n_2 = 1.4$ 23

20 Reflexionsfaktoren r als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.4$ nach $n_2 = 1$ 24

21 Reflexionsgrad ϱ als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für den Übergang von $n_1 = 1.4$ nach $n_2 = 1.0$. Bei etwa $\theta_1 > 45$ wird der mittlere Reflexionsgrad 1. Es kommt zur Totalreflexion. 24

22 Strahlengang bei unterschiedlichen Einfallswinkeln nach [97]. 25

23 Öffnungswinkel θ_0 für Strahlen, die aus dem Vakuum auf die Eintrittsfläche treffen ($n_0 = 0$) in Abhängigkeit des Brechungsindex der Lichtleitfaser n_1 bei unterschiedlichen Umhüllungen (n_2). Berechnet nach Gl. 3.32. 27

24	Öffnungswinkel θ_0 für Strahlen, die aus dem Vakuum auf die Eintrittsfläche treffen ($n_0 = 1$) in Abhängigkeit des Brechungsindex der Umhüllung n_2 bei unterschiedlichen Fasermaterialien (n_1). Berechnet nach Gl. 3.32.	27
25	Kombination der Abstrahlcharakteristik eines Lambertstrahlers und dem Akzeptanzwinkel eines Lichtleiters (hier arbiträr $\alpha = 30$). In kartesischen Koordinaten (25a) zeigt die schraffierte Fläche die aufgenommene Strahlung. Ein unmittelbarer Vergleich in Polarkoordinaten (25b) ist nicht möglich. Hier ist der aufgenommene Strahlungsfluss augenscheinlich größer.	28
26	Versuchsaufbau eines optischen Goniometers. Die LED wurde drehbar auf eine optische Bank montiert. Der Drehwinkel wurde mit einem Universalwinkelmesser gemessen. Die winkelabhängigen Strahlungsflüsse wurden mit einem rgb photonics Qwave Spektrometer detektiert.	31
27	Die LED wurde auf einen Kreuztisch montiert und relativ zum Lichtwellenleiter, der sich im Abstand von 3 mm oberhalb der LED befand, verschoben. Die Strahlungsflüsse, die den Lichtwellenleiter am Ende verlassen wurden mit einem rgb photonics Qwave Spektrometer gemessen. Die absoluten Strahlungsflüsse wurden in einem absolut kalibrierten U-Kugel Spektrometer ermittelt.	33
28	Ein Quarzstab wurde auf die LED montiert. Die nicht eingekoppelte Strahlung wird durch ein Kunststoffgehäuse zurückgehalten. Eine schwarze Papierhülse wurde in Schritten von 1 cm entfernt. Der emittierte Strahlungsfluss wurde im U-Kugel Spektrometer erfasst.	34
29	Reaktorkonzepte	35
30	Strahlungsquelle zum photochemischen Abbau von Methylenblau in typischen Laborapparaten wie Bechergläsern oder Rundkolben mit 6 modular austauschbaren LEDs. Neigungswinkel 45° . Fertigung aus Kupfer mit Wasserkühlung.	36
31	Probenvorbereitung, Photochemischer Abbau von Methylenblau und Rückgewinnung des Katalysators.	37
32	Anpassung einer Cosinusfunktion an die Messpunkte in kartesischen Koordinaten (32a) und Polarkoordinaten (32b). Bei den verwendeten LEDs handelt es sich in guter Näherung um Lambertstrahler.	38
33	Anpassung einer Cosinusfunktion an die Messpunkte in kartesischen Koordinaten (33a) und Polarkoordinaten (33b). Bei einigen der verwendeten LEDs ist die Abstrahlcharakteristik nur bedingt als Lambertstrahler approximierbar.	38
34	Schematische Darstellung der im Simulationsmodell getroffenen Annahmen. 34a: Strahlungsquelle, 34b: Projektion auf die Eintrittsfläche der Faser.	41
35	Abstrahlcharakteristik eines Lambertstrahlers mit einer Ausdehnung von 3 mm ($-1.5 \text{ mm} \leq 0 \leq 1.5 \text{ mm}$).	48

36	Simulierte Intensitäten in Abhängigkeit vom Abstand zur optischen Achse x und dem Winkel zur optischen Achse θ nach einer Wegstrecke von $d = 1$ mm. Das graue Quadrat stellt die Aufnahmefähigkeit der Lichtleitfaser dar und wird durch den Öffnungswinkel ($\theta_0 = 30$) und seine räumliche Ausdehnung ($R = 1.5$ mm) begrenzt.	49
37	Einkopplungswirkungsgrad η über die durchlaufene Wegstrecke d für unterschiedliche Faserdurchmesser mit dem Öffnungswinkel $\theta_0 = 30$	50
38	Abhängigkeit des zu verwendenden Faserdurchmessers in Abhängigkeit der durchlaufenen Weglänge, damit keine Einkoppelverluste durch vorbeitreffende Strahlen entstehen. Simulation und Vorhersagen nach Gl. 6.27 für unterschiedliche Öffnungswinkel θ_0	51
39	Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Fasermitte zur Mitte der Strahlungsquelle. Öffnungswinkel $\theta_0 = 80$. Direkt auf der Strahlungsquelle: Durchlaufene Wegstrecke $d = 0$	52
40	Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Fasermitte zur Mitte der Strahlungsquelle. Öffnungswinkel $\theta_0 = 80$. Durchlaufene Wegstrecke $d = 0.5 \cdot D_L$	53
41	Verschiebung der Faser gegenüber der Strahlungsquelle. Einkopplungswirkungsgrad η über die relative Position der Fasermitte zur Mitte der Strahlungsquelle. Simulation für einen Faserdurchmesser $D_F = 10$ mm und einen LED Durchmesser $D_L = 3$ mm bei einer Wegstrecke von 3 mm.	53
43	Strahlungsfluss in einem PMMA Stab ($D_F=10$ mm in relativer x/y-Position zur LED ($D_L=3$ mm)).	54
45	Strahlungsfluss in einem PMMA Stab ($D_F=10$ mm in relativer x/y-Position zur LED ($D_L=3$ mm)).	55
46	Nach einer freien Wegstrecke von 2 mm treffen die Strahlen auf die Faserfläche und werden dort zur Flächennormalen hin gebrochen.	56
47	Reflexion der Strahlen an der Faserfläche. Die Strahlen unterliegen der Totalreflexionsbedingung.	59
48	Simulation verschiedener Weglängen d (Durchlaufene Wegstrecke im Stab). Breite des Strahlers: 1.5 mm. Breite des Lichtleiters: 1.5 mm. Öffnungswinkel: 30°	61
49	Simulation des Intensitätsverlaufes innerhalb eines Stabes mit 10 mm Durchmesser und einer rauen Oberfläche, die bei 60 mm beginnt. Im ersten Stück des Stabes wurde eine glatte, unbeschichtete Oberfläche simuliert, die aufgrund von Verunreinigungen einen Dämpfungsfaktor von $T_d = 0,1$ besitzt.	62

50	Simulation ausgekoppelter Strahlungsflüsse Φ_{em} in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauer Oberfläche. Anders als in Abbildung 49 ist hier nicht der Strahlungsanteil in der Faser sondern der ausgekoppelte Strahlungsfluss dargestellt.	63
51	Ausgekoppelte Strahlungsflüsse Φ_{em} in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauer Oberfläche. Die raue Oberfläche beginnt bei $x = 6$ cm. Zuvor ist eine geringe Auskopplung aufgrund von Unebenheiten der Oberfläche zu sehen. Anschließend folgt eine schnelle Auskopplung auf einer Länge von knapp 10 cm. Anschließend ändert sich der ausgekoppelte Strahlungsfluss nicht mehr.	63
52	Strahlungsflüsse in Stäben mit 10 mm Durchmesser und rauer Oberfläche ab 10 mm. Die durchgängige Kurve zeigt die Strahlungsverläufe ohne Rückstreuung. Die gestrichelte Kurve zeigt die Strahlungsverläufe mit Rückstreuung.	64
53	Weg eines Lichtstrahls durch glatte TiO_2 Schichten. Brechung in die Katalysatorschicht und teilweise Reflexion. Absorption in der Katalysatorschicht. Reflexion und Brechung zurück in den Stab mit verringerter Intensität.	65
54	Strahlungsfluss in einem 10 mm Glasstab mit 100 nm TiO_2 Beschichtung glatter Oberflächengüte. Durch die Reflexion der einzelnen Strahlen bleibt ein größerer Strahlungsfluss im Lichtleitstab. Die Auskopplung geschieht über größere Wegstrecken.	65
55	Ausgekoppelter Strahlungsfluss aus einem spitz geschliffenen Quarzglasstab, sowie aus einem spitz geschliffenen PMMA Stab mit 6 mm Durchmesser.	66
56	Die Extinktion bei 365 nm steigt mit zunehmender Zahl der Beschichtungen. Je homogener die Filme sind, desto deutlicher ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen.	67
57	Strahlungsflüsse, die die beschichteten Tauchrohre verlassen. LED: LED ohne Tauchrohre. Leer: LED mit unbeschichtetem Tauchrohr. Zu sehen ist, dass das Tauchrohr selbst einen Teil der Strahlung abschirmt, während die Beschichtungen kaum Strahlung absorbieren. PUDP: Photokatalysesol (Fraunhofer IKTS), PUWS: Kolloidales Sol (Fraunhofer IKTS), PUAS: Polymeres Sol (Fraunhofer IKTS), TTIP: Titanisopropoxid 1:10 in Isopropanol.	68
58	Reaktionskonstanten erster Ordnung des Methylenblauabbaus bei Zimmertemperatur im gerührten Tauchrohrreaktor bei unterschiedlich beschichteten Tauchrohren. PUDP: Photokatalysesol (Fraunhofer IKTS), PUWS: Kolloidales Sol (Fraunhofer IKTS), PUAS: Polymeres Sol (Fraunhofer IKTS), TTIP: Titanisopropoxid 1:10 in Isopropanol.	68

59	Auskopplungscharakteristik glatter und rauher Stäbe.	69
60	Auskopplungscharakteristik eines pulverbeschichteten glatten und eines pulverbeschichteten angerauten Stabes.	70
61	Auskopplungscharakteristik Sol-Gel beschichteter rauher Stäbe.	70
62	Auskopplungscharakteristik Sol-Gel beschichteter glatter Stäbe.	70
63	Auskopplungscharakteristik glatter pulverbeschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht. Die Beschichtung erfolgte aus ethanolischer Suspension.	73
64	Auskopplungscharakteristik glatter pulverbeschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht. Die Beschichtung erfolgte aus wässriger Suspension mit Detergenzien.	73
65	Auskopplungscharakteristik glatter TTIP beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.	73
66	Auskopplungscharakteristik glatter PUWS beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.	74
67	Auskopplungscharakteristik glatter PUDP beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.	74
68	Auskopplungscharakteristik glatter PUAS beschichteter Stäbe mit UV-Strahlung und blauem Licht.	74
69	Auskopplungscharakteristik pulverbeschichteter Stäbe.	76
70	Auskopplungscharakteristik pulverbeschichteter Stäbe.	76
71	Auskopplungscharakteristik TTIP beschichteter Stäbe.	77
72	Auskopplungscharakteristik PUWS beschichteter Stäbe.	77
73	Auskopplungscharakteristik PUDP beschichteter Stäbe.	77
74	Auskopplungscharakteristik PUAS beschichteter Stäbe.	78
75	Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k bei unterschiedlichen Beschichtungen und Absorptionswirkungsgrade η	78
76	Auf die absorbierten Photonen bezogene Abbauraten.	78
78	Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Rührer-Reynoldszahlen und unterschiedlichen Beschichtungslängen. Zu erkennen ist ein wurzelförmiger Verlauf und eine Zunahme der Reaktionskonstanten mit zunehmender Beschichtungslänge bis 10 cm.	79
79	Variation der Beschichtungslänge bei $Re = 4000$. Bis zu einer Beschichtungslänge von 10 cm nimmt die Reaktionskonstante zu. Zwischen 10 cm und 20 cm ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.	80
80	ζ -Potenziale von TiO_2 bei unterschiedlichen pH-Werten. Der isoelektrische Punkt liegt etwa im Neutralen. Im Alkalischen sind die Potenziale negativ, im Sauren positiv.	82
81	ζ -Potenziale von TiO_2 bei unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen Ionenkonzentrationen.	82

82	Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Methylenblau bei unterschiedlichen pH Werten. Besonders hohe Abbauraten werden in alkalischen Lösungen erreicht.	83
83	Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Diclofenac bei unterschiedlichen pH Werten. Besonders hohe Abbauraten werden in neutralen bis leicht sauren Lösungen erreicht.	84
84	Reaktionskonstanten erster Ordnung beim Abbau von Amidotrizoesäure bei unterschiedlichen pH Werten. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.	84
85	Reaktionskoeffizient k_{obs} über Katalysatorkonzentration c_{kat} . Ab einer Grenzkonzentration von $c_{\text{kat}} > 150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hat die Katalysatorkonzentration keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit.	87
86	Konzentrationsverlauf von Methylenblau über die Zeit in halblogarithmischer Auftragung in vollentsalztem Wasser bei pH 8 mit Wiederverwendung der gesamten Reaktionsmischung (vgl. Abb. 31a).	87
87	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in Wasser. Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).	88
88	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in CaCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).	89
89	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Wiederverwendung des gesamten Probenvolumens (vgl. Abb. 31a).	89
90	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in Wasser. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).	90
91	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).	91
92	Reaktionskoeffizienten k_{obs} bei mehrfacher Verwendung des Katalysators bei unterschiedlichen pH-Werten in MgCl_2 -Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Abtrennung des Katalysators und Verwendung in frischer Methylenblaulösung (vgl. Abb. 31b).	91
93	Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO_2 Katalysators nach 4 Wiederholungen in Wasser (pH 7.5). $U = 30 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$, Div. Slit: 1.25° , Rec. Slit: 0.3 mm , Sct. Slit: 1.25°	92

- 94 Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO₂ Katalysators nach 4 Wiederholungen in CaCl₂-Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7.5). $U = 30 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$, Div. Slit: 1.25°, Rec. Slit: 0.3 mm, Sct. Slit: 1.25°. 92
- 95 Röntgenpulverdiffraktogramm eines gealterten TiO₂ Katalysators nach 4 Wiederholungen in MgCl₂-Lsg. ($c = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7.5). $U = 30 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$, Div. Slit: 1.25°, Rec. Slit: 0.3 mm, Sct. Slit: 1.25°. 93
- 96 SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 7 in Wasser. Vergrößerung: 5231:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15 \text{ kV}$, Messabstand: 9.9 mm, 1 Pixel=0.14 μm 93
- 97 SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 11 in CaCl₂ Lösung. Vergrößerung: 13100:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15 \text{ kV}$, Messabstand: 10 mm, 1 Pixel=55 nm. 94
- 98 SEM Aufnahmen mit EDX Elementaranalyse eines Katalysators nach 4-facher Verwendung bei pH 9 in MgCl₂ Lösung. Vergrößerung: 7370:1, Beschleunigungsspannung: $U = 15 \text{ kV}$, Messabstand: 10 mm, 1 Pixel=97 nm. 94

Literatur

- [1] TURCONI, Joel ; GRIOLET, Frederic ; GUEVEL, Ronan ; ODDON, Gilles ; VILLA, Roberto ; GEATTI, Andrea ; HVALA, Massimo ; ROSSEN, Kai ; GÖLLER, Rudolf ; BURGARD, Andreas: Semisynthetic Artemisinin, the Chemical Path to Industrial Production. In: *Organic Process Research & Development* 18 (2014), Nr. 3, 417-422. <http://dx.doi.org/10.1021/op4003196>. – DOI 10.1021/op4003196
- [2] KOPETZKI, Daniel ; LÉVESQUE, François ; SEEBERGER, Peter H.: A Continuous-Flow Process for the Synthesis of Artemisinin. In: *Chemistry - A European Journal* 19 (2013), Nr. 17, 5450-5456. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201204558>. – DOI 10.1002/chem.201204558
- [3] STRIETH, Dorina: *Produktive phototrophe Biofilme in Aerosolreaktoren*, Technische Universität Kaiserslautern, Diss., 2019
- [4] LAKSHMI, S. ; RENGANATHAN, R. ; FUJITA, S.: Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 88 (1995), Nr. 2, 163 - 167. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)04030-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)04030-6). – DOI [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)04030-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)04030-6). – ISSN 1010-6030
- [5] HOUAS, Ammar ; LACHHEB, Hinda ; KSIBI, Mohamed ; ELALOU, Elimame ; GUILLARD, Chantal ; HERRMANN, Jean-Marie: Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001), Nr. 2, 145 - 157. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)

- 00276-9. – DOI [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9). – ISSN 0926-3373
- [6] OHKO, Yoshihisa ; HASHIMOTO, Kazuhito ; FUJISHIMA, Akira: Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 43, 8057-8062. <http://dx.doi.org/10.1021/jp972002k>. – DOI 10.1021/jp972002k
- [7] WANG, Wen ; KU, Young: The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles. In: *Chemosphere* 50 (2003), Nr. 8, 999 - 1006. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00641-0](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00641-0). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00641-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00641-0). – ISSN 0045-6535
- [8] SPIGULIS, Janis ; PFAFRODS, Daumants ; STAFECKIS, Maris ; JELINSKA-PLATACE, Wanda: Glowing optical fiber designs and parameters. In: *SPIE Proc.* 2967 (1997). <http://dx.doi.org/10.1117/12.266542>. – DOI 10.1117/12.266542
- [9] NOYES, W. A. ; KASSEL, Louis S.: A Review of Photochemistry. In: *Chemical Reviews* 3 (1926), Nr. 2, 199-225. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60010a003>. – DOI 10.1021/cr60010a003
- [10] WANG, Zheng ; LI, Can ; DOMEN, Kazunari: Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. In: *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019), 2109-2125. <http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00542G>. – DOI 10.1039/C8CS00542G
- [11] ADNAN, Muhamad Asri B. ; ARIFIN, Khuzaimah ; MINGGU, Lorna J. ; KASSIM, Mohammad B.: Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018), Nr. 52, 23209 - 23220. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.173>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.173>. – ISSN 0360-3199
- [12] KUDO, Akihiko ; MISEKI, Yugo: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. In: *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009), 253-278. <http://dx.doi.org/10.1039/B800489G>. – DOI 10.1039/B800489G
- [13] MAEDA, Kazuhiko ; DOMEN, Kazunari: Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), Nr. 18, 2655-2661. <http://dx.doi.org/10.1021/jz1007966>. – DOI 10.1021/jz1007966
- [14] SCHOLE, Gregory D. ; MIRKOVIC, Tihana ; TURNER, Daniel B. ; FASSIOLI, Francesca ; BUCHLEITNER, Andreas: Solar light harvesting by energy trans-

- fer: from ecology to coherence. In: *Energy Environ. Sci.* 5 (2012), 9374-9393. <http://dx.doi.org/10.1039/C2EE23013E>. – DOI 10.1039/C2EE23013E
- [15] KUHNE, Stephan ; LAKATOS, Michael ; FOLTZ, Sarah ; MUFFLER, Kai ; ULBER, Roland: Characterization of terrestrial cyanobacteria to increase process efficiency in low energy consuming production processes. In: *Sustainable Chemical Processes* 1 (2013), Jun, Nr. 1, 6. <http://dx.doi.org/10.1186/2043-7129-1-6>. – DOI 10.1186/2043-7129-1-6. – ISSN 2043-7129
- [16] STRIETH, D. ; ULBER, R. ; MUFFLER, K.: Application of phototrophic biofilms: from fundamentals to processes. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering* 41 (2018), Mar, Nr. 3, 295-312. <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-017-1870-3>. – DOI 10.1007/s00449-017-1870-3. – ISSN 1615-7605
- [17] CAMBIE, Dario ; BOTTECCHIA, Cecilia ; STRAATHOF, Natan J. W. ; HESSEL, Volker ; NOËL, Timothy: Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), Nr. 17, 10276-10341. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00707>. – DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00707. – PMID: 26935706
- [18] PERUTZ, Robin N. ; PROCACCI, Barbara: Photochemistry of Transition Metal Hydrides. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), Nr. 15, 8506-8544. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00204>. – DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00204. – PMID: 27380829
- [19] LEVESQUE, Francois ; SEEBERGER, Peter H.: Continuous-Flow Synthesis of the Anti-Malaria Drug Artemisinin. In: *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012), Nr. 7, 1706-1709. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201107446>. – DOI 10.1002/anie.201107446
- [20] KOLPIN, Dana W. ; FURLONG, Edward T. ; MEYER, Michael T. ; THURMAN, E. M. ; ZAUGG, Steven D. ; BARBER, Larry B. ; BUXTON, Herbert T.: Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000 A National Reconnaissance. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 6, 1202-1211. <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j>. – DOI 10.1021/es011055j. – PMID: 11944670
- [21] CRINI, Grégorio ; LICHTFOUSE, Eric ; WILSON, Lee D. ; MORIN-CRINI, Nadia: Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. In: *Environmental Chemistry Letters* 17 (2019), Mar, Nr. 1, 195-213. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>. – DOI 10.1007/s10311-018-0786-8. – ISSN 1610-3661

- [22] GEHRMANN, Linda: *Detektion hormonell aktiver Substanzen im wirkungsrelevanten Konzentrationsbereich zur Beurteilung einer grosstechnischen Abwasser Ozonung*, doctoralthesis, 2018
- [23] KLAUSON, D. ; BABKINA, J. ; STEPANOVA, K. ; KRICHEVSKAYA, M. ; PREIS, S.: Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. In: *Catalysis Today* 151 (2010), Nr. 1, 39 - 45. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.015>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.015>. – ISSN 0920–5861. – 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes(EAAOP-2).
- [24] PEREIRA, Joao H. ; REIS, Ana C. ; HOMEM, Vera ; SILVA, Jose A. ; ALVES, Arminda ; BORGES, Maria T. ; BOAVENTURA, Rui A. ; VILAR, Vitor J. ; NUNES, Olga C.: Solar photocatalytic oxidation of recalcitrant natural metabolic by-products of amoxicillin biodegradation. In: *Water Research* 65 (2014), 307 - 320. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.037>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.037>. – ISSN 0043–1354
- [25] DIMITRAKOPOULOU, Despina ; RETHEMIOTAKI, Irene ; FRONTISTIS, Zacharias ; XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P. ; VENIERI, Danae ; MANTZAVINOS, Dionissios: Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. In: *Journal of Environmental Management* 98 (2012), 168 - 174. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>. – ISSN 0301–4797
- [26] XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P. ; DROU, Catherine ; BREBOU, Christina ; CHATZISYMEON, Efthalia ; HAPESHI, Evroula ; FATTA-KASSINOS, Despo ; MANTZAVINOS, Dionissios: Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. In: *Catalysis Today* 161 (2011), Nr. 1, 163 - 168. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>. – ISSN 0920–5861. – Selected contributions of the 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 6), 13th to 16th June 2010.
- [27] KIDD, Karen A. ; BLANCHFIELD, Paul J. ; MILLS, Kenneth H. ; PALACE, Vince P. ; EVANS, Robert E. ; LAZORCHAK, James M. ; FLICK, Robert W.: Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (2007), Nr. 21, 8897–8901. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0609568104>. – DOI 10.1073/pnas.0609568104. – ISSN 0027–8424
- [28] MIKLOS, David B. ; REMY, Christian ; JEKEL, Martin ; LINDEN, Karl G. ; DREWES, Joerg E. ; HUEBNER, Uwe: Evaluation of advanced oxidation processes for water

- and wastewater treatment A critical review. In: *Water Research* 139 (2018), 118 - 131. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>. – ISSN 0043–1354
- [29] MICHAL, Gagol ; PRZYJAZNY, Andrzej ; BOCZKAJ, Grzegorz: Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation A review. In: *Chemical Engineering Journal* 338 (2018), 599 - 627. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>. – ISSN 1385–8947
- [30] BOCZKAJ, Grzegorz ; FERNANDES, Andre: Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. In: *Chemical Engineering Journal* 320 (2017), 608 - 633. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>. – ISSN 1385–8947
- [31] DEWIL, Raf ; MANTZAVINOS, Dionissios ; POULIOS, Ioannis ; RODRIGO, Manuel A.: New perspectives for Advanced Oxidation Processes. In: *Journal of Environmental Management* 195 (2017), 93 - 99. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>. – ISSN 0301–4797. – Advanced Oxidation Processes for Environmental Remediation
- [32] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio de ; WILEY (Hrsg.): *Physikalische chemie*. Wiley, 2007
- [33] In: KIENLE, H.: *Das kontinuierliche Spektrum und die Farbtemperatur der Sonne im Bereich 3000– 7000 Å*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1941. – ISBN 978–3–642–51845–4, 124–129
- [34] In: BOUSLIMI, Lotfi ; STAMBOULI, Mongi ; BRAIEK, Ezzedine ; ZISSIS, Georges ; PASCAL CAMBRONNE, Jean: *High Power Discharge Lamps and Their Photochemical Applications: An Evaluation of Pulsed Radiation*. 2012. – ISBN 978–953–51–0446–9
- [35] HUANG, Cunping ; CHEN, Daniel H. ; LI, Kuyen: Photocatalytic oxidation of butyraldehyde over titania in air: By-product identification and reaction pathways. In: *Chemical Engineering Communications* 190 (2003), Nr. 3, 373–392. <http://dx.doi.org/10.1080/00986440302133>. – DOI 10.1080/00986440302133
- [36] SHATALOV, Max ; SUN, Wenhong ; LUNEV, Alex ; HU, Xuhong ; DOBRINSKY, Alex ; BILENKO, Yuri ; YANG, Jinwei ; SHUR, Michael ; GASKA, Remis ; MOE, Craig ; GARRETT, Gregory ; WRABACK, Michael: AlGaIn Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency above 10%. In: *Applied Physics Express*

- 5 (2012), jul, Nr. 8, 082101. <http://dx.doi.org/10.1143/apex.5.082101>. – DOI 10.1143/apex.5.082101
- [37] SHATALOV, Max ; SUN, Wenhong ; JAIN, Rakesh ; LUNEV, Alex ; HU, Xuhong ; DOBRINSKY, Alex ; BILENKO, Yuri ; YANG, Jinwei ; GARRETT, Gregory A. ; RODAK, Lee E. ; WRABACK, Michael ; SHUR, Michael ; GASKA, Remis: High power AlGa_N ultraviolet light emitters. In: *Semiconductor Science and Technology* 29 (2014), jun, Nr. 8, 084007. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/29/8/084007>. – DOI 10.1088/0268-1242/29/8/084007
- [38] KÜLLER, Viola: *Versetzungsinduzierte AlN- und AlGa_N-Schichten als Basis für UV LEDs*, Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, Diss., 2014
- [39] MURAMOTO, Yoshihiko ; KIMURA, Masahiro ; NOUDA, Suguru: Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp. In: *Semiconductor Science and Technology* 29 (2014), jun, Nr. 8, 084004. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/29/8/084004>. – DOI 10.1088/0268-1242/29/8/084004
- [40] 52980, DIN: Photokatalytische Aktivitaet von Oberflaechen - Bestimmung der photokatalytischen Aktivitaet durch Abbau von Methylenblau.
- [41] ZHANG, Tianyong ; OYAMA, Toshiyuki ; AOSHIMA, Akio ; HIDAKA, Hisao ; ZHAO, Jincal ; SERPONE, Nick: Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001), Nr. 2, 163 - 172. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00398-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00398-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00398-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00398-7). – ISSN 1010-6030
- [42] KHATAEE, A.R. ; KASIRI, M.B.: Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 328 (2010), Nr. 1, 8 - 26. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023>. – ISSN 1381-1169
- [43] YAO, Yunjin ; LU, Fang ; ZHU, Yanping ; WEI, Fengyu ; LIU, Xueting ; LIAN, Chao ; WANG, Shaobin: Magnetic core shell CuFe₂O₄ C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II. In: *Journal of Hazardous Materials* 297 (2015), 224 - 233. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.046>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.046>. – ISSN 0304-3894
- [44] FERNANDEZ, J. ; KIWI, J. ; BAEZA, J. ; FREER, J. ; LIZAMA, C. ; MANSILLA, H.D.: Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: Effect of the pH and

- H₂O₂. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004), Nr. 3, 205 - 211. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.014>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.014>. – ISSN 0926–3373
- [45] BARKA, N. ; ABDENNOURI, M. ; BOUSSAOUD, A. ; GALADI, A. ; BAËLALA, M. ; BENSITEL, M. ; SAHIBED-DINE, A. ; NOHAIR, K. ; SADIQ, M.: Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. In: *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014), Nr. 5, 752 - 757. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.015>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.015>. – ISSN 1878–5352
- [46] HERRMANN, Jean-Marie ; TAHIRI, Halima ; GUILLARD, Chantal ; PICHAT, Pierre: Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water. In: *Catalysis Today* 54 (1999), Nr. 1, 131 - 141. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00175-3](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00175-3). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00175-3). – ISSN 0920–5861
- [47] DANION, Anne ; DISDIER, Jean ; GUILLARD, Chantal ; JAFFREZIC-RENAULT, Nicole: Malic acid photocatalytic degradation using a TiO₂-coated optical fiber reactor. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (2007), Nr. 1, 135 - 140. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.03.022>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.03.022>. – ISSN 1010–6030
- [48] NAKATA, Kazuya ; FUJISHIMA, Akira: TiO₂ photocatalysis: Design and applications. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012), Nr. 3, 169 - 189. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>. – ISSN 1389–5567
- [49] CLARA, Manfred u. a. ; TOURISMUS (ÖSTERREICH), Bundesministerium für Nachhaltigkeit u. (Hrsg.): *Arzneimittelwirkstoffe und Hormone in Fließgewässern*. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (Österreich), 2018
- [50] ZHANG, Nan ; LIU, Guoguang ; LIU, Haijin ; WANG, Yingling ; HE, Zhanwei ; WANG, Gang: Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics. In: *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011), Nr. 1, 411 - 418. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.038>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.038>. – ISSN 0304–3894
- [51] HIMMELSBACH, Werner: Vorbild Natur – Licht steuert Reaktionen. In: *CITplus* (2016)

- [52] ROBERT, Johannes ; JÜSTEL, Thomas ; ULBER, Roland ; JORDAN, Volkmar: Katalysatordeaktivierung beim photokatalytischen Abbau von Methylenblau an TiO₂. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 5, 643-652. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201700144>. – DOI 10.1002/cite.201700144
- [53] MOZIA, Sylwia ; TOMASZEWSKA, Maria ; MORAWSKI, Antoni W.: Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed. In: *Dyes and Pigments* 75 (2007), Nr. 1, 60 - 66. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.012>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.012>. – ISSN 0143–7208
- [54] DANESHVAR, N. ; SALARI, D. ; NIAEI, A. ; RASOULIFARD, M. H. ; KHATAEE, A. R.: Immobilization of TiO₂ Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40 (2005), Nr. 8, 1605-1617. <http://dx.doi.org/10.1081/ESE-200060664>. – DOI 10.1081/ESE–200060664
- [55] CHIOU, Chyow-San ; SHIE, Je-Lueng ; CHANG, Ching-Yuan ; LIU, Cheng-Chung ; CHANG, Chang-Tang: Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads. In: *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), Nr. 2, 1123 - 1129. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.058>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.058>. – ISSN 0304–3894
- [56] PESTANA, Carlos J. ; EDWARDS, Christine ; PRABHU, Radhakrishna ; ROBERTSON, Peter K. ; LAWTON, Linda A.: Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO₂ coated glass microspheres. In: *Journal of Hazardous Materials* 300 (2015), 347 - 353. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.016>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.016>. – ISSN 0304–3894
- [57] BALASUBRAMANIAN, Ganesh ; DIONYSIOU, Dionysios D. ; SUIDAN, Makram T. ; BAUDIN, Isabelle ; JEAN-MICHEL: Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004), Nr. 2, 73 - 84. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.04.002>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.04.002>. – ISSN 0926–3373
- [58] KHALILIAN, Hajar ; BEHPOUR, Mohsen ; ATOUF, Vajiheh ; HOSSEINI, Seyed N.: Immobilization of S, N-codoped TiO₂ nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. In: *Solar Energy* 112 (2015), 239 - 245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.07.016>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.07.016>. – ISSN 0038-093X

- [//dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.12.007](https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.12.007). – DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.12.007>. – ISSN 0038–092X
- [59] KIM, Sung-Chul ; LEE, Dong-Keun: Preparation of TiO₂-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water. In: *Microchemical Journal* 80 (2005), Nr. 2, 227 - 232. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.008>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.008>. – ISSN 0026–265X. – Papers presented at the 2nd Changwon Symposium on Advanced Science and Technology, Changwon, Korea, 5-7 December 2003
- [60] ALALM, Mohamed G. ; TAWFIK, Ahmed ; OOKAWARA, Shinichi: Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016), Nr. 2, 1929 - 1937. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>. – ISSN 2213–3437
- [61] OMRI, Abdessalem ; BENZINA, Mourad: Influence of the origin of carbon support on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by dip coating method. In: *Arabian Journal of Chemistry* (2015). <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.027>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.027>. – ISSN 1878–5352
- [62] SAMPAIO, Maria J. ; SILVA, Claudia G. ; SILVA, Adrian M. ; VILAR, Vitor J. ; BOAVENTURA, Rui A. ; FARIA, Joaquim L.: Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation. In: *Chemical Engineering Journal* 224 (2013), 32 - 38. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.027>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.027>. – ISSN 1385–8947. – 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA7)
- [63] MOREIRA, Nuno F. ; SOUSA, Jose A. Silva M. ; MACEDO, Gonalo ; RIBEIRO, Ana R. ; BARREIROS, Luisa ; PEDROSA, Marta ; FARIA, Joaquim L. ; PEREIRA, M. Fernando R. ; CASTRO-SILVA, Sergio ; SEGUNDO, Marcela A. ; MANAIA, Celia M. ; NUNES, Olga C. ; SILVA, Adrian M.: Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. In: *Water Research* 94 (2016), 10 - 22. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.003>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.003>. – ISSN 0043–1354
- [64] SHAN, Ang Y. ; GHAZI, Tinia Idaty M. ; RASHID, Suraya A.: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocata-

- lysis: A review. In: *Applied Catalysis A: General* 389 (2010), Nr. 1, 1 - 8. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>. – ISSN 0926-860X
- [65] ZIELINSKA-JUREK, Anna ; KLEIN, Maciej ; HUPKA, Jan: Enhanced visible light photocatalytic activity of Pt/I-TiO₂ in a slurry system and supported on glass packing. In: *Separation and Purification Technology* 189 (2017), 246 - 252. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.018>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.018>. – ISSN 1383-5866
- [66] MANSILLA, H.D. ; BRAVO, C. ; FERREYRA, R. ; LITTER, M.I. ; JARDIM, W.F. ; LIZAMA, C. ; FREER, J. ; FERNÁNDEZ, J.: Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006), Nr. 2, 188 - 194. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.023>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.023>. – ISSN 1010-6030
- [67] PARRA, Sandra ; STANCA, Sarmiza E. ; GUASAQUILLO, Isabel ; THAMPI, K. R.: Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004), Nr. 2, 107 - 116. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.021>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.021>. – ISSN 0926-3373
- [68] EDE, Sarah ; HAFNER, Louise ; DUNLOP, Patrick ; BYRNE, John ; WILL, Geoffrey: Photocatalytic Disinfection of Bacterial Pollutants Using Suspended and Immobilized TiO₂ Powders. In: *Photochemistry and Photobiology* 88 (2012), Nr. 3, 728-735. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.2012.01104.x>. – DOI <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2012.01104.x>
- [69] MASCOLO, G. ; COMPARELLI, R. ; CURRI, M.L. ; LOVECCHIO, G. ; LOPEZ, A. ; AGOSTIANO, A.: Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. In: *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007), Nr. 1, 130 - 137. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>. – ISSN 0304-3894
- [70] LEVESQUE, Francois ; SEEBERGER, Peter H.: Highly Efficient Continuous Flow Reactions Using Singlet Oxygen as a Green Reagent. In: *Organic Letters* 13 (2011), Nr. 19, 5008-5011. <http://dx.doi.org/10.1021/ol2017643>. – DOI <https://doi.org/10.1021/ol2017643>. – PMID: 21879739
- [71] PARK, Chan P. ; MAURYA, Ram A. ; LEE, Jang H. ; KIM, Dong-Pyo: Efficient photosensitized oxygenations in phase contact enhanced microreactors. In: *Lab*

- Chip* 11 (2011), 1941-1945. <http://dx.doi.org/10.1039/C1LC20071B>. – DOI 10.1039/C1LC20071B
- [72] MASON, Brian P. ; PRICE, Kristin E. ; STEINBACHER, Jeremy L. ; BOGDAN, Andrew R. ; MCQUADE, D. T.: Greener Approaches to Organic Synthesis Using Microreactor Technology. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 6, 2300-2318. <http://dx.doi.org/10.1021/cr050944c>. – DOI 10.1021/cr050944c. – PMID: 17373852
- [73] ZIEGENBALG, Dirk ; WRIEDT, Benjamin ; KREISEL, Günter ; KRALISCH, Dana: Investigation of Photon Fluxes within Microstructured Photoreactors Revealing Great Optimization Potentials. In: *Chemical Engineering & Technology* 39 (2016), Nr. 1, 123-134. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201500498>. – DOI 10.1002/ceat.201500498
- [74] SU, Yuanhai ; HESSEL, Volker ; NOËL, Timothy: A compact photomicroreactor design for kinetic studies of gas-liquid photocatalytic transformations. In: *AIChE Journal* 61 (2015), Nr. 7, 2215-2227. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14813>. – DOI 10.1002/aic.14813
- [75] COYLE, Emma E. ; OELGEMÖLLER, Michael: Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? In: *Photochem. Photobiol. Sci.* 7 (2008), 1313-1322. <http://dx.doi.org/10.1039/B808778D>. – DOI 10.1039/B808778D
- [76] OELGEMOELLER, M.: Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors. In: *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), Nr. 7, 1144-1152. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201200009>. – DOI 10.1002/ceat.201200009
- [77] OELGEMÖLLER, Michael ; SHVYDKIV, Oksana: Recent Advances in Microflow Photochemistry. In: *Molecules* 16 (2011), Nr. 9, 7522–7550. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules16097522>. – DOI 10.3390/molecules16097522. – ISSN 1420–3049
- [78] YAVORSKY, Alexander ; SHVYDKIV, Oksana ; HOFFMANN, Norbert ; NOLAN, Kieran ; OELGEMÖLLER, Michael M.ller: Parallel Microflow Photochemistry: Process Optimization, Scale-up, and Library Synthesis. In: *Organic Letters* 14 (2012), Nr. 17, 4342-4345. <http://dx.doi.org/10.1021/ol301773r>. – DOI 10.1021/ol301773r. – PMID: 22905680
- [79] SPIGULIS, Janis ; PFAFRODS, Daumants: Clinical potential of the side-glowing optical fibers. In: *SPIE Proc.* 2977 (1997). <http://dx.doi.org/10.1117/12.271010>. – DOI 10.1117/12.271010
- [80] LIN, Lu ; WANG, Huiyao ; LUO, Hongmei ; XU, Pei: Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO₂ nanocomposite

- thin films. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 307-308 (2015), 88 - 98. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.010>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.010>. – ISSN 1010-6030
- [81] XU, Jingjing ; AO, Yanhui ; FU, Degang ; LIN, Jian ; LIN, Yihua ; SHEN, Xunwei ; YUAN, Chunwei ; YIN, Zhidong: Photocatalytic activity on TiO₂-coated side-glowing optical fiber reactor under solar light. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199 (2008), Nr. 2, 165 - 169. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.05.019>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.05.019>. – ISSN 1010-6030
- [82] BABA, Kamal ; BULOU, Simon ; CHOQUET, Patrick ; BOSCHER, Nicolas D.: Photocatalytic Anatase TiO₂ Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017), Nr. 15, 13733-13741. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b01398>. – DOI 10.1021/acsami.7b01398. – PMID: 28361531
- [83] ZAMADAR, Matibur ; GHOSH, Goutam ; MAHENDRAN, Adaickapillai ; MINNIS, Mihaela ; KRUF, Bonnie I. ; GHOGARE, Ashwini ; AEBISHER, David ; GREER, Alexander: Photosensitizer Drug Delivery via an Optical Fiber. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 20, 7882-7891. <http://dx.doi.org/10.1021/ja200840p>. – DOI 10.1021/ja200840p. – PMID: 21539365
- [84] PEILL, Nicola J. ; HOFFMANN, Michael R.: Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. In: *Environmental Science & Technology* 29 (1995), Nr. 12, 2974-2981. <http://dx.doi.org/10.1021/es00012a013>. – DOI 10.1021/es00012a013. – PMID: 22148204
- [85] PEILL, Nicola J. ; HOFFMANN, Michael R.: Mathematical Model of a Photocatalytic Fiber-Optic Cable Reactor for Heterogeneous Photocatalysis. In: *Environmental Science & Technology* 32 (1998), Nr. 3, 398-404. <http://dx.doi.org/10.1021/es960874e>. – DOI 10.1021/es960874e
- [86] PEILL, Nicola J. ; HOFFMANN, Michael R.: Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor. In: *Environmental Science & Technology* 30 (1996), Nr. 9, 2806-2812. <http://dx.doi.org/10.1021/es960047d>. – DOI 10.1021/es960047d
- [87] LING, Li ; TUGAOEN, Heather ; BRAME, Jonathon ; SINHA, Shah Nawaz ; LI, Chuanhao ; SCHOEPEF, Jared ; HRISTOVSKI, Kiril ; KIM, Jae-Hong ; SHANG, Chii ; WESTERHOFF, Paul: Coupling Light Emitting Diodes with Photocatalyst-Coated Optical Fibers Improves Quantum Yield of Pollutant Oxidation. In: *Environmental*

- Science & Technology* 51 (2017), Nr. 22, 13319-13326. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b03454>. – DOI 10.1021/acs.est.7b03454. – PMID: 29028332
- [88] DANION, Anne ; DISDIER, Jean ; GUILLARD, Chantal ; ABDELMALEK, Fethi ; JAFFREZIC-RENAULT, Nicole: Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004), Nr. 3, 213 - 223. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.005>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.005>. – ISSN 0926-3373
- [89] KIM, Soonhyun ; KIM, Minsun ; LIM, Sang K. ; PARK, Yiseul: Titania-coated plastic optical fiber fabrics for remote photocatalytic degradation of aqueous pollutants. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017), Nr. 2, 1899 - 1905. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.036>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.036>. – ISSN 2213-3437
- [90] DANION, Anne ; DISDIER, Jean ; GUILLARD, Chantal ; JAFFREZIC-RENAULT, Olivier Paiseand N.: Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO₂-coated optical fiber reactor. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006), Nr. 3, 274 - 281. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.008>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.008>. – ISSN 0926-3373
- [91] CHOI, Wonyong ; KO, Joung Y. ; PARK, Hyunwoong ; CHUNG, Jong S.: Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001), Nr. 3, 209 - 220. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00281-2](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00281-2). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00281-2). – ISSN 0926-3373
- [92] BRÜGGEMANN, Daniel: *Entwicklung und Aufbau eines medizinischen Videoendoskops mit integrierten LED-Lichtquellen*, Technische Universität Berlin, Diss., 2014
- [93] BARTON, Ivo ; MATEJEC, Vlastimil ; MATOUSEK, Josef: Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 317 (2016), 72 - 80. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.009>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.009>. – ISSN 1010-6030
- [94] ; MESCHEDÉ, Dieter (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. Springer, 2006
- [95] METZGER, T.H. ; KEGEL, I. ; PANIAGO, R. ; LORKE, A. ; PEISL, J. ; SCHULZE, J. ; EISELE, I. ; SCHITTENHELM, P. ; ABSTREITER, G.: Shape, size, strain and correlations in quantum dot systems studied by grazing incidence X-ray scattering methods. In: *Thin Solid Films* 336 (1998), Nr. 1, 1 - 8. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4095\(98\)00001-1](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4095(98)00001-1). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0040-4095\(98\)00001-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4095(98)00001-1). – ISSN 0040-4095

- org/10.1016/S0040-6090(98)01290-5. – DOI [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01290-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01290-5). – ISSN 0040-6090
- [96] MA, C.-H. ; HUANG, J.-H. ; CHEN, Haydn: Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction. In: *Thin Solid Films* 418 (2002), Nr. 2, 73 - 78. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00680-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00680-6). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00680-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00680-6). – ISSN 0040-6090
- [97] PEDROTTI, Frank ; PEDROTTI, Leno ; BAUSCH, Werner ; SCHMIDT, Hartmut ; (Hrsg.): *Optik für Ingenieure*. Springer, 2005
- [98] PISCOPO, Antoine ; ROBERT, Didier ; WEBER, Jean V.: Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001), Nr. 2, 117 - 124. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00244-2](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00244-2). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00244-2). – ISSN 0926-3373
- [99] KEN-ICHI, Okamoto u. a.: Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58 (1985), Nr. 7, S. 2015-2022
- [100] BIANCO PREVOT, Alessandra ; BAIOCCHI, Claudio ; BRUSSINO, Maria C. ; PRAMAURO, Edmondo ; SAVARINO, Piero ; AUGUGLIARO, Vincenzo ; MARCO, Giuseppe ; PALMISANO, Leonardo: Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions. In: *Environmental Science & Technology* 35 (2001), Nr. 5, 971-976. <http://dx.doi.org/10.1021/es000162v>. – DOI 10.1021/es000162v. – PMID: 11351544
- [101] ALAHIANE, Said u. a.: Factors Influencing the Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 145 by TiO₂-Coated Non-Woven Fibers. In: *American Journal of Analytical Chemistry* 5 (2014), Nr. 8, S. 445-454
- [102] LI, G. ; ZHAO, X.S. ; RAY, Madhumita B.: Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃. In: *Separation and Purification Technology* 55 (2007), Nr. 1, 91 - 97. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.003>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.003>. – ISSN 1383-5866
- [103] JAWAD, Ali H. ; ALKARKHI, Abbas F. ; MUBARAK, Nur Shazwani A.: Photocatalytic decolorization of methylene blue by an immobilized TiO₂ film under visible

- light irradiation: optimization using response surface methodology (RSM). In: *Desalination and Water Treatment* 56 (2015), Nr. 1, 161-172. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.934736>. – DOI 10.1080/19443994.2014.934736
- [104] JAWAD, Ali H. ; MUBARAK, Nur Shazwani A. ; ISHAK, Mohd Azlan M. ; ISMAIL, Khudzir ; NAWAWI, W.I.: Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO₂ film. In: *Journal of Taibah University for Science* 10 (2016), Nr. 3, 352 - 362. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.03.007>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.03.007>. – ISSN 1658–3655

Projekt- und Abschlussarbeiten

Cerepko, Aleksej	Bewertung von Reaktorkonzepten für Photoreaktionen
Cardoza, Preethi	Aging of a p25 titania photocatalyst during methylene blue decomposition in aqueous solutions in presence of Ca and Mg cations
Duque Baquero, Carolina	Photocatalytic degradation of Methylene Blue in water by UV irradiated TiO ₂
Held, Hendrik	Photodegradation an TiO ₂ am Beispiel von Methylenblau
Heppe, Nils	Chemische Vanillinherstellung – Konventionelle Methoden und photochemische Alternativen
Kappelhoff, Jan	Die Untersuchung des photokatalytischen Abbaus von Diclofenac und Amidotrizoesäure bei verschiedenen pH-Werten
Kochs, Andreas	Untersuchung des Alterungsverhaltens nanoskaliger Titandioxid-Partikel bei der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau
Lizak, Patrycja	Analysis and kinetic studies of the UV-induced photocatalytic degradation of Methylene blue solution on TiO ₂
Lizak, Patrycja	Experimental design and optimization of fiber bundle photo-reactors
Mitka, Amelia	Performance evaluation and optimization in continuously operated laboratory scale photoreactors using model substances
Neufend, Alexander	Literaturrecherche zur Herstellung von photokatalytischen Beschichtungen über das Sol-Gel Verfahren
Pacholek, Malgorzata	Numerical simulation of fiber-bundle reactors
Pues, Patrick	Untersuchung des Photokatalysators TiO ₂ beim Abbau von Methylenblau unter Zuhilfenahme von Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Pundmann, Lukas	Photokatalytische Wasserspaltung – Überblick über die bestehenden Konzepte bzw. Lösungsansätze in der Forschung und deren Effektivität
Rosdi, Farhan	Deactivation of TiO ₂ during UV-induced photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB)
Schomaker, Marion	Photokatalytische Abwasserreinigung – Photokatalyse als Verfahren für eine vierte Stufe in kommunalen Kläranlagen
Swart, Hendré	The influence of coating thickness on the mechanical stability, light radiated and chemical reaction rate, using PMMA rods coated with TiO ₂ suspended in Ethanol and/or Acetone
Swart, Nicole	The influence of coating thickness on the mechanical stability, light radiated and chemical reaction rate, using PMMA rods coated with TiO ₂ suspended in Ethanol and/or Acetone
Tront, Hubert	Adsorption an Titandioxid
Viscarelli, Davide	Comparison of photocatalyst immobilization methods in optical fiber reactors using radiometric analyses and chemical performance as evaluation criteria
Wilmer, Marc	Untersuchung des Alterungsverhaltens nanoskaliger Titandioxid-Partikel bei der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau
Zimmermann, Felix	Development of a methodology for the analysis of coating degradation

Lebenslauf



Johannes Robert

Berufliche Praxis

10/2014 - FACHHOCHSCHULE MÜNSTER, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
06/2020

- o Entwicklung von Photoreaktoren
- o Solar fuel technology
- o Wasseraufbereitung

Masterarbeit

Titel Phosphatrückgewinnung aus Gärrestasche
Betreuer Prof. Dr.-Ing. Volkmar Jordan

Abstract Im westlichen Münsterland gibt es signifikante Nährstoffüberschüsse auf Ackerflächen, sodass man anfallende Wirtschaftsdünger aus dieser Region abtransportiert. Die phosphatreiche feste Phase des in Biogasanlagen anfallenden Gärrestes wird getrocknet und kompaktiert, um die Transportwürdigkeit zu erhöhen. Eine anschließende Verbrennung verdichtet die Nährstoffe noch weiter, jedoch ist die Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate in der Asche sehr gering. Ziel der Arbeit war es, Verfahren zur Erhöhung der Pflanzenverfügbarkeit im Labormaßstab nachzustellen und zu evaluieren.

Bachelorarbeit

Titel Beurteilung und Herstellung von Reinigungsmitteln auf Basis nachwachsender Rohstoffe
Betreuer Prof. Dr.-Ing. Volkmar Jordan

Abstract Ausgehend von bestehenden Synthesewegen aus Patentschriften wurden vorhandene Reinigungsmittel auf ihre Inhaltsstoffe untersucht und im Labormaßstab synthetisiert. Es wurden unterschiedliche Pflanzenöle, Proteine und weitere aus der Literatur bekannte Hilfsstoffe verwendet. Die Qualität der Reinigungsmittel wurde durch Messung der Oberflächenspannung in Lösungen unterschiedlicher Tensidkonzentration ermittelt. Die für den Kunden wichtigen rheologischen Eigenschaften wurden durch Zugabe oberflächenaktiver Stellmittel variiert. Ziel war es dabei, mittelviskose newtonsche Fluide zu erhalten.

Studium

10/2012 - FACHHOCHSCHULE MÜNSTER, Chemical Engineering, Vertiefungsrichtung: Chemical
8/2014 Processing, Abschluss **M.Sc.** (1.6)

10/2010 - FACHHOCHSCHULE MÜNSTER, Chemieingenieurwesen, Vertiefungsrichtung: Verfahrens-
10/2012 technik, Abschluss **B.Sc.** (2.3)

✉ johannes.robert@fh-muenster.de

1/2

10/2007 - GEORG AUGUST UNIVERSITÄT GÖTTINGEN, Chemie
9/2010

Schulbildung

7/2007 Emslandgymnasium Rheine, Abschluß Abitur (1.6) *Leistungskurse: Chemie, Physik*

Praktika/Verschiedenes

8/2012 - Gemüse- und Gartenbau Robert, *Kundenbetreuung*
12/2016

2/2014 - NEST Anlagenbau, *Forschung und Entwicklung*
8/2014

10/2010 - Kalkwerke Breckweg GmbH & Co. KG, *Forschung und Entwicklung*
3/2012

10/2009 - Georg August Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie, *Assistent im
Praktikum Thermodynamik*

Sprachkenntnisse

Deutsch Muttersprache

Englisch B2 Niveau

EDV Kenntnisse

Texte Word, Tex, Latex

Messwerte gnuplot, Maple, Matlab, Origin
und
Diagramme

Zeichnen Inventor, Autocad, Chemoffice, RI-CAD

Projekte MS Project

Simulation Chemcad

Zertifikate

11.12.2008 Umfassende Sachkunde §5 ChemVerbotsV
Steinfurt, 1. August 2020