

Mechanistische und Kinetische Untersuchungen zum photokatalytischen Stickoxidabbau

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Julia Stötzner

geboren am 19. September 1982, in Altenburg

2010

Referent: Prof. Dr. Thomas Scheper

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 14.10.2010

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

„Mechanistische und kinetische Untersuchungen zum photokatalytischen Stickoxidabbau“

selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 05.08.2010

(Unterschrift)

Name: Julia Stötzner

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper für die Übernahme der wissenschaftlichen Leitung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Detlef Bahnemann für die Bereitstellung des anspruchsvollen und interessanten Themas und die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen; für seine ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen wissenschaftlichen Gespräche und Anregungen und für die freundschaftliche Atmosphäre während der Promotion.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die Übernahme des Koreferates.

Der Erlus AG für die Möglichkeit, ein luftreinigendes Produkt mit zu entwickeln und bis zur Marktreife zu begleiten sowie für die finanzielle Unterstützung.

Ich danke allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bahnemann für die Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Herrn Dr. Ralf Dillert danke ich für die vielen wissenschaftlichen und freundschaftlichen Gespräche und Hilfestellungen, die motivierenden Worte und die Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Chem. Clarissa Baumanis für die Unterstützung während der stressigen Phasen und die schöne Zeit in Schottland.

Frau Dipl.-Chem. Astrid Engel für die geduldige und ausdauernde Durchsicht dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die moralische Unterstützung und die Bemühungen mich immer aufzubauen, wenn etwas nicht so gut lief.

Und natürlich gilt mein Dank Marcus Große, der immer eine sehr große Stütze war und immer an mich geglaubt hat. Danke!

Zusammenfassung

Aufgrund der ansteigenden Luftverschmutzung, bedingt durch Verbrennungsprozesse im motorisierten Straßenverkehr und in industriellen Anlagen, gibt es Bestrebungen die Konzentration der umweltschädlichen Gase durch geeignete Verfahren zu senken. Die photokatalytische Oxidation von Stickoxiden über HNO_2 und NO_2 zu HNO_3 ist dabei eine vielversprechende Möglichkeit. Seit 2007 nutzt eine internationale Norm die Oxidation von NO für die Beurteilung von photokatalytisch aktiven, luftreinigenden Produkten in einem durchströmten Reaktor (ISO 22197-1)^[1]. Dieser Standardtest wird bei einer Temperatur von 25 °C, einer relativen Luftfeuchte von 50 %, einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} sowie einer NO-Eingangskonzentration von 1 ppm durchgeführt. Die vorgegebenen Versuchsbedingungen gehen dabei nicht auf die Variation der Schadstoffeingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke, der Umgebungstemperatur und der relativen Luftfeuchte unter Umweltbedingungen ein. Es ist jedoch wichtig zu verstehen, inwiefern diese Parameter den photokatalytischen NO-Abbau beeinflussen, um die Wirksamkeit von luftreinigenden Produkten auf die Umwelt abzuschätzen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der NO-Eingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte auf die abgebaute NO-Menge an Pulverpresslingen aus Aeroxide TiO_2 P25 untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass alle drei Parameter die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Mit steigender Eingangskonzentration oder Bestrahlungsstärke ist ein nichtlinearer Anstieg der Reaktionsraten von NO zu beobachten. Hingegen nähern sich die Reaktionsraten mit zunehmender absoluter Luftfeuchte asymptotisch einem Grenzwert. Es wird gezeigt, dass die Geschwindigkeit der photokatalytischen NO-Oxidation an TiO_2 durch ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$R_{\text{NO}} = R_{\text{NO,max}}(I) \frac{K_{\text{NO}}(I)c_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}}(I)c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 1}$$

ausgedrückt werden kann. Mit der maximalen Reaktionsrate

$$R_{\text{NO,max}}(I) = \xi_{\text{max}} I \quad \text{Gl. 2}$$

und der Konstante K_{NO} ,

$$K_{\text{NO}}(I) = \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} I} (1 - L_{\Theta_{\text{H}_2\text{O}}}) c_{\text{NO}}, \quad \text{Gl. 3}$$

die den Bedeckungsgrad von NO in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte wiedergibt.

Keywords: Stickoxide, photokatalytische Oxidation, Geschwindigkeitsgesetz, kinetisches Modell

Abstract

Air pollution caused by road traffic and industry has led to increasing efforts in environmental air purification during the last years. On the international level the degradation of nitric oxide (NO) has already been introduced in 2007 as a standard method to assess the photocatalytic activity of air-cleaning products employing a reactor with a continuous flow (ISO 22197-1)^[1]. Under standard conditions the test is conducted at a temperature of 25 °C, a relative humidity of 50 %, a light intensity of 10 W m⁻² and an inlet concentration of 1 ppm NO. Therefore, the obtained results do not reflect the influence of certain outdoor conditions such as changing pollutant concentrations, incident light intensities, ambient temperatures and humidity. It is, however, necessary to understand how these parameters influence the decomposition of NO to estimate the behaviour of photocatalytically active products under real environmental conditions. Therefore, Aeroxide TiO₂ P25 pellets were used to investigate in detail the influence of the initial NO concentration and the incident light intensity as well as the humidity on the decomposed amount of NO. It was observed that these parameters strongly control the rate of the photocatalytic reaction. Increasing either the initial concentration of NO or the incident light intensity results in a non-linear increase of the rate of NO degradation. In contrast, the rate converges to an asymptotic limiting value with increasing absolute humidity. It is shown that the reaction rate of the photocatalytic oxidation of NO can be described by the following rate law.

$$R_{\text{NO}} = R_{\text{NO,max}}(I) \frac{K_{\text{NO}}(I)c_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}}(I)c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 1}$$

With the maximum reaction rate

$$R_{\text{NO,max}}(I) = \xi_{\text{max}} I \quad \text{Gl. 2}$$

and the parameter

$$K_{\text{NO}}(I) = \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} I} (1 - L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 3}$$

reflecting the surface coverage of the photocatalyst by NO depending on the absolute humidity.

Keywords: Nitrogen oxides, photocatalytic oxidation, rate law, kinetic model

Abkürzungen und Symbole

A	Fläche
a_i	Empirischer Parameter der Komponente i
Abb.	Abbildung
B	Breite
b_i	Empirischer Parameter der Komponente i
bzw.	Beziehungsweise
c	Centi (10^{-2})
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_i	Konzentration der Komponente i
ca.	Circa
$c_{\text{aus},i}$	Ausgangskonzentration der Komponente i
$c_{\text{ein},i}$	Eingangskonzentration der Komponente i
CB	Leitungsband (engl. <i>Conductionband</i>)
d	Tag(e)
D_h	Hydrodynamischer Durchmesser
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i
D_i	Axialer Diffusionskoeffizient der Komponente i
δ	Phasengrenzschicht
E°	Standardpotential
Einstein	Ein Mol Photonen
E_A	Elektronenaffinität
e^-	Elektron
et al.	Et alii, und andere
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
H	Höhe des Reaktionsraums
h	Plancksche Konstante
h^+	Loch
I	Bestrahlungsstärke
Θ_i	Bedeckungsgrad der Komponente i
η	Dynamische Viskosität
η	Verlustfaktor durch Rekombination und Reflektion
I	Bestrahlungsstärke
K_i	Gleichgewichtskonstante der Komponente i

$^a k_i$	Adsorptionskonstante der Komponente i
$^d k_i$	Desorptionskonstante der Komponente i
$^r k_i$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i
L	Liter
L	Länge
λ	Wellenlänge
max	maximale
M_1	Messreihe bei 10 W m^{-2} und variierender Eingangskonzentration
M_2	Wdh. der Messreihe bei 10 W m^{-2} und variierender Eingangskonzentration
min.	Minute(n)
m	Meter
m	Milli (10^{-3})
μ	Mikro (10^{-6})
NHE	Normalwasserstoffelektrode
n	Nano (10^{-9})
N_A	Avogadro Konstante
N_Φ	Anzahl der Photonen
n_i	Stoffmenge der Komponente i
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i
$n_{\text{max},i}$	Maximal mögliche Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{ads},i}$	Adsorbierte Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{ads,hv},i}$	Zusätzlich bei Bestrahlungsbeginn adsorbierte Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{des},i}$	Desorbierte Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{ent},i}$	Gesamte entfernte Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{geb},i}$	Gesamte gebildete Stoffmenge der Komponente i
$n_{\text{umg},i}$	Gesamte umgesetzte Stoffmenge der Komponente i
ξ	Photoneneffizienz
p	Normdruck
PG	Partikelgröße
ppm	Parts per million
ppb	Parts per billion
R	Ideale Gaskonstante
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
R^2	Korrelationskoeffizient
R_i	Reaktionsrate der Komponente i
RH	Relative Luftfeuchte (engl. Relative Humidity)
AH	Absolute Luftfeuchte (engl. Absolute Humidity)
Re	Reynolds-Zahl

ρ	Dichte
s	Sekunde
s.	siehe
τ	Verweilzeit
Tab.	Tabelle beziehungsweise Tabellen
T	Temperatur
t	Zeit
u	Strömungsgeschwindigkeit
UV-A	Ultraviolettes Licht in einem Bereich von 315-380 nm
VB	Valenzband (engl. Valenceband)
V	Volt
vgl.	Vergleiche
\dot{V}	Volumenstrom
v_{ij}	Stöchiometrischer Faktor der Komponente i in der Reaktion j
vol.	volumenbezogen
V_R	Reaktorvolumen
W	Watt
z. B.	Zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	VI
ABSTRACT	VII
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG	1
2.1 Photokatalytischer Stickoxidabbau	1
2.2 Ziel dieser Arbeit	11
3 EXPERIMENTELLER TEIL	13
3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte	13
3.2 Probenherstellung	15
3.3 Photokatalytische NO-Oxidation nach der ISO-Norm 22197-1	15
3.3.1 Versuchsaufbau	16
3.3.2 Versuchsdurchführung	20
3.3.2.1 Abbau von NO	20
3.3.2.2 Abbau von NO ₂	21
3.3.2.3 Abbau von NO/NO ₂ -Gasgemischen	22
3.3.2.4 Variation des Trägergases	23
3.4 Analytik und Auswertung	24
3.4.1 NO/NO _x -Analysator	24
3.4.1.1 Photokatalytische Oxidation von NO und NO ₂	24
3.4.1.2 Photokatalytische Oxidation von NO/NO ₂ -Gasgemischen	26
3.4.2 Auswertung der Daten gemäß ISO-Norm	27
3.4.3 Bestrahlungsstärkemessgerät	31
3.4.4 Temperatur-Feuchte-Messgerät	31

4	ERGEBNISSE.....	32
4.1	Beschreibung der einzelnen Messdiagramme.....	32
4.1.1	Photokatalytischer Abbau von NO.....	32
4.1.2	Photokatalytischer Abbau von NO ₂	36
4.1.3	Photokatalytischer Abbau von NO/NO ₂ -Gasgemischen.....	39
4.2	Wiederholungsmessungen bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m⁻².....	41
4.3	Abhängigkeit der Testgaskonzentration von der Länge der Pulverprobe	43
4.4	Ergebnisse zum Abbau von NO	46
4.4.1	Variation der Eingangskonzentration von NO und der Bestrahlungsstärke	46
4.4.1.1	Abbau von NO	46
4.4.1.2	Abbau von NO _x	55
4.4.2	Variation der absoluten Luftfeuchte bei verschiedenen Bestrahlungsstärken	63
4.4.2.1	Abbau von NO	63
4.4.2.2	Abbau von NO _x	68
4.4.3	Austausch des Trägergases durch Stickstoff bzw. Sauerstoff.....	72
4.4.4	Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO	74
4.5	Ergebnisse zum Abbau von NO₂.....	80
4.5.1	Variation der Eingangskonzentration von NO ₂ und der Bestrahlungsstärke	80
4.5.1.1	Abbau von NO ₂	80
4.5.1.2	Bildung von NO	86
4.5.1.3	Abbau von NO _x	87
4.5.2	Austausch des Trägergases durch Stickstoff bzw. Sauerstoff.....	90
4.5.3	Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO ₂	92
4.6	Ergebnisse zum Abbau von NO/NO₂-Gasmischungen	95
4.6.1	Variation der Eingangskonzentrationen der NO/NO ₂ -Gasmischungen	95
4.6.2	Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO und NO ₂	97

5	DISKUSSION	100
5.1	Mögliche Reaktionsmechanismen.....	100
5.1.1	Abbau von NO	100
5.1.2	Abbau von NO ₂	113
5.1.3	Abbau von NO/NO ₂ -Gasgemischen.....	114
5.2	Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen.....	118
5.2.1	NO	118
5.2.2	NO ₂	121
5.3	Photoneneffizienzen und Reaktionsraten.....	123
5.3.1	Vergleich der Photoneneffizienzen von Aeroxide TiO ₂ P25 bzgl. des NO-Abbaus mit Werten anderer Abbaureaktionen	124
5.3.2	Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsraten mit den theoretisch für die homogene Gasphase berechneten.....	125
5.4	Herleitung eines kinetischen Modells für den photokatalytischen Abbau von NO	132
5.4.1	Theoretische Betrachtung der Limitierung durch Stofftransport	132
5.4.1.1	Limitierung durch die Bestrahlungsstärke	132
5.4.1.2	Limitierung durch den Stoffmengenstrom	134
5.4.1.3	Limitierung durch Diffusion	138
5.4.2	Herleitung des kinetischen Modells für den photokatalytischen Abbau von NO..	140
5.4.3	Überprüfung der Gültigkeit des kinetischen Modells	148
5.4.3.1	Bestimmung der kinetischen Parameter k_{NO} , d_{kNO} und ξ_{max}	148
5.4.3.2	Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $^L K_{H_2O}$	152
5.4.3.3	Vergleich des Modells mit experimentell ermittelten Werten	155
5.4.3.3.1	Einfluss der Eingangskonzentration und der Bestrahlungsstärke.....	155
5.4.3.3.2	Einfluss der absoluten Luftfeuchte	161
5.4.3.3.3	Vergleich der gefundenen Abhängigkeiten mit Ergebnissen aus der Literatur	164
5.4.4	Auswertung unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie	166
5.4.5	Anwendung des kinetischen Modells auf photokatalytisch aktive Produkte zur Luftreinigung.....	178

5.5	Zusammenfassung.....	183
6	ANHANG.....	186
6.1	Variation der Eingangskonzentration von NO und der Bestrahlungsstärke.....	186
6.2	Variation der absoluten Luftfeuchte beim Abbau von NO.....	192
6.3	Variation der Eingangskonzentration von NO₂ und der Bestrahlungsstärke....	197
6.4	Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen bei verschiedenen Eingangskonzentrationen	202
6.5	Literatur.....	205
6.6	Lebenslauf.....	211

1 Einleitung

Aufgrund der zügig fortschreitenden Technisierung der Gesellschaft und der damit verbundenen Ausbeutung und Schädigung der Umwelt entstehen immer mehr ökologische Probleme. Neben der zunehmenden Verschmutzung von Wasser durch Chemikalien und Schwermetalle wird die Verschmutzung der Luft durch Stickoxide¹ zu einem immer größer werdenden Umweltproblem. Ursachen für die Entstehung von Stickoxiden sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe, sowohl in Industrieanlagen als auch in Verkehrsmitteln. Die Stickoxide entstehen durch Oxidation des in der Verbrennungsluft und des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs. In den meisten Verbrennungssystemen kommt es dabei primär zur Bildung von NO, die nach dem Radikalmechanismus von Zeldovic^[2] abläuft. NO₂ wird erst im Abgassystem oder in der Atmosphäre gebildet. Um die Luftverschmutzung zu reduzieren, verabschiedete die EU 1996 eine Rahmenrichtlinie über die Beurteilung und Kontrolle der Außenluftqualität, der 1999 eine Einzelrichtlinie folgte, in der Grenzwerte für Schadstoffe wie NO₂, SO₂ und Feinstaub festgelegt wurden^[3]. Der Jahresmittelwert für Stickstoffdioxid (NO₂: $0,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ Atemluft), darf ab dem 01.01.2010 nicht mehr überschritten werden (22. BImSchV)^[4]. Obwohl Stickoxide in den Industrieanlagen durch selektive katalytische Reduktion mit NH₃ zu N₂ und auch im Straßenverkehr durch Dreiwegekatalysatoren abgebaut werden^[5], ist die Belastung der Luft, insbesondere in Ballungsgebieten, sehr hoch. Dazu zählen vor allem Stickoxide, Ozon und Feinstaub, wobei ca. 54 % der Emission von NO_x auf Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge entfallen (2002)^[6]. Aus diesem Grund gibt es Bestrebungen, die Konzentration der umweltschädlichen Gase durch alternative Methoden zu senken. Äußerst vielversprechend ist dabei die Funktionalisierung der Oberflächen von Fassaden und Straßenbelägen^[7] mithilfe eines Photokatalysators, der den Abbau der Stickoxide bewirkt^[8, 9]. Unter Photokatalyse wird dabei die Zersetzung eines Schadstoffes durch einen mit Licht angeregten Halbleiter verstanden. Dafür wird sehr häufig Titandioxid (TiO₂) als Katalysator eingesetzt, da dieses Material als ungiftig gilt, thermisch und chemisch stabil sowie preisgünstig ist und in großen Mengen produziert wird^[10].

¹ Als Stickoxide werden im Zusammenhang mit Umweltbelastungen in der Regel NO und NO₂ genannt, die auch als nitrose Gase bezeichnet werden. Im Verlauf dieser Arbeit wird die Summe aus NO und NO₂ als Stickoxid (NO_x) bezeichnet.

Da TiO_2 ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 3,2 eV (Anatas) ist, kann nur Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 390 nm photochemische Reaktionen initiieren, d. h., neben künstlichen Lichtquellen kann auch die UV-A-Strahlung der Sonne (300 – 400 nm) wirkungsvoll genutzt werden. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde in Zusammenarbeit mit einem bedeutenden deutschen Unternehmen der Baustoffindustrie, der Erlus AG, eine Beschichtung für Dachziegel entwickelt, die Stickoxide photokatalytisch zu Nitrat abbauen kann². Die entwickelte Beschichtung besitzt bereits Marktreife und wird voraussichtlich Anfang 2011 in den Markt eingeführt. Die Aktivität des luftreinigenden Ziegels zum Abbau von NO wurde dabei unter Verwendung der ISO-Norm 22197-1 bestimmt^[1], die für technische Feinkeramiken ausgelegt ist. Parameter wie die NO-Eingangskonzentration, die Bestrahlungsstärke und die relative Luftfeuchte werden bei der Norm nicht verändert. Der Einfluss dieser Parameter auf die Abbaugeschwindigkeiten ist somit nicht bekannt. Ziel dieser Arbeit ist es, diese Abhängigkeiten zu untersuchen, um abweichend von der ISO-Norm eine Aussage über die photokatalytische Aktivität von luftreinigenden Produkten auch unter anderen Umweltbedingungen treffen zu können. Des Weiteren sollen kinetische sowie mechanistische Überlegungen anhand der Ergebnisse aufgestellt werden. Dafür werden Abbauversuche auf einem kommerziell erhältlichen und gut charakterisierten Photokatalysator (Evonik Aeroxide TiO_2 P25)^[11-13], in Pulverform gepresst, durchgeführt, bei denen die ISO-Norm dahingehend abgeändert wird, dass die Bestrahlungsstärke, die Eingangskonzentration und die absolute Luftfeuchte variiert werden.

² J. Stötzner, C. Ackerhans, D. W. Bahnemann, E. Gast, A. Stoll, Keramischer Formkörper mit einer photokatalytischen aktiven, luftreinigenden, transparenten Oberflächenbeschichtung und Verfahren zur Herstellung derselben, EP 2 072 118 A2

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Photokatalytischer Stickoxidabbau

Die für die Belastung der Umwelt verantwortlichen Oxide des Stickstoffs sind vor allem das giftige Stickstoffmonoxid (NO), das giftige Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffoxid (N₂O). N₂O entsteht unter anderem bei der Abgasnachbehandlung^[14] und bei der Denitrifikation, vor allem bei zu starker Stickstoff-Düngung. Es findet als Treibmittel für Sprays sowie als Inhalationsnarkotikum breite Verwendung^[15, 16]. Obwohl Distickstoffoxid für den Treibhauseffekt und den Abbau der Ozonschicht in der Atmosphäre mitverantwortlich gemacht wird, gibt es gegenwärtig in der Abgasgesetzgebung für die N₂O-Emission keinen Grenzwert. Zu den natürlichen Quellen der Stickoxide zählen Gewitter, mikrobiologische Bodenemissionen^[17], Busch- und Waldbrände (Biomasseverbrennung)^[18] und Austausch mit der Stratosphäre^[19]. Die anthropogenen Stickoxide entstehen aus Verbrennungsprozessen, bei denen eine Oxidation des in der Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoffs stattfindet^[5]. Solche Verbrennungsprozesse finden sowohl in Industrieanlagen als auch in Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen statt. Dabei kommt es primär zur Bildung von NO, die nach dem Radikalmechanismus von Zeldovic abläuft^[2] (Gl. 4 - Gl. 6).



Startreaktion ist die Umsetzung von N₂ mit atomarem Sauerstoff (O[•]), bei der Stickstoffradikale entstehen (Gl. 4). Diese werden in der zweiten Reaktion unter Spaltung von molekularem Sauerstoff (O₂) weiter zu NO oxidiert (Gl. 5). Der dritte Schritt berücksichtigt die mögliche Reaktion von atomarem Stickstoff mit Hydroxyl-Radikalen (OH[•]), die ebenfalls bei der Verbrennung entstehen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NO-Bildung ist die N₂-Spaltung. Das farblose Stickstoffmonoxid reagiert in Gegenwart von Sauerstoff zu Stickstoffdioxid^[6] (Gl. 7).



Nichtsdestotrotz ist die Konzentration an NO in der Luft oft sehr hoch: In Hamburg wurden 2008 maximale Stundenwerte zwischen $230 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 1,9 \text{ ppm}$) an NO und $106 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 0,7 \text{ ppm}$) an NO₂ gemessen^[20]. Die Stickstoffdioxide reagieren in Gasphasenreaktionen mit zahlreichen Komponenten der Luft in der Atmosphäre. Durch photolytische Zersetzung von NO₂ kommt es z.B. zur Bildung von Ozon und NO^[21] (Gl. 8 und Gl. 9).



NO₂ wird weiterhin in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, die unter starker Sonneneinstrahlung photochemisch zu Peressigsäureradikalen oxidieren, zu Peroxyacetylnitrat (PAN) umgesetzt^[22]. PAN ist neben Ozon (O₃) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wichtigster Bestandteil des Photosmogs^[23, 24].

Die Reaktion von NO und NO₂ mit in der Atmosphäre vorhandenen Hydroxyl-Radikalen führt zur Bildung von Salpetersäure (HNO₃), die zu einem Drittel, zusammen mit Schwefelsäure (H₂SO₄) an der Bildung des sauren Regens beteiligt ist^[25].

Saurer Regen trägt zur Boden- sowie zur Gewässerversauerung bei und greift Gestein und Metall von Bauwerken an. Betrachtet man die Wirkung von Stickstoffdioxiden auf den Menschen, so sind diese giftig beim Einatmen und reizen die Schleimhäute. Wegen der relativ geringen Wasserlöslichkeit von NO₂ kann es tief in die Lunge eindringen und chronische Bronchitis sowie erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Atemwegsinfektionen verursachen^[26]. Im Januar 2010 sind zwei von der EU 1999 verabschiedete NO₂-Luftqualitätsgrenzwerte (Jahresmittelwert, Kurzzeitwert) in Kraft getreten^[4]. Für den Schadstoff Stickstoffmonoxid enthält die EU-Richtlinie keine Grenz- oder Leitwerte, da fälschlicherweise davon ausgegangen wird, dass der Hauptanteil der emittierten Stickoxide in der Luft als NO₂ vorliegt^[20], da NO in Gegenwart von O₂ zu NO₂ reagiert (Gl. 7). Dies verhält sich jedoch, wie oben bereits für die Stadt Hamburg beschrieben, anders. Es ist absehbar, dass ohne zusätzliche Maßnahmen der Jahresmittelwert und die maximalen Stundenwerte an zahlreichen verkehrsreichen Straßen nicht eingehalten werden können. Die durch die EU vorgegebene maximale NO₂-Belastung der Luft darf im Jahresdurchschnitt nicht mehr als $40 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($0,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 0,02 \text{ ppm}$) betragen. Der über eine Stunde gemittelte NO₂-Grenzwert

von $200 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 0,1 \text{ ppm}$) darf nicht mehr als 18 Mal im Jahr überschritten werden^[4]. 2008 betrug der Jahresmittelwert an NO_2 für die hamburger Innenstadt $55 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 0,03 \text{ ppm}$)^[27]. Um den erlaubten NO_2 Jahresmittelwert nicht zu überschreiten, muss die NO_2 -Konzentration im Stadtgebiet also um fast 30 % gesenkt werden. Die bisher eingesetzten Methoden zur Erniedrigung der Stickoxid-Konzentrationen nach dem Verursacherprinzip sind nicht ausreichend, um die von der EU geforderten Grenzwerte einzuhalten. Für den Stickoxidabbau werden in Kraftfahrzeugen Dreiwegekatalysatoren eingesetzt. In Industrieanlagen nutzt man dafür die selektive katalytische Reduktion mit NH_3 zu N_2 ^[5]. Weitere Maßnahmen zur Senkung der Stickoxid-Konzentration beruhen bisher darauf, die Bildung von Stickoxiden zu vermeiden. So wurden Umweltzonen eingerichtet, verbrauchsarme Fahrzeuge gefördert, sowie der Schienen-Güterverkehr gesteigert^[27]. Eine alternative Methode zur Entfernung von Stickoxiden aus der Luft ist der Abbau mittels Photokatalyse. Dabei wird ein Photohalbleiter, meist TiO_2 , durch Absorption von Licht, das eine höhere oder gleich große Energie verglichen mit der Bandlückenenergie besitzt, angeregt (Gl. 10). Durch die Anregung werden Elektron-Loch-Paare generiert, die an Redoxreaktionen teilnehmen können, an denen unter anderem auch Stickoxide beteiligt sein können.



Die Bezeichnung e_{CB}^- steht hierbei für ein Elektron im Leitungsband und h_{VB}^+ für ein positiv geladenes Loch (eine Elektronenfehlstelle) im Valenzband. Je nach Oxidationsstufe können die Stickoxide oxidiert oder reduziert werden. TiO_2 ist ein Photohalbleiter mit einer Bandlücke von 3,2 eV (Anatas). Für Anatas reicht z.B. die Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von 380 nm zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares aus^[28] (Gl. 10). Die ersten Beobachtungen bezüglich des photokatalytischen Effekts wurden von Renz 1921 publiziert. Renz beobachtete, dass TiO_2 in Anwesenheit von organischen Komponenten wie z.B. Glycerin (Propantriol) während der Bestrahlung mit Sonnenlicht teilweise reduziert wurde. Dies war an dem Farbumschlag des Feststoffes von weiß zu grau-blau oder sogar schwarz erkennbar und wurde als Photochemie des TiO_2 bezeichnet^[29].



In Abb. 2-1 ist der schematische Mechanismus der Photokatalyse dargestellt.

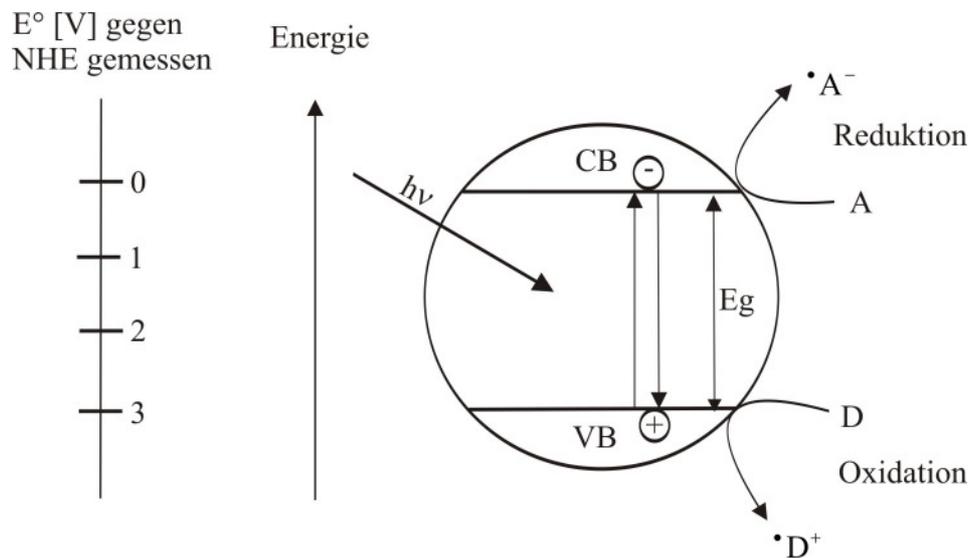
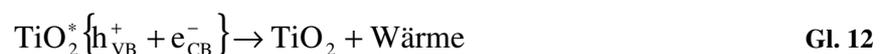


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Bandlücke von TiO_2 ^[30] und des Mechanismus der Photokatalyse^[31]. Durch Absorption von Licht, das eine höhere oder gleich große Energie verglichen mit der Bandlückenenergie E_g besitzt, werden Elektron-Loch-Paare generiert, die in Redoxreaktion mit Elektronenakzeptoren A oder Elektronendonoren D reagieren können, oder unter Abgabe von Wärme rekombinieren.

TiO_2 besitzt ein vollbesetztes Valenzband (VB) und ein nahezu leeres Leitungsband (CB). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Bändern wird Bandlücke genannt. Die Absorption von einem Photon, das eine höhere oder gleich große Energie wie die Bandlückenenergie (E_g) besitzt, führt dazu, dass Elektron-Loch-Paare generiert werden. Diese sind frei beweglich und können zur Halbleiteroberfläche diffundieren und dort mit geeigneten Elektronenakzeptoren oder -donoren reagieren, oder unter Abgabe von Wärme rekombinieren (Gl. 12). Die Redox-Potentiale des Akzeptors und des Donors müssen innerhalb der Energie der Bandlücke des Halbleiters liegen.



Der Rekombinationsprozess ist für die Photokatalyse allerdings unerwünscht, da so die Ladungsträger für die photokatalytische Reaktion verloren gehen.

Für den photokatalytischen Abbau von Stickoxiden ist der Mechanismus bisher noch nicht vollständig geklärt. Ein bisher allgemein akzeptierter Mechanismus postuliert die Oxidation von NO und NO_2 mithilfe von Hydroxyl-Radikalen ($\cdot\text{OH}$). Diese entstehen bei der Reaktion der Löcher aus Gl. 12 mit adsorbiertem H_2O (Gl. 13) oder OH^- -Ionen (Gl. 14).



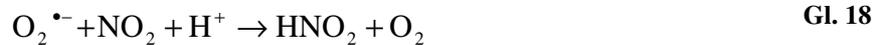
Mithilfe der auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxyl-Radikale kann die photokatalytische Oxidation von adsorbiertem NO als Reihe von Oxidationsschritten über die Zwischenprodukte HNO₂ und NO₂ bis hin zum Endprodukt mit der höchsten Oxidationsstufe, HNO₃, beschrieben werden (Gl. 15) [8, 23, 32-41]. Negishi et al. zeigten zuerst, dass dabei das Endprodukt HNO₃ ist [37].



Die photokatalytische Oxidation der Stickoxide wird somit als bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen oberflächengebundenen OH-Radikalen und adsorbierten NO- und NO₂-Molekülen behandelt. Die Adsorption von Stickoxiden auf TiO₂ ist bekannt und wurde in Studien bereits untersucht [42, 43]. Für die Oxidationsreaktion von NO zu HNO₃ werden drei Hydroxyl-Radikale benötigt. Da es sich bei der Photokatalyse um Redoxreaktionen handelt, müssen die drei gleichzeitig gebildeten Elektronen anderweitig reagieren. Wird hingegen NO₂ als Schadgas eingesetzt, ist nur ein Hydroxyl-Radikal bis zur Totaloxidation nötig und nur ein Elektron muss ebenfalls reagieren. Es wird davon ausgegangen, dass als Reaktionspartner molekularer Sauerstoff als Elektronenakzeptor wirkt, wodurch Superoxid-Radikalanionen (O₂^{•-}) gebildet werden (Gl. 16) [44, 45].



Diese Superoxid-Radikalanionen werden bisher nur in wenigen Studien als mögliche Reaktionspartner für die Stickoxide betrachtet [32, 35, 44, 46], obwohl Reaktionen von Stickoxiden mit den Superoxid-Radikalen in der Gasphasenchemie bekannt sind und somit auch bei heterogen katalysierten Reaktionen stattfinden können [47]. Hashimoto et al. konnten zeigen, dass die während der UV-Bestrahlung generierte Menge an O₂^{•-} proportional zur photokatalytischen Aktivität ist [46].



Die in Gl. 17 und Gl. 18 zusätzlich benötigten Protonen werden durch dissoziativ adsorbiertes Wasser auf der Katalysatoroberfläche zur Verfügung gestellt.

Allgemein wird bei der Betrachtung des Mechanismus zum photokatalytischen Abbau von Stickoxiden nur die heterogen katalysierte Oxidation mit Hydroxyl-Radikalen und eventuell noch die Reaktion mit Superoxid-Radikalanionen betrachtet. Reaktionen wie z.B. homogene Photolyse oder heterogene Hydrolyse finden genauso wenig Beachtung wie mögliche Gasphasenreaktionen der Reaktanden. Die Reduktion, wenn NO als Schadgas eingesetzt wird, zu N₂, N₂O oder NH₃ wird in Anwesenheit von O₂ nur von Zhang^[48] beschrieben, alle anderen Studien, die sich mit dem Abbau von NO beschäftigen, zeigen, dass in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff dieser als Elektronenakzeptor reagiert und nicht NO. Die Reduktion von NO in Abwesenheit von O₂ wird von Bowering mithilfe von Silber modifiziertem TiO₂ und Kohlenstoffmonoxid (CO) als Reduktionsmittel diskutiert^[49]. Anders verhält sich dies, wenn NO₂ als Schadgas eingesetzt wird, da dabei auch in Anwesenheit von O₂ neben dem Oxidationsprodukt HNO₃ auch HNO₂ als Reduktionsprodukt beobachtet werden konnte^[39, 40, 50]. Ohko et al. erhielten sogar durch Beladen des eingesetzten TiO₂ mit Kupfer(II)-Ionen ausschließlich NO als Reduktionsprodukt von NO₂^[51]. In den meisten Studien wird entweder NO oder NO₂ als Schadgas eingesetzt. Es gibt nur wenige Veröffentlichungen, bei denen Gasgemische aus verschiedenen Schadstoffen untersucht wurden, obwohl bezogen auf die Bedingungen in der Umwelt der Abbau von Gasgemischen sinnvoller wäre. Ao et al. beobachteten, dass beim photokatalytischen Abbau von Gasgemischen aus NO und NO₂ auf Aeroxide TiO₂ P25 der Abbau von NO durch die Anwesenheit von NO₂ gehemmt wird^[52]. Ebenso konnte dieses Verhalten für Gasgemische aus NO und SO₂ beobachtet werden^[53].

Der photokatalytische Abbauprozess kann, wie die herkömmliche heterogene Katalyse, in fünf Schritte unterteilt werden^[54]:

1. Transfer der Reaktanden zur aktiven Oberfläche,
2. Adsorption von mindestens einem Reaktanden,
3. Reaktion in der adsorbierten Phase,
4. Desorption der Produkte,
5. Abtransport der Produkte von der aktiven Oberfläche.

Die photokatalytische Reaktion läuft dabei in der adsorbierten Phase (Schritt 3) ab. Die Kinetik solcher Oberflächenreaktionen wird häufig mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik beschrieben, da die Reaktanden während der Reaktion adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche vorliegen^[8, 35, 55-57]. Die Reaktionsraten können durch Gl. 19 ausgedrückt werden.

$$R_i = R_{i,\max} \Theta_i = R_{i,\max} \frac{K_i c_i}{1 + K_i c_i} \quad \text{Gl. 19}$$

R_i : Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

$R_{i,\max}$: Maximale Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

Θ_i : Bedeckungsgrad der Komponente i ,

K_i : Gleichgewichtskonstante der Komponente i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$),

c_i : Konzentration der Komponente i .

In Abb. 2-2 ist der graphische Verlauf der Reaktionsraten als Funktion der Konzentration dargestellt.

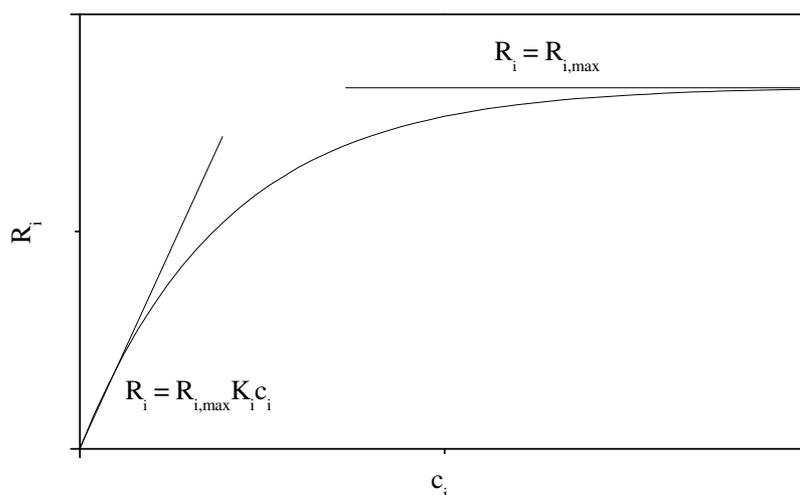


Abb. 2-2: Graphischer Verlauf der Reaktionsrate in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponente i (c_i); bei niedrigen Konzentrationen Reaktion 1. Ordnung, bei hohen Konzentrationen Reaktion 0. Ordnung^[58] gemäß Gl. 19.

Die Abbaurrate steigt nach diesem Modell mit zunehmender Konzentration zunächst bis zu einem bestimmten Wert an und bleibt dann konstant. Bei kleinen Konzentrationen ist $K_i c_{i,j} \ll 1$, d.h., die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung.

$$R_i = R_{i,max} K_i c_{i,j} \quad \text{Gl. 20}$$

Für hohe Konzentrationen ist $K_i c_{i,j} \gg 1$, d.h., die Reaktionsrate strebt dann einem Maximalwert zu. Die Reaktion zeigt eine Kinetik nullter Ordnung^[58, 59].

$$R_i = R_{i,max} \quad \text{Gl. 21}$$

Im Bereich hoher Anfangskonzentrationen, d.h. bei einer Reaktion 0. Ordnung, ist die Oberfläche des Katalysators mit Adsorbat gesättigt. Anhand der Gl. 19 lässt sich eine Proportionalität zum Bedeckungsgrad θ_i erkennen, sodass von einem nahezu ungestörten Adsorptionsgleichgewicht ausgegangen werden kann^[60].

Für den Einfluss der Bestrahlungsstärke auf photokatalytische Oxidationsreaktionen ist bekannt, dass die Reaktionsrate bei niedrigen Bestrahlungsstärken linear von dieser abhängig ist. Bei sehr hohen Bestrahlungsstärken ist die Reaktionsrate dagegen meist unabhängig von

der Lichtintensität^[61]. Ein Modell zur Erklärung dieses Verhaltens liegt in der Bildung der Elektron-Loch-Paare. Bei niedrigen Bestrahlungsstärken ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ladungsträger mit dem Substrat größer als die Rekombinationsrate^[58].

Um Stickoxide photokatalytisch zum Zweck der Luftreinigung umzusetzen, werden Photokatalysatoren derzeit häufig in Bauprodukten eingebracht. Die photokatalytische Funktionalisierung von Oberflächen, wie z.B. Fassaden oder Straßen ist dabei recht einfach, da der Photokatalysator beispielweise in Pulverform in das Baumaterial gemischt werden kann. Die photokatalytische Wirkung von Produkten wie Beton oder Wandfarben, die TiO₂ enthalten, bezüglich des Abbaus von Stickoxiden konnte in verschiedenen Studien nachgewiesen werden. Im Rahmen des EU-Projekts „PICADA“ (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) konnte beispielsweise gezeigt werden, dass sich die Konzentration an Stickoxiden aus Autoabgasen in einer Garage, deren Decke mit photokatalytischer Farbe gestrichen war (10 % TiO₂), um 20 % verringerte^[62]. Die NO-Eingangskonzentration betrug dabei zwischen 14 und 30 ppm ($(572,2 - 1226,2) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) und die UV-A-Bestrahlungsstärke 1 W m^{-2} . Ebenso zeigte ein Pilot-Projekt in Antwerpen (Belgien), dass durch den Einsatz von photokatalytisch aktiven Pflastersteinen auf dem Bürgersteig einer Hauptstraße die NO_x-Konzentration innerhalb eines Jahres um bis zu 20 % zurückging^[9]. Da gezeigt werden konnte, dass der photokatalytische Abbau von Stickoxiden einen Beitrag zur Einhaltung der durch die EU vorgegebenen Grenzwerte leisten kann, wurden in den letzten Jahren einige luftreinigende Produkte wie z.B. Farben, Dachsteine, Zement oder Glas entwickelt und in den Markt eingeführt. Auch im Rahmen dieser Promotion wurde, in Zusammenarbeit mit der Erlus AG, eine photokatalytisch aktive Beschichtung für Dachziegel entwickelt, welche die Stickoxid-Konzentration bei einer NO-Eingangskonzentration von 1 ppm und einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} um bis zu 10 % senken kann. Der beschichtete Dachziegel besitzt bereits Marktreife und wird voraussichtlich Anfang nächsten Jahres (2011) kommerziell angeboten werden. Der photokatalytische Abbaustest wird im Labor nach dem ISO-Standard 22197-1 durchgeführt, der 2007 für den Abbau von NO festgelegt wurde^[1]. Der Abbau von NO unter ISO-Standardbedingungen findet bei einer NO-Eingangskonzentration von 1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$), einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} , einem Volumenstrom von 3 L min^{-1} , bei einer Temperatur von 25 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % statt³. Der Abbau von NO₂ ist durch diese ISO-Norm nicht geregelt. Die für die Norm ausgewählten

³Dies entspricht einer absoluten Luftfeuchte von $0,65 \text{ mol m}^{-3}$.

Versuchsbedingungen entsprechen, bezogen auf die NO-Eingangskonzentration und der absoluten Luftfeuchte, nicht den vorherrschenden Umweltbedingungen. Der höchste Jahresmittelwert für die NO₂-Emission wurde 2008 in Stuttgart mit $110 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ ($2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 0,06 \text{ ppm}$) gemessen^[27]. Dieser Wert ist 18mal niedriger als die Standardbedingungen für die NO-Eingangskonzentration in der ISO-Norm vorgibt. Entsprechend den Aussagen von Blöß kann die UV-A-Bestrahlungsstärke an einem wolkenfreien Sommertag gegen Mittag mit 35 W m^{-2} für Mitteleuropa angenommen werden^[63]. An bedeckten Tagen wurden von Hunger et al. Werte im Bereich von 7 bis 10 W m^{-2} gemessen^[8]. Bezogen auf die Bestrahlungsstärke liegt die ISO-Norm mit $I = 10 \text{ W m}^{-2}$ in einem realistischen Mittel dieser Werte. Für die absolute Luftfeuchte lässt sich kein Jahresmittelwert angeben. Laut Deutschem Wetterdienst wird der in der ISO-Norm vorgegebene Wert für die relative Luftfeuchte von 50 % bei einer Temperatur von 25°C im Sommer wie auch im Winter regelmäßig überschritten^[64]. Die ISO-Norm 22197-1 bewirkt demnach zwar, dass alle luftreinigenden Produkte unter den gleichen Versuchsbedingungen vermessen werden, ermöglicht aber keine klare Aussage darüber, wie gut die photokatalytischen Eigenschaften unter den gegebenen Klimabedingungen sind. Aus diesem Grund ist es notwendig, den Einfluss der Parameter wie Schadgaskonzentration, Bestrahlungsstärke und absoluter Luftfeuchte auf den photokatalytischen Abbau von Stickoxiden zu kennen. Bisher gibt es einige wenige Studien, die den Einfluss dieser Parameter untersuchten. Hunger et al. konnten basierend auf der ISO-Norm für photokatalytisch aktive Pflastersteine zeigen, dass mit ansteigender Bestrahlungsstärke ($I < 15 \text{ W m}^{-2}$) die Zunahme der Reaktionsraten mit einer Potenzfunktion beschrieben werden kann. Des Weiteren wurden mit höheren Schadgaskonzentrationen niedrigere Umsätze beobachtet^[8]. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte ist laut Beeldens stark von dem verwendeten Probenmaterial (Glas, Farbe oder Baustoff) abhängig. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte nimmt die Effizienz des Systems im Hinblick auf den Abbau von NO auf Pflastersteinen linear ab^[9]. Für photokatalytisch aktive Farben wird bei 10 % relativer Luftfeuchte ein Maximum bezüglich des photokatalytischen NO₂-Abbaus beobachtet, wobei die Abbautests hierbei nicht unter ISO-Bedingungen und mit NO₂ als Schadgas durchgeführt wurden. Devahasdin zeigte für einen mit TiO₂ beschichteten Glasreaktor andererseits, dass mit steigender relativer Luftfeuchte bis zu einem Wert von 50 % RH ein Anstieg der Reaktionsraten zu beobachten ist^[23]. Durch diese Beispiele wird bereits deutlich, dass es bislang keine allgemein gültigen Aussagen bezüglich der Parameter Schadgaskonzentration, Bestrahlungsstärke und relativer Luftfeuchte auf die Reaktionsgeschwindigkeiten gibt. Um in

dieser Arbeit den Einfluss der Schadgaskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte auf die Reaktionsraten mit höherer Allgemeingültigkeit und nicht nur auf ein bestimmtes Produkt bezogen zu untersuchen, wurde darauf verzichtet Experimente auf den während dieser Doktorarbeit entwickelten Dachziegeln durchzuführen. Stattdessen wurde ein Photokatalysator, der in seiner ursprünglichen Form vermessen werden kann, verwendet. Es wurde das in der Photokatalyse häufig als Standardkatalysator benutzte Aeroxide TiO₂ P25-Pulver von Evonik Industries ausgewählt. Aeroxide TiO₂ P25 wird großtechnisch durch Flammenhydrolyse von Titantrichlorid (TiCl₄) hergestellt. Dabei reagiert TiCl₄ in Anwesenheit von Wasserstoff (H₂) und Luftsauerstoff (O₂) bei Temperaturen zwischen 1000 und 2400 K in einer Knallgasflamme zum gewünschten Produkt TiO₂ und Chlorwasserstoffgas (HCl) ^[11-13].



Aeroxide TiO₂ P25 ist ein weißes Pulver und besteht aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 21 nm, welche Agglomerate in einer Größenordnung von etwa 100 000 TiO₂-Molekülen bilden. Röntgenographisch besteht es aus ca. 80 % Anatas und 20 % Rutil^[11-13]. Wie sich im Laufe dieser Arbeit herausstellt, verringerte Aeroxide TiO₂ P25 in Form eines Pulverpresslings die NO-Konzentration unter ISO-Bedingungen um bis zu 50 % und die NO_x-Konzentration um bis zu 20 %.

2.2 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Parameter Schadstoffkonzentration, Bestrahlungsstärke und relativer Luftfeuchte auf die Reaktionsraten des photokatalytischen Stickoxidabbaus zu untersuchen. Bisher wurden dazu zwar Versuche auf verschiedenen Produkten mit luftreinigenden Eigenschaften (Glas, Farbe, Betonprodukte) durchgeführt, diese führten jedoch zu keiner allgemeingültigen Aussage. Als Schadgas wurde dabei entweder NO oder NO₂ benutzt. Durch die 2010 in Kraft getretene EU-Richtlinie zur Stickoxidemission, deren Grenzwerte in Großstädten regelmäßig überschritten werden, werden derartige Produkte immer häufiger als alternative Methode zur Luftreinigung eingesetzt. Aus diesem Grund ist es wichtig den Einfluss von Faktoren, die die Reaktionsraten beeinflussen können zu verstehen ohne Materialeigenschaften zu berücksichtigen. Um einen Materialeinfluss auszuschließen, wird daher kein luftreinigendes Produkt, sondern ein

Photokatalysator in seiner ursprünglichen Form eingesetzt. Als Photokatalysator wird das kommerziell erhältliche, gut charakterisierte und als Standardmaterial bekannte Aeroxide TiO₂ P25 der Firma Evonik Industries ^[11-13] in seiner ursprünglichen Form als Pulver verwendet. Die Abbauprobungen werden auf der ISO-Norm 22197-1 basierend durchgeführt. Es sollen Untersuchungen zum Mechanismus und zur Kinetik des NO-Abbaus unter diversen Reaktorbedingungen durchgeführt werden. Anhand der erhaltenen Ergebnisse soll ein Mechanismus zum photokatalytischen NO-Abbau postuliert werden anhand dessen ein allgemeingültiges Geschwindigkeitsgesetz hergeleitet wird. Dieses Geschwindigkeitsgesetz erlaubt die Reaktionsraten des photokatalytischen Stickoxidabbaus auf TiO₂ vorherzusagen, wenn sich die Parameter Schadstoffkonzentration, Bestrahlungsstärke und relative Luftfeuchte ändern. Die Übertragung des gewonnenen kinetischen Ausdrucks wird mit aus der Literatur bekannten Datensätzen für photokatalytische Baustoffe überprüft.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die verwendeten Chemikalien sind in Tab. 3-1 zusammengestellt.

Tab. 3-1: Zusammenstellung der Chemikalien, die bei der Durchführung der Experimente verwendet wurden.

Chemikalie	Hersteller
Aeroxide [®] TiO ₂ P25 (Kontrollnr.: 4168042798)	Evonik Industries AG
NO (50 ppm in Stickstoff N ₂)	Linde AG
NO ₂ (100 ppm in synthetischer Luft)	Linde AG
NO ₂ (170 ppm in synthetischer Luft)	Linde AG
Stickstoff (N ₂) (Reinheitsgrad: 5.0)	Linde AG
Sauerstoff (O ₂) (Reinheitsgrad: 3.5)	Linde AG

Die verwendeten Geräte sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

Tab. 3-2: Zusammenstellung der Geräte, die bei der Durchführung der Experimente verwendet wurden.

Gerät	Typ	Hersteller
Lampe	UVA-Sunbox 814	Schott AG
Lampe	H175	Philips
UV-A-Leuchtstoffröhren	Cleo Compact, UV Type 3, 15 W	Philips
Lampe	Original Home Solaria	Philips
UV-A-Leuchtstoffröhren	Cleo Performance, UV Type 3, 100 W	Philips
NO/NO _x -Analysator	APNA-360	Horiba
NO/NO _x -Analysator	AC32M	Ansyco GmbH
Bestrahlungsstärkemessgerät	UVA-365	Lutron Electronic
Temperatur-Feuchte-Messgerät	TFM 100	ELV Elektronik AG
Volumenstromregler	5850S	Brooks Instrument
Waage	TP-3002	Denver Instrument
Kleiner Industrieofen	-	Gebhard Elektrowärme
Reaktor und Probenhalter	-	Institutseigene Werkstatt

3.2 Probenherstellung

Als Photokatalysator wurde das kommerziell erhältliche Titandioxidpulver Aeroxide TiO₂ P25 (Kontrollnummer: 4168042798) des Herstellers Evonik Industries AG verwendet. Aus dem Ausgangsmaterial wurden Pulverpresslinge mit einer Probenoberfläche von 39,56 cm² hergestellt. Als Probenhalter dienten quaderförmige Polymethylmethacrylatschalen (Acrylglas), in die eine quaderförmige Vertiefung (Höhe 0,2 cm; Breite 9,2 cm; Tiefe 4,3 cm) mit abgerundeten Ecken (Krümmungsradius 0,6 cm) eingefräst war. Um eine ebene und gleichmäßige Probenoberfläche zu erhalten, wurde für jede der Proben eine stets gleich bleibende Menge ($0,85 \pm 0,02$ g) des Aeroxide TiO₂ P25 eingewogen, gesiebt und für zwei Stunden bei 105 °C getrocknet. Das so vorbehandelte Photokatalysatorpulver wurde in den Probenhalter eingebracht und gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde ein passgenauer, polierter Stempel aus Acrylglas auf die Pulverfläche gesetzt und ca. 60 s lang mit einem Gewicht von 5400 g (Auflagedruck: 136,5 g / cm²) belastet. Anschließend wurde der Stempel abgenommen und die losen Pulverreste von der Oberfläche mit einem schwachen Luftstrom entfernt. Der fertige Pulverpressling wurde daraufhin, zur Entfernung von organischen Rückständen auf der Katalysatoroberfläche, mit einem UV-A-transparenten Uhrglas abgedeckt und 72 h einer Bestrahlung durch acht UV-A-Leuchtstoffröhren (Philips, Cleo Performance UV Type 3, 100 W) ausgesetzt. Der Luftaustausch war trotz der Abdeckung mit dem Uhrglas möglich. Die Bestrahlungsintensität betrug 10 W m⁻². Die erhaltene Probenoberfläche betrug $39,56 \cdot 10^{-4}$ m².

3.3 Photokatalytische NO-Oxidation nach der ISO-Norm 22197-1

Die praktische Durchführung der Messungen sowie der Versuchsaufbau basieren auf der ISO-Norm 22197-1^[1]. Der eigentliche Anwendungsbereich dieser ISO-Norm bezieht sich auf technische Feinkeramiken. Der Versuchsaufbau sowie die Versuchsdurchführung können jedoch praktisch auf die Pulverpresslinge übertragen werden, deren Herstellung im Abschnitt 3.2 beschrieben wurde. Die Standardbedingungen der ISO-Norm 22197-1 sind in Tab. 3-3 zusammengefasst.

Tab. 3-3: Standardbedingungen der ISO-Norm 22197-1 zur photokatalytischen Oxidation von NO für technische Feinkeramiken.

Eingangskonzentration NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$)	1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$)
Volumenstrom Trägergas	$3 \text{ L min}^{-1} \pm 0,15 \text{ L min}^{-1}$ ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)
Temperatur	$25 \text{ °C} \pm 2,5 \text{ °C}$
Relative Luftfeuchte	$50 \% \pm 2 \%$
Bestrahlungsstärke	$10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$ ($2,96 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^2 \text{ s}^{-1}$) ⁴
Wellenlänge	300 - 400 nm
Reaktionszeit	5 h
Probengröße	$4,95 \text{ cm} \pm 0,05 \text{ cm} \times 9,95 \text{ cm} \pm 0,05 \text{ cm}$

Die Bestrahlungsstärke in der Einheit [$\text{W m}^{-2} = \text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$] wird mit Gl. 23 in SI-Einheiten umgerechnet.

$$I [\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}] = \frac{I [\text{W m}^{-2}]}{E_i \cdot N_A} \quad \text{Gl. 23}$$

E_i : Energie der Photonen bei der Wellenlänge i (J),

N_A : Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

3.3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ermöglicht, die Menge an Schadgas zu bestimmen, die durch ein photokatalytisch aktives Material, bei kontinuierlicher Schadgaszufuhr und andauernder Aktivierung des Photokatalysators durch Lichtzufuhr, abgebaut werden kann. Der Messaufbau besteht im Wesentlichen aus vier Einheiten:

- Gaszufuhr- und Mischung,
- Photoreaktor,
- NO/NO_x-Analysator,
- Bestrahlungseinheit.

⁴ Ein einstein entspricht einem Mol Photonen. Im Unterschied zur Einheit „mol“ ist „Einstein“ keine SI-Einheit. Die Einheit „einstein“ wird traditionell in der Photochemie verwendet.

In Abb. 3-1 ist eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus gezeigt.

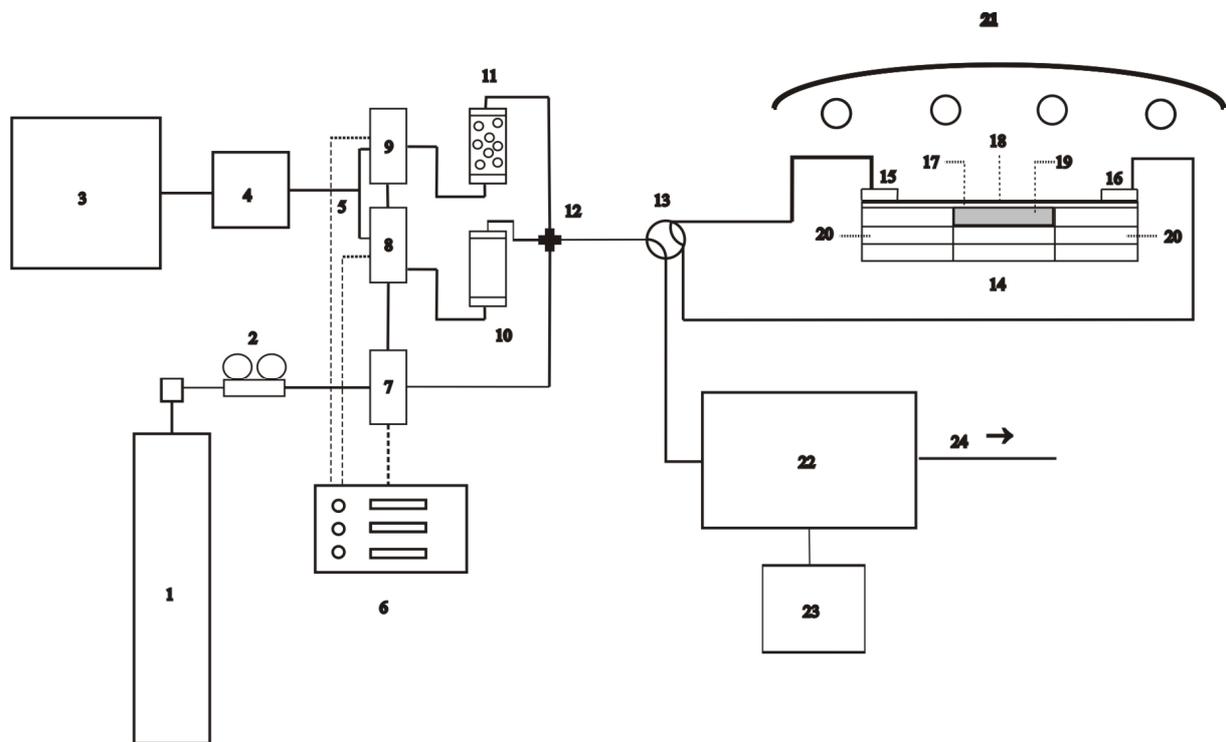


Abb. 3-1: Versuchsaufbau: 1) Druckgasflasche mit Modellschadgas (NO), 2) Reduzierventil, 3) Kompressor zur Erzeugung von Druckluft, 4) Ölabscheider, 5) Zweigstelle Druckluft, 6) Benutzerschnittstelle des Durchflussreglers, 7) Durchflussregler Testgas, 8) Durchflussregler Druckluft 9) Durchflussregler Druckluft, 10) Gaswaschflasche, 11) Gaswaschflasche gefüllt mit dest. H₂O, 12) Mischkammer, 13) Vierwegehahn, 14) Photoreaktor, 15) Reaktoreingang, 16) Reaktorausgang, 17) Reaktionsraum über dem Pulverpressling, 18) UV-A-durchlässige Duranglasplatte, 19) Pulverpressling, 20) Acrylglasplatten, 21) UV-A-Lampe, 22) NO/NO_x-Analysator, 23) Benutzerschnittstelle des NO/NO_x-Analysators, 24) Gasauslass.

Die Gaszufuhr besteht aus zwei verschiedenen Komponenten. Als Modellschadgas wurde NO in einer Stoffmengenkonzentration von (50 ± 2) ppm in Stickstoff (N₂) eingesetzt. Ölfreie Druckluft diente als Trägergas, damit erstens eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden konnte, zweitens die Variation der NO-Konzentration möglich war, und drittens Sauerstoff (O₂) in ausreichender Konzentration für die photokatalytische Reaktion zur Verfügung stand. Von der jeweiligen Gaszufuhr führen Schlauchleitungen zu den Durchflussreglern. Die Druckluftleitung wird an einer Zweigstelle in zwei Leitungen aufgespalten. Alle drei Gasleitungen münden in jeweils einen Durchflussregler (Brooks Instrument, Modell 5850S). Die Regler sind elektronisch mit einer Benutzerschnittstelle (Brooks Instrument, Modell 0154) verbunden, an der die Sollwerte für die drei Teilvolumenströme ein- und die entsprechenden Istwerte ausgegeben werden. Aus jedem Durchflussregler führt eine Schlauchleitung heraus, die in einer Mischkammer mündet,

in der alle drei Gase zusammengeführt werden. Bei den beiden Druckluftströmen werden vor der Mischkammer jeweils noch eine Gaswaschflasche mit Frittenboden geschaltet (Schott AG, 350 mL Fassungsvermögen, Füllhöhe 15,0 cm), durch die eine Befeuchtung der durchströmenden Luft und somit die Variation der relativen Luftfeuchte möglich ist. Die Mischkammer führt zu einem Vierwegehahn. Dieser verbindet in einer seiner beiden möglichen Stellungen (Reaktor-Schaltung) den Ausgang der Mischkammer mit dem Eingang des Photoreaktors und gleichzeitig den Reaktorausgang mit dem Eingang des Analysators. In der anderen Stellung (Bypass-Schaltung) werden Reaktoreingang und ausgang kurzgeschlossen, der Ausgang der Mischkammer führt direkt zum Eingang des Analysators. Für die Gasanalyse wird ein NO/NO_x-Chemilumineszenz Analysator (APNA-360, Horiba) eingesetzt.

Der Photoreaktor bildet den Kern des Versuchsaufbaus. Er besteht aus Acrylglas und hat folgende Innenmaße: Höhe 3,0 cm, Breite 30,0 cm, Tiefe 5,0 cm. Um in ihm eine ebene Aufnahme der Pulverproben aus Abschnitt 3.2 zu gewährleisten, wird der Raum im Reaktor, der nicht von dem Probenhalter eingenommen wird, mit Acrylglasplatten ausgefüllt. Diese dienen als Gasbarriere, durch die der Gasstrom vollständig über die Probe geführt werden kann. Die Oberseite des Reaktors wird luftdicht mit einer Glasplatte abgeschlossen, die UV-A-Strahlung ohne größere Absorptionsverluste passieren lässt. In Abb. 3-2 ist das Transmissionsspektrum der Glasplatte zusammen mit dem Emissionsspektrum der verwendeten UV-A-Leuchtstoffröhren (Philips, Modell Cleo Compact, 15 W)^[65] gezeigt. Die Lampe (Schott AG, Modell UVA-Sunbox Typ 814) befindet sich oberhalb des Reaktors und ist mit vier UV-A-Leuchtstoffröhren ausgestattet. Die Bestrahlungsstärke ist über den Abstand zum Reaktor variierbar. Die Hauptemission der Leuchtstoffröhren liegt laut Herstellerangaben im Bereich 305–400 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 355 nm. Um eine stabile UV-A-Leistung zu gewährleisten, muss eine Anlaufzeit von mind. 15 min. berücksichtigt werden. Durch die Anordnung der UV-A-Leuchtstoffröhren kann das Strahlungsfeld als nahezu homogen betrachtet werden ($I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$).

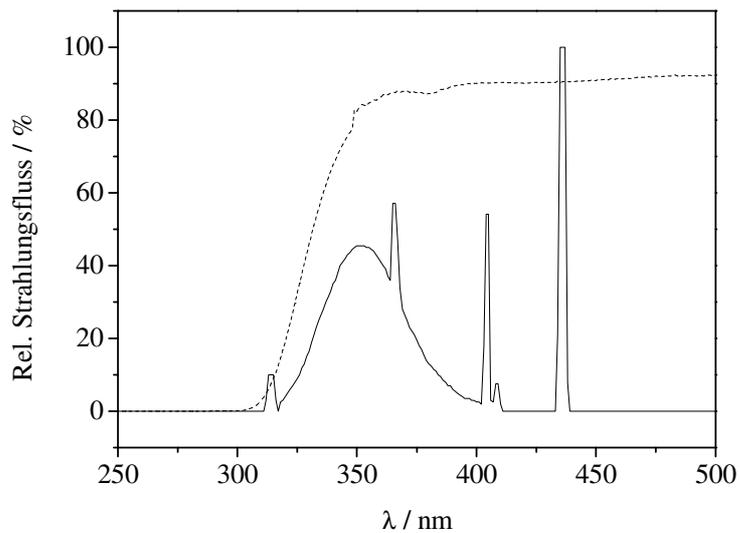


Abb. 3-2: Emissionsspektrum der Cleo Compact 15 W Leuchtstoffröhren (Philips), die im Versuchsaufbau verwendet wurden (-), im Vergleich mit dem Transmissionsspektrum der Glasscheibe, die den Reaktor luftdicht abschließt und UV-A-Strahlung ohne größere Absorptionsverluste passieren lässt.

Zwischen der Pulverprobe und der Glasplatte wird ein 3 mm hoher Reaktionsraum gelassen. Die Art der Strömung wurde mit der Reynolds-Zahl für die eingestellten Versuchsbedingungen ermittelt (Gl. 24). Die Reynolds-Zahl ergibt sich zu $Re = 165,17$. Dieser niedrige Wert zeigt, dass es sich im vorliegenden Fall um eine laminare Strömung handelt.

$$Re = \frac{v_{\text{Luft}} D_h \rho_{\text{Luft}}}{\eta_{\text{Luft}}} = \frac{2v_{\text{Luft}} H \rho_{\text{Luft}}}{\eta_{\text{Luft}}} = \frac{2\dot{V}}{Bv_{\text{Luft}}} \quad \text{Gl. 24}$$

\dot{V} : Volumenstrom Trägergas ($3,0 \text{ L min}^{-1} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$),

B : Breite der Probe ($4,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$),

v_{Luft} : kinematische Viskosität der Luft ($1,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$),

v_{Luft} : Fließgeschwindigkeit an der Probenoberfläche ($3,9 \cdot 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$),

D_h : hydrodynamischer Durchmesser ($6,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$),

ρ_{Luft} : Dichte der Luft ($1,2 \text{ kg m}^{-3}$),

η_{Luft} : dynamische Viskosität der Luft ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$),

H : Höhe des Reaktionsraums ($3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$).

3.3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung wird ausgehend von den Standardbedingungen der ISO-Norm 22197-1^[1] beschrieben. Abweichend von den Bedingungen der Norm wurde bei allen Abbaueversuchen die Belichtungszeit von 5 auf 2 h verkürzt und die Fläche der Probe von $5 \times 10 \text{ cm}^2$ auf $4,3 \times 9,2 \text{ cm}^2$ verkleinert.

3.3.2.1 Abbau von NO

Weitere Abweichungen zu der Standarddurchführung bezüglich der Eingangskonzentration an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), der Bestrahlungsstärke (I), der relativen Luftfeuchte (RH) und der Probengröße (Geometrische Fläche der Probe) werden in Tab. 3-4 gezeigt.

Tab. 3-4: Abweichungen zu der Standarddurchführung der ISO-Norm 22197-1 bezüglich der Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), der Bestrahlungsstärke (I), der relativen Luftfeuchte (RH) und der Probengröße (PG) (Geometrische Fläche der Probe).

	$c_{\text{ein}}(\text{NO}) / \text{ppm}$	$I / \text{W m}^{-2}$	RH / %	PG / cm^2
ISO-	1	10	50	5×10
Norm	$(40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$	$(29,68 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^2 \text{ s}^{-1})$		
Variation	0,05–1,30	1-15	6-90	$4,3 \times 1,0$
	$((2-53) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$	$((3-45) \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^2 \text{ s}^{-1})$		bis $4,3 \times 27,6$

Die Untersuchungen zum Einfluss der Probenlänge (L) wurden mit 1, 2 oder 3 Presslingen durchgeführt. Die Proben wurden so in den Reaktor eingebracht, dass sich über den gesamten Reaktionsraum eine ebene Fläche ergab. Die Probenlänge wurde in einem Bereich zwischen 1,0 und 27,6 cm variiert. Dafür wurden die Pulverpresslinge, deren Herstellung in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, zum einen so mit Aluminiumfolie bedeckt, dass die Breite von 4,3 cm immer gleich blieb, die Länge hingegen von 1 cm bis auf 9,2 cm vergrößert wurde oder zum anderen zwei bzw. drei Presslinge gemeinsam im Reaktor vermessen wurden. Im ersten Fall wurde der nicht bedeckte Teil der Probe stets so in den Reaktor gestellt, dass dieser zuerst mit dem Gasgemisch aus Testgas und Druckluft in Berührung kam. Anschließend wurde der Reaktor luftdicht mit einer UV-A-durchlässigen Glasplatte geschlossen. Die relative Luftfeuchte wurde in einem Bereich zwischen 6 und 90 % mithilfe des Volumenstroms (3 L min^{-1}) des Trägergases variiert. Der Volumenstrom wurde zu gleichen Teilen auf die beiden Luftleitungen aufgeteilt ($2 \cdot 1,5 \text{ L min}^{-1}$). Durch Variation der Füllhöhe der beiden Gaswaschflaschen mit dest. H_2O und den daraus resultierenden

verschiedenen Kontaktzeiten der Druckluft, konnten die unterschiedlichen Luftfeuchten eingestellt werden. Der NO/N₂-Volumenstrom wurde so gewählt, dass sich im stationären Zustand die gewünschte Stoffmengenkonzentration von 0,05 ppm bis 1,3 ppm, entsprechend einem Volumenstrom zwischen 2,0 und 76,2 mL min⁻¹, ergab. Der Gasstrom wurde zunächst durch den Bypass geleitet, bis der mit dem Detektor verbundene Monitor zeitlich konstante Stoffmengenkonzentrationen an NO und NO_x anzeigte. Danach wurde der Gasstrom in den Reaktor gelenkt, der zu Beginn lichtundurchlässig abgedeckt wurde, wodurch eine Adsorption unter Lichtausschluss von NO an der Pulverprobe eingeleitet wurde, bis diese vollständig mit Schadgas gesättigt war. Dabei sank die NO-Konzentration auf ein lokales Minimum und stieg anschließend wieder auf den eingestellten Anfangswert an. Sobald sich erneut ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde die lichtundurchlässige Abdeckung des Reaktors entfernt und die Probe belichtet, um die photokatalytische Abbaureaktion einzuleiten. Die Bestrahlungsstärke wurde durch Änderung des Abstands zwischen Lampe und Reaktor im Bereich zwischen 1,0 und 15,0 W m⁻² variiert. Die Bestrahlungsintensität wurde unmittelbar vor und nach der photokatalytischen Reaktion gemessen. Bei jeder Messung wurden die Werte von drei gleichmäßig über die Länge der Probenstelle verteilten Kreisflächen mit dem Sensor des UV-Messgerätes aufgenommen. Der Sensor war während der Messungen von der zur Abdeckung des Reaktors benutzten Glasplatte bedeckt.

Nach 2 h wurden gleichzeitig der NO/N₂- Strom abgestellt und die Lichtquelle ausgeschaltet. Der Luftstrom hingegen wurde weiter durch den Reaktor geführt, um die im Reaktor und auf der Probe adsorbierte Menge an NO und NO_x vollständig zu desorbieren und dem Analysator zuzuführen. Nach 30 min sank die NO_x-Konzentration auf ein Hundertstel der Eingangskonzentration an NO_x, die Desorption wurde damit als vollständig abgeschlossen betrachtet und die Messung beendet.

3.3.2.2 Abbau von NO₂

Die NO₂-Abbauversuche erfolgten analog zu der im Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen Versuchsdurchführung basierend auf der ISO-Norm 22197-1^[1]. Der Versuchsaufbau kann demnach, nach Austausch der Schadgasflasche von NO zu NO₂, auf den Abbau von NO₂ angewandt werden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit NO als Schadgas wurde beim Abbau von NO₂ lediglich die Eingangskonzentration von NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und die Bestrahlungsstärke (I) variiert (Tab. 3-5).

Tab. 3-5: Variation der Eingangskonzentration von NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und der Bestrahlungsstärke (I) für den photokatalytischen Abbau von NO_2 nach der Versuchsdurchführung der ISO-Norm 22197-1.

	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) / \text{ppm}$	$I / \text{W m}^{-2}$
Variation	0,05–1,30	1-15
	$((2,0-53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$	$((3-45) \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1})$

Die Schadgaskonzentration in der Vorratsflasche betrug 100 ppm NO_2 in synthetischer Luft. Zur Einstellung der gewünschten Stoffmengenkonzentration an NO_2 von 0,05 ppm bis 1,3 ppm wurde der Volumenstrom zwischen 1,5 und 39,4 mL min^{-1} eingestellt.

3.3.2.3 Abbau von NO/NO_2 -Gasgemischen

Der Abbau der NO/NO_2 -Gasgemische erfolgte in einer baugleichen Versuchsanordnung wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Abweichend dazu ist bei diesem Versuchsaufbau durch den Einbau eines zusätzlichen Volumenstromreglers die Einstellung und das Vermessen von Gasgemischen aus NO und NO_2 möglich. Die Stoffmengenkonzentrationen an NO , NO_2 und NO_x werden mit einem NO/NO_x -Analysator der Firma Ansyco GmbH (AC32M) detektiert. Die Abbauversuche erfolgen analog zu der im Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen Versuchsdurchführung basierend auf der ISO-Norm 22197-1^[1]. Im Gegensatz zu den Versuchen mit NO als Schadgas wurden bei den Gasgemischen die Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) und NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und somit das Verhältnis zueinander variiert. Die Gesamteingangskonzentration an Schadgas betrug dabei jeweils 1 ppm. Die ausgewählten Konzentrationsverhältnisse sowie die dafür benötigten Volumenströme sind in Tab. 3-6 dargestellt. Die Schadgaskonzentrationen in der Vorratsflasche von NO_2 betrug in diesem Fall 170 ppm NO_2 in synthetischer Luft.

Tab. 3-6: *Eingestellte Konzentrationen an NO bzw. NO₂ in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen. Die Gesamteingangskonzentration an Schadgas beträgt 1 ppm; $c_{\text{ein}}(\text{NO})$ = eingestellte Eingangskonzentration an NO; $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ = eingestellte Eingangskonzentration an NO₂; $\dot{V}_{\text{NO}/\text{N}_2}$ = eingestellter Volumenstrom der NO/N₂-Gasmischung; $\dot{V}_{\text{NO}_2/\text{Luft}}$ = eingestellter Volumenstrom der NO₂/Luft-Gasmischung.*

$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / ppm	$\dot{V}_{\text{NO}/\text{N}_2}$ / mL·min ⁻¹	$\dot{V}_{\text{NO}_2/\text{Luft}}$ / mL·min ⁻¹
0	1,0 (40,9 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0	17,75
0,1 (4,1 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,9 (36,8 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	6,40	15,99
0,2 (8,2 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,8 (32,7 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	12,80	14,20
0,3 (12,3 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,7 (28,6 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	19,22	12,43
0,4 (16,4 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,6 (24,5 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	25,60	10,65
0,5 (20,4 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,5 (20,4 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	32,00	8,88
0,6 (24,5 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,4 (16,4 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	38,39	7,10
0,7 (28,6 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,6 (12,3 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	44,80	5,33
0,8 (32,7 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,2 (8,2 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	51,20	3,55
0,9 (36,8 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0,1 (4,1 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	57,66	1,78
1,0 (40,9 · 10 ⁻⁶ mol m ⁻³)	0	63,97	0

3.3.2.4 Variation des Trägergases

Die als Trägergas verwendete Druckluft wurde bei einigen Messungen vollständig durch N₂ bzw. O₂ ersetzt. Der Volumenstrom änderte sich dabei nicht. Um sicher zu stellen, dass bei Verwendung von N₂ als Trägergas kein Sauerstoff mehr in der Apparatur vorhanden war, wurde diese ca. 2 h mit N₂ gespült.

3.4 Analytik und Auswertung

3.4.1 NO/NO_x-Analysator

3.4.1.1 Photokatalytische Oxidation von NO und NO₂

Mithilfe des auf Chemilumineszenz basierenden NO/NO_x-Analysators (APNA-360, Horiba) können die Mengen von NO und NO_x quantifiziert werden. Sind diese beiden Mengen bekannt, ist durch Differenzbildung die Bestimmung der Menge an NO₂ möglich. In Abb. 3-3 wird das Messprinzip schematisch dargestellt.

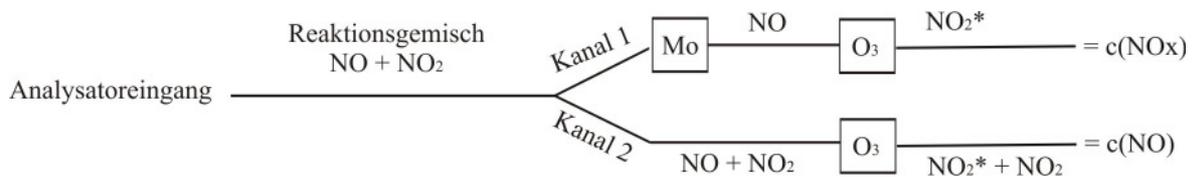


Abb. 3-3: Messprinzip des NO/NO_x-Analysators: Das Reaktionsgemisch wird in zwei Kanäle aufgeteilt. Im ersten Kanal (1) wird zuerst die gesamte Menge an NO₂ durch einen Molybdän-Konverter (Mo) zu NO reduziert, nach anschließender Oxidation mit Ozon (O₃) wird die Konzentration von NO_x (c(NO_x)) erhalten. Im zweiten Kanal (2) wird das Reaktionsgemisch ohne Vorbehandlung zu NO₂^{*} oxidiert, dadurch ergibt sich die Konzentration von NO (c(NO)).

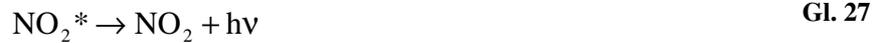
Der Analysator detektiert ausschließlich angeregtes NO₂^{*} welches durch die Oxidation von NO mit Ozon erhalten wird.



Das Gasmisch aus NO und NO₂ am Reaktorausgang wird in zwei Kanälen durch den Analysator geleitet. Um die zur Auswertung benötigten Konzentrationen an NO und NO_x zu erhalten, befindet sich in einem der beiden Reaktionskanäle ein Reduktionskonverter (Molybdän-Konverter), welcher das gesamte NO₂ aus dem Reaktionsgemisch quantitativ zu NO reduziert.



In diesem Reaktionskanal befindet sich jetzt ausschließlich NO, welches durch die Oxidation mit Ozon in angeregtes NO₂ überführt wird. Das so erhaltene NO₂^{*} luminesziert unter Emission von Strahlung eines Wellenlängenbereichs von 600-1200 nm.



Die Strahlungsintensität, die dabei durch eine Photodiode detektiert wird, ist laut Herstellerangaben in einem Bereich von 0 bis 10 ppm proportional zur Konzentration von NO_x im Reaktionsgemisch. Das Gasgemisch im zweiten Kanal wird vor der Oxidation mit Ozon nicht verändert und enthält demnach NO und NO₂. Bei der anschließenden Oxidation wird lediglich der NO-Anteil in angeregtes NO₂ überführt und wie oben beschrieben detektiert. Die so erhaltenen Konzentrationen von NO₂^{*} entsprechen demnach den NO-Konzentrationen im Reaktionsgemisch.

Die Messwerte wurden durch das Programm SMA-360 PC 1.2 in einem Messintervall von fünf Sekunden ausgegeben. Die wichtigsten technische Daten des Analysators sind in Tab. 3-7 zusammengestellt^[66].

Tab. 3-7: Technische Daten des NO/NO_x-Analysator APNA-360 (Horiba).

Messprinzip	Chemilumineszenz
Anwendung	NO _x /NO/NO ₂ -Messung in der Umgebungsluft
Messbereich	0-3 ppm
Nachweisgrenze	0,5 ppb
Reproduzierbarkeit	± 1,0 %
Linearität	± 1,0 %
Nullpunkt Drift	± 1,0 ppb / Tag, ± 2,0 ppb / Woche
Empfindlichkeit Drift	± 1,0 ppb / Tag, ± 2,0 ppb / Woche
Messgasdurchfluss	800 mL / min

Die Störung der Messdaten ist durch zwei Faktoren möglich:

- 1) Bei der Reduktion im Konverter können neben NO₂ auch andere stickstoffhaltige Verbindungen wie HNO₃ und HNO₂ konvertiert werden, was zu einer fehlerhaften Angabe der NO_x- bzw. NO₂-Messwerte führen kann

Bei dem hier eingesetzten carbonisierten Molybdän-Konverter, in welchem eine sphärische Form von Aktivkohle mit Molybdän imprägniert ist, sind jedoch keine Querempfindlichkeiten auf NH_3 und HNO_3 detektierbar. Hingegen zeigt sich für HNO_2 eine positive Querempfindlichkeit von 80 %^[67].

- 2) Die Deaktivierung des angeregten NO_2 durch Kollision mit Drittpartnern (Quencheffekt), was fehlerhafte Konzentrationsangaben aller drei Messgase mit sich führen würde.

Aufgrund der gewählten Kalibrationsbedingungen (Verdünnung eines Gemisches aus 50 ppm NO in N_2 mit aufbereiteter Druckluft) spielen CO_2 , O_2 und N_2 für den Quencheffekt keine Rolle, da ihre Konzentrationen bei Kalibration und Messung identisch sind.

3.4.1.2 Photokatalytische Oxidation von NO/NO_2 -Gasgemischen

Das Messprinzip des NO/NO_x -Analyators (AC32M, Ansyco GmbH) basiert ebenfalls auf der Methode der Chemilumineszenz und kann wie in Kapitel 3.4.1.1 beschrieben werden. Die Messwerte werden durch das Programm EnviLogger 3.3.0.14. in einem Messintervall von fünf Sekunden ausgegeben. Die wichtigsten technische Daten des Analyators sind in Tab. 3-8 zusammengestellt^[68].

Tab. 3-8: Technische Daten des NO/NO_x-Analysator AC32M (Ansyco GmbH).

Messprinzip	Chemilumineszenz
Anwendung	NO _x /NO/NO ₂ -Messung in der Umgebungsluft
Messbereich	0-50 ppm
Nachweisgrenze	1 ppb
Reproduzierbarkeit	besser ± 1,0% über den Messbereich
Linearität	besser ± 1,0 %
Nullpunkt Drift	< 1,0 ppb / Tag
Empfindlichkeit Drift	< 2 ppb / 15 Tagen
Messgasdurchfluss	660 mL / min

Für NH₃ ist laut Hersteller keine Querempfindlichkeit zu beobachten^[69]. Die Querempfindlichkeiten auf HNO₂ und HNO₃ wurden nicht geprüft. Der Quencheffekt durch die Kollision mit Drittpartnern, sowie durch verschiedene H₂O-Konzentrationen kann aus den in Kapitel 3.4.1.1 angegebenen Gründen vernachlässigt werden.

3.4.2 Auswertung der Daten gemäß ISO-Norm

Die Auswertung der Messdiagramme orientiert sich an der in der ISO-Norm 22197-1^[1] angegebenen Methode; anders als dort werden jedoch nicht nur die im Belichtungszeitraum aus dem Gasstrom entfernten Stoffmengen an NO_x ($n_{ent}(\text{NO}_x)$) berechnet, sondern zusätzlich auch die gebildeten NO₂- ($n_{geb}(\text{NO}_2)$) sowie die insgesamt umgesetzten NO-Mengen ($n_{umg}(\text{NO})$). Um diese Werte zu erhalten, müssen ausgehend von der Reaktionsdurchführung für alle drei Komponenten die in Tab. 3-1 gezeigten Stoffmengen im schematisch dargestellten Reaktionsverlauf berücksichtigt werden:

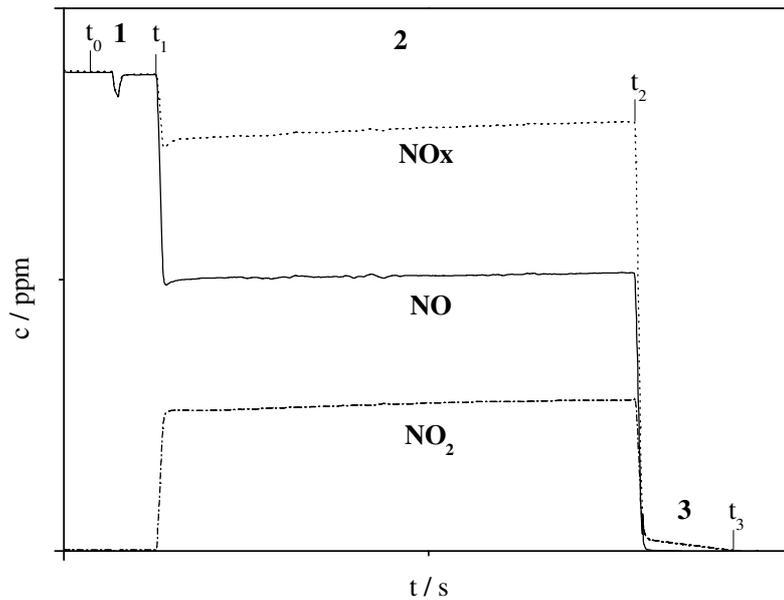


Abb. 3-4: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufes für alle drei gasförmigen Komponenten (NO, NO₂, NO_x) in Abhängigkeit der Zeit (t). Eingezeichnet sind folgende Zeitintervalle: 1) adsorbierte Stoffmenge (n_{ads}) während der Dunkelphase (t_0 bis t_1); 2) umgesetzte Stoffmenge (n_{umg}) im Belichtungszeitraum (t_1 bis t_2); 3) desorbierte Stoffmenge (n_{des}) nach Ende der Belichtung und der Schadgaszufuhr (t_2 bis t_3).

- 1) Adsorbierte Stoffmenge während der Dunkelphase (t_0 bis t_1),
- 2) abgebaute bzw. gebildete Stoffmenge im Belichtungszeitraum (t_1 bis t_2),
- 3) desorbierte Stoffmenge nach Ende der Belichtung und der Schadgaszufuhr (t_2 bis t_3).

Um die tatsächlich umgesetzten, entfernten bzw. gebildeten Stoffmengen für die drei Komponenten zu ermitteln, werden unter der Annahme, dass die während der Dunkelphase adsorbierten Gasmengen (1) vollständig photokatalytisch umgesetzt werden, diese zu den im Belichtungszeitraum umgesetzten Stoffmengen (2) addiert; und die nach der Belichtung und dem Abschalten des NO/N₂-Stroms desorbierten Mengen (3) subtrahiert:

$$n_i = \int_{t_0}^{t_1} n_i dt + \int_{t_1}^{t_2} n_i dt - \int_{t_2}^{t_3} n_i dt \quad \text{Gl. 28}$$

Mit

$$\int n_i dt = \frac{p \dot{V}}{RT} \sum (c_{\text{ein},i} - c_{\text{aus},i}(t)) \Delta t \quad \text{Gl. 29}$$

p: Normaldruck (101325 Pa),

\dot{V} : Gesamtvolumenstrom,

R: ideale Gaskonstante (8,3145 mol J⁻¹ K⁻¹),

T: Temperatur (298 K),

$c_{\text{ein},i}$: mittlere Eingangskonzentration der jeweiligen Komponente am Reaktoreingang,

$c_{\text{aus},i}$: Ausgangskonzentration der jeweiligen Komponente zum Zeitpunkt t,

Δt : Zeitintervall, in dem der NO/NO_x-Analysator die Konzentrationen misst (5 s).

In Tab. 3-9 sind die jeweils verwendeten Formeln zur Berechnung der adsorbierten (n_{ads}), der während der zweistündigen Bestrahlungszeit umgesetzten (n_{umg}) und der desorbierten (n_{des}) Stoffmengen für die drei Komponenten NO, NO₂ und NO_x angegeben.

Tab. 3-9: Formeln zur Berechnung der adsorbierten (n_{ads}), der während der zweistündigen Belichtungszeit umgesetzten (n_{umg}) und der desorbierten (n_{des}) Stoffmengen für die drei Komponenten NO, NO₂ und NO_x.

Stoffmenge	Formel	Zeitintervall
n_{ads}	$n_{ads}(\text{NO}) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_0}^{t_1} (c_{ein}(\text{NO}) - c_{aus}(\text{NO}))\Delta t$ $n_{ads}(\text{NO}_2) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_0}^{t_1} (c_{ein}(\text{NO}_2) - c_{aus}(\text{NO}_2))\Delta t$ $n_{ads}(\text{NO}_x) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_0}^{t_1} (c_{ein}(\text{NO}_x) - c_{aus}(\text{NO}_x))\Delta t$	t_0 bis t_1
n_{umg}	$n_{umg}(\text{NO}) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_1}^{t_2} (c_{ein}(\text{NO}) - c_{aus}(\text{NO}))\Delta t$ $n_{umg}(\text{NO}_2) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_1}^{t_2} (c_{aus}(\text{NO}_2) - c_{ein}(\text{NO}_2))\Delta t$ $n_{umg}(\text{NO}_x) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_1}^{t_2} (c_{ein}(\text{NO}_x) - c_{aus}(\text{NO}_x))\Delta t$	t_1 bis t_2
n_{des}	$n_{des}(\text{NO}) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_2}^{t_3} (c_{aus}(\text{NO}))\Delta t$ $n_{des}(\text{NO}_2) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_2}^{t_3} (c_{aus}(\text{NO}_2))\Delta t$ $n_{des}(\text{NO}) = \frac{p\dot{V}}{RT} \sum_{t_2}^{t_3} (c_{aus}(\text{NO}))\Delta t$	t_2 bis t_3

Eine Adsorption von NO₂ ist möglich, obwohl dies vor Reaktionsbeginn noch nicht im Gasgemisch vorliegen sollte, da die exotherme Reaktion von NO zu NO₂ ab dem Zeitpunkt der Vermischung von NO mit O₂ in der Mischkammer ablaufen kann.

Für die Berechnung der während der zweistündigen Bestrahlungszeit umgesetzten Stoffmenge an NO₂ werden Ein- und Ausgangskonzentration vertauscht, da hier eine Bildungs- und keine Abbaureaktion betrachtet wird.

3.4.3 Bestrahlungsstärkemessgerät

Die Bestrahlungsstärke (I) wurde mit Hilfe des UV-Meters UVA-365 des Herstellers Lutron Electronic ermittelt. Laut Herstellerangaben erfasst der Sensor Strahlung im Wellenlängenbereich von 320 bis 390 nm mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei 365 nm. Die kreisförmige Sensorfläche besitzt einen Durchmesser von $(1,8 \pm 0,1)$ cm. Der Betrieb des Gerätes ist in drei Messbereichen möglich:

Messbereich 1: von 0,20 - 199,90 ($\pm 2\%$) $\mu\text{W cm}^{-2}$

Messbereich 2: von 0,002 - 1,999 ($\pm 2\%$) mW cm^{-2}

Messbereich 3: von 0,02 - 20,00 ($\pm 2\%$) mW cm^{-2}

Für alle durchgeführten Messungen (1 und 15 W m^{-2} bzw. $0,1$ bis $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$) wurde Messbereich 2 gewählt.

3.4.4 Temperatur-Feuchte-Messgerät

Die Bestimmung der relativen Luftfeuchte sowie der Temperatur erfolgte mit dem Temperatur-Feuchte-Messgerät TFM 100 des Herstellers ELV Elektronik AG. Laut Herstellerangaben werden Temperaturen im Bereich von -40 bis $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) erfasst. Die relative Feuchte wird im Bereich von 0 bis $99,5 \%$ ($\pm 0,5 \%$) detektiert. Der von der Anzeigeeinheit abgesetzte Temperatur-Feuchte-Sensor wurde direkt im Reaktor platziert und die erhaltenen Daten mit dem integrierten Datenlogger für ca. 30 min aufgezeichnet. Die Werte wurden mit der zugehörigen Software (TFM 100) über eine USB-Schnittstelle ausgelesen. Mithilfe der gemessenen Feuchte- und Temperaturdaten konnte die absolute Luftfeuchte (AH / mol m^{-3}) berechnet werden.

4 Ergebnisse

Untersucht wurde der Abbau von NO, NO₂ sowie von Gasgemischen aus NO und NO₂ in Anlehnung an den ISO-Standard 22197-1^[1]. Betrachtet wurden die Reproduzierbarkeit der angewandten Messmethode, die Abhängigkeit der Gaskonzentration am Reaktorausgang von der Länge der eingesetzten Pulverprobe, sowie in verschiedenen Messreihen die Variation der Messparameter Schadgaseingangskonzentration, Bestrahlungsstärke und absolute Luftfeuchte (AH).

4.1 Beschreibung der einzelnen Messdiagramme

4.1.1 Photokatalytischer Abbau von NO

Um eine katalytische Umsetzung von NO ohne UV-A-Bestrahlung auszuschließen, wird in Abb. 4-1 ein Konzentrations-Zeit-Profil gezeigt, bei dem die Messung zum Abbau von NO in Anwesenheit des Photokatalysators (Pulverpressling aus Aeroxide TiO₂ P25), jedoch unter Ausschluss von UV-A-Bestrahlung, durchgeführt wurde.

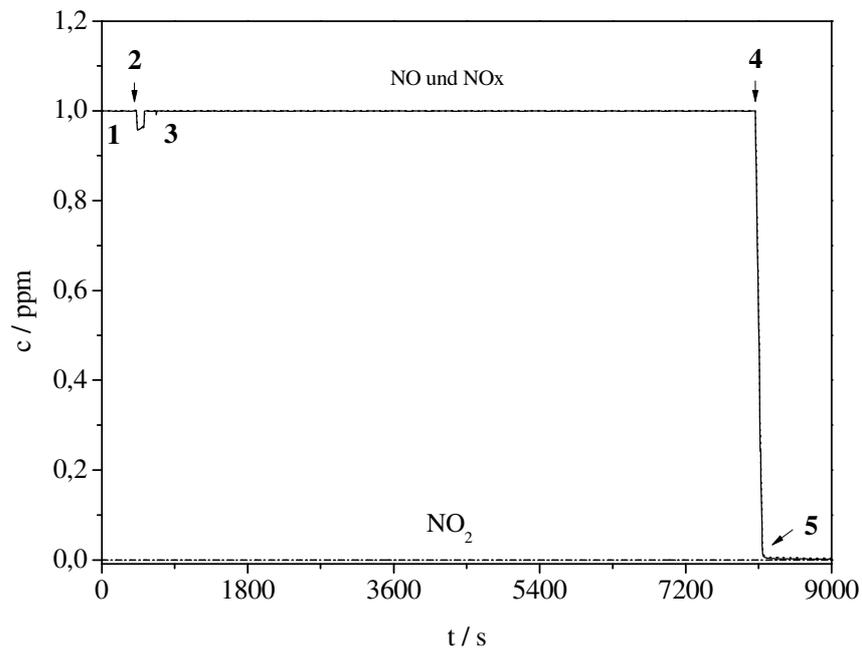


Abb. 4-1: Vom NO/NO_x-Analysator (APNA-360) ausgegebenes Messdiagramm, bei dem die Messung zum photokatalytischen Abbau von NO ohne Bestrahlung ($I = 0 \text{ W m}^{-2}$), jedoch in Anwesenheit des Photokatalysators durchgeführt wurde. Aufgetragen sind die NO-Konzentration $c(\text{NO})$ (-), die NO₂-Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (- -) und die NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (- · -) in Abhängigkeit von der Zeit t . Das Messdiagramm wurde ansonsten unter ISO-Bedingungen aufgenommen: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Bypassbetrieb; 2) Dunkeladsorption; 3) stationäre Phase nach der Dunkeladsorption 4) Abstellen des NO/N₂-Stroms; 5) Desorptionsphase.

Zu Beginn der Messung in Abb. 4-1 sind die stationären Konzentrationen von NO, NO₂ und NO_x zu erkennen (1). Das Gasgemisch wird in dieser Phase nicht durch den Reaktor, sondern im Bypass-Modus direkt zum Analysator geleitet. Sobald der Gasstrom in den Reaktor und damit über die Probe geführt wird (2), durchlaufen die NO- und die NO_x-Konzentration ein lokales Minimum, das gefolgt von einem Konzentrationsanstieg wieder in der Einstellung eines stationären Zustands endet (3), der über die Dauer der Messung erhalten bleibt. Der beobachtete Konzentrationsabfall und -anstieg kann als Adsorption der Gasmoleküle an der Reaktor- und Katalysatoroberfläche während der Dunkelphase betrachtet werden^[1]. Das Abstellen des NO/N₂-Stroms nach 2 h führt zunächst zu einem rapiden Absinken sowohl der NO- als auch der NO_x-Konzentration (4); anschließend nähern sich die NO- und damit auch die NO_x-Konzentration dem Nullwert langsam an, wofür die Desorption von NO von der Katalysatoroberfläche verantwortlich ist (5). Aus Abb. 4-1 ist somit erkennbar, dass ohne

UV-A-Bestrahlung, jedoch in Anwesenheit des Photokatalysators keine Umsetzung von NO zu beobachten ist.

Abb. 4-2 zeigt ein typisches Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO unter UV-A-Bestrahlung.

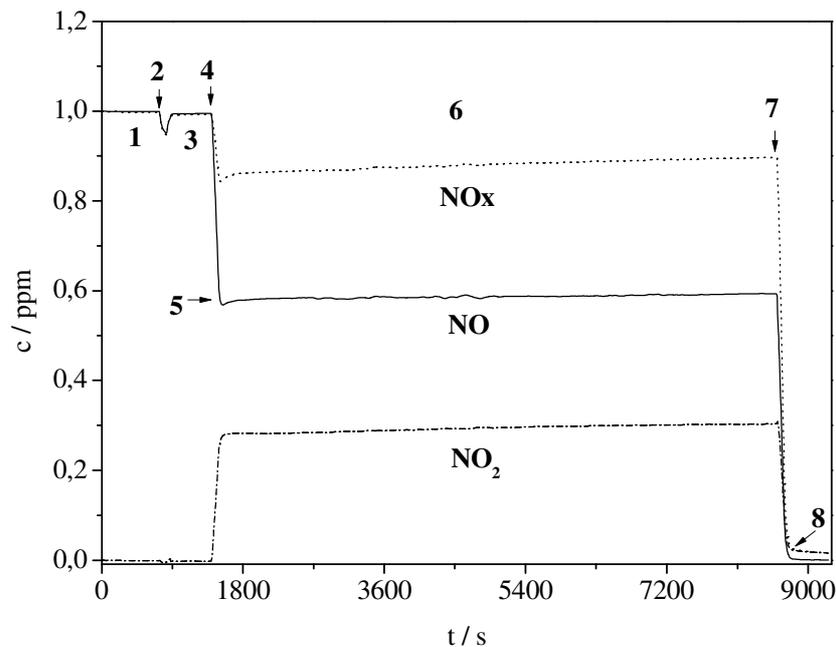
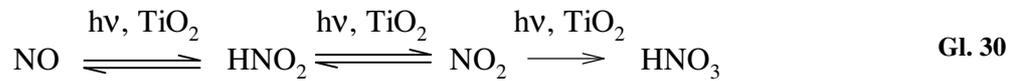


Abb. 4-2: Vom NO/NO_x-Analysator (APNA-360) ausgegebenes Messdiagramm für den photokatalytischen Abbau von NO. NO-Konzentration $c(\text{NO})$ (-), NO₂-Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (-.-), NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (-.-) in Abhängigkeit von der Zeit t . Das Messdiagramm wurde unter ISO-Bedingungen aufgenommen: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Bypassbetrieb; 2) Dunkeladsorption; 3) stationäre Phase bei abgedunkeltem Reaktor = Reaktoreingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$); 4) Beginn der Bestrahlung; 5) Lichtadsorptionsspeak; 6) Bestrahlungszeitraum; 7) Ende der Bestrahlung und gleichzeitiges Abstellen des NO/N₂-Stroms = Reaktorausgangskonzentration ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$); 8) Desorptionsphase.

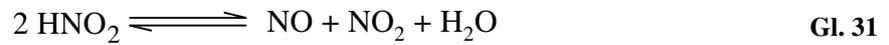
Wiederum sind zu Beginn die stationären Konzentrationen von NO, NO₂ und NO_x zu erkennen (1). Das Gasgemisch wird dabei am Reaktor vorbei direkt zum Analysator geführt. Wird der Gasstrom in den Reaktor und damit über die Probe geleitet, kann erneut ein lokales Minimum der NO- und NO_x-Konzentration, gefolgt von einem Konzentrationsanstieg bis zu einem stationären Zustand, beobachtet werden (2). Dies wird als Adsorption der Gasmoleküle an der Reaktor- und Katalysatoroberfläche während der Dunkelphase angesehen^[1]. Die stationären Konzentrationen, die sich nach der Dunkeladsorption einstellen, werden als Reaktoreingangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$)

definiert (3). Der darauf folgende abrupte Abfall der NO- und NO_x-Konzentration, verbunden mit einem ebensolchen Anstieg der NO₂-Konzentration, kennzeichnen den Bestrahlungsbeginn und den damit verbundenen Beginn der photokatalytischen Umsetzung von NO zu NO₂ über HNO₂, sowie zum Endprodukt der Oxidation, HNO₃ (4)^[32].



Nach Bestrahlungsbeginn durchlaufen die NO und NO_x-Konzentrationen wiederum ein lokales Minimum (5), verbunden mit einem sofortigen Konzentrationsanstieg zu einem stationären Zustand (6). Der dabei entstehende Peak zwischen Konzentrationsminimum und stationärer Phase wird als Lichtadsorption bezeichnet und kennzeichnet die Stoffmenge, die aufgrund des Bestrahlungsbeginns zusätzlich auf dem Photokatalysator adsorbiert wird ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{Licht}}$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}_x)_{\text{Licht}}$)^[70]. Das Ende der Bestrahlung und das Abschalten des NO-Stroms nach 2 h führt zunächst zu einem rapiden Absinken sowohl der NO- als auch der NO₂-Konzentration (7); danach nähern sich die NO_x- und damit auch die NO₂-Konzentration dem Nullwert nur langsam an, wofür die relativ langsam verlaufende Desorption von NO₂ von der Katalysatoroberfläche verantwortlich ist (8). Die in den folgenden Kapiteln vorgestellte Auswertung der Messergebnisse für den photokatalytischen Abbau von NO erfolgt ausschließlich über die umgesetzten und abgebauten Stoffmengen von NO und NO_x, da durch den verwendeten NO/NO_x-Analysator (APNA-360, Horiba), der eine positive Querempfindlichkeit von HNO₂ von 80 % aufweist, nicht geprüft werden kann, welche Menge an NO zu HNO₂ oder zu NO₂ oxidiert wird. Für HNO₃ ist laut Herstellerangaben keine Querempfindlichkeit detektierbar^[67]. Um diese Angaben zu prüfen, wurde die Gaswaschflasche, die zur Befeuchtung der durchströmenden Luft vorhanden war, jeweils mit 300 mL einer 4,7 · 10⁻⁵ % HNO₂ (0,3 · 10⁻³ mol) oder einer 1 % HNO₃-Lösung (0,48 mol) befüllt und mit der gleichen Menge an Trägergas durchspült, die auch bei den photokatalytischen Abbau von NO eingesetzt wird (3 L min⁻¹, Druckluft). Ohne Photokatalysator und unter Lichtausschluss wurde dabei getestet, ob am Analysator NO₂ bzw. NO_x detektierbar ist. Die Wahl der Konzentration von HNO₃ erfolgte dabei so, dass in Bezug auf die während der photokatalytischen Abbaureaktion erzeugten Mengen von HNO₃ ((0,07 - 3,72) · 10⁻⁶ mol) (Tab. 6-1 und Tab. 6-7), berechnet aus den entfernten Stoffmengen an NO_x, ein deutlicher Überschuss dieser Komponente in der Gaswaschflasche vorhanden war. Die Konzentration von HNO₂ hingegen wurde so gewählt, dass bezogen auf die

gebildeten Mengen von NO_2 $((0,25 - 6,92) \cdot 10^{-6} \text{ mol})$ (Tab. 6-1 und Tab. 6-6) zwar noch ein großer Überschuss vorhanden war, eine Disproportionierung, aufgrund einer zu hohen HNO_2 Konzentration, jedoch ausgeschlossen werden konnte.



Der Einsatz der 1 % HNO_3 -Lösung in den Gaswaschflaschen führte zu keinem nennenswerten Nachweis von HNO_3 in Form von NO_x , jedoch konnten bei der Verwendung der HNO_2 -Lösung nennenswerte Mengen an HNO_2 in Form von NO_2 $(1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol})$ in 1 h detektiert werden.

4.1.2 Photokatalytischer Abbau von NO_2

Bevor ein Diagramm für den photokatalytischen Abbau von NO_2 unter Bestrahlung vorgestellt wird, ist in Abb. 4-3 ein Diagramm gezeigt, bei dem in Anwesenheit des Photokatalysators aber ohne UV-A-Bestrahlung geprüft wird, ob eine Umsetzung von NO_2 möglich ist.

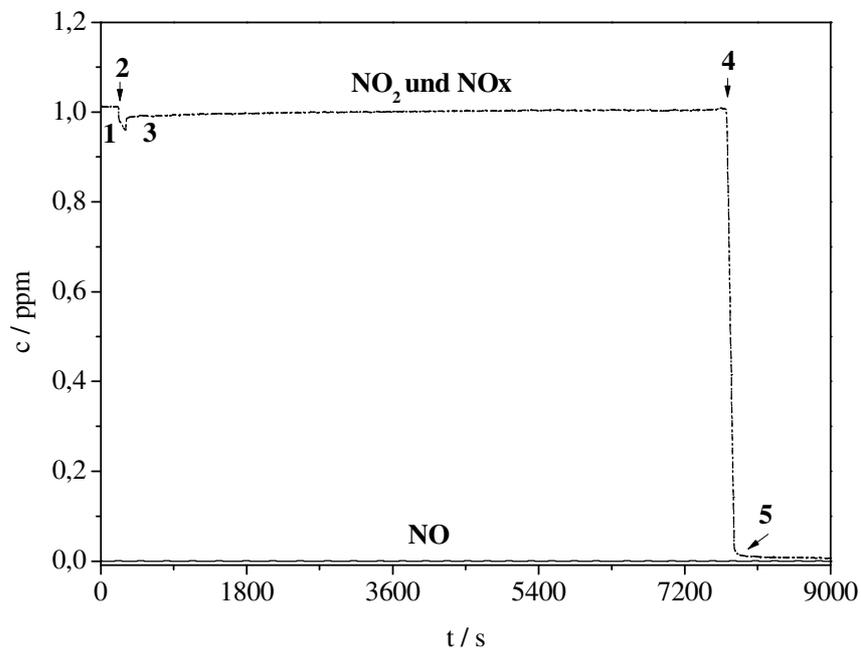


Abb. 4-3: Messdiagramm für den photokatalytischen Abbau von NO_2 ohne Bestrahlung $I = 0 \text{ W m}^{-2}$, jedoch in Anwesenheit des Photokatalysators. Aufgetragen sind die NO_2 -Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (---), die NO -Konzentration $c(\text{NO})$ (-) und die NO_x -Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (--) in Abhängigkeit von der Zeit t . Das Messdiagramm wurde ansonsten unter ISO-Bedingungen aufgenommen: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Bypassbetrieb; 2) Dunkeladsorption; 3) stationäre Phase nach der Dunkeladsorption 4) Abstellen des NO_2/N_2 -Stroms; 5) Desorptionsphase.

Bei Betrachtung der Abb. 4-3 wird deutlich, dass, nachdem sich die stationären Konzentrationen von NO , NO_2 und NO_x im Bypass-Modus eingestellt haben (1) und die Adsorption von NO und NO_x am Photokatalysator im Reaktor-Modus beendet ist (2), keine Umsetzung von NO_2 , nach erneuter Einstellung des stationären Zustands (3), beobachtet werden kann. Auffällig ist, dass die stationären Konzentrationen von NO und NO_x nach der Dunkeladsorption geringer sind als davor. In Abb. 4-4 wird ein typisches vom NO/NO_x -Analyser ausgegebenes Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO_2 gezeigt.

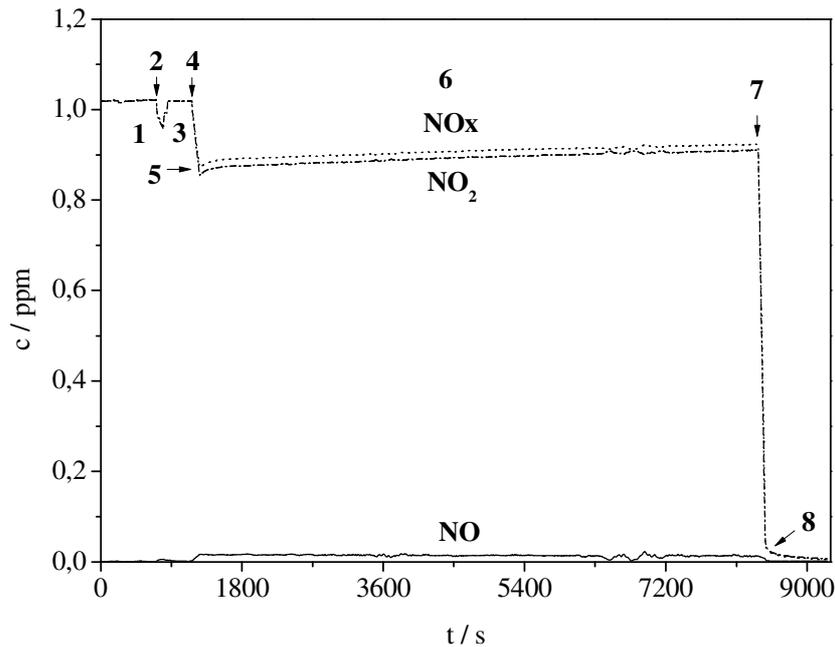


Abb. 4-4: Vom NO/NO_x-Analysator (APNA-360) ausgegebenes Messdiagramm für den photokatalytischen Abbau von NO₂. NO-Konzentration $c(\text{NO})$ (-), NO₂-Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (-·-), NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (- -) in Abhängigkeit von der Zeit t . $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Bypassbetrieb; 2) Dunkeladsorption; 3) stationäre Phase bei abgedunkeltem Reaktor = Reaktoreingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$); 4) Beginn der Bestrahlung; 5) Lichtadsorptionspeak; 6) Bestrahlungszeitraum; 7) Ende der Bestrahlung und gleichzeitiges Abstellen des NO₂-Stroms = Reaktorausgangskonzentration von NO₂ ($c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$); 8) Desorptionsphase.

Die stationären Konzentrationen von NO₂, NO_x und NO sind in der Phase 1 des Diagramms zu erkennen, während das Gasgemisch nicht durch den Reaktor, sondern direkt zum Analysator geleitet wird. Nach Umschalten in den Reaktor-Modus durchlaufen die NO₂- und die NO_x-Konzentration ein lokales Minimum, das gefolgt von einem Konzentrationsanstieg wieder in der Einstellung eines stationären Zustands endet und als Adsorption der Gasmoleküle an der Reaktor- und Katalysatoroberfläche angesehen wird^[1]. Die sich nach der Dunkeladsorption einstellenden stationären Konzentrationen geben für alle drei Gase (3) die Reaktoreingangskonzentrationen wieder: NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$). Mit dem Belichtungsbeginn (4) sinken die NO₂- bzw. die NO_x-Konzentrationen schlagartig ab, während die NO-Konzentration minimal ansteigt. Der Anstieg der NO-Konzentration kann bedeuten, dass neben der Oxidation von NO₂ zu HNO₃ eine Reduktionsreaktion von NO₂ zu NO stattfindet.

Nach Bestrahlungsbeginn ist für die NO_2 - und die NO_x -Konzentrationen ebenfalls ein lokales Minimum (5), verbunden mit einem sofortigen Konzentrationsanstieg zu einem stationären Zustand (6) erkennbar. Der dabei entstehende Peak zwischen Konzentrationsminimum und stationärer Phase wird wiederum als Lichtadsorption bezeichnet und kennzeichnet die Stoffmenge, die aufgrund des Bestrahlungsbeginns zusätzlich auf dem Photokatalysator adsorbiert wird ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{Licht}}$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}_x)_{\text{Licht}}$)^[70]. Das Ende der Bestrahlung und das Abschalten des NO_2 -Stroms nach 2 h führt zu einem sofortigen Absinken der geringen NO -Konzentration auf den Wert Null (8); die NO_x - und damit auch die NO_2 -Konzentration nähern sich hingegen nur langsam dem Nullwert, wofür die relativ langsam verlaufende Desorption von NO_2 verantwortlich ist. Die Auswertung zum photokatalytischen Abbau von NO_2 erfolgt über die Betrachtung aller drei Komponenten, da eine Oxidation von NO_2 zu HNO_3 sowie eine Reduktionsreaktion von NO_2 zu NO zu beobachten ist. Bei den Ergebnissen zum photokatalytischen Abbau von NO_2 muss beachtet werden, dass der verwendete Analysator eine 80 %ige Querempfindlichkeit auf HNO_2 aufweist.

4.1.3 Photokatalytischer Abbau von NO/NO_2 -Gasgemischen

Abb. 4-5 zeigt ein typisches Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau einer Gasmischung aus NO und NO_2 . Die Eingangskonzentrationen von NO und NO_2 wurden auf 0,5 ppm ($20,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) eingestellt, daraus ergab sich eine Gesamtschadgaskonzentration von 1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$).

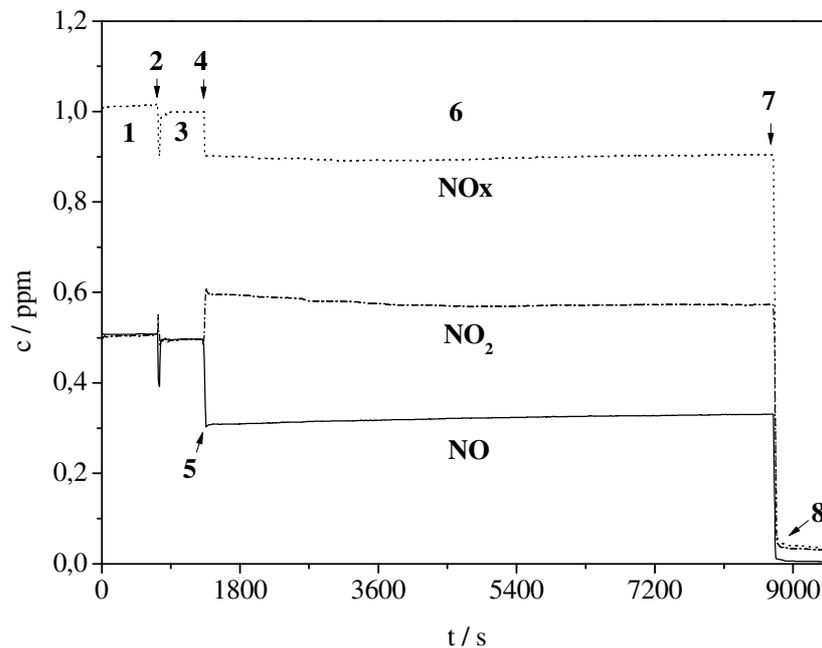


Abb. 4-5: Vom NO/NO_x-Analyser (AC32M) ausgegebenes Messdiagramm für den photokatalytischen Abbau eines NO/NO₂-Gasgemisches. NO-Konzentration $c(\text{NO})$ (-), NO₂-Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (-·-), NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (--) in Abhängigkeit von der Zeit t . $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 0,5$ ppm, $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 0,5$ ppm, Bestrahlungsstärke $I = 10 \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Bypassbetrieb; 2) Dunkeladsorption; 3) stationäre Phase bei abgedunkeltem Reaktor = Reaktoreingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO})$ und $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$; 4) Beginn der Bestrahlung; 5) Lichtadsorption; 6) Bestrahlungszeitraum; 7) Ende der Bestrahlung und gleichzeitiges Abstellen des NO/N₂-Stroms = Reaktorausgangskonzentration $c_{\text{aus}}(\text{NO})$ und $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$; 8) Desorptionsphase.

Zu Beginn sind die stationären Konzentrationen von NO, NO₂ und NO_x im Bypass-Modus erkennbar (1), während das Gasgemisch nicht durch den Reaktor sondern direkt zum Analysator geleitet wird. Beim Umschalten in den Reaktor-Modus wird für die NO- und die NO_x-Konzentration ein lokales Minimum durchlaufen, das gefolgt von einem Konzentrationsanstieg wieder in der Einstellung eines stationären Zustands endet (2). Der beobachtete Konzentrationsabfall und -anstieg wird durch die Adsorption der Gasmoleküle an der Reaktor- und der Katalysatoroberfläche ausgelöst^[1]. Für die NO₂-Konzentration ist während der Dunkeladsorption (2) keine Konzentrationsänderung zu beobachten. Die stationären Konzentrationen, die sich nach der Dunkeladsorption für alle drei Gase einstellen (3), sind wiederum die Reaktoreingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$). Nach dem Start der Bestrahlung (4) sinkt die NO-Konzentration stark ab, während die NO₂-Konzentration weniger stark ansteigt. Entsprechend ist eine

Konzentrationserniedrigung von NO_x zu beobachten. Für die NO- und die NO_x-Konzentrationen ist nach Bestrahlungsbeginn ein lokales Minimum (5), verbunden mit einem sofortigen Konzentrationsanstieg zu einem stationären Zustand (6) erkennbar. Der dabei entstehende Peak zwischen Konzentrationsminimum und stationärer Phase wird wiederum als Lichtadsorption gedeutet und kennzeichnet die Stoffmengen an NO und NO_x, die aufgrund des Bestrahlungsbegins zusätzlich auf dem Photokatalysator adsorbiert werden ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}_x)_{\text{hv}}$)^[70]. Die Beendigung der Bestrahlung und der Schadgaszufuhr nach 2 h führt zunächst zu einem rapiden Absinken sowohl der NO- als auch der NO₂-Konzentration (7); danach nähern sich die NO_x- und damit auch die NO₂-Konzentration dem Nullwert nur langsam an, wofür die relativ langsam verlaufende Desorption von NO₂ von der Katalysatoroberfläche verantwortlich ist (8). Die in den folgenden Kapiteln präsentierte Auswertung zum photokatalytischen Abbau von NO/NO₂-Gasgemischen erfolgt mithilfe der Datenreihen von allen drei ausgegebenen Größen.

4.2 Wiederholungsmessungen bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m⁻²

Für die komplette Durchführung einer Messung, zum photokatalytischen Abbau von NO, NO₂ und NO/NO₂-Gasgemischen, werden insgesamt 3 Stunden benötigt. Dies hat zur Folge, dass die Wiederholung aller Versuche, die im Folgenden vorgestellt werden, sehr zeitaufwändig wäre. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die Reproduzierbarkeit der Messmethode geprüft, bevor anschließend die Messreihen vorgestellt werden, bei denen Messparameter wie Eingangskonzentration, Schadgas, Bestrahlungsstärke, relative Luftfeuchte und Trägergas variiert werden. Dafür wurde die Messreihe bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m⁻² ($29,68 \cdot 10^{-6}$ einstein m⁻² s⁻¹), 50 % relativer Luftfeuchte und variierender Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), komplett wiederholt. Daraus resultieren zwei Messreihen, M₁ und M₂, die in einem zeitlichen Abstand von sechs Monaten durchgeführt wurden. Für jede Messung wurde ein unbenutzter Katalysatorpressling aus Aeroxide TiO₂ P25 verwendet. In Abb. 4-6 sind die Reaktionsraten der Messreihen M₁ und M₂ für den photokatalytischen Abbau von NO in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) aufgetragen. Die Eingangskonzentration wurde in einem Bereich von 0,05 bis 1,3 ppm ($(2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6}$ mol m⁻³) variiert. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tab. 4-1. Die Reaktionsraten wurden aus den in Tab. 6-4 (M₁) und Tab. 6-5 (M₂) angegebenen umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$) und mit Hilfe der Gl. 32 bestimmt.

$$R_i = \frac{n_i}{A \cdot \Delta t}$$

Gl. 32

R_i : Reaktionsrate der jeweiligen Komponente ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),
 n_i : umgesetzte bzw. entfernte Stoffmenge der jeweiligen Komponente (mol),
 A : Oberfläche der Probe ($39,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$),
 Δt : Dauer der Messung (7200 s).

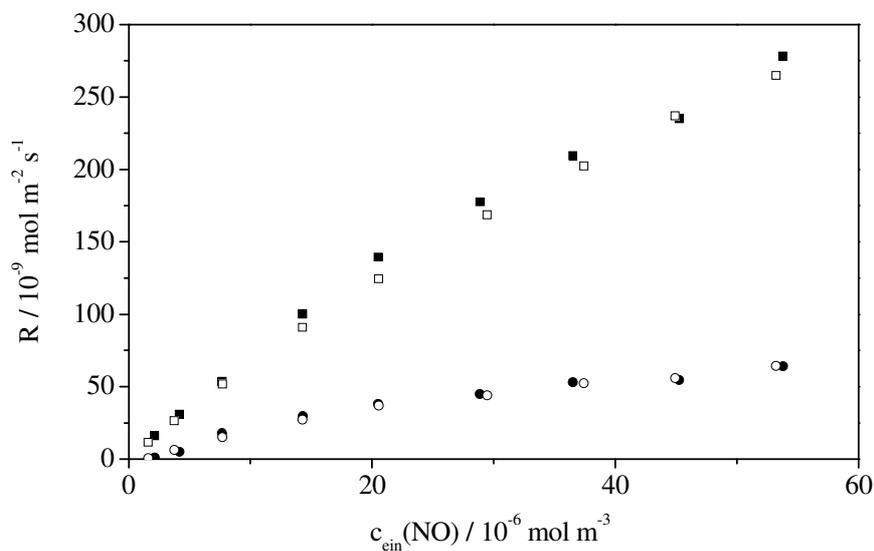


Abb. 4-6: Reaktionsraten für den Abbau von NO (■, □) und NOx (●, ○) als Funktion der Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO})$, für zwei verschiedene Messreihen M_1 (■, ●) und M_2 (□, ○) bei gleicher Bestrahlungsstärke von $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$ ($29,68 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Für jede Messung wurde ein unbenutzter Katalysatorpressling aus Aeroxide $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ verwendet. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO})$) sind im Anhang in Tab. 6-4 (M_1) und Tab. 6-5 (M_2) angegeben.

Der Vergleich der Reaktionsraten für den Abbau von NO und NOx bei gleicher Eingangskonzentration an NO zeigt, dass die erhaltenen Messdaten gut übereinstimmen und nur sehr geringe Abweichungen zwischen den Reaktionsraten erhalten werden. Auffällig ist, dass die Werte für NO der ersten Messreihe (M_1), außer bei der Eingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 45,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$), stets höher liegen als die der zweiten Messreihe (M_2), was dadurch erklärt werden kann, dass die Ist-Werte der Bestrahlungsstärke für M_1 etwas höher liegen als für M_2 (Tab. 6-4 (M_1) und Tab. 6-5 (M_2)). Die Kurvenverläufe sind für beide Messreihen und Komponenten identisch und zeigen einen nichtlinearen Anstieg der

Reaktionsraten als Funktion der Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). In Abb. 4-6 und Tab. 4-1 konnte gezeigt werden, dass die Reproduzierbarkeit der Messmethode mit einer mittleren Abweichung von 7 % (maximale Abweichung 10 %), für photokatalytische Reaktionen sehr gut ist, daher werden in den folgenden Kapiteln nur ausgewählte Experimente wiederholt.

Tab. 4-1: Reaktionsraten für den Abbau von R_{NO} und R_{NOx} für zwei Messreihen M_1 und M_2 , durchgeführt bei gleicher Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$ ($29,68 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und Variation der Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten und entfernten Stoffmengen von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) bzw. NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NOx})$) sind im Anhang in Tab. 6-4 (M_1) und Tab. 6-5 (M_2) angegeben.

	M_1	M_2	M_1	M_2
$c_{\text{ein}}(\text{NO}) / 10^{-6}$ mol m ⁻³	$R_{\text{NO}} /$ 10 ⁻⁹ mol m ⁻² s ⁻¹	$R_{\text{NO}} /$ 10 ⁻⁹ mol m ⁻² s ⁻¹	$R_{\text{NOx}} /$ 10 ⁻⁹ mol m ⁻² s ⁻¹	$R_{\text{NOx}} /$ 10 ⁻⁹ mol m ⁻² s ⁻¹
2,0 ± 0,4	16,13	11,59	0,97	0,65
4,1 ± 0,3	30,81	26,34	5,00	6,34
8,2 ± 0,1	53,46	51,68	17,86	15,02
14,3 ± 0,1	100,13	90,91	29,50	27,24
20,4 ± 0,1	139,39	124,39	37,93	36,98
28,6 ± 0,4	177,50	168,54	44,93	43,95
36,8 ± 0,6	209,37	202,40	53,05	52,37
45,0 ± 0,2	234,95	236,88	54,54	55,81
53,1 ± 0,4	278,14	264,83	64,20	64,25

4.3 Abhängigkeit der Testgaskonzentration von der Länge der Pulverprobe

Um den Verlauf der Reaktorausgangskonzentration von NO und NOx in Abhängigkeit von der Probenlänge (L) zu bestimmen, wurden insgesamt 11 Messungen mit unterschiedlichen Probenlängen durchgeführt. Die Probenbreite betrug immer 4,3 cm und die Länge wurde in einem Bereich zwischen 1,0 cm und 27,6 cm durch Abdeckung der Pulverpresslinge, deren Herstellung in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, mit Aluminiumfolie oder durch Verwendung von ein oder zwei Pulverpresslingen hintereinander variiert. In Abb. 4-7 werden die jeweiligen Eingangskonzentrationen von NO und NOx ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{ein}}(\text{NOx})$) mit den dazugehörigen Reaktorausgangskonzentrationen ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NOx})$) in Abhängigkeit von der Probenlänge verglichen.

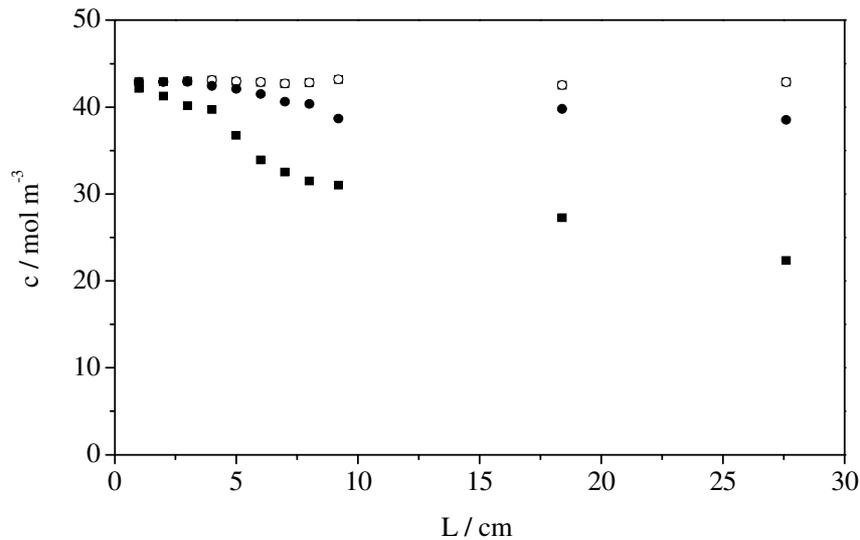


Abb. 4-7: Vergleich der Reaktoreingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) (□) und NOx ($c_{\text{ein}}(\text{NOx})$) (○) mit den dazugehörigen Reaktorausgangskonzentrationen von NO ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$) (■) und NOx ($c_{\text{aus}}(\text{NOx})$) (●) in Abhängigkeit von der Länge (L) der Pulverprobe. Die Messungen wurden ansonsten unter ISO-Standardbedingungen durchgeführt: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$ ($29,68 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abb. 4-7 ist erkennbar, dass die Reaktorausgangskonzentration von NO ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$) im Vergleich zu der Reaktoreingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO})$ erwartungsgemäß durch die längere Kontaktzeit zwischen Schadgas und Photokatalysator mit zunehmender Probenlänge abnimmt. Hingegen wird beim Vergleich der NOx-Eingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NOx})$) mit der dazugehörigen Ausgangskonzentration ($c_{\text{aus}}(\text{NOx})$) deutlich, dass erst ab einer Probenlänge von 4 cm eine Umsetzung von NOx erfolgt, die dann wiederum mit steigender Probenlänge zunimmt. Es kann somit gezeigt werden, dass über eine längere Reaktionsstrecke eine größere Stoffmenge an NO umgesetzt und an NOx entfernt werden kann. Die Umsetzung von NO nimmt mit steigender Probenlänge konstant zu, die Entfernung von NOx hingegen scheint ab einer Probenlänge von 10 cm ein Maximum zu erreichen. Da jedoch für die letzten beiden Messungen mit den größten Katalysatorlängen zwei (18,4 cm) oder drei (27,6 cm) Presslinge hintereinander gelegt wurden, kann nicht mehr von einer laminaren Strömung ausgegangen werden, da der Gasstrom zum einen nicht genügend Zeit hat um laminares Verhalten anzunehmen und zum anderen erneut an der Nahtstelle der Probenhalter Turbulenzen auftreten können. Des Weiteren ist die Bestrahlungsstärke nicht über den gesamten Reaktor homogen, was bedeutet, dass die Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} bei den Versuchen mit mehr als einem Pressling nicht als konstant angesehen werden kann. Diese Werte sind somit

sehr fehlerbehaftet. Es lässt sich dennoch festhalten, dass die Reaktorausgangskonzentrationen von NO und NO_x von der Probenlänge der verwendeten Pulverpresslinge (Länge 9,2 cm und Breite 4,3 cm) abhängig sind. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln die kinetische Auswertung auf die Reaktorein- und Ausgangskonzentration bezogen. Durch diese statische Betrachtung der Ergebnisse wird eine obere und untere Grenze für die Reaktionsraten und für kinetische Parameter, wie z.B. Geschwindigkeitskonstanten oder Gleichgewichtskonstanten, festgelegt.

Um zu überprüfen, ob die verwendeten Katalysatorpresslinge während der photokatalytischen Reaktion eine Aktivitätserniedrigung, z.B. durch Vergiftung mit Nitrat erfahren, wird in Abb. 4-8 ein Experiment gezeigt, bei dem der photokatalytische Abbau von NO über einen Zeitraum von 18 h durchgeführt wurde. Die Versuchsdurchführung erfolgte ansonsten unter den Standardbedingungen der ISO-Norm 22197-1.

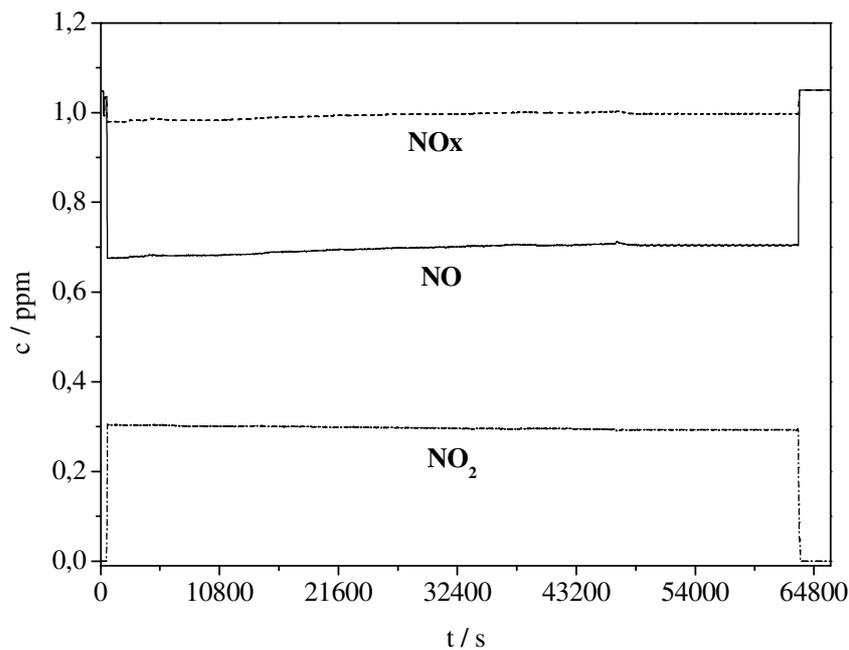


Abb. 4-8: Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO. NO-Konzentration $c(\text{NO})$ (-), NO₂-Konzentration $c(\text{NO}_2)$ (-·-), NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_x)$ (- -). Die Messung wurde über einen Zeitraum von 18 h, ansonsten jedoch unter ISO-Bedingungen durchgeführt: $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$.

Wie in Abb. 4-8 deutlich wird, ist für den photokatalytischen Abbau von NO keine nennenswerte Aktivitätserniedrigung innerhalb von 18 h zu erkennen. Die Konzentrationen von NO, NO₂ und NO_x können mit einem stationären Zustand beschrieben werden.

4.4 Ergebnisse zum Abbau von NO

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die bei der Variation der Messparameter Eingangskonzentration, Bestrahlungsstärke, relative Luftfeuchte und Trägergas erhalten wurden.

4.4.1 Variation der Eingangskonzentration von NO und der Bestrahlungsstärke

Die Eingangskonzentration an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) wurde in einem Bereich von 0,05 bis 1,3 ppm ($(2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) und die Bestrahlungsstärke zwischen 1 und 15 W m^{-2} ($(2,96 - 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) variiert. Insgesamt wurde bei neun verschiedenen Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) und fünf unterschiedlichen Bestrahlungsstärken gemessen. Die kinetische Auswertung der Messdaten erfolgt unter Einbeziehung der Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für die Komponenten NO und NO_x.

4.4.1.1 Abbau von NO

In Abb. 4-9 sind die Reaktionsraten (R_{NO}) in Abhängigkeit von der Ein- und Ausgangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$ (A) und $c_{\text{aus}}(\text{NO})$ (B)) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken aufgetragen. Die Reaktionsraten wurden mit Gl. 32 berechnet, die dafür benötigten umgesetzten Stoffmengen von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

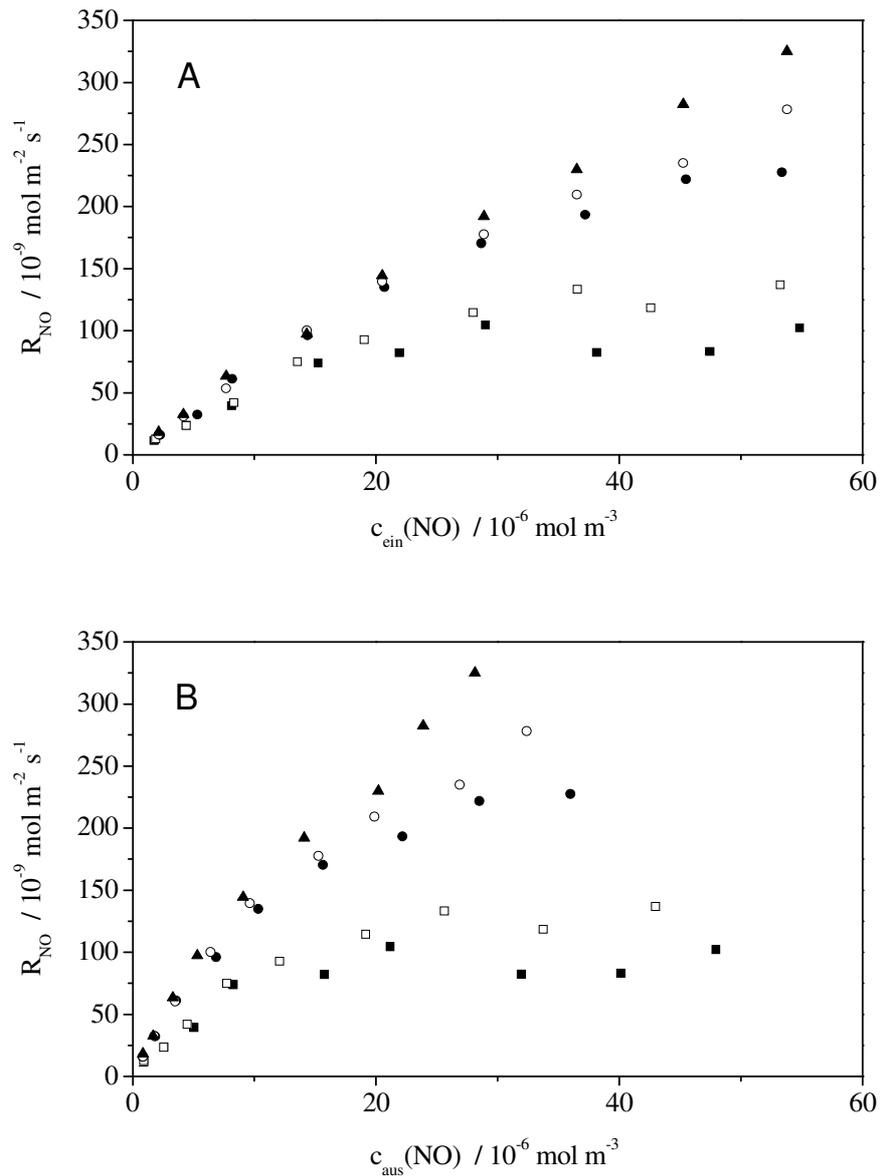


Abb. 4-9: Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) als Funktion der Eingangskonzentration (A) und der Ausgangskonzentration (B) von NO, für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

In Abb. 4-9 ist erkennbar, dass mit steigender Eingangskonzentration (A) oder steigender Bestrahlungsstärke ein nichtlinearer Anstieg der Reaktionsraten von NO zu beobachten ist. Um die Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Bestrahlungsstärke zu verdeutlichen, werden in Abb. 4-10 die Reaktionsraten als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen. Das Abflachen der Kurvenverläufe ist für niedrigere Bestrahlungsstärken in Abb. 4-9 ($1 - 3,5 \text{ W m}^{-2}$) stärker ausgeprägt als bei hohen ($7 - 15 \text{ W m}^{-2}$). Die Auftragung der

Reaktionsraten als Funktion der Ausgangskonzentration (B) zeigt das gleiche Verhalten. Die Kurven sind aufgrund der im Vergleich zur Eingangskonzentration niedrigeren Ausgangskonzentrationen an NO für alle Bestrahlungsstärken gestaucht, wobei diese Stauchung mit steigender Bestrahlungsstärke verstärkt wird.

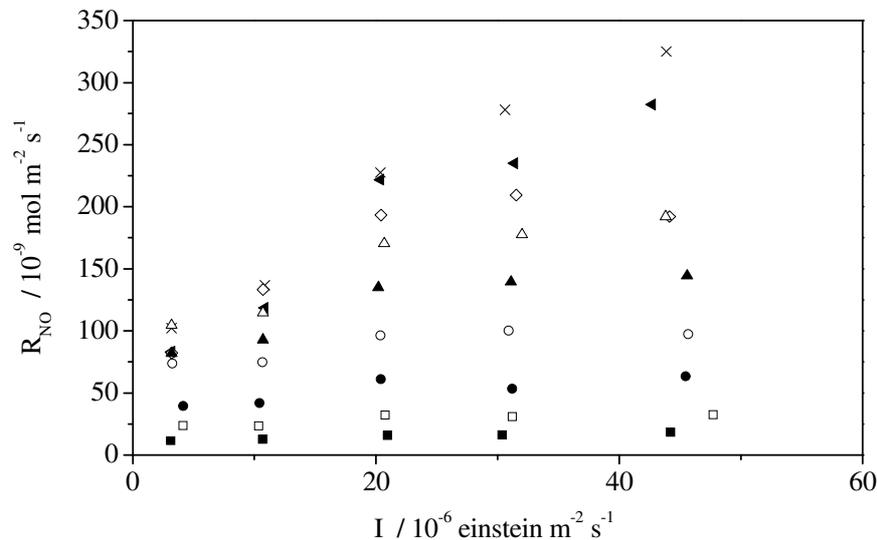


Abb. 4-10: Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) als Funktion der Bestrahlungsstärke, für neun verschiedene NO-Eingangskonzentrationen: 0,05 ppm (■); 0,1 ppm (□); 0,2 ppm (●); 0,35 ppm (○); 0,5 ppm (▲), 0,7 ppm (△); 0,9 ppm (◇), 1,1 ppm (◄); 1,3 ppm (X). $RH = 50\% \pm 2\%$, $T = 25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{umg}(NO)$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

Um aus den Daten in Abb. 4-9 und Abb. 4-10 kinetische Parameter zu bestimmen, wird der in der heterogenen Photokatalyse häufig verwendete Ansatz der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik angewandt^[8, 23, 35, 55, 57] (Gl. 19).

$$R_i = R_{i,max} \frac{K_i c_{i,j}}{1 + K_i c_{i,j}} \quad \text{Gl. 19}$$

R_i : Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

$R_{i,max}$: Maximale Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

K_i : Gleichgewichtskonstante der Komponente i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$),

$c_{i,j}$: Konzentration der Komponente i am Reaktorort j.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} ist möglich, wenn die reziproken Reaktionsraten als Funktion der reziproken Ein- und Ausgangskonzentrationen aufgetragen werden und sich dabei ein linearer Zusammenhang ergibt (Gl. 33).

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_{i,\text{max}}} \cdot \frac{1}{K_i} + \frac{1}{R_{i,\text{max}}} \quad \text{Gl. 33}$$

Die Auswertung mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wird im Folgenden exemplarisch für die Bestrahlungsstärke 15 W m^{-2} ($44,51 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) durchgeführt. Dafür sind in Abb. 4-11 die reziproken Reaktionsraten als Funktion der reziproken Ein- (A) und Ausgangskonzentrationen (B) gezeigt. Das innere Diagramm zeigt jeweils die gleiche Auftragung wie das äußere, es wurde lediglich eine feinere Skalierung gewählt, um den y-Achsenabschnitt besser zu erkennen.

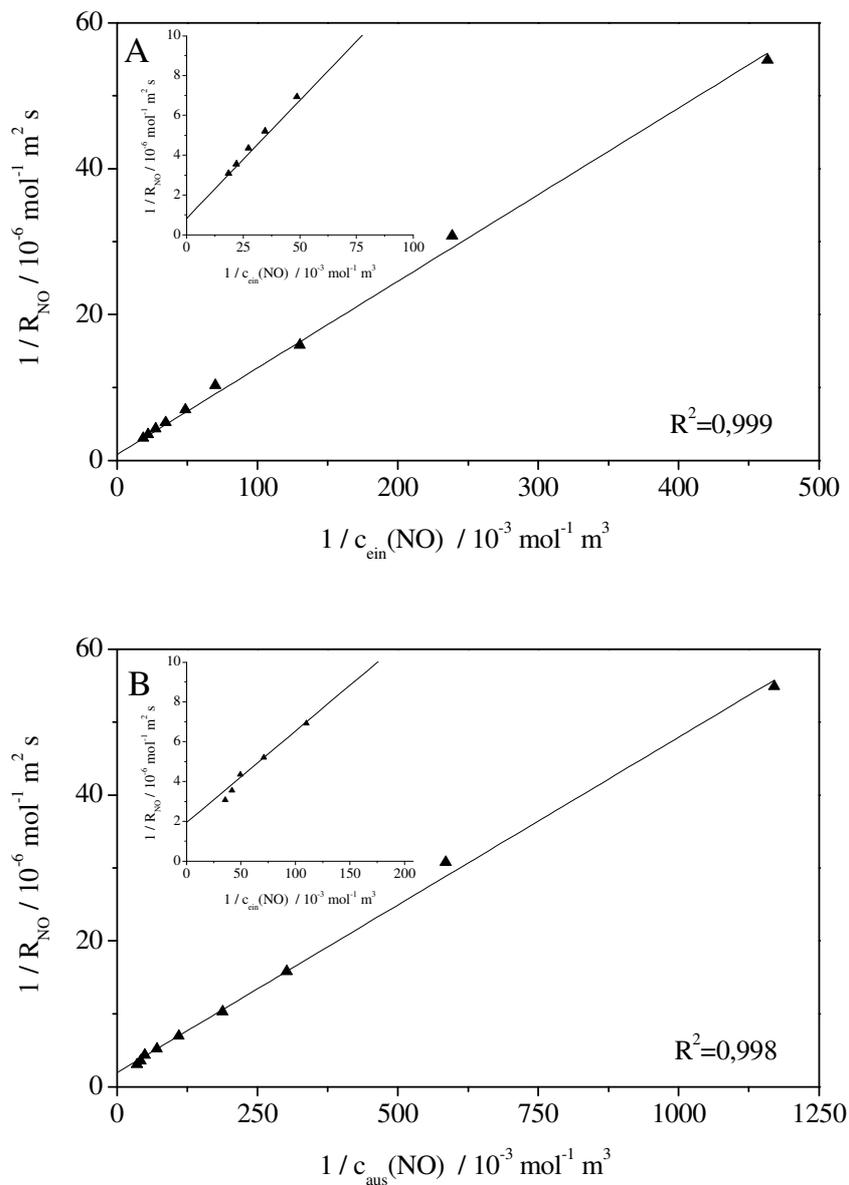


Abb. 4-11: Doppelt reziproke Auftragung der Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration (A) und der Ausgangskonzentration (B) von NO, für die Bestrahlungsstärke 15 W m^{-2} (\blacktriangle). Mithilfe der erhaltenen Geradengleichungen ist die Bestimmung der maximalen Reaktionsrate ($R_{\text{NO,max}}$) und der Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) möglich. Das innere Diagramm zeigt jeweils die gleiche Auftragung wie das äußere, es wurde lediglich eine feinere Skalierung gewählt, um den y-Achsenabschnitt besser zu erkennen.

Aus Abb. 4-11 ist ersichtlich, dass es offensichtlich einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Reaktionsrate und dem Kehrwert der NO-Eingangs- (A) bzw. NO-Ausgangskonzentration (B) gibt. Mithilfe der erhaltenen Geradengleichungen werden die maximale Reaktionsrate ($R_{\text{NO,max}}$) und die Gleichgewichtskonstante (K_{NO}) berechnet (Gl. 33). Aus den Achsenabschnitten ergeben sich die maximalen Reaktionsraten ($R_{\text{NO,max}}$), mit denen

unter Einbeziehung der Steigung die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) erfolgt. Für die Bestrahlungsstärke $I = 15 \text{ W m}^{-2}$ wurden die folgenden Geradengleichungen für die NO-Eingangs- (Gl. 34) und NO-Ausgangskonzentration (Gl. 35) bestimmt,

$$y = 118,73 \text{ s m}^{-1} \cdot x + 0,81 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s} \quad \text{Gl. 34}$$

$$y = 50,19 \text{ s m}^{-1} \cdot x + 1,94 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s} \quad \text{Gl. 35}$$

woraus sich die kinetischen Parameter für die Eingangskonzentration

$$R_{\text{NO,max}} = 12,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$K_{\text{NO}} = 0,7 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{ sowie für die Ausgangskonzentration}$$

$$R_{\text{NO,max}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$K_{\text{NO}} = 3,9 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ berechnen lassen.}$$

Mithilfe dieser kinetischen Parameter und der Gl. 19 kann der Verlauf der Reaktionsraten berechnet werden, die theoretischen Reaktionsraten sollten dann möglichst gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen, um zu zeigen, dass die Auswertung nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik sinnvoll ist. Aus diesem Grund werden in Abb. 4-12 die experimentell ermittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit von der NO-Eingangs- (A) bzw. Ausgangskonzentration (B) für die Bestrahlungsstärke 15 W m^{-2} aufgetragen und mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linien) verglichen.

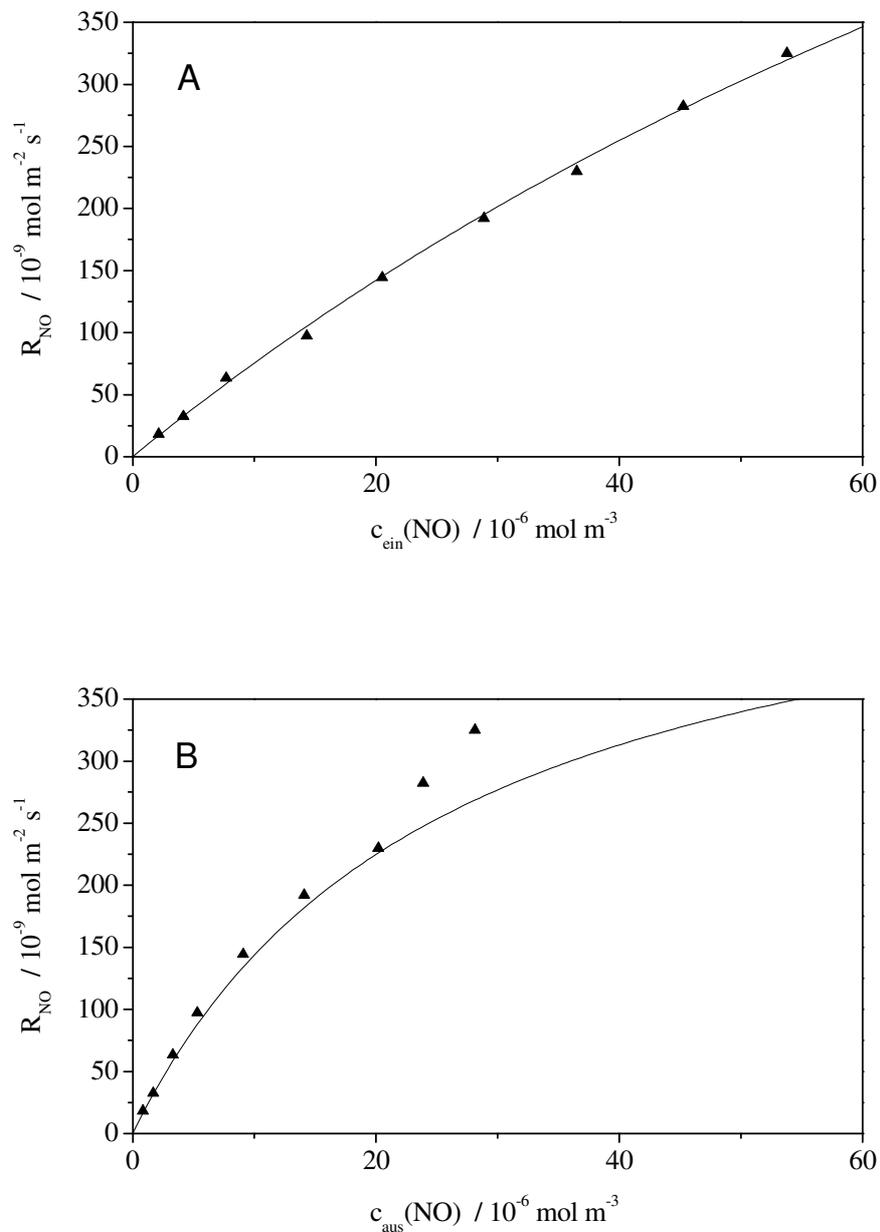


Abb. 4-12: Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit von der NO-Eingangs- (A) bzw. Ausgangskonzentration (B), für die Bestrahlungsstärke 15 W m^{-2} (\blacktriangle), mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linien). Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6). Die Linien wurden mit Gl. 19 und den kinetischen Parametern $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} berechnet.

Aus Abb. 4-12 ist ersichtlich, dass die berechneten Linien eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten zeigen. Die Auswertung nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wurde für alle untersuchten Bestrahlungsstärken genauso durchgeführt, wie für die Bestrahlungsstärke $I = 15 \text{ W m}^{-2}$ gezeigt. Die erhaltenen maximalen

Reaktionsraten und Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 4-2 mit den dazugehörigen mittleren Bestrahlungsstärken dargestellt.

Tab. 4-2: Ermittelte maximale Reaktionsraten ($R_{NO,max}$) und Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) aus der doppelt reziproken Auftragung der Reaktionsraten (R_{NO}) gegen die Eingangskonzentration (A) und die Ausgangskonzentration (B). Die Bestimmung erfolgte für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} . Die Versuche bei der Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} wurden wiederholt und aus den sich daraus ergeben zwei Messreihen (M_1 und M_2) erfolgte eine Doppelbestimmung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten.

A

$I_{Soll} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,max} / 10^{-7}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{NO} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,15$	$3,42 \pm 0,42$	1,5	4,8	0,994
3,50	$3,60 \pm 0,05$	$10,67 \pm 0,17$	2,2	3,1	0,990
7,00	$6,91 \pm 0,09$	$20,50 \pm 0,24$	7,1	0,9	0,995
10,00 (M_1)	$10,49 \pm 0,16$	$29,18 \pm 0,89$	8,9	0,9	0,999
10,00 (M_2)	$9,83 \pm 0,32$	$31,38 \pm 0,49$	7,7	0,9	0,999
15,00	$15,10 \pm 0,52$	$44,80 \pm 1,47$	12,3	0,7	0,999

B

$I_{Soll} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,max} / 10^{-7}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{NO} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,15$	$3,42 \pm 0,42$	1,2	11,5	0,990
3,50	$3,60 \pm 0,05$	$10,67 \pm 0,17$	1,5	9,4	0,976
7,00	$6,91 \pm 0,09$	$20,50 \pm 0,24$	3,0	6,4	0,998
10,00 (M_1)	$10,49 \pm 0,16$	$29,18 \pm 0,89$	4,3	4,1	0,999
10,00 (M_2)	$9,83 \pm 0,32$	$31,38 \pm 0,49$	4,2	3,9	0,999
15,00	$15,10 \pm 0,52$	$44,80 \pm 1,47$	5,2	3,9	0,998

In Abb. 4-13 werden die maximalen Reaktionsraten und Geschwindigkeitskonstanten aus Tab. 4-2 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke aufgetragen. Für die Messungen bei 10 W m^{-2} sind jeweils zwei Werte für $R_{NO,max}$ und K_{NO} angegeben, die aus den Messreihen M_1 und M_2 erhalten wurden.

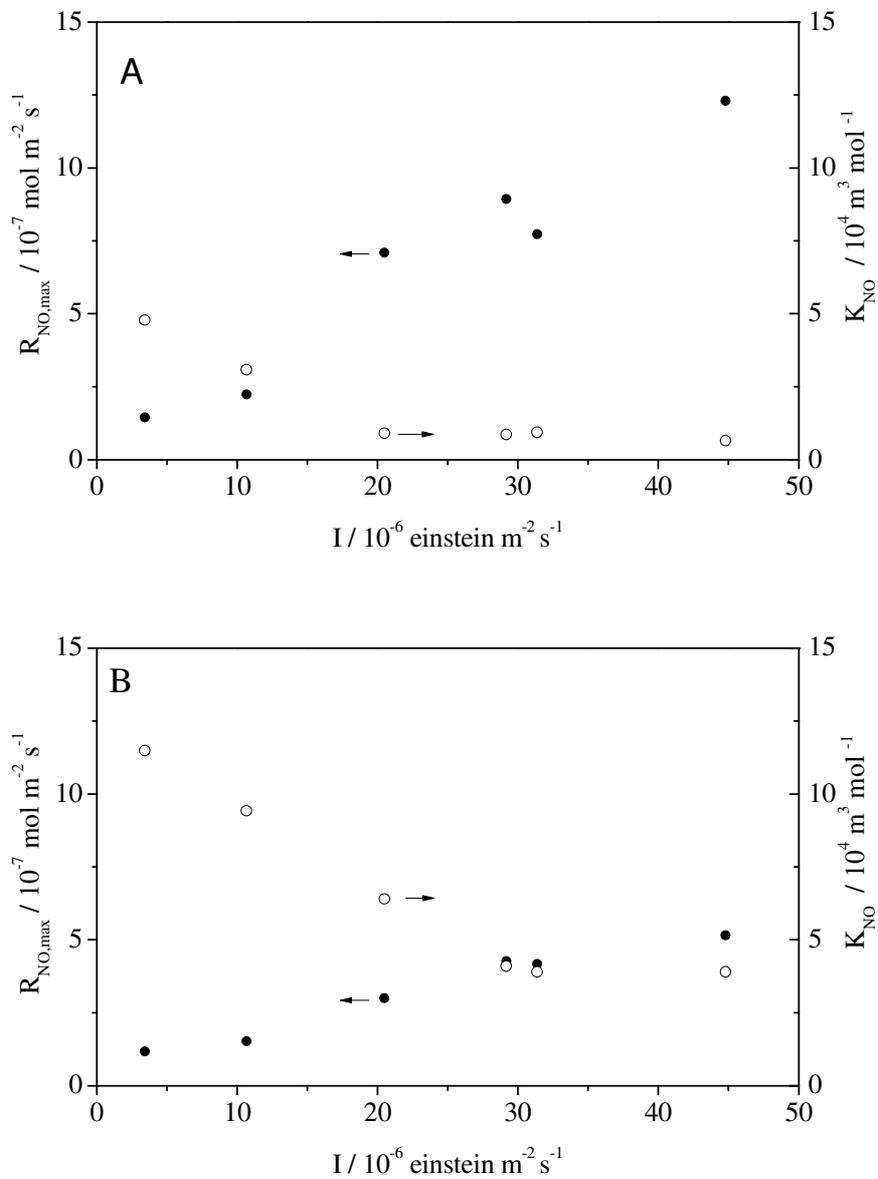


Abb. 4-13: Maximale Reaktionsraten $R_{\text{NO,max}}$ (●) und Gleichgewichtskonstanten K_{NO} (○) als Funktion der Bestrahlungsstärke (I). Die Konstanten wurden aus der Auftragung von $1/R_{\text{NO}}$ als Funktion der reziproken Eingangskonzentration $1/c_{\text{ein}}(\text{NO})$ (A) und reziproken Ausgangskonzentration $1/c_{\text{aus}}(\text{NO})$ (B) von NO ermittelt. Für die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,68 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) sind jeweils zwei Werte, ermittelt aus den Messreihen M_1 und M_2 , angegeben.

Aus Abb. 4-13 ist ersichtlich, dass die maximalen Reaktionsraten, ermittelt über die Eingangskonzentration (A) und die Ausgangskonzentration (B), mit zunehmender Bestrahlungsstärke linear ansteigen. Aus der Steigung der jeweiligen Geraden lassen sich gemäß Gl. 36 die jeweiligen Photoneneffizienzen (ξ) erkennen.

$$\xi = \frac{R_{\text{NO,max}}}{I} \quad \text{Gl. 36}$$

Für die NO-Eingangskonzentration ergibt Gl. 37 und für die Ausgangskonzentration Gl. 38:

$$y = 2,7 \cdot 10^{-2} x + 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad , \quad \text{Gl. 37}$$

$$y = 0,99 \cdot 10^{-3} x + 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} . \quad \text{Gl. 38}$$

Damit ergibt sich bezogen auf die NO-Eingangskonzentration eine Photoneneffizienz von $\xi = 2,7 \%$ und für die Ausgangskonzentration eine Photoneneffizienz von $\xi = 0,99 \%$. Die Photoneneffizienz halbiert sich somit ungefähr von Eingang zu Ausgang. Auffällig bei den obigen Geradengleichungen ist, dass in beiden Fällen ein y-Achsenabschnitt erhalten wird. Nach der Definition von photokatalytischen Reaktion wie auch im Dunkelexperiment (Abb. 4-1) gezeigt werden konnte, ist keine Reaktion im Dunkeln und somit auch kein y-Achsenabschnitt möglich. Aus diesem Grund wird der erhaltene Achsenabschnitt als Messungenauigkeit betrachtet.

Bei den auf die Eingangskonzentration bezogen Werten ist die Gleichgewichtskonstante (K_{NO}) mit Ausnahme der ersten beiden Werte konstant. Die Gleichgewichtskonstanten, bestimmt über die Ausgangskonzentrationen, nehmen monoton ab; die Abnahme ist bei hohen Bestrahlungsstärken ($> 20 \cdot 10^{-6} \text{ einstein mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) weniger stark ausgeprägt als bei niedrigeren ($< 20 \cdot 10^{-6} \text{ einstein mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die monotone Abnahme von K_{NO} in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke ist ungewöhnlich, da sich die Gleichgewichtskonstante laut Definition nicht ändern sollte.

4.4.1.2 Abbau von NOx

Die Abb. 4-14 zeigt die Reaktionsraten für den Abbau von NOx (R_{NOx}) in Abhängigkeit von der Ein- und Ausgangskonzentration von NOx ($c_{\text{ein}}(\text{NOx})$ (A) und $c_{\text{aus}}(\text{NOx})$ (B)) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken. Die Reaktionsraten wurden mit Gl. 32 berechnet, die dafür benötigten entfernten Stoffmengen von NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NOx})$) sind im Anhang in Tab. 6-1 bis Tab. 6-6 angegeben.

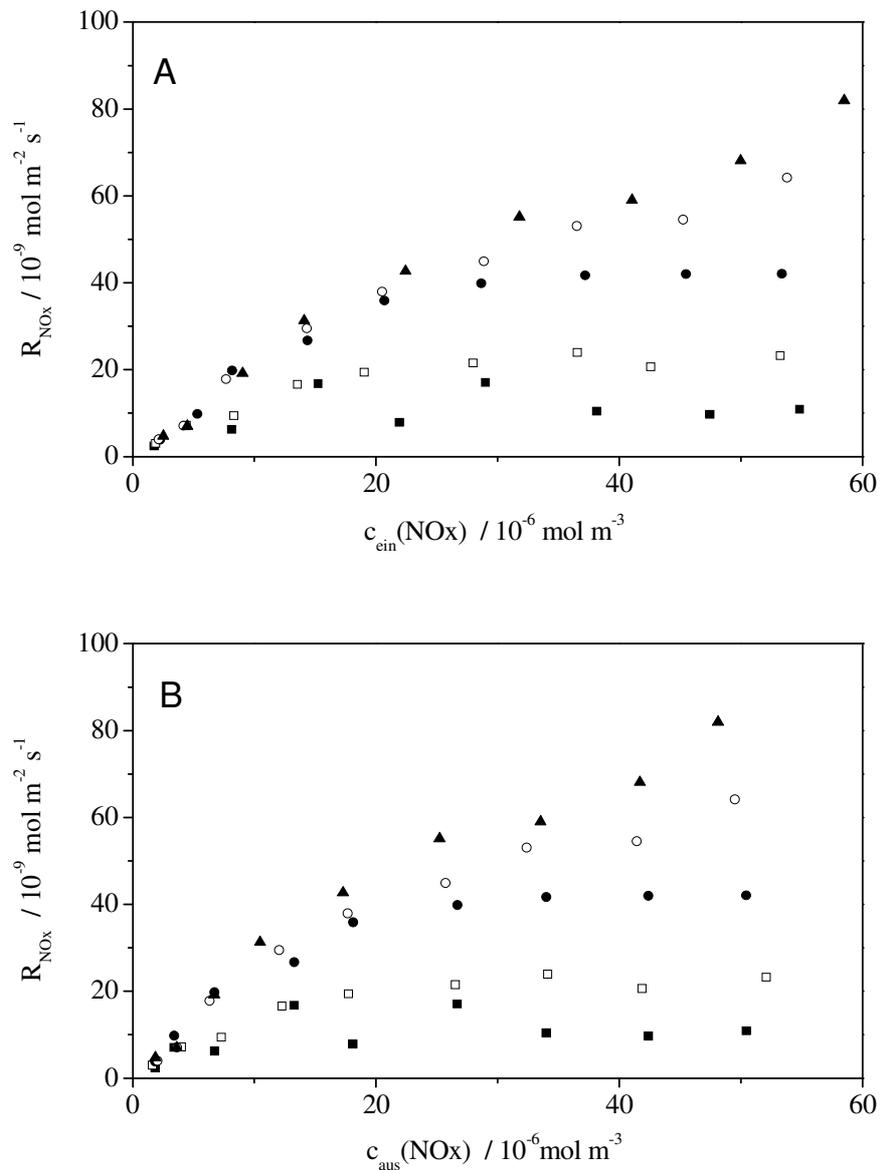


Abb. 4-14: Reaktionsraten für den Abbau von NO_x (R_{NO_x}) in Abhängigkeit von der NO_x -Eingangskonzentration (A) und der NO_x -Ausgangskonzentration (B), für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

Aus Abb. 4-14 ist ersichtlich, dass, genau wie bei den Reaktionsraten von NO , entweder mit steigender Eingangskonzentration (A) und Ausgangskonzentration (B) oder steigender Bestrahlungsstärke (Abb. 4-15) ein nichtlinearer Anstieg der Reaktionsraten von NO_x (R_{NO_x}) zu beobachten ist. Das Abflachen der Kurvenverläufe ist auch hier für niedrigere Bestrahlungsstärken ($1 - 3,5 \text{ W m}^{-2}$) stärker ausgeprägt als bei hohen ($7 - 15 \text{ W m}^{-2}$). Werden

die Reaktionsraten von NO_x als Funktion der NO_x-Ausgangskonzentration aufgetragen (B), so sind die Kurven aufgrund der niedrigeren Konzentrationen an NO für alle Bestrahlungsstärken gestaucht.

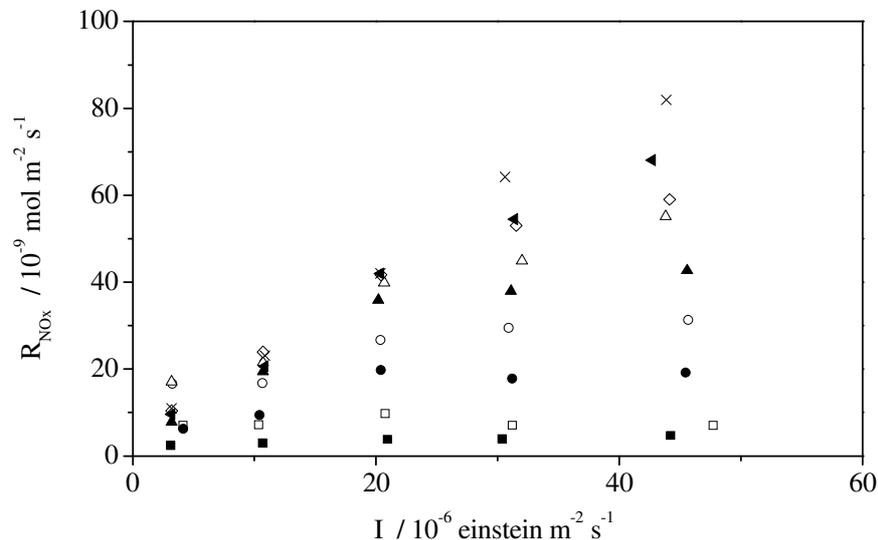


Abb. 4-15: Reaktionsraten für den Abbau von NO_x (R_{NO_x}) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke, für neun verschiedene NO_x-Eingangskonzentrationen: 0,05 ppm (■); 0,1 ppm (□); 0,2 ppm (●); 0,35 ppm (○); 0,5 ppm (▲), 0,7 ppm (△); 0,9 ppm (◇), 1,1 ppm (◄); 1,3 ppm (X). $RH = 50\% \pm 2\%$, $T = 25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO_x ($n_{ent}(NO)$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

Wie in Kapitel 4.4.1.1 wird zur Bestimmung der maximalen Reaktionsraten ($R_{NO_x,max}$) und der Gleichgewichtskonstanten (K_{NO_x}), die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik verwendet (Gl. 19). Die Auswertung wird für die Reaktionsraten von NO_x exemplarisch bei einer niedrigen Bestrahlungsstärke von $3,5\text{ W m}^{-2}$ gezeigt. Dafür sind in Abb. 4-16 die reziproken Reaktionsraten von NO_x als Funktion der Kehrwerte der NO_x-Eingangskonzentrationen (A) und Ausgangskonzentrationen (B) (Gl. 33) dargestellt. Das innere Diagramm zeigt jeweils die gleiche Auftragung wie das äußere, es wurde lediglich eine feinere Skalierung gewählt, um den y-Achsenabschnitt besser zu erkennen.

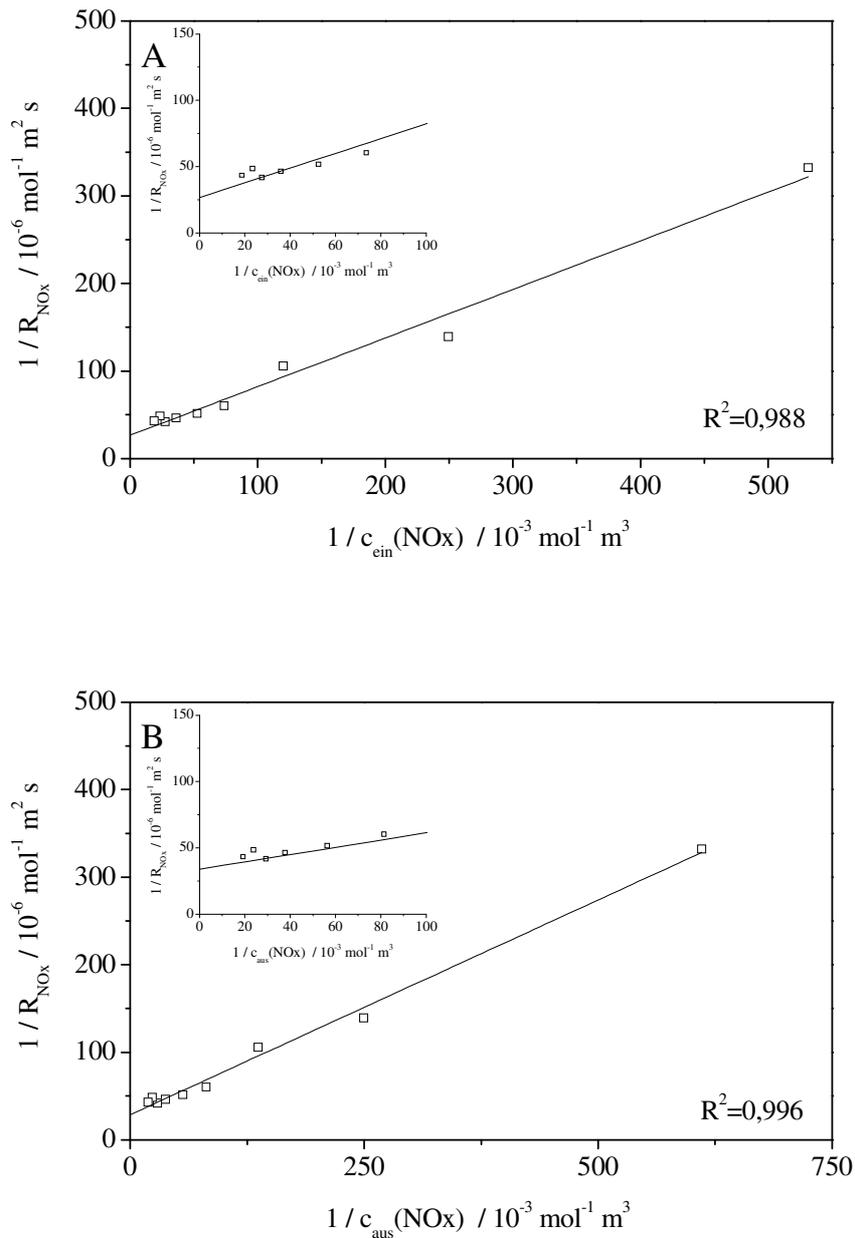


Abb. 4-16: Reziproke Auftragung der Reaktionsraten für den Abbau von NO_x (R_{NO_x}) in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration (A) und der Ausgangskonzentration (B) von NO_x , für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (\square). Mithilfe der erhaltenen Geradengleichungen kann die maximale Reaktionsrate ($R_{NO_x,max}$) und die Gleichgewichtskonstante (K_{NO_x}) bestimmt werden. Das innere Diagramm zeigt jeweils die gleiche Auftragung wie das äußere, es wurde lediglich eine feinere Skalierung gewählt, um den y-Achsenabschnitt besser zu erkennen.

Die Abb. 4-16 zeigt, dass auch für den Abbau von NO_x ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Reaktionsrate und dem Kehrwert der NO -Eingangs- (A) bzw. Ausgangskonzentration (B) erhalten wird. Die maximale Reaktionsrate ($R_{NO_x,max}$) und die Gleichgewichtskonstante (K_{NO_x}) werden mithilfe der ermittelten Geradengleichungen und der

Gl. 33 berechnet, wobei die maximale Reaktionsrate ($R_{\text{NO}_x, \text{max}}$) wiederum aus der Steigung und die Gleichgewichtskonstanten (K_{NO_x}) unter Einbeziehung des y-Achsenabschnitts bestimmt wird. Für die Bestrahlungsstärke $I = 3,5 \text{ W m}^{-2}$ wurden die folgenden Geradengleichungen für die NO_x -Eingangs- (Gl. 39) und Ausgangskonzentration (Gl. 40) erhalten,

$$y = 555,47 \text{ s m}^{-1} x + 26,58 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s} \quad \text{Gl. 39}$$

$$y = 490,44 \text{ s m}^{-1} x + 28,63 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s} \quad \text{Gl. 40}$$

die kinetischen Parameter für die NO_x -Eingangskonzentration berechnen sich damit zu

$$R_{\text{NO}_x, \text{max}} = 0,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$K_{\text{NO}_x} = 4,8 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ und für die } \text{NO}_x\text{-Ausgangskonzentration zu}$$

$$R_{\text{NO}_x, \text{max}} = 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$K_{\text{NO}_x} = 5,8 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Durch Einsetzen dieser kinetischen Parameter in Gl. 19 kann der Verlauf der Reaktionsraten (R_{NO_x}) berechnet werden, in Abb. 4-17 werden daher die experimentell ermittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit von der NO_x -Eingangs- (A) bzw. NO_x -Ausgangskonzentration (B), für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$, aufgetragen und mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten verglichen. Die theoretisch berechneten Reaktionsraten werden durch die Linien in Abb. 4-17 wiedergegeben.

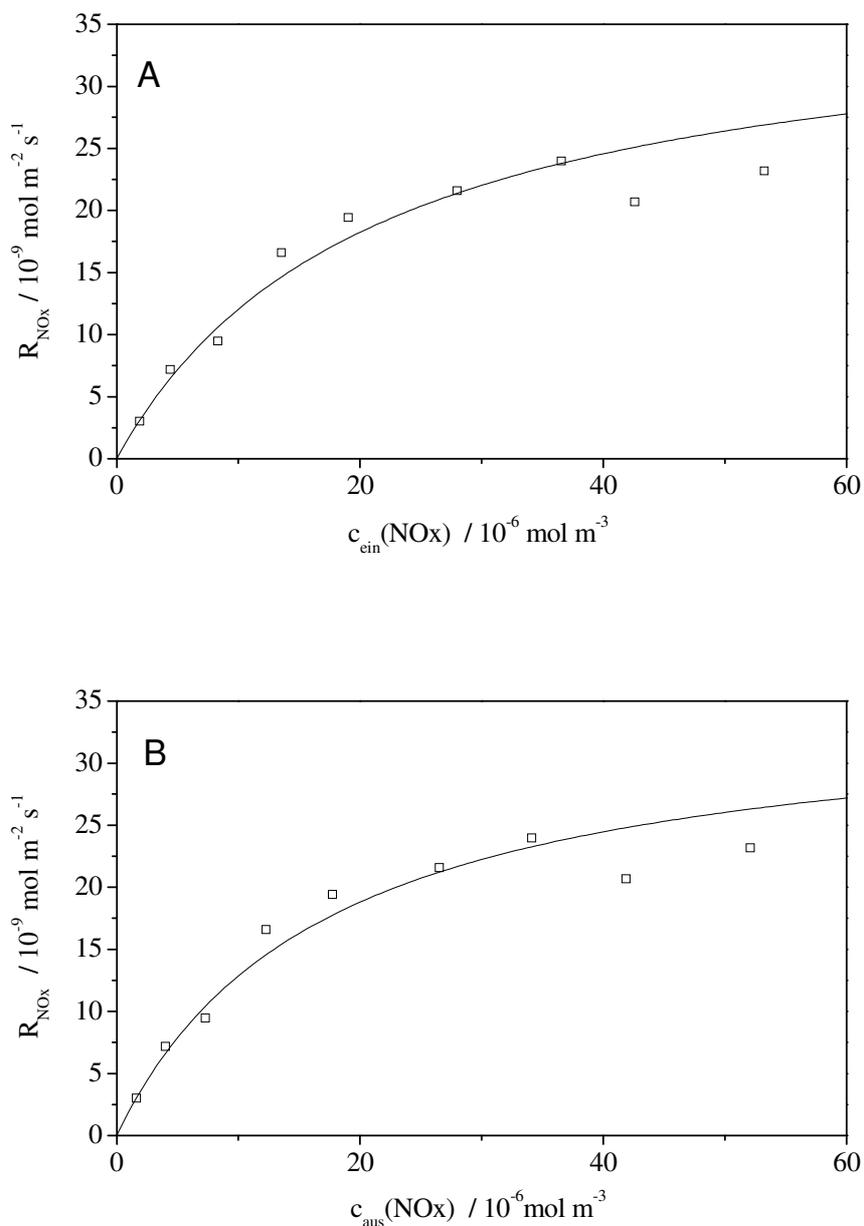


Abb. 4-17: Experimentell ermittelte Reaktionsraten von R_{NOx} als Funktion der NOx -Eingangs- (A) bzw. NOx -Ausgangskonzentration (B), für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (\square), im Vergleich mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linien). Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NOx})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6). Die Linien wurden mit Gl. 19 und den kinetischen Parametern $R_{NOx,max}$ und K_{NOx} berechnet.

Die Linien in Abb. 4-17, die den theoretisch berechneten Verlauf der Reaktionsraten von NOx wiedergeben, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Die Auswertung mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik ist somit auch für den Abbau von NOx anwendbar und wird aus diesem Grund für alle untersuchten

Bestrahlungsstärken genauso durchgeführt, wie eben für die Bestrahlungsstärke $I = 3,5 \text{ W m}^{-2}$ gezeigt. Die erhaltenen maximalen Reaktionsraten und Gleichgewichtskonstanten von NO_x sind in Tab. 4-3 mit den dazugehörigen mittleren Bestrahlungsstärken dargestellt.

Tab. 4-3: Ermittelte maximale Reaktionsraten ($R_{\text{NO}_x, \text{max}}$) und Gleichgewichtskonstanten (K_{NO_x}) aus der doppelt reziproken Auftragung der Reaktionsraten (R_{NO_x}) als Funktion der NO_x -Eingangskonzentration (A) und der NO_x -Ausgangskonzentration (B). Die Bestimmung erfolgte für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} . Die Versuche bei der Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} wurden wiederholt und aus den sich daraus ergebenden zwei Messreihen (M_1 und M_2) erfolgte eine Doppelbestimmung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten.

A

$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{\text{NO}_x, \text{max}} / 10^{-7}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{NO}_x} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,15$	$3,42 \pm 0,42$	0,2	11,8	0,950
3,50	$3,60 \pm 0,05$	$10,67 \pm 0,17$	0,4	4,8	0,988
7,00	$6,91 \pm 0,09$	$20,50 \pm 0,24$	2,9	0,6	0,970
10,00 (M_1)	$10,49 \pm 0,16$	$29,18 \pm 0,89$	7,3	0,3	0,992
10,00 (M_2)	$9,83 \pm 0,32$	$31,38 \pm 0,49$	7,1	0,3	0,996
15,00	$15,10 \pm 0,52$	$44,80 \pm 1,47$	12,1	0,2	0,990

B

$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{\text{NO}_x, \text{max}} / 10^{-7}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{NO}_x} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,15$	$3,42 \pm 0,42$	0,1	12,5	0,940
3,50	$3,60 \pm 0,05$	$10,67 \pm 0,17$	0,3	5,8	0,996
7,00	$6,91 \pm 0,09$	$20,50 \pm 0,24$	2,1	1,1	0,960
10,00 (M_1)	$10,49 \pm 0,16$	$29,18 \pm 0,89$	8,1	0,2	0,990
10,00 (M_2)	$9,83 \pm 0,32$	$31,38 \pm 0,49$	8,4	0,3	0,970
15,00	$15,10 \pm 0,52$	$44,80 \pm 1,47$	13,2	0,2	0,978

Die über die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik ermittelten kinetischen Parameter aus Tab. 4-3 werden in Abb. 4-18 als Funktion der Bestrahlungsstärke gezeigt. Für die Messungen bei 10 W m^{-2} sind jeweils zwei Werte für $R_{\text{NO}_x, \text{max}}$ und K_{NO_x} gegeben, die aus den Messreihen M_1 und M_2 erhalten wurden.

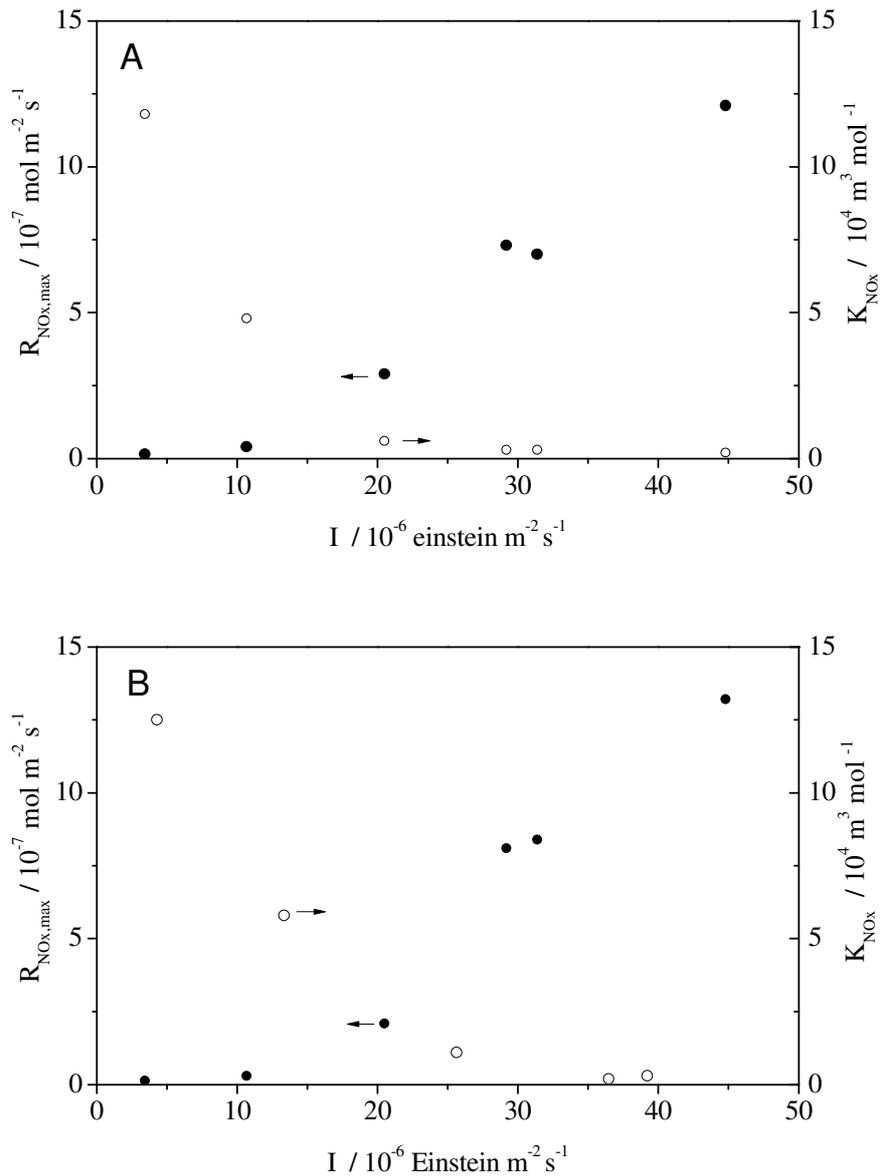


Abb. 4-18: Maximale Reaktionsraten $R_{NOx,max}$ (●) und Gleichgewichtskonstanten K_{NOx} (○) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke (I). Die Konstanten wurden aus der Auftragung von $1/R_{NOx}$ als Funktion der reziproken Eingangskonzentration $1/c_{in}(NOx)$ (A) und reziproken Ausgangskonzentration $1/c_{aus}(NOx)$ (B) ermittelt. Für die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,68 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) sind jeweils zwei Werte, ermittelt aus den Messreihen M_1 und M_2 , angegeben.

Aus Abb. 4-18 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten, ermittelt über die NOx-Eingangskonzentration (A) und die NOx-Ausgangskonzentration (B), mit zunehmender Bestrahlungsstärke nicht linear ansteigen. Die Gleichgewichtskonstanten, bestimmt über die NOx-Eingangskonzentrationen, sind mit Ausnahme der ersten beiden Werte konstant. Die Gleichgewichtskonstanten, bestimmt über die Ausgangskonzentrationen, nehmen monoton ab, die Abnahme ist bei hohen Bestrahlungsstärken ($> 20 \cdot 10^{-6} \text{ einstein mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) weniger

stark ausgeprägt als bei niedrigeren ($< 20 \cdot 10^{-6}$ einstein mol m⁻² s⁻¹). Diese nicht zu erwartende Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Bestrahlungsstärke konnte auch schon beim Abbau von NO beobachtet werden.

4.4.2 Variation der absoluten Luftfeuchte bei verschiedenen Bestrahlungsstärken

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Messungen vorgestellt, bei denen der Einfluss der absoluten Luftfeuchte (AH) auf den photokatalytischen Abbau von NO für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken untersucht wurde. Insgesamt wurde bei fünf verschiedenen Luftfeuchten in einem Bereich von 6 – 90 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 25 °C gemessen, daraus ergeben sich absolute Luftfeuchten zwischen 0,08 – 1,18 mol m⁻³. Die Auswertung in diesem Kapitel wird nur für die Reaktoreingangskonzentration durchgeführt, da die Konzentration bei den Versuchen konstant blieb.

4.4.2.1 Abbau von NO

In der Abb. 4-19 sind die Reaktionsraten von NO (R_{NO}) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte (AH) aufgetragen. Die Eingangskonzentration von NO wurde nicht variiert und wurde immer auf 1 ppm (40,9 mol m⁻³) eingestellt. Die Reaktionsraten wurden mit Gl. 32 berechnet, die dafür benötigten umgesetzten Stoffmengen von NO ($n_{umg}(NO)$) sowie die gemessenen absoluten Luftfeuchten und NO-Eingangskonzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7 - Tab. 6-11).

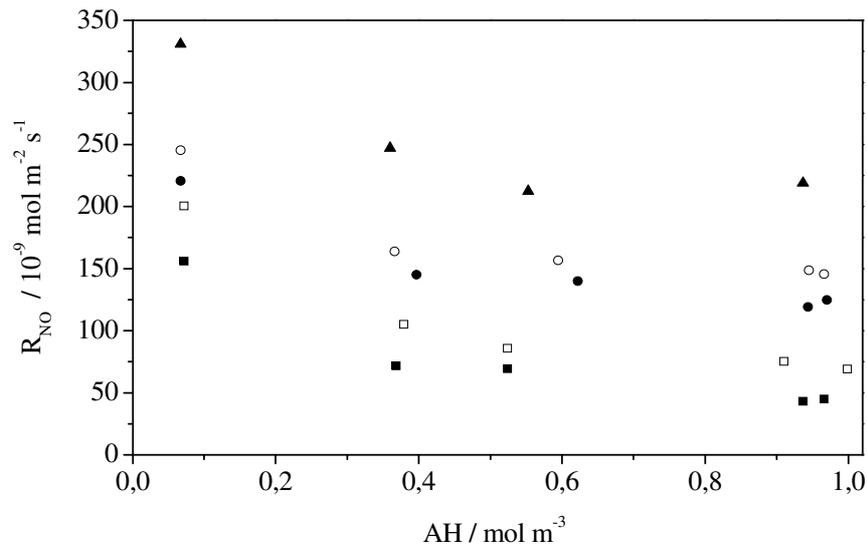


Abb. 4-19: Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) als Funktion der absoluten Luftfeuchte (AH) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken (I): 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). Die Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) wurde immer auf 1 ppm ($40,9 \text{ mol m}^{-3}$) eingestellt. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$), sowie die gemessenen Eingangskonzentrationen und absoluten Luftfeuchten sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7 - Tab. 6-11).

Die Abb. 4-19 zeigt, dass der Anstieg der Bestrahlungsstärke zu einer Zunahme der Reaktionsraten (R_{NO}) bei allen absoluten Luftfeuchten (AH) führt.

Die Reaktionsraten nähern sich für alle fünf Bestrahlungsstärken mit zunehmender absoluter Luftfeuchte asymptotisch der Abszisse. Dieser Verlauf lässt vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$R_i = R_{\text{max},i}(I) \frac{K(I)c_{\text{NO}}}{1 + K(I)c_{\text{NO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 41}$$

beschreiben lässt, was für konstante NO-Konzentrationen mathematisch dem Ausdruck

$$R_i = \frac{a_i}{c_{\text{H}_2\text{O}} + b_i} \quad \text{Gl. 42}$$

R_i : Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$),

$c_{\text{H}_2\text{O}}$: Konzentration an H_2O in der Gasmischung, gegeben durch die absolute Luftfeuchte (mol m^{-3}),

a_i : empirische Konstante der Komponente i,

b_i : empirische Konstante der Komponente i.

mit

$$a_i = \frac{R_{\max,i} K(I) c_{\text{NO}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 43}$$

und

$$b_i = \frac{1 + K(I) c_{\text{NO}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 44}$$

entspricht.

Um den asymptotischen Verlauf der Gl. 42 einfacher zu erkennen, werden die beiden Grenzfälle für absolut trockene (Gl. 45) und gesättigte Luft (Gl. 46) betrachtet.

$$c_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0 \Rightarrow R_i = \frac{a_i}{b_i} \quad \text{Gl. 45}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \infty \Rightarrow R_i = \frac{a_i}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 0 \quad \text{Gl. 46}$$

Aus Gl. 45 ist ersichtlich, dass bei trockener Luft die Reaktionsraten einen Maximalwert annehmen, der durch den Quotienten von a_i durch b_i definiert ist. In absoluter Trockenheit sollten daher die höchsten Reaktionsraten erhalten werden. Sobald Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden ist, wird dieser Maximalwert kleiner und strebt letztendlich gegen Null (Gl. 46).

Um zu prüfen, ob Gl. 42 den Verlauf der Reaktionsraten ausreichend beschreibt, werden im Folgenden die Konstanten a_i und b_i berechnet, um dann wiederum den Verlauf der Reaktionsraten theoretisch zu bestimmen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Die Auswertung wird exemplarisch bei 1 W m^{-2} vorgestellt. Um die Konstanten a_{NO} und b_{NO} zu ermitteln, werden dafür in Abb. 4-20 die reziproken Reaktionsraten als Funktion der absoluten Luftfeuchte aufgetragen, wodurch sich eine Gerade ergeben sollte (Gl. 47).

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{a_i} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{b_i}{a_i}$$

Gl. 47

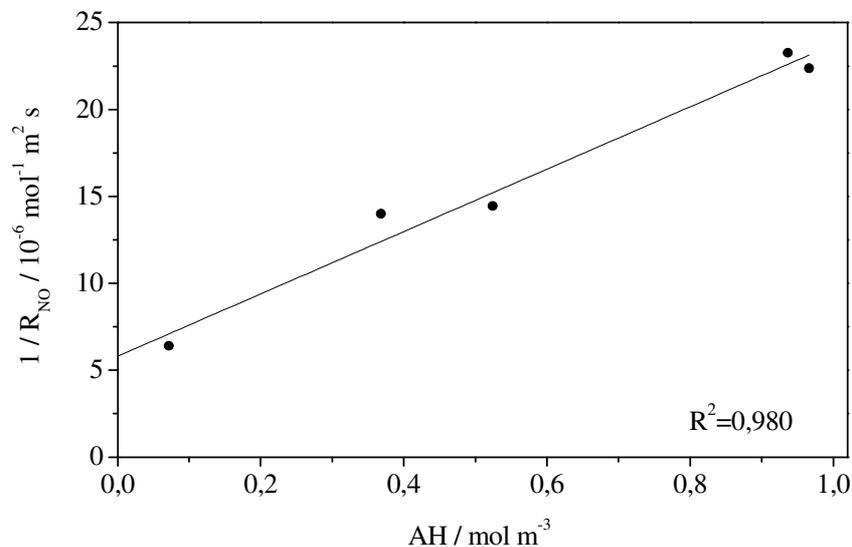


Abb. 4-20: Auftragung der reziproken Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) in Abhängigkeit von der jeweiligen absoluten Luftfeuchte (AH) für die Bestrahlungsstärke 1 W m^{-2} (•). Mithilfe der erhaltenen Geradengleichung ist die Bestimmung der empirischen Konstanten a_{NO} und b_{NO} für die jeweilige Bestrahlungsstärke möglich.

In Abb. 4-20 ist erkennbar, dass die Auftragung der reziproken Reaktionsraten als Funktion der absoluten Luftfeuchten, für die Bestrahlungsstärke 1 W m^{-2} , zu einem linearen Zusammenhang führt. Aus der erhaltenen Geradengleichung können unter Einbeziehung der Steigung und des Achsenabschnitts die empirischen Konstanten a_{NO} und b_{NO} bestimmt werden. Die Geradengleichung bei 1 W m^{-2} ergibt sich zu

$$y = 1,79 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^5 \text{ s} x + 5,81 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}, \quad \text{Gl. 48}$$

womit sich die Konstanten zu

$$a_{\text{NO}} = 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$b_{\text{NO}} = 0,3 \text{ mol m}^{-3} \text{ berechnen.}$$

Die so ermittelten Konstanten werden in Gl. 42 eingesetzt, um damit den Verlauf der Reaktionsraten theoretisch zu berechnen und diesen in Abb. 4-21 mit den experimentell ermittelten Werten zu vergleichen.

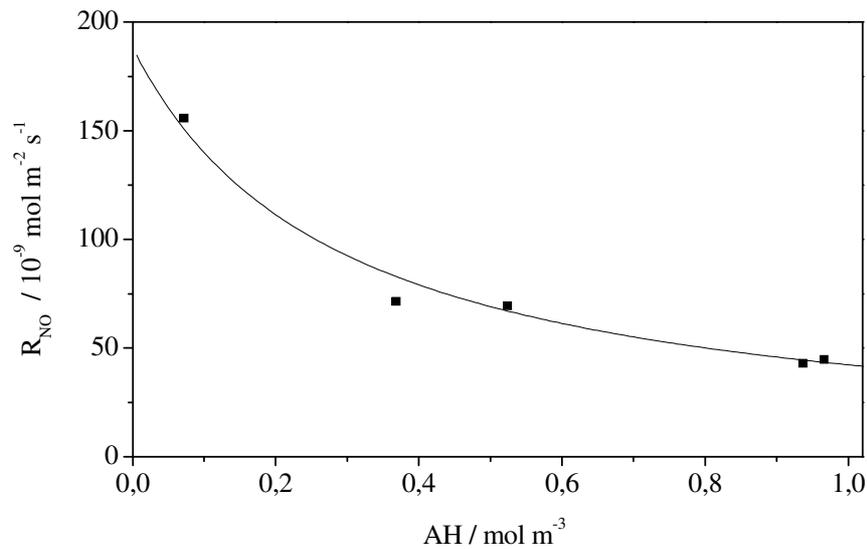


Abb. 4-21: Experimentell ermittelte Reaktionsraten von R_{NO} als Funktion der absoluten Luftfeuchte, für die Bestrahlungsstärke 1 W m^{-2} (■), im Vergleich mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linie). Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7–Tab. 6-11). Die Linie wurden mit Gl. 42 und den empirischen Konstanten a_{NO} und b_{NO} berechnet.

Die theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linie), zeigen in Abb. 4-21 eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Des Weiteren wird deutlich, dass die Reaktionsraten gegen die x-Achse streben. Die Bestimmung der empirischen Parameter mithilfe der Gl. 47 wurde aus diesem Grund für alle Bestrahlungsstärken durchgeführt. In Tab. 4-4 sind die daraus resultierenden ermittelten empirischen Konstanten mit den dazugehörigen mittleren Bestrahlungsstärken zusammengestellt und in Abb. 4-22 als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen.

Tab. 4-4: Ermittelte empirische Konstanten a_{NO} und b_{NO} aus der Auftragung der reziproken Reaktionsrate (R_{NO}) als Funktion der absoluten Luftfeuchte (AH) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken (I): 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} .

$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$a_{NO} / 10^{-7}$ $\text{mol}^2 \text{m}^5 \text{s}^{-1}$	$b_{NO} /$ mol m^{-3}	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,13$	$3,41 \pm 0,37$	0,6	0,3	0,980
3,50	$3,52 \pm 0,06$	$10,45 \pm 0,17$	1,1	0,6	0,988
7,00	$7,22 \pm 0,08$	$21,43 \pm 0,25$	2,6	1,3	0,981
10,00	$10,44 \pm 0,18$	$30,99 \pm 0,55$	3,7	1,6	0,998
15,00	$15,33 \pm 0,24$	$45,48 \pm 0,72$	7,3	2,4	0,976

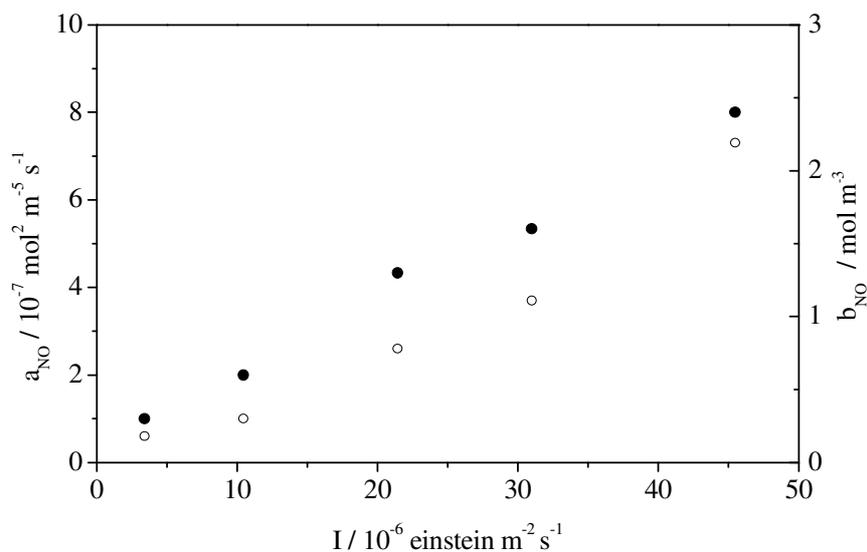


Abb. 4-22: Ermittelte empirische Konstanten a_{NO} (●) und b_{NO} (○) aus der Auftragung der reziproken Reaktionsrate (R_{NO}) gegen die absolute Luftfeuchte (AH) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken (I): 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} .

Aus der oben gezeigten Abbildung ist zu erkennen, dass die Konstante a_{NO} mit steigender Bestrahlungsstärke linear und die Konstante b_{NO} monoton ansteigt.

4.4.2.2 Abbau von NOx

Die reziproken Reaktionsraten von NOx (R_{NOx}) sind in der Abb. 4-23 für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte (AH) aufgetragen. Die

Eingangskonzentration von NO blieb mit 1 ppm ($40,9 \text{ mol m}^{-3}$) konstant. Die Reaktionsraten wurden mit Gl. 32 berechnet, die dafür benötigten entfernten Stoffmengen von NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NOx})$), sowie die gemessenen absoluten Luftfeuchten und die NO-Eingangskonzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7 - Tab. 6-11).

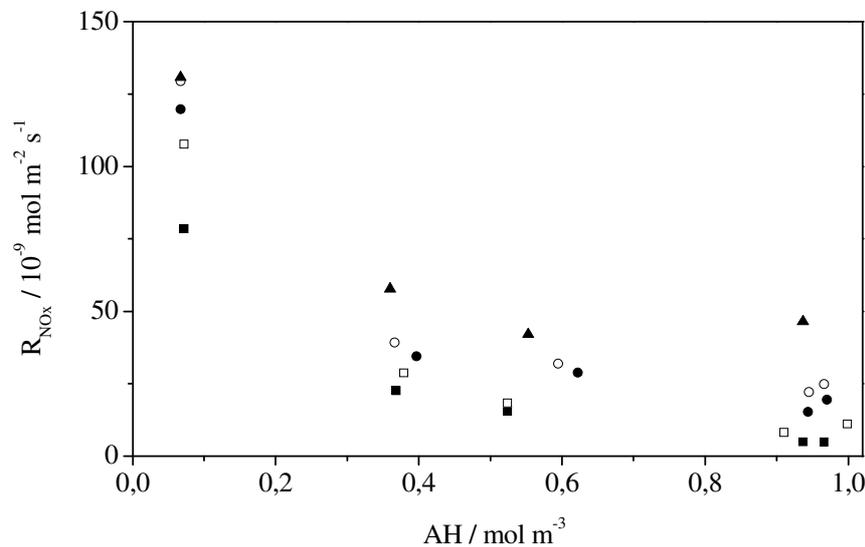


Abb. 4-23: Reaktionsraten für den Abbau von NOx (R_{NOx}) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte (AH), (I): 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). Die Eingangskonzentration betrug immer 1 ppm ($40,9 \text{ mol m}^{-3}$). Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NOx})$), sowie die gemessenen Eingangskonzentrationen und absoluten Luftfeuchten sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7 - Tab. 6-11).

In Abb. 4-23 ist erkennbar, dass der Verlauf der Reaktionsraten (R_{NOx}) in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte, ähnlich zu dem der Reaktionsraten von NO in Abhängigkeit von der Luftfeuchte ist (Kapitel 4.4.2.1). Mit zunehmender absoluter Luftfeuchte nähern sich die Reaktionsraten für alle fünf untersuchten Bestrahlungsstärken asymptotisch der x-Achse, und mit steigender Bestrahlungsstärke ist eine Zunahme der Reaktionsraten (R_{NOx}) bei allen absoluten Luftfeuchten (AH) zu beobachten. Mathematisch lässt sich der asymptotische Abfall der Reaktionsraten wiederum mit der Gl. 42 beschreiben. Die Auswertung wird diesmal exemplarisch für die Bestrahlungsstärke 7 W m^{-2} durchgeführt. In Abb. 4-24 wird daher die reziproke Reaktionsrate bei der Bestrahlungsstärke 7 W m^{-2} als Funktion der absoluten Luftfeuchte aufgetragen und ein linearer Zusammenhang erwartet, wie er auch bei den Reaktionsraten von NO erhalten wurde (Gl. 47). Unter Einbeziehung der Steigung und des y-Achsenabschnitts können dann die empirischen Konstanten a_{NOx} und b_{NOx} berechnet werden.

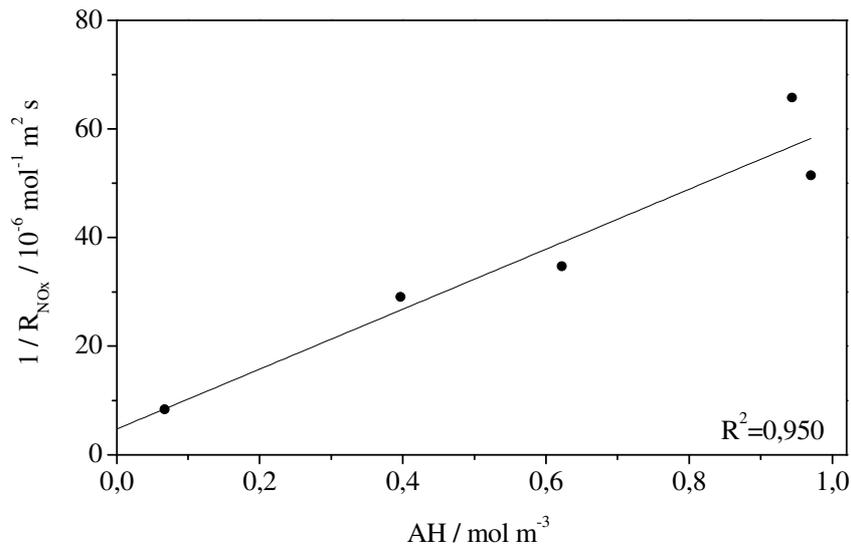


Abb. 4-24: Kehrwert der Reaktionsraten für den Abbau von NO_x (R_{NO_x}), für die Bestrahlungsstärke 7 W m^{-2} (●), in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte (AH). Mithilfe der erhaltenen Geradengleichungen ist die Bestimmung der Konstanten a_{NO_x} und b_{NO_x} möglich.

In Abb. 4-24 ist ersichtlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Kehrwert der Reaktionsraten und der absoluten Luftfeuchte besteht. Die dazugehörige Geradengleichung ergibt sich zu

$$y = 5,52 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^5 \text{ s} \cdot x + 4,75 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s} \quad \text{Gl. 49}$$

hieraus lassen sich anschließend die Konstanten a_{NO_x} und b_{NO_x} zu

$$a_{\text{NO}_x} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$b_{\text{NO}_x} = 0,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3} \text{ berechnen.}$$

Die ermittelten Werte für a_{NO_x} und b_{NO_x} werden in Gl. 42 eingesetzt, um wiederum den Verlauf der Reaktionsraten theoretisch zu berechnen und diesen in Abb. 4-25 mit den experimentell ermittelten Werten zu vergleichen.

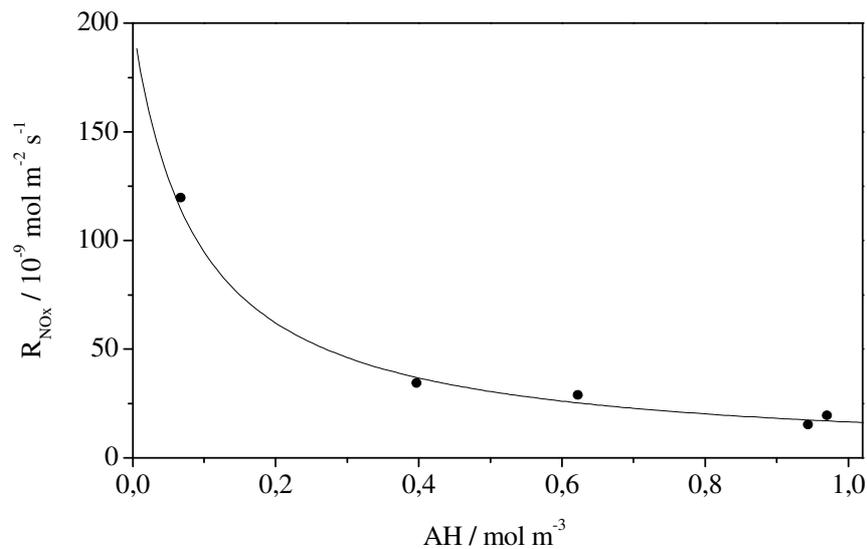


Abb. 4-25: Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsraten von R_{NOx} in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchte für die Bestrahlungsstärke 7 W m^{-2} (●) mit den theoretisch berechneten Reaktionsraten (Linie). Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NOx ($n_{em}(NOx)$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-7 – Tab. 6-11). Die Linien wurden mit Gl. 42 und den empirischen Konstanten a_{NOx} und b_{NOx} berechnet.

Es zeigt sich, dass in Abb. 4-25 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Reaktionsraten zu beobachten ist. Die Auswertung der Daten mithilfe von Gl. 42 und Gl. 47 wird daher für alle Bestrahlungsstärken durchgeführt. Die daraus resultierenden Konstanten a_{NOx} und b_{NOx} sind in Tab. 4-5 zusammengestellt und werden in Abb. 4-26 noch in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke aufgetragen.

Tab. 4-5: Ermittelte empirische Konstanten a_{NOx} und b_{NOx} aus der Auftragung der reziproken Reaktionsraten (R_{NOx}) als Funktion der absoluten Luftfeuchte (AH) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken (I): 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} .

$I_{Soll} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$a_{NOx} / 10^{-7}$ $\text{mol}^2 \text{ m}^5 \text{ s}^{-1}$	$b_{NOx} / 10$ mol m^{-3}	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,13$	$3,41 \pm 0,37$	0,05	0,04	0,993
3,50	$3,52 \pm 0,06$	$10,45 \pm 0,17$	0,10	0,08	0,995
7,00	$7,22 \pm 0,08$	$21,43 \pm 0,25$	0,18	0,09	0,950
10,00	$10,44 \pm 0,18$	$30,99 \pm 0,55$	0,24	0,12	0,998
15,00	$15,33 \pm 0,24$	$45,48 \pm 0,72$	0,54	0,30	0,987

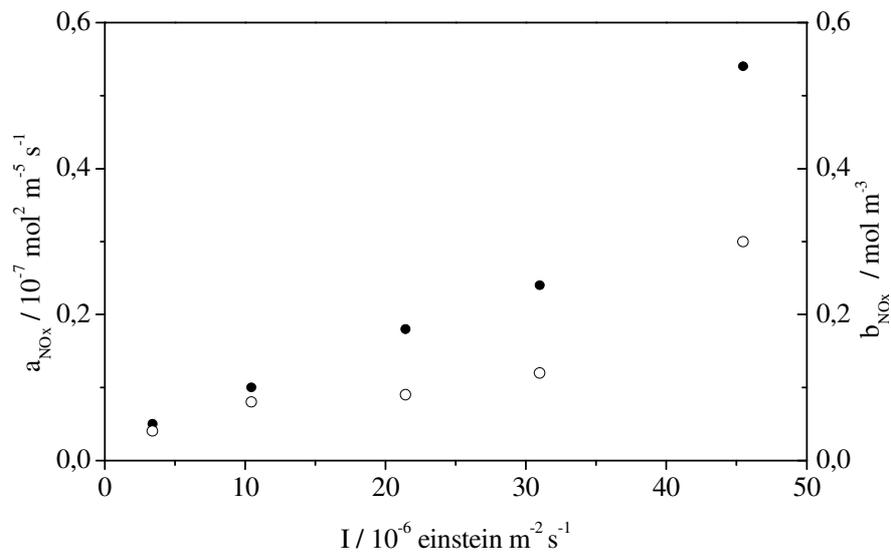


Abb. 4-26: Ermittelte empirische Konstanten a_{NOx} (●) und b_{NOx} (○) aus der Auftragung der reziproken Reaktionsraten (R_{NOx}) gegen die absolute Luftfeuchte (AH) für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken (I): 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} .

Aus der Abb. 4-26 ist zu erkennen, dass sowohl die Konstante a_{NOx} als auch die Konstante b_{NOx} mit steigender Bestrahlungsstärke monoton ansteigen.

4.4.3 Austausch des Trägergases durch Stickstoff bzw. Sauerstoff

Bei dem photokatalytischen Abbau von NO diente ölfreie Druckluft als Trägergas (3 L min^{-1}), damit eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden konnte, die Variation der NO-Konzentration möglich war und molekularer Sauerstoff (O_2) in ausreichender Konzentration für die photokatalytische Reaktion zur Verfügung stand. In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, bei denen die synthetische Luft als Trägergas vollständig durch Stickstoff (N_2) oder Sauerstoff (O_2) ersetzt wird. Der Einsatz von N_2 als Trägergas führt dazu, dass kein molekularer Sauerstoff und somit kein zusätzliches Oxidationsmittel mehr außer NO im Reaktionsgemisch vorhanden war. Die Erhöhung der O_2 -Konzentration im Reaktionsgemisch sorgte dafür, dass eine größere Menge an O_2 als Oxidationsmittel zur Verfügung stand. Die Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, die Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2}$ bzw. $23,48 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, sowie die Temperatur $T = 25 \text{ °C}$ und die relative Luftfeuchte $RH = 50 \%$ blieben konstant und entsprachen somit den ISO-Standardbedingungen^[1]. In Abb. 4-27 sind die Reaktionsraten von NO (R_{NO}) und NOx (R_{NOx})

in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration des jeweiligen Gasgemisches aufgetragen. Die Messung bei 0 mol m^{-3} wurde mit Stickstoff (N_2), die Messung bei $8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messung bei $41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit Sauerstoff (O_2) als Trägergas durchgeführt. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tab. 4-6 zusammen mit den aus drei Messungen berechneten Standardabweichungen.

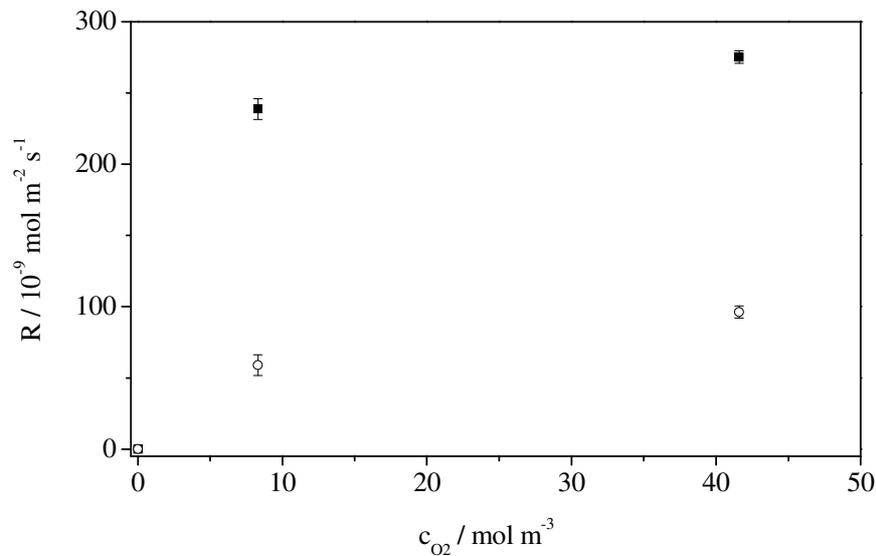


Abb. 4-27: Reaktionsraten für den Abbau von NO (■) und NOx (○) in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Die Messung bei 0 mol m^{-3} O_2 im Reaktionsgemisch wurde mit Stickstoff (N_2), die Messung bei $8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messung bei $41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit reinem Sauerstoff (O_2) als Trägergas durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter ISO-Standardbedingungen: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Darstellung mit Angabe der Standardabweichung $\bar{\sigma}$ aus drei Wiederholungsmessungen.

Bei Betrachtung der Abb. 4-27 fällt auf, dass mit steigender O_2 -Konzentration im Gasgemisch ein Anstieg der Reaktionsraten von NO und NOx zu beobachten ist. Bei Einsatz von Stickstoff als Trägergas kann kein photokatalytischer Abbau von NO und NOx registriert werden. Die Steigerung der Reaktionsraten, durch Verwendung von Sauerstoff anstatt synthetischer Luft als Trägergas beträgt für NO = 13 % und für NOx = 39 % und ist somit nicht proportional zur Konzentration von O_2 .

Tab. 4-6: Reaktionsraten R_{NO} und R_{NOx} mit den dazugehörigen O_2 -Konzentrationen im Gasgemisch. Die Messungen bei 0 mol m^{-3} wurden mit Stickstoff (N_2), die Messungen bei $8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messungen bei $41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit Sauerstoff (O_2) als Trägergas durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter ISO-Standardbedingungen: $c_{ein}(NO) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Alle Messungen wurden dreimal wiederholt und daraus die Standardabweichung $\bar{\sigma}$ berechnet.

$c_{O_2} /$ mol m^{-3}	$R_{NO} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NOx} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
0	0	0	0	0
8,2	238,74	11,94	58,98	7,27
41,6	275,18	13,76	96,24	4,37

4.4.4 Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO

In diesem Kapitel werden die adsorbierten Stoffmengen an NO während der Dunkelphase ($n_{ads}(NO)$) mit den desorbierten Stoffmengen an NO ($n_{des}(NO)$) nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung verglichen. Zusätzlich werden die Stoffmengen berücksichtigt, die direkt nach Bestrahlungsbeginn am Photokatalysator adsorbieren ($n_{ads}(NO)_{Licht}$). In Abb. 4-28 ist ein typisches Konzentrations-Zeit-Profil, das beim Abbau von NO erhalten wird, gezeigt, in dem die zur Betrachtung der Adsorption und der Desorption wichtigen Stoffmengen deutlich gekennzeichnet sind. Die Konzentrationen von NO_2 und NOx sind nicht gezeigt.

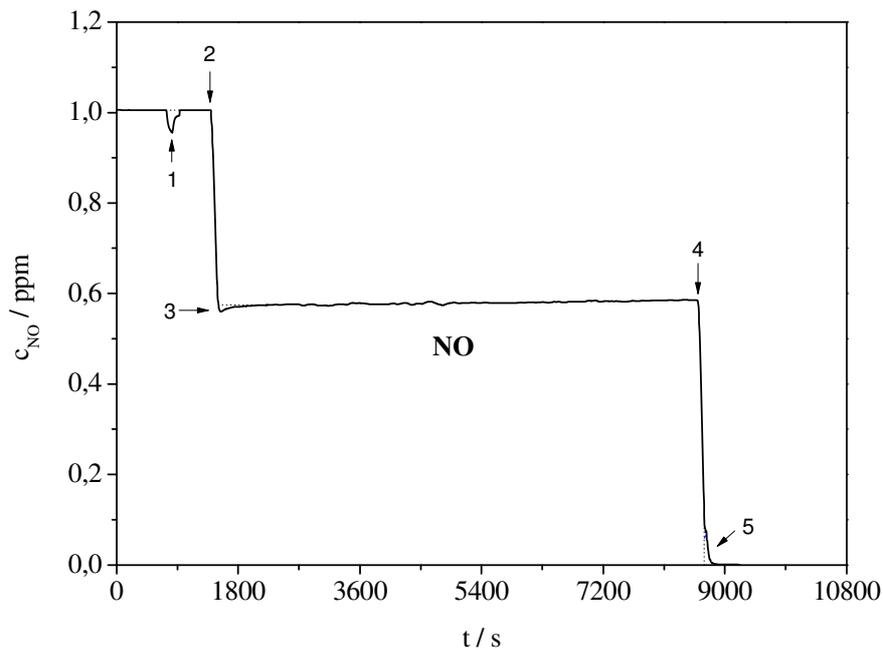


Abb. 4-28: Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO. Gezeigt ist nur die Konzentration von NO $c(\text{NO})$ (–) in Abhängigkeit von der Zeit t . Das Messdiagramm wurde unter ISO-Bedingungen aufgenommen: $c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$ ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$), Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 1) Während der Dunkelphase adsorbierte Stoffmenge ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$); 2) Beginn der Bestrahlung; 3) direkt nach Bestrahlungsbeginn adsorbierte Stoffmenge ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{Licht}}$); 4) Ende der Bestrahlung und gleichzeitiges Abstellen des NO/N₂-Stroms; 5) nach Beendigung der Reaktion desorbierte Stoffmenge ($n_{\text{des}}(\text{NO})$).

In Abb. 4-29 sind die für neun verschiedene Eingangskonzentrationen an NO ($(2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) ermittelten mittleren adsorbierten Stoffmengen an NO während der Dunkelphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$), sowie die dazugehörigen mittleren desorbierten Stoffmengen an NO ($n_{\text{des}}(\text{NO})$) aufgetragen. Weiterhin wird die gesamte adsorbierte Stoffmenge von NO als Summe von $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) gezeigt. Die dazugehörigen Werte befinden sich im Anhang (Tab. 6-17). Das innere Diagramm zeigt die gleiche Auftragung wie das äußere, jedoch bei einer feineren Skalierung, um die Verhältnisse für die niedrigen NO-Eingangskonzentrationen besser zu erkennen.

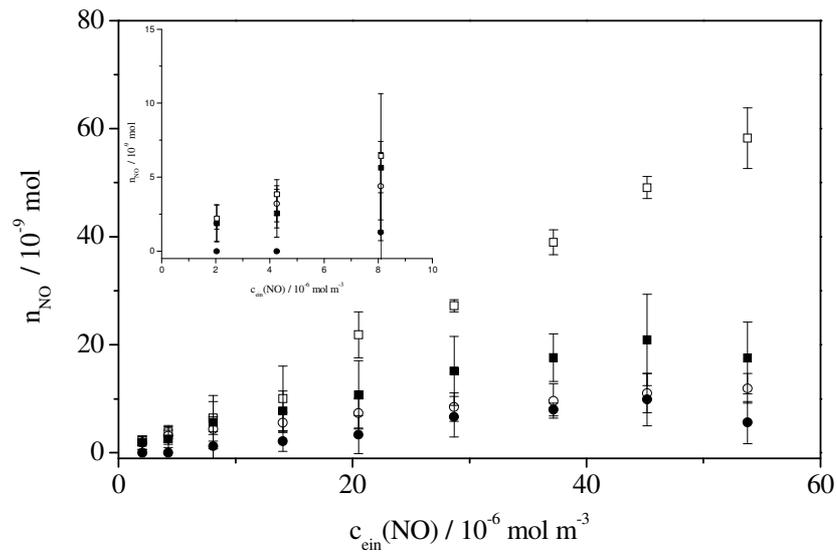


Abb. 4-29: Vergleich der desorbierten Stoffmengen an NO, die nach Beendigung der Schadgas- und Lichtzufuhr detektiert wurden ($n_{\text{des}}(\text{NO})$) (□), mit den während der Dunkelphase adsorbierten Stoffmengen an NO ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) (○), sowie den nach der Belichtungsphase adsorbierten ($n_{\text{ads,hv}}$) (●) und der Summe aus adsorbierten Stoffmengen während der Dunkel- und Belichtungsphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) (■) als Funktion der Eingangskonzentration an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). Das innere Diagramm zeigt die gleiche Auftragung wie das äußere, jedoch bei einer feineren Skalierung, um die Verhältnisse für die niedrigen NO-Eingangskonzentrationen besser zu erkennen. $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$.

Aus Abb. 4-29 wird deutlich, dass mit steigender NO-Eingangskonzentration ein nichtlinearer Anstieg der drei betrachteten Stoffmengen $n_{\text{ads}}(\text{NO})$, $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads,hv}}(\text{NO})$ zu beobachten ist. Für die desorbierten Stoffmengen $n_{\text{des}}(\text{NO})$ kann hingegen ein linearer Anstieg mit steigender NO-Eingangskonzentration beobachtet werden. Es fällt auf, dass ab einer Eingangskonzentration von $14 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ stets mehr NO desorbiert als adsorbiert wird. Auch die Summe aus $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ ist geringer und entspricht nicht der desorbierten Menge an NO. Für Eingangskonzentrationen kleiner $14 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ stimmt die Bilanz zwischen adsorbierter und desorbierter Stoffmenge (s. inneres Diagramm). Die eingezeichneten Fehlerbalken sind aufgrund der geringen zu detektierenden Stoffmengen sehr groß und die Ergebnisse zeigen eine recht hohe Unsicherheit. Um einen Messfehler auszuschließen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Adsorption und Desorption in Anwesenheit des Photokatalysators ohne Bestrahlung untersucht wurde. Die Bilanz zwischen adsorbierter und desorbierter Stoffmenge stimmte dabei, es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Bestrahlung Auswirkung auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten hat.

Der Kurvenverlauf für die zwei in Abb. 4-29 gezeigten Stoffmengen $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ kann mithilfe von Langmuir-Isothermen beschrieben werden Gl. 50. Für die Stoffmenge, die nach Bestrahlungsbeginn adsorbiert wird $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$, ist die Auswertung über eine Langmuir-Isotherme nicht möglich, da für die niedrigsten Eingangskonzentrationen keine Lichtadsorption beobachtet werden konnte.

$$n_i = \frac{K_i n_{\text{max},i} c_i}{1 + K_i c_i} \quad \text{Gl. 50}$$

n_i : adsorbierte oder desorbierte Stoffmenge der jeweiligen Komponente (mol),

K_i : Gleichgewichtskonstante der Komponente i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$),

$n_{\text{max},i}$: Anzahl der maximal möglichen Adsorptionsplätze für die Komponente i (mol),

c_i : Konzentration der Komponente i .

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}), sowie die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsplätze ($n_{\text{max}}(\text{NO})$) für $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ erfolgte durch die doppelt reziproke Auftragung der jeweiligen Stoffmenge als Funktion der NO-Konzentration (Gl. 51). Die dazugehörigen Geradengleichungen sind in Abb. 4-30 und die daraus ermittelten Werte für K_{NO} und $n_{\text{max}}(\text{NO})$ in Tab. 4-7 dargestellt.

$$\frac{1}{n_i} = \frac{1}{K_i n_{\text{max},i} c_i} + \frac{1}{n_{\text{max},i}} \quad \text{Gl. 51}$$

Tab. 4-7: Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) und maximal mögliche Adsorptionsplätze ($n_{\text{max}}(\text{NO})$) ermittelt aus den adsorbierten Stoffmengen während der Dunkelphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) sowie der Summe aus den adsorbierten Stoffmengen während der Dunkel- und Belichtungsphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$).

	$K_{\text{NO}} / 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$n_{\text{max},(\text{NO})} / 10^{-8} \text{ mol}$	R^2
$n_{\text{ads}}(\text{NO})$	9,48	1,14	0,956
$n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$	3,89	2,48	0,952

Aus Tab. 4-7 ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtskonstante (K_{NO}) für $n_{ads}(NO)$ am größten ist. Die größtmögliche Anzahl an Adsorptionsplätzen wurde hingegen für $n_{ads}(NO) + n_{ads}(NO)_{hv}$ ermittelt.

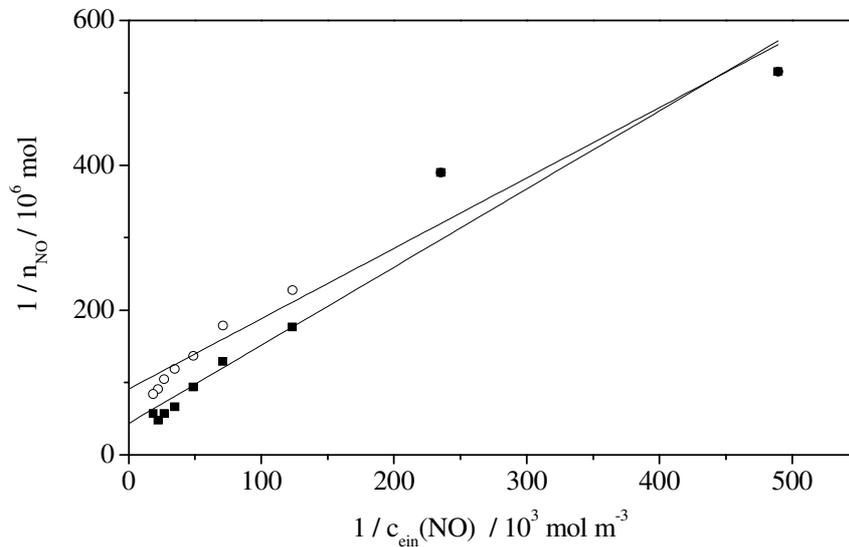


Abb. 4-30: Doppelt reziproke Auftragung der während der Dunkelphase adsorbierten Stoffmengen ($n_{ads}(NO)$) (○) sowie der Summe aus während der Dunkel- und Belichtungsphase adsorbierten Stoffmengen ($n_{ads}(NO) + n_{ads}(NO)_{hv}$) (■).

Um zu überprüfen, ob die Adsorption, mit und ohne Berücksichtigung der Bestrahlung, mithilfe von Langmuir-Isothermen beschrieben werden kann, wird der theoretische Verlauf von $n_{ads}(NO)$ und $n_{ads}(NO) + n_{ads}(NO)_{hv}$ als Funktion der NO-Eingangskonzentration mit Gl. 50 berechnet. Der berechnete Verlauf der Stoffmengen (Linien) wird in Abb. 4-31 mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

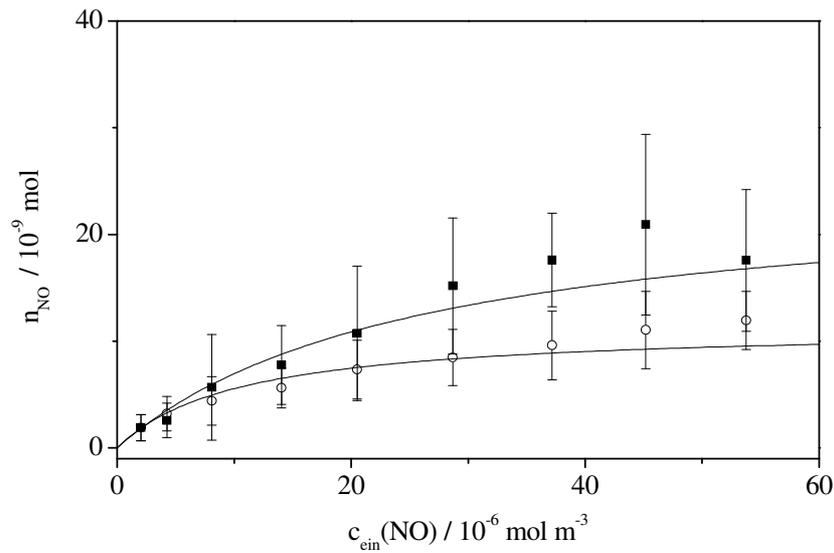


Abb. 4-31: Vergleich der theoretisch berechneten Stoffmengen (Linien) mit den experimentell ermittelten Werten für die während der Dunkelphase adsorbierten Stoffmengen an NO ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) (\circ) sowie der Summe aus adsorbierten Stoffmengen während der Dunkel- und Belichtungsphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) (\blacksquare), als Funktion der Eingangskonzentration an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). $RH = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 10 \text{ W m}^{-2}$.

Aus Abb. 4-31 wird deutlich, dass der Verlauf der theoretisch berechneten Stoffmengen eine gute Übereinstimmung für die adsorbierten Stoffmengen $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und der Summe aus adsorbierten Stoffmengen während der Dunkel- und Belichtungsphase $n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ zeigt. Anders verhält sich dies bei dem Vergleich der experimentell bestimmten desorbierten Stoffmengen mit dem theoretisch berechneten Verlauf. Bis zu einer NO-Eingangskonzentration von $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ ist zwar noch eine Übereinstimmung der theoretisch und experimentellen Werte zu erkennen, für größere Eingangskonzentrationen (ab $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) hingegen nicht. Dies bedeutet, dass bei großen NO-Konzentrationen die Desorption nicht mehr mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben werden kann.

4.5 Ergebnisse zum Abbau von NO₂

4.5.1 Variation der Eingangskonzentration von NO₂ und der Bestrahlungsstärke

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Experimenten vorgestellt, bei denen NO₂ als Schadgas eingesetzt wurde. Die Eingangskonzentration an NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) wird in einem Bereich von 0,05 bis 1,3 ppm ($(2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) und die Bestrahlungsstärke zwischen 1 und 15 W m⁻² ($(2,98 - 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) variiert. Insgesamt wurde bei sieben verschiedenen Eingangskonzentrationen von NO₂ und fünf unterschiedlichen Bestrahlungsstärken gemessen. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, dass die vom Messgerät ausgegebene NO₂-Konzentration nur aus der Differenz zwischen NO_x und NO berechnet wird und die NO_x-Konzentration stark fehlerbehaftet sein kann (Kapitel 3.4). Die im Dunkeln für die reinen Gase bzw. Gasgemische bestimmten Eingangskonzentrationen für NO, NO₂ und NO_x werden korrekt detektiert. Mit Beginn der photokatalytischen Reaktion wird die Zusammensetzung des Gasgemisches durch zusätzliche Stickstoffspezies wie z.B. HNO₂ verändert, wodurch nur noch die NO-Konzentration exakt bestimmt werden kann. Dies ist bei der Beurteilung der angegebenen Reaktionsraten zu berücksichtigen. Beim photokatalytischen Abbau von NO₂ müssen die Reaktionsraten von NO₂ (R_{NO_2}), NO (R_{NO}) und NO_x (R_{NO_x}) betrachtet werden, da sowohl eine photokatalytische Oxidations- als auch eine Reduktionsreaktion denkbar ist. Obwohl es konventionell eher ungewöhnlich ist, wird der Abbau einer Komponente durch ein positives Vorzeichen der Reaktionsraten ausgedrückt, die Bildung einer Komponente hingegen durch ein negatives Vorzeichen der Reaktionsraten. Die Begründung dafür ist die Tatsache, dass bisher nur der Abbau von NO betrachtet wurde, bei dem die Bildungsreaktion von NO₂ nicht berücksichtigt wurde, und der Abbau von NO und NO_x stets mit einem positiven Vorzeichen dargestellt wurde. Um im Verlauf dieser Arbeit einheitliche Vorzeichen für den Abbau (positiv) und die Bildung (negativ) von Komponenten zu haben, wird die Bildung einer Komponente ungewöhnlicherweise durch ein negatives Vorzeichen ausgedrückt.

4.5.1.1 Abbau von NO₂

In Abb. 4-32 sind die Reaktionsraten für den Abbau von NO₂ (R_{NO_2}) als Funktion der Eingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) (A) und der Ausgangskonzentration ($c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) (B) von

NO₂ für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken aufgetragen. Die Reaktionsraten wurden mit Gl. 32 berechnet, die dafür benötigten umgesetzten Stoffmengen von NO₂ ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$), sowie die Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

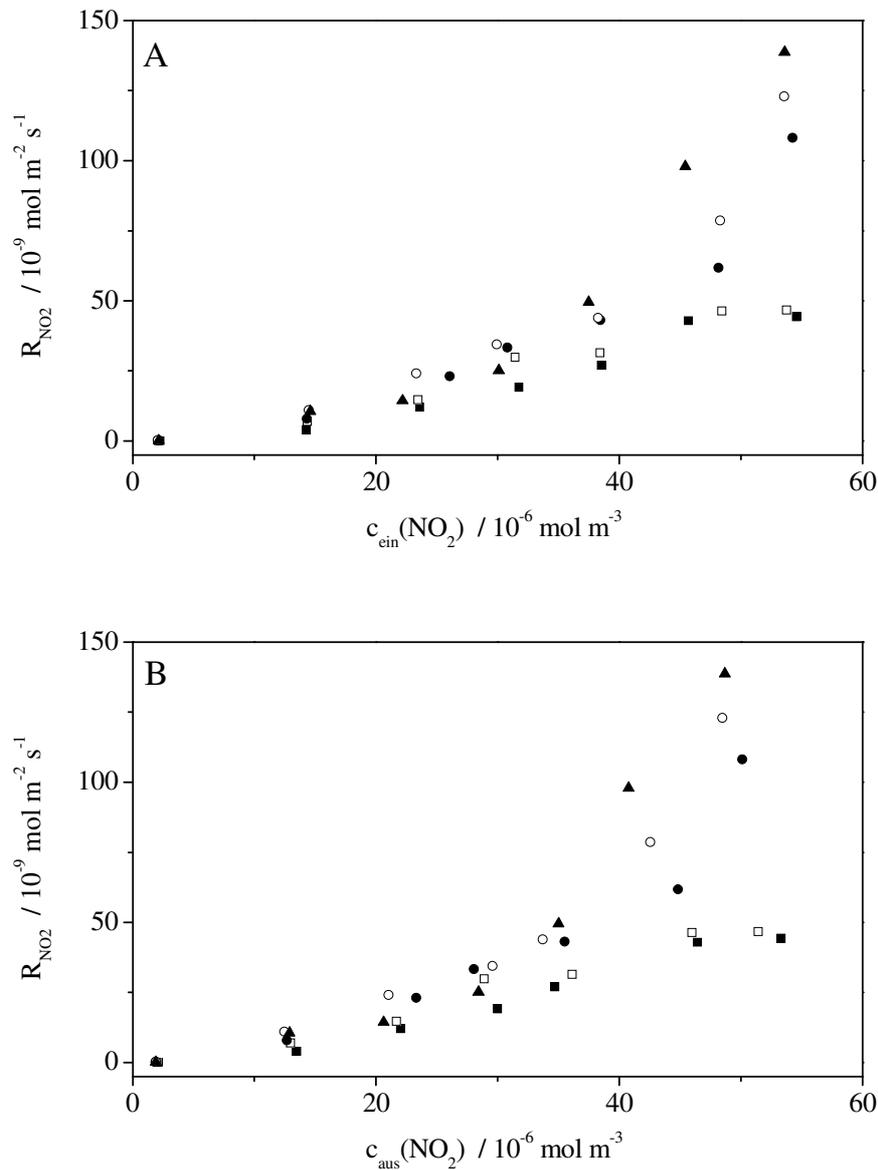


Abb. 4-32: Reaktionsraten für den Abbau von NO₂ (R_{NO_2}) als Funktion der Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ (A) und der Ausgangskonzentration $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ (B) von NO₂ für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen von NO₂ ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$), sowie die Reaktoreingangskonzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

In Abb. 4-32 wird deutlich, dass sowohl mit steigenden Ein- und Ausgangskonzentrationen als auch mit steigender Bestrahlungsstärke ein nichtlinearer Anstieg der Reaktionsraten für den Abbau von NO_2 zu beobachten ist. Abweichend dazu kann bei der geringsten Reaktoreingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 0,05 \text{ ppm}$ ($2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) keine Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke beobachtet werden. Auffällig ist weiterhin, dass der Verlauf der Reaktionsraten völlig verschieden zu dem beim Abbau von NO ist (Abb. 4-9). Die Reaktionsraten beim Abbau von NO flachen für alle Bestrahlungsstärken mit steigender Eingangskonzentration ab, während die Reaktionsraten beim Abbau von NO_2 eher einem ansteigenden Trend folgen. Die Auswertung mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik scheint demnach auf den photokatalytischen Abbau von NO_2 nicht anwendbar zu sein. Um dies zu prüfen, werden in Abb. 4-33 die Kehrwerte der Reaktionsraten von NO_2 (R_{NO_2}) als Funktion der reziproken NO_2 -Eingangskonzentration (A) und Ausgangskonzentration (B) aufgetragen; wenn die Auswertung nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik erlaubt ist, sollten dabei, wie auch beim Abbau von NO Geradengleichungen entstehen (Kapitel 4.4), mit deren Hilfe die kinetischen Parameter $R_{\text{NO}_2, \text{max}}$ und K_{NO_2} bestimmt werden können. Das innere Diagramm in Abb. 4-33 zeigt die gleiche Auftragung wie das äußere, lediglich bei einer feineren Skalierung und ohne die Werte bei der niedrigsten NO_2 -Eingangskonzentration ($2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$).

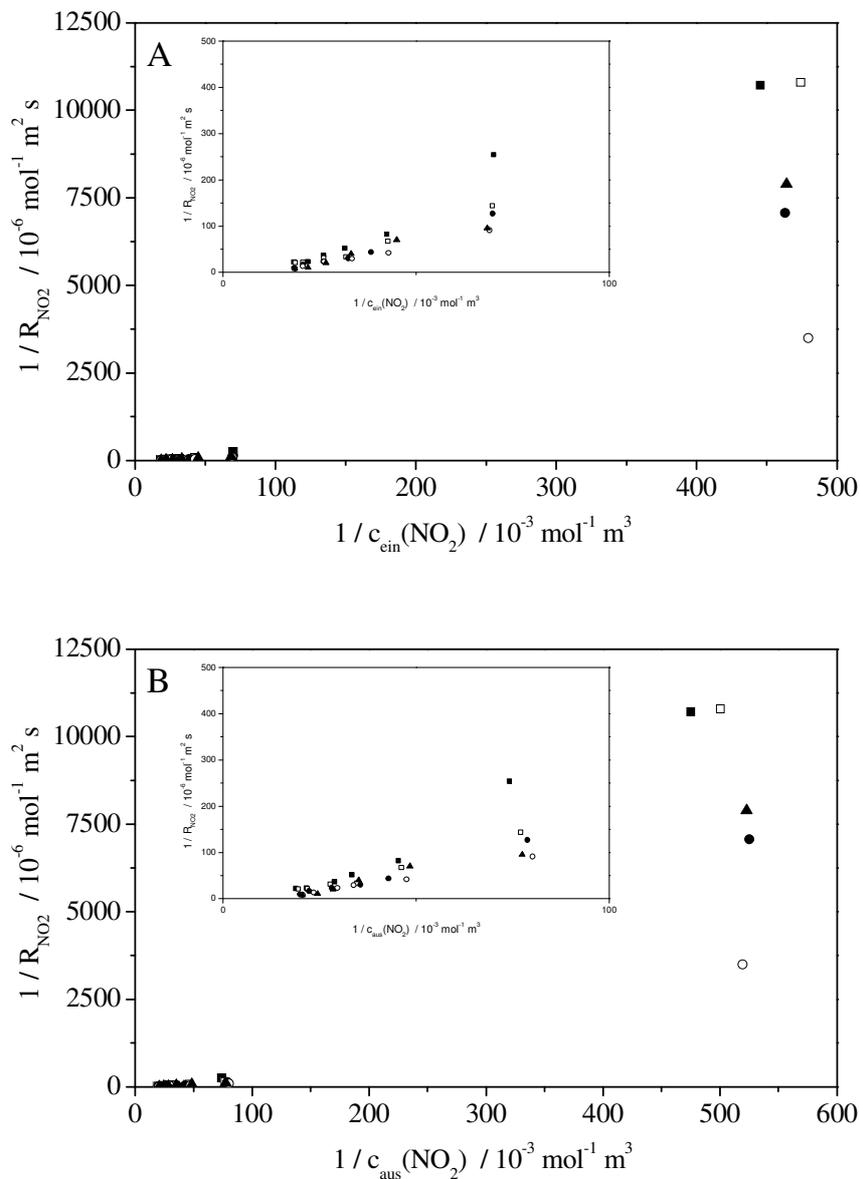


Abb. 4-33: Doppelt reziproke Auftragung der Reaktionsraten für den Abbau von NO_2 (R_{NO_2}) in Abhängigkeit von der Ein- und Ausgangskonzentration für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). Das innere Diagramm zeigt die gleiche Auftragung wie das äußere, lediglich bei einer feineren Skalierung und ohne die Werte bei der niedrigsten NO_2 -Eingangskonzentration ($2,0 \cdot 10^6 \text{ mol m}^{-3}$). $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus Abb. 4-33 wird deutlich, dass die doppelt reziproke Auftragung aller Reaktionsraten von NO_2 als Funktion der NO_2 -Ein- und Ausgangskonzentration zu keinem linearen Zusammenhang führt. Ein linearer Zusammenhang entsteht zwar dann, wenn die Reaktionsraten, ermittelt bei der niedrigsten NO_2 -Eingangskonzentration, die in Abb. 4-33 dadurch auffallen, dass sie extrem groß sind nicht beachtet werden (s. inneres Diagramm). In

dem inneren Diagramm ist zwar ein linearer Anstieg bei der Auftragung der reziproken Reaktionsraten in Abhängigkeit der reziproken Ein- und Ausgangskonzentration erkennbar, die erhalten Geradengleichungen würden jedoch alle einen negativen y-Achsenabschnitt aufweisen, und damit ist die Auswertung nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik nicht möglich. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (Gl. 33) erfolgt nämlich unter Einbeziehung des y-Achsenabschnitts, und dieser darf nicht negativ sein, da die Geschwindigkeitskonstante nicht negativ sein kann. Auf eine kinetische Auswertung der Daten wird aus diesem Grund verzichtet. Es wird jedoch deutlich, dass die detektierten Reaktionsraten von NO und NO₂ unterschiedlichen Trends folgen. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass der bei den Versuchen verwendete NO/NO_x-Analysator (APNA-360, Horiba) nicht die NO₂-Konzentration misst, sondern diese durch Differenzbildung aus den, durch Chemilumineszenz bestimmten Mengen von NO und NO_x errechnet wird (Kapitel 3.4). Zudem muss beachtet werden, dass die NO_x-Menge, die zur Differenzbildung benötigt wird, dadurch gestört werden kann, dass der Analysator eine positive Querempfindlichkeit von 80 % auf HNO₂ aufweist und der NO_x-Wert unter Umständen stark fehlerbehaftet sein kann. Der Vergleich der Reaktionsraten für den Abbau von NO₂ (R_{NO_2}) mit den Reaktionsraten für den Abbau von NO aus Abschnitt 4.4 zeigt, dass die Reaktionsraten von NO₂ stets deutlich niedriger sind. In Tab. 4-8 sind die Verhältnisse zwischen R_{NO} und R_{NO_x} für verschiedene mittlere Eingangskonzentrationen von NO und NO₂ bei fünf Bestrahlungsstärken angegeben. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 4-34 die Verhältnisse von R_{NO}/R_{NO_2} in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration gezeigt. In dem inneren Diagramm ist die gleiche Auftragung wie bei dem äußeren zu sehen, es geht jedoch darum, bei einer feineren Skalierung die Ergebnisse bei hohen Eingangskonzentrationen besser zu erkennen.

Tab. 4-8: Angabe der Verhältnisse zwischen den Reaktionsraten von NO (R_{NO}) und NO₂ (R_{NO_2}) für verschiedene Eingangskonzentration an NO und NO₂ bei fünf verschiedenen Bestrahlungsstärken. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO und NO₂ sind im Anhang angegeben. NO: Tab. 6-1 – Tab. 6-6 und NO₂: Tab. 6-12 - Tab. 6-16.

$c_{\text{ein}}(\text{NO}) /$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) /$ mol m^{-3}	1 W m^{-2} $R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$	$3,5 \text{ W m}^{-2}$ $R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$	7 W m^{-2} $R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$	10 W m^{-2} $R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$	15 W m^{-2} $R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$
$2,04 \pm 0,29$	$2,15 \pm 0,06$	121,58	136,70	110,61	56,44	143,84
$14,06 \pm 0,80$	$14,41 \pm 0,14$	18,79	10,76	12,16	9,11	9,25
$20,51 \pm 1,02$	$23,73 \pm 1,42$	6,79	6,28	5,84	5,78	10,05
$28,69 \pm 0,53$	$30,81 \pm 0,80$	5,48	3,84	5,11	5,15	7,66
$37,19 \pm 0,77$	$38,19 \pm 0,40$	3,04	4,24	4,48	4,77	4,64
$45,21 \pm 1,73$	$47,20 \pm 1,50$	1,93	2,55	3,59	2,99	2,88
$53,79 \pm 0,62$	$53,94 \pm 0,44$	2,30	2,93	2,10	2,26	2,34

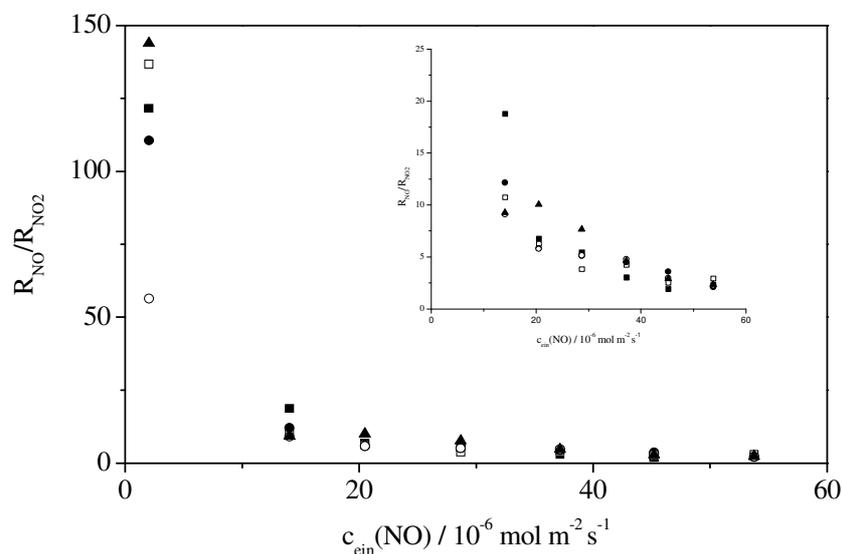


Abb. 4-34: Angabe der Verhältnisse zwischen den Reaktionsraten von NO (R_{NO}) und NO₂ (R_{NO_2}) für verschiedene Eingangskonzentration an NO und NO₂ bei fünf verschiedenen Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO und NO₂ sind im Anhang angegeben. NO: Tab. 6-1 – Tab. 6-6 und NO₂: Tab. 6-12 - Tab. 6-16.

Anhand der berechneten Verhältnisse von R_{NO} und R_{NO_2} in Tab. 4-8 und Abb. 4-34 ist ersichtlich, dass bei den gleichen Versuchsbedingungen immer mehr NO als NO_2 umgesetzt wird, da die erhaltenen Werte immer größer eins sind. Für die niedrigste Eingangskonzentration ($2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) ist der Abbau von NO je nach Bestrahlungsstärke zwischen 56,44- und 143,84-mal höher. Dies bedeutet, dass kaum NO_2 im Vergleich zu NO umgesetzt wird. Mit steigender Eingangskonzentration an Schadstoff wird das Verhältnis zwischen R_{NO} und R_{NO_2} bei den fünf Bestrahlungsstärken geringer. Dennoch wird mindestens zwischen 1,93- und 18,79-mal mehr NO als NO_2 unter den gleichen Versuchsbedingungen umgesetzt. Des Weiteren ist offensichtlich, dass das Verhältnis der Reaktionsraten ($R_{\text{NO}}/R_{\text{NO}_2}$) mit steigender NO-Eingangskonzentration unabhängig von der Bestrahlungsstärke wird.

4.5.1.2 Bildung von NO

In Abb. 4-35 sind die Reaktionsraten für die Bildung von NO (R_{NO}) während des photokatalytischen Abbaus von NO_2 in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken gezeigt. Die Auswertung über die Ausgangskonzentration wird in diesem Fall nicht durchgeführt, da die Bildung von NO von der NO_2 -Eingangskonzentration abhängig ist und die Auswertung über die Ausgangskonzentration keine zusätzlichen Informationen liefert. Die Reaktionsraten erhalten ein negatives Vorzeichen, da es sich um eine Bildung von NO handelt. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten gebildeten Stoffmengen von NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$) sowie die Reaktoreingangskonzentrationen an NO_2 sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

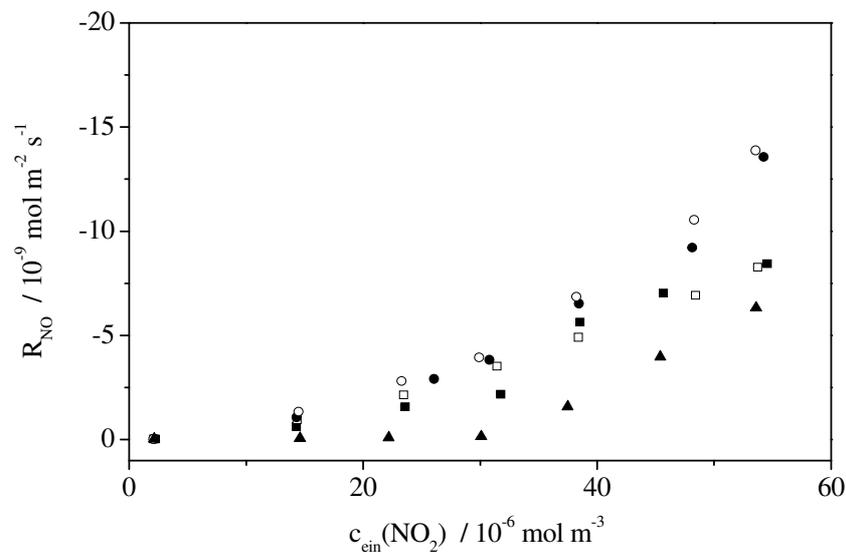


Abb. 4-35: Reaktionsraten für die Bildung von NO (R_{NO}), während der Abbaureaktion von NO_2 als Funktion der Eingangskonzentration von NO_2 $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). Ein negatives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet eine Bildung von NO. $\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten gebildeten Stoffmengen von NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$), sowie die Reaktoreingangskonzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

Anhand der Abb. 4-35 kann gezeigt werden, dass mit steigender Eingangskonzentration von NO_2 , die Reaktionsraten für die Bildung von NO (R_{NO}) für die fünf gezeigten Bestrahlungsstärken nichtlinear zunehmen. Bei der höchsten Bestrahlungsstärke von 15 W m^{-2} wird die geringste Bildung von NO beobachtet. Am meisten NO wird bei 10 W m^{-2} gebildet.

4.5.1.3 Abbau von NOx

In Abb. 4-36 sind die Reaktionsraten für die Entfernung von NOx (R_{NOx}) aus dem Reaktionsgemisch als Funktion der Ein- und Ausgangskonzentration an NOx für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken aufgetragen. Die Reaktionsraten werden mit Gl. 32 berechnet. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen von NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$), sowie die Reaktoreingangskonzentrationen an NOx sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

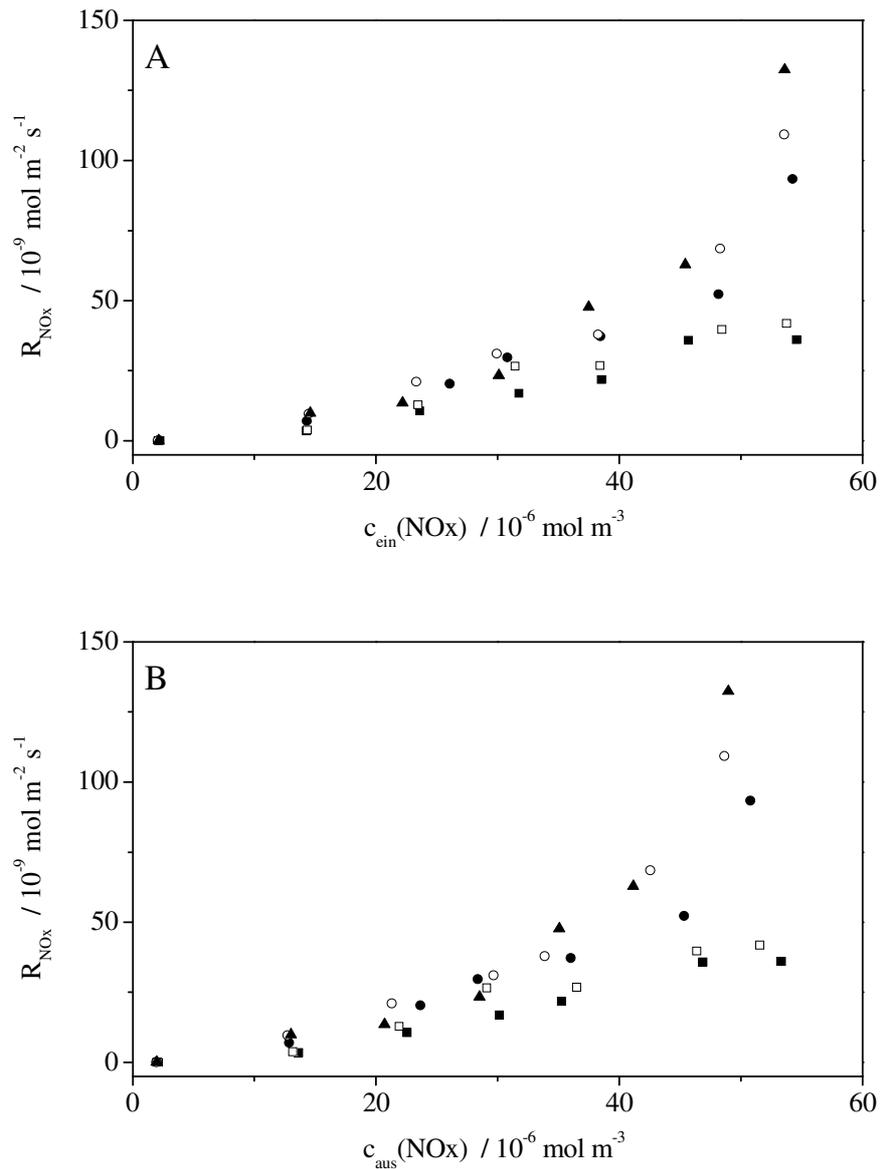


Abb. 4-36: Reaktionsraten für die Entfernung von NO_x (R_{NO_x}) als Funktion der Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ und der Ausgangskonzentration $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ von NO_x für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen von NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$) sowie die Konzentrationen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-12 – Tab. 6-16).

In Abb. 4-36 ist ebenfalls ein nichtlinearer Anstieg der Reaktionsraten von NO_x mit steigender Bestrahlungsstärke und steigender Reaktorein- und Ausgangskonzentration von NO_x für alle fünf untersuchten Bestrahlungsstärken zu erkennen. Lediglich bei der geringsten Reaktoreingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}_x) = 0,05 \text{ ppm}$ ($2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) kann, wie auch schon im Fall des NO_2 -Abbaus, keine Abhängigkeit der Reaktionsraten von NO_x

von der Bestrahlungsstärke beobachtet werden. Der Verlauf der Reaktionsraten ist wiederum völlig verschieden zu dem beim Abbau von NO_x, wenn NO als Schadgas eingesetzt wird (Abb. 4-14). Die Reaktionsraten von NO_x beim Abbau von NO flachen für alle Bestrahlungsstärken mit steigender Eingangskonzentration ab, während die Reaktionsraten von NO_x beim Abbau von NO₂ deutlich einem ansteigenden Trend folgen. Die Auswertung mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wird aus diesem Grund nicht durchgeführt, da schon für den Abbau von NO₂ gezeigt werden konnte, dass diese nicht anwendbar ist. In Tab. 4-9 sind die Verhältnisse zwischen den Reaktionsraten von NO_x beim Abbau von NO ($R_{NO_x(NO)}$) und NO₂ ($R_{NO_x(NO_2)}$), für verschiedene mittlere Eingangskonzentrationen von NO und NO₂ bei fünf Bestrahlungsstärken angegeben. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 4-37 die Verhältnisse von R_{NO}/R_{NO_2} als Funktion der NO-Eingangskonzentration dargestellt. In dem inneren Diagramm ist die gleiche Auftragung wie bei dem äußeren zu sehen, es geht jedoch darum, bei einer feineren Skalierung die Ergebnisse bei hohen Eingangskonzentrationen besser zu erkennen.

Tab. 4-9: Angabe der Verhältnisse zwischen den Reaktionsraten von NO_x beim Abbau von NO ($R_{NO_x(NO)}$) und NO₂ ($R_{NO_x(NO_2)}$) für verschiedene mittlere Eingangskonzentrationen von NO und NO₂ bei fünf Bestrahlungsstärken. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO_x sind im Anhang angegeben. Abbau von NO: Tab. 6-1 – Tab. 6-6 und Abbau von NO₂: Tab. 6-12 - Tab. 6-16.

$c_{\text{ein}}(\text{NO}) /$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) /$ mol m^{-3}	1 W m^{-2} $R_{NO_x(NO)} /$ $R_{NO_x(NO_2)}$	$3,5 \text{ W m}^{-2}$ $R_{NO_x(NO)} /$ $R_{NO_x(NO_2)}$	7 W m^{-2} $R_{NO_x(NO)} /$ $R_{NO_x(NO_2)}$	10 W m^{-2} $R_{NO_x(NO)} /$ $R_{NO_x(NO_2)}$	15 W m^{-2} $R_{NO_x(NO)} /$ $R_{NO_x(NO_2)}$
$2,04 \pm 0,21$	$2,15 \pm 0,06$	29,87	44,69	34,27	62,15	48,76
$14,36 \pm 0,60$	$14,41 \pm 0,14$	4,86	4,34	3,84	3,07	3,16
$20,54 \pm 1,03$	$23,73 \pm 1,42$	0,74	1,51	1,77	1,80	3,15
$28,68 \pm 0,41$	$30,81 \pm 0,80$	1,01	0,81	1,34	1,45	2,37
$36,99 \pm 0,71$	$38,19 \pm 0,40$	0,48	0,89	1,12	1,40	1,24
$45,21 \pm 1,73$	$47,20 \pm 1,50$	0,27	0,52	0,80	0,80	1,08
$53,80 \pm 0,63$	$53,94 \pm 0,44$	0,30	0,55	0,45	0,59	0,62

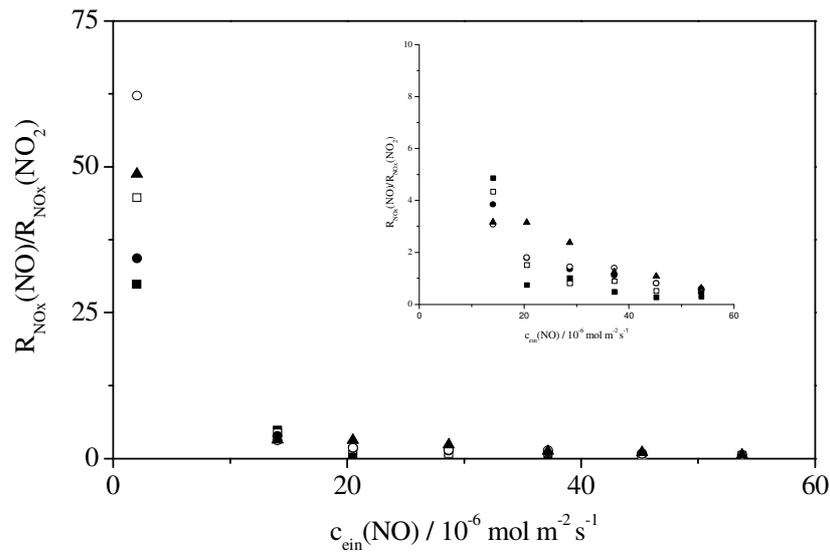


Abb. 4-37: Angabe der Verhältnisse zwischen den Reaktionsraten von NOx (R_{NO}) und NO₂ (R_{NO_2}) für verschiedene Eingangskonzentrationen an NO und NO₂ bei fünf verschiedenen Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten entfernten Stoffmengen an NO und NO₂ sind im Anhang angegeben. NO: Tab. 6-1 – Tab. 6-6 und NO₂: Tab. 6-12 - Tab. 6-16.

Aus Tab. 4-9 ist ersichtlich, dass mit steigender Eingangskonzentration an Schadstoff das Verhältnis zwischen $R_{NOx}(NO)$ und $R_{NOx}(NO_2)$ bei den fünf Bestrahlungsstärken geringer wird. Für niedrige Eingangskonzentrationen an NO und NO₂ ($(2,0 - 14,3) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) wird stets mehr NOx beim Abbau von NO aus dem Gasgemisch entfernt, was daran zu erkennen ist, dass die Werte immer größer als eins sind. Bei den hohen Eingangskonzentrationen ($(44,9 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) wird stets mehr NOx beim Abbau von NO₂ aus dem Gasgemisch entfernt, was daran zu erkennen ist, dass die Werte immer kleiner eins sind. Es wird deutlich, dass die Reaktionsraten diesmal nur bei der höchsten NO-Eingangskonzentration unabhängig von der Bestrahlungsstärke sind. Für den Abbau von NO war dieser Trend schon ab einer NO-Eingangskonzentration von $20,1 \text{ mol m}^{-3}$ zu beobachten.

4.5.2 Austausch des Trägergases durch Stickstoff bzw. Sauerstoff

Die beim Abbau von NO₂ als Trägergas eingesetzte ölfreie Druckluft (3 L min^{-1}) wird bei den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen vollständig durch Stickstoff (N₂) oder Sauerstoff (O₂) ersetzt. Der Einsatz von N₂ als Trägergas soll bezwecken, dass möglichst wenig molekularer Sauerstoff im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Dadurch, dass NO₂ in

synthetischer Luft geliefert wird, ist allerdings stets eine geringe Menge an O_2 im Reaktionsgemisch vorhanden ($1,2 \text{ mol m}^{-3}$). Die Erhöhung der O_2 -Konzentration sorgt somit lediglich dafür, dass eine größere Menge an O_2 als Oxidationsmittel zur Verfügung steht. Die Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2}$ bzw. $23,48 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^2 \text{ s}^{-1}$, sowie die Temperatur $T = 25 \text{ °C}$ und relative Luftfeuchte $RH = 50 \%$ blieben konstant und entsprachen somit den ISO-Standardbedingungen^[1]. In Abb. 4-38 sind die Reaktionsraten von NO_2 (R_{NO_2}), NO (R_{NO}) und NO_x (R_{NO_x}) in Abhängigkeit der O_2 -Konzentration im Gasgemisch aufgetragen. Ein positives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet einen Abbau der Komponenten, ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Bildung der betrachteten Komponente. Die Messung bei $1,2 \text{ mol m}^{-3}$ wurde mit Stickstoff (N_2), die Messung bei $8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messung bei $41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit Sauerstoff (O_2) als Trägergas durchgeführt. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tab. 4-10 mit den aus drei Messungen berechneten Standardabweichungen.

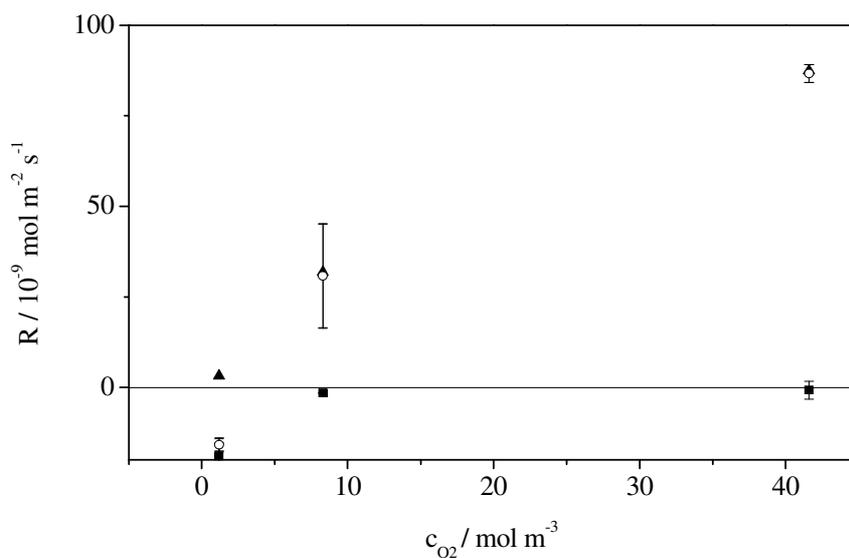


Abb. 4-38: Reaktionsraten für den Abbau oder die Bildung von NO_2 (\blacktriangle), NO (\blacksquare) und NO_x (\circ) in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgemisch. Ein positives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet einen Abbau der Komponenten, ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Bildung der betrachteten Komponenten. Die Messung bei einer O_2 -Konzentration von $1,2 \text{ mol m}^{-3}$ wurde mit Stickstoff (N_2), die Messung bei $8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messung bei $41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit reinem Sauerstoff (O_2) als Trägergas durchgeführt. $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Darstellung mit Angabe der Standardabweichung $\bar{\sigma}$ aus drei Wiederholungsmessungen.

Aus Abb. 4-38 wird deutlich, dass bei Verwendung von Sauerstoff als Trägergas eine deutliche Zunahme des NO₂- bzw. NO_x-Abbaus zu beobachten ist, während nur eine minimale NO-Bildung registriert wird. Im Vergleich zu den NO₂-Messungen mit Luft erfolgt in einer sauerstoffreicheren Umgebung eine 1,7mal höhere Umsetzung von NO₂ zu HNO₃, was aus den Werten für den NO₂- bzw. NO_x-Abbau entnommen werden kann. Im Vergleich dazu findet bei den NO₂-Messungen mit Stickstoff als Trägergas nur ein sehr geringer NO₂-Abbau statt, während die gebildete Menge an NO deutlich zunimmt. Die gebildete NO-Menge beträgt mehr als das Zehnfache im Vergleich zu der gebildeten NO-Menge bei einer NO₂-Messung mit Luft oder reinem Sauerstoff. Der NO₂-Abbau ist bei einer NO₂-Messung mit Luft oder Sauerstoff zehnmal so groß wie der bei einer NO₂-Messung mit Stickstoff als Trägergas. Da jedoch bei der Messung mit Stickstoff NO₂ zu NO reduziert wird, müssen die dabei für die photokatalytische Oxidation zurückbleibenden Löcher eine andere Senke als lediglich die Oxidation von NO₂ zu HNO₃ finden.

Tab. 4-10: Reaktionsraten für den Abbau oder die Bildung von NO₂, NO und NO_x in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes (p_{O_2}/p_{ges}). Ein positives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet einen Abbau der Komponenten, ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Bildung der betrachteten Komponenten. Die Messung bei $c_{ein}(NO_2) = 1,2 \text{ mol m}^{-3}$ wurde mit Stickstoff (N₂), die Messung bei $c_{ein}(NO_2) = 8,3 \text{ mol m}^{-3}$ mit synthetischer Luft und die Messung bei $c_{ein}(NO_2) = 41,6 \text{ mol m}^{-3}$ mit reinem Sauerstoff (O₂) als Trägergas durchgeführt. $c_{ein}(NO_2) = 1 \text{ ppm}$, Bestrahlungsstärke $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$, $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Darstellung mit Angabe der Standardabweichung $\bar{\sigma}$ aus drei Wiederholungsmessungen.

$c_{O_2} /$ mol m^{-3}	$R_{NO_2} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO_x} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
1,2	3,17	1,95	-19,06	3,68	-15,89	1,71
8,3	31,83	14,31	-1,57	0,01	30,78	14,52
41,6	87,44	2,46	-0,79	2,46	86,66	2,46

4.5.3 Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO₂

In diesem Kapitel werden die adsorbierten Stoffmengen an NO₂ während der Dunkelphase ($n_{ads}(NO_2)$) mit den desorbierten Stoffmengen an NO₂ ($n_{des}(NO)$) nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung verglichen. Zusätzlich werden die Stoffmengen berücksichtigt, die direkt nach Bestrahlungsbeginn am Photokatalysator adsorbieren ($n_{ads}(NO)_{hv}$). In Abb. 4-29 sind die für sieben verschiedene Eingangskonzentrationen an NO₂

$((2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$ ermittelten mittleren adsorbierten und desorbierten Stoffmengen an NO_2 aufgetragen. Die dazugehörigen Werte befinden sich im Anhang (Tab. 6-18).

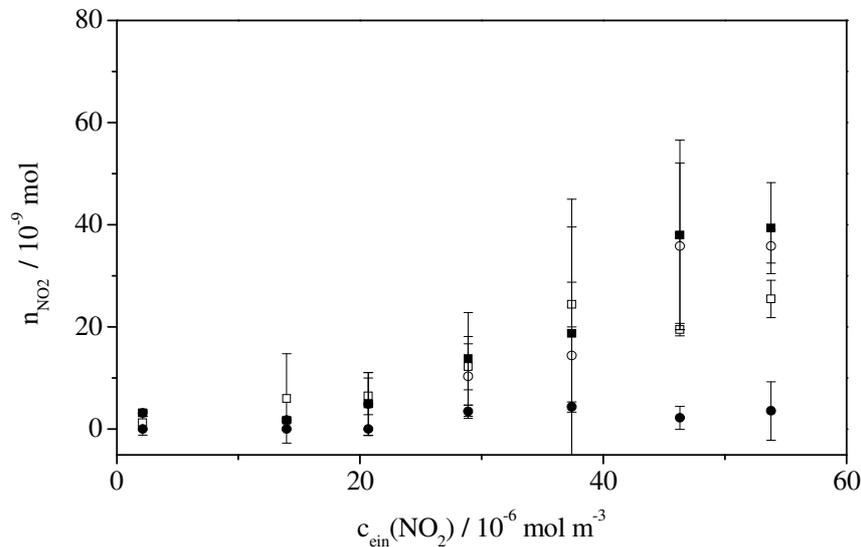


Abb. 4-39: Vergleich der desorbierten Stoffmengen an NO_2 die nach Beendigung der Schadgas- und Lichtzufuhr detektiert wurden ($n_{\text{des}}(\text{NO}_2)$) (□), mit denen während der Dunkelphase adsorbierten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$) (○), sowie der nach Bestrahlungsbeginn adsorbierten Stoffmenge an NO_2 ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) und der Summe aus adsorbierten Stoffmengen während der Dunkel- und Belichtungsphase ($n_{\text{ads}}(\text{NO}) + n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) (■), als Funktion der Eingangskonzentration an NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$).

Aus Abb. 4-39 wird deutlich, dass mit steigender NO_2 -Eingangskonzentration ein nichtlinearer Anstieg der drei betrachteten Stoffmengen $n_{\text{des}}(\text{NO})$, $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) zu beobachten ist. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind wie schon bei den adsorbierten und desorbierten Stoffmengen von NO aufgrund der geringen zu detektierenden Stoffmengen sehr groß, und die Ergebnisse zeigen wiederum eine recht hohe Unsicherheit. Bis zu einer Eingangskonzentration von $36,8 \text{ mol m}^{-3}$ wird immer die gleiche Menge an NO_2 im Dunkeln adsorbiert, wie nach Ende der Bestrahlung und der Schadgaszufuhr desorbiert wird. Für die zwei höchsten Eingangskonzentrationen ($(29,8 - 44,5) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) kann ein leichter Trend dahingehend beobachtet werden, dass mehr NO_2 adsorbiert als nach Beendigung der Reaktion desorbiert wird. Nach Bestrahlungsbeginn wird nur eine sehr geringe Stoffmenge an NO_2 zusätzlich adsorbiert, was dazu führt, dass im Adsorptions- Desorptionsverhalten keine Trendänderung zu beobachten ist. Im Gegensatz zu den Stoffmengen, die beim Abbau von NO an dem Photokatalysator adsorbieren und desorbieren, führt die Auswertung nach

Langmuir für die adsorbierten Stoffmengen von NO_2 wegen des großen Fehlers der Messwerte nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen und wird daher nicht vorgestellt.

4.6 Ergebnisse zum Abbau von NO/NO₂-Gasmischungen

4.6.1 Variation der Eingangskonzentrationen der NO/NO₂-Gasmischungen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse zum photokatalytischen Abbau von NO/NO₂-Gasmischungen vorgestellt. Dazu wurden die Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) und NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) variiert, wodurch sich deren Verhältnis im Gasgemisch änderte. Die Gesamteingangskonzentration an Schadgas betrug dabei immer 1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$). In Tab. 4-11 sind die Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) und NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) und das dazugehörige Verhältnis angegeben. Die Eingangskonzentration von NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} - c_{\text{ein}}(\text{NO}) \quad \text{Gl. 52}$$

$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$: Eingangskonzentration von NO₂ im Reaktionsgemisch (mol m^{-3}),

$c_{\text{ein}}(\text{NO})$: Eingangskonzentration von NO im Reaktionsgemisch (mol m^{-3}).

Insgesamt wurde der Abbau von 11 verschiedenen Gasmischungen aus NO und NO₂ untersucht. Die Bestrahlungsstärke ($I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$ bzw. $29,68 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^2 \text{ s}^{-1}$), relative Luftfeuchte ($\text{RH} = 50 \% \pm 2 \%$) und Temperatur ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) blieben unverändert. In der Auswertung müssen die Reaktionsraten von NO (R_{NO}), NO₂ (R_{NO_2}) und NO_x (R_{NO_x}) betrachtet werden, da nur so unterschieden werden kann, welche Komponenten abgebaut bzw. gebildet werden. Der Abbau einer Komponente wird durch ein positives Vorzeichen der Reaktionsraten ausgedrückt, die Bildung einer Komponente hingegen durch ein negatives Vorzeichen der Reaktionsraten.

Tab. 4-11: Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) und NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) von den elf verschiedenen untersuchten Gasgemischen mit den dazugehörigen Verhältnissen von NO zu NO₂.

$c_{\text{ein}}(\text{NO}) /$ $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	0	4,1	8,2	12,3	16,4	20,4	24,5	28,6	32,7	36,8	40,9
$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) /$ $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	40,9	36,8	32,7	28,6	24,5	20,4	16,4	12,3	8,2	4,1	0
Verhältnis NO/NO ₂	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

In Abb. 4-40 ist der Verlauf der Reaktionsraten von NO, NO₂ und NO_x in Abhängigkeit der eingestellten Konzentrationsverhältnisse der NO/NO₂-Gemische gezeigt. Die Abszisse beschreibt dabei die Zunahme des NO-Anteils im Gemisch, angefangen bei einer NO-Konzentration von Null bis zu $40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tab. 4-12.

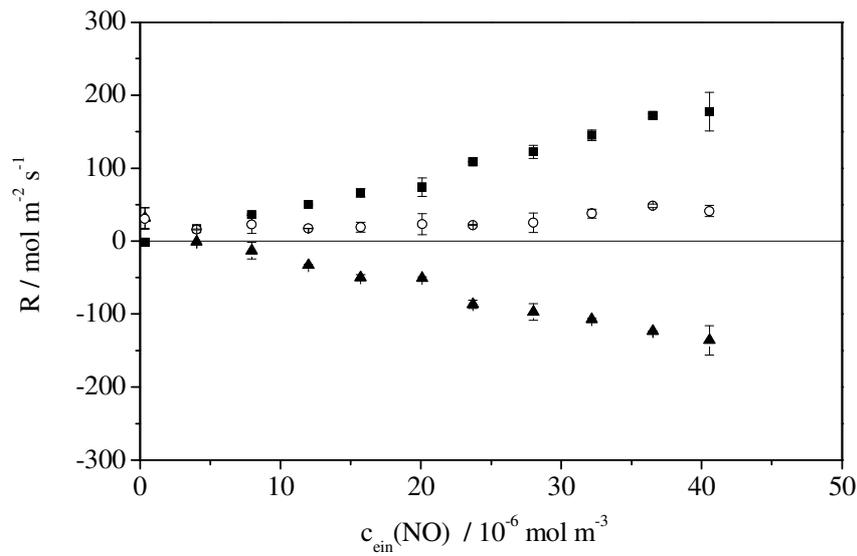


Abb. 4-40: Reaktionsraten von NO (■), NO₂ (▲) und NO_x (○) als Funktion der steigenden Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) im NO/NO₂-Gasgemisch. Darstellung mit Angabe der Standardabweichung $\bar{\sigma}$ von drei Wiederholungsmessungen. Ein positives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet einen Abbau der Komponenten, ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Bildung der betrachteten Komponenten; $c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} - c_{\text{ein}}(\text{NO})$; $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$; $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anhand der oben gezeigten Abbildung (Abb. 4-40) wird ersichtlich, dass mit steigendem NO-Anteil im NO/NO₂-Gasgemisch zunehmend mehr NO₂ gebildet wird, während gleichzeitig eine Zunahme des NO-Abbaus stattfindet. Die Änderung an NO_x ist vergleichsweise minimal, wobei dennoch ein Trend zur Zunahme des NO_x-Abbaus mit steigendem NO-Anteil im NO/NO₂-Gemisch zu erkennen ist.

Tab. 4-12: Reaktionsraten von NO (R_{NO}), NO₂ (R_{NO_2}) und NO_x (R_{NO_x}) mit den dazugehörigen Eingangskonzentrationen von NO ($c_{ein}(NO)$) im NO/NO₂-Gasgemisch und den Standardabweichungen $\bar{\sigma}$. Ein positives Vorzeichen der berechneten Reaktionsraten bedeutet einen Abbau der Komponenten, ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Bildung der betrachteten Komponente; $c_{ein}(NO_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} - c_{ein}(NO)$; $I = 10 \text{ W m}^{-2} \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$; $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

$c_{ein}(NO) /$ 10^{-6} mol m^{-3}	$R_{NO} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO_2} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO_x} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\bar{\sigma} /$ 10^{-9} $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,35	-1,57	0,00	31,83	14,30	30,78	14,46
4,02	16,97	0,77	-1,01	0,11	15,97	0,67
7,95	36,15	1,25	-13,07	11,09	23,10	12,32
11,99	50,14	0,98	-32,98	0,78	17,16	0,20
15,71	66,13	5,75	-49,92	3,79	19,09	6,66
20,09	74,11	12,56	-50,78	1,88	23,37	14,42
23,70	108,61	0,61	-86,66	5,72	21,98	0,55
28,02	122,38	9,15	-97,08	11,55	25,30	13,51
32,19	145,00	7,37	-107,25	1,24	37,81	6,19
36,53	172,01	2,48	-123,51	0,12	48,52	2,58
40,57	177,47	26,50	-136,16	20,11	41,30	7,38

4.6.2 Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen an NO und NO₂

In diesem Kapitel werden die adsorbierten Stoffmengen von NO und NO₂, während der Dunkelphase, sowie die desorbierten Stoffmengen an NO und NO₂ nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung in Abhängigkeit von der steigenden Eingangskonzentration an NO im NO/NO₂-Gasgemisch vorgestellt. Die Gesamteingangskonzentration an Schadgas betrug dabei immer 1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$). Wenn NO und NO₂ gemeinsam im Gasgemisch vorhanden waren, konnte für NO₂ keine Lichtadsorption und für NO eine Lichtadsorption erst ab einer NO-Eingangskonzentration von 0,5 ppm ($20,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) aufwärts beobachtet werden. Die detektierten Stoffmengen sind sehr gering. In Abb. 4-41 sind die für 11 verschiedene Gasmischungen aus NO/NO₂ ermittelten mittleren adsorbierten und

desorbierten Stoffmengen an NO und NO₂ aufgetragen. Die dazugehörigen Werte befinden sich im Anhang (Tab. 6-19).

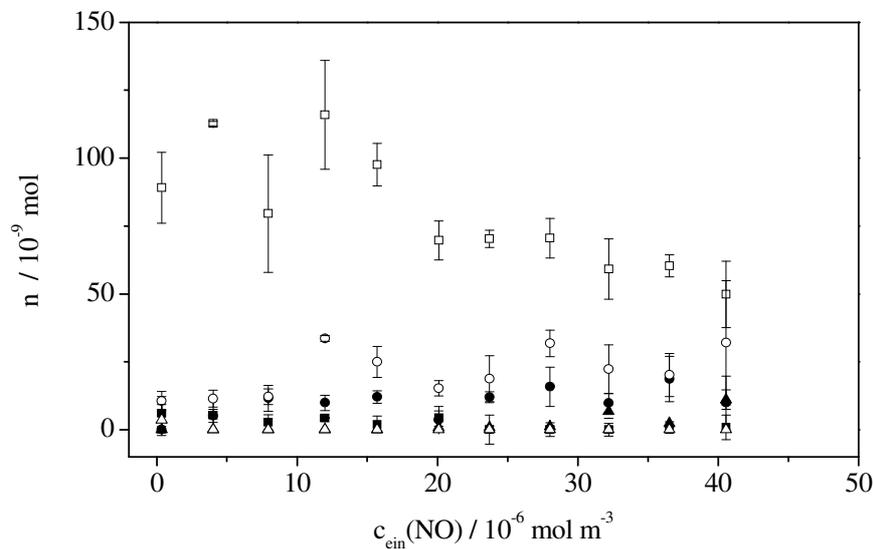


Abb. 4-41: Vergleich der adsorbierten Stoffmengen von NO (\bullet) und NO₂ (\blacksquare) während der Dunkelphase sowie der adsorbierten Stoffmengen nach Beginn der Bestrahlung von NO (\blacktriangle) und NO₂ (\triangle) und der desorbierten Stoffmengen von NO (\circ) und NO₂ (\square) als Funktion der steigenden Eingangskonzentration von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) im NO/NO₂-Gasgemisch. ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} - c_{\text{ein}}(\text{NO}) \text{ mol m}^{-3}$). Darstellung mit Angabe der Standardabweichung $\bar{\sigma}$ von drei Wiederholungsmessungen.

Die Abb. 4-41 zeigt, dass bei fast allen untersuchten Gasmischungen eine größere Menge an NO als an NO₂ adsorbiert wird. Ausnahmen ergeben sich lediglich bei den beiden niedrigsten Eingangskonzentrationen von NO. Dies ist nicht überraschend, da einmal gar kein NO in der Gasmischungen ($c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 0 \text{ mol m}^{-3}$) vorliegt und in dem anderen Fall nur eine sehr geringe Menge ($c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 0,35 \text{ mol m}^{-3}$). Es ist keine Abhängigkeit vom NO-Anteil im NO/NO₂-Gemisch zu erkennen, wobei unter Einbeziehung der Standardabweichungen ein leichter Trend zur Zunahme der adsorbierten NO-Menge mit steigendem NO-Anteil angedeutet wird. Da die Standardabweichungen in einigen Fällen im Bereich der adsorbierten Mengen liegen, ist eine genauere Aussage nicht möglich. Die adsorbierte Menge an NO₂ erreicht bei einer NO₂-Konzentration von 1 ppm ihren höchsten Wert, bei einer NO-Konzentration von 1 ppm ihren niedrigsten. Die berechneten desorbierten Stoffmengen betragen im Durchschnitt etwa das Zehnfache der berechneten adsorbierten Stoffmengen. Die desorbierte NO₂-Menge ist im Vergleich zu der desorbierten NO-Menge deutlich höher. Verglichen mit dem Verhalten der adsorbierten Stoffmengen stellt sich die umgekehrte Situation ein. Das deutet darauf hin, dass

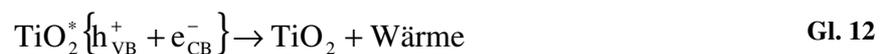
zunächst mehr NO als NO₂ adsorbiert wird, bei der Desorption hingegen mehr NO₂ als NO desorbiert wird. Die Lichtadsorption spielt bei dem Umsatz von Gasgemischen nur eine geringe Rolle, da für NO₂ gar keine Lichtadsorption gefunden wurde und für NO erst ab einer NO-Eingangskonzentration von 0,5 ppm ($20,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$).

5 Diskussion

5.1 Mögliche Reaktionsmechanismen

5.1.1 Abbau von NO

Aus dem in Abb. 4-2 gezeigten Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO unter den Bedingungen der Norm ISO 22197-1 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}) = 1 \text{ ppm}$, $I = 10 \text{ W m}^{-2}$, $\text{RH} = 50 \%$ bei $T = 25 \text{ °C}$ und $\dot{V} = 3 \text{ L min}^{-1}$) an Aeroxide TiO_2 P25 ist nach Bestrahlungsbeginn eine Abnahme an NO von 42 % ($6,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) und gleichzeitig an NOx von 12 % ($1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) in einem Zeitraum von 2 h zu beobachten. Für die Erklärung der beobachteten Abnahme von NO ist es erforderlich die Reduktion und Oxidation zu betrachten, da der Photohalbleiter TiO_2 durch Absorption von Licht, das eine höhere oder gleich große Energie im Vergleich zu der Bandlückenenergie E_g besitzt, Elektron-Loch-Paare generiert (Gl. 10), die entweder rekombinieren (Gl. 12) oder an Redoxreaktionen teilnehmen.



Ein reduktiver Reaktionsschritt von NO kann für das untersuchte System aufgrund der Versuche aus Kapitel 3.3.2.4, bei denen Stickstoff als Trägergas verwendet wurde und somit kein molekularer Sauerstoff im Reaktionsgemisch vorhanden war, ausgeschlossen werden. In Abwesenheit von O_2 im Gasgemisch (NO und N_2) war keine Abnahme von NO detektierbar. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Akzeptor für die Leitungsbandelektronen fehlt. Da im Reaktionsgemisch nur NO-Moleküle als mögliche Elektronenakzeptoren zur Verfügung stehen, kann die Reduktion von NO durch die Leitungsbandelektronen ausgeschlossen werden. Eine Reduktion von NO zu N_2 , N_2O oder anderen Reduktionsprodukten ist unter den gewählten Versuchsbedingungen offenbar nicht möglich (Gl. 53). Stickstoffmonoxid kann aufgrund seines Redoxpotentials $E(\text{NO}/\text{NO}^-) = -0,76 \text{ V}^{[71]}$, welches eine Aussage über die Bereitschaft von NO Elektronen in wässrigen Phasen aufzunehmen macht, nicht als Elektronenakzeptor für die vom dem eingesetzten Halbleiter (TiO_2) zur Verfügung gestellten

Elektronen fungieren, da die Redoxpotentiale des Akzeptors und des Donors innerhalb der Energie der Bandlücke des Halbleiters liegen müssen. Die Energie des Leitungsbands von TiO₂ (Anatas) liegt bei $E_{CB} = -0,5 \text{ V}$ und die des Valenzbands bei $E_{VB} = 2,7 \text{ V}$ ^[72]. Der Vergleich der Reduktionspotentiale von von NO ($E(\text{NO}/\text{NO}^-) = -0,76 \text{ V}$ ^[71]) mit dem des Leitungsbands von TiO₂ (Anatas) ($E_{CB} = -0,1 \text{ V}$) zeigt, dass das Reduktionspotential von NO negativer als das des Leitungsbandes ist. Eine Übertragung eines Elektrons aus dem Leitungsband von TiO₂ (Anatas) auf das NO-Molekül ist somit nicht möglich. Betrachtet man die Elektronenaffinität von NO, die in der homogenen Gasphase bestimmt wird, fällt auf, dass diese mit einem Wert von $0,015 \text{ eV}$ ^[73] sehr gering ist und NO kein guter Elektronenakzeptor ist⁵. Die bekannten Redoxpotentiale und Elektronenaffinitäten für die wichtigsten Reaktionen zum photokatalytischen NO-Abbau sind in der Tab. 5-2 am Ende dieses Kapitels zusammengefasst.



An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass es Studien gibt, bei denen unter Sauerstoffausschluss, Reduktionsprodukte wie N₂ und N₂O detektiert werden konnten. Unter O₂-Ausschluss konnten Bowering et al.^[49] zeigen, dass beim photokatalytischen Abbau von NO die Reduktionsprodukte N₂ und N₂O entstehen. Als Photokatalysator wurde silbermodifiziertes Aeroxide TiO₂ P25 eingesetzt. Zusätzlich wurde dem Gasgemisch CO als Reduktionsmittel beigemischt. Die Versuchsbedingungen in der Arbeit von Bowering et al. sind somit nicht mit denen dieser Arbeit vergleichbar, da hier mit unmodifiziertem Aeroxide TiO₂ P25 und ohne Einsatz von zusätzlichen Reduktionsmitteln gearbeitet wurde. Die verschiedenen Versuchsbedingungen sind eine mögliche Erklärung dafür, dass der Abbau von NO bei Bowering zu Reduktionsprodukten führt, die in dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnten. Allerdings veröffentlichten Zhang et al.^[48] Ergebnisse, bei denen der photokatalytische Abbau von NO ebenfalls unter Ausschluss von molekularem Sauerstoff zur Bildung der Reduktionsprodukte N₂ und N₂O führt, jedoch weder modifiziertes TiO₂ noch ein zusätzliches Reduktionsmittel eingesetzt wurden. Zhang verwendete Anatas TiO₂ Pulver. Die Unterschiede zwischen den Versuchen von Zhang und den in dieser Arbeit durchgeführten sind die Reaktoreingangskonzentration und der Volumenstrom. Zhang et al. arbeiteten mit zehnmal höheren NO-Eingangskonzentration (10 ppm) und 30mal geringeren

⁵ Elektronenaffinitäten wurden mittels Massenspektroskopie gemessen.

Volumenströmen ($0,1 \text{ L min}^{-1}$). Eventuell sind die Unterschiede zwischen den Eingangskonzentrationen und den Volumenströmen ausreichend, um die Bildung von Reduktionsprodukten bei Zhang et al. zu erklären. Zhang et al. sind bisher die einzigen, die die Bildung von Reduktionsprodukten bei der photokatalytischen Umsetzung von NO in Anwesenheit von O_2 beobachten konnte. Alle anderen Studien, die sich mit dem Abbau von NO beschäftigen, zeigen, dass in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff dieser als Elektronenakzeptor reagiert, und NO nicht reduziert wird. Die Ergebnisse von Zhang et al. sind somit eher fragwürdig und werden im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

In dem hier untersuchten System findet bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff eine Oxidation von NO statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender O_2 -Konzentration im Reaktionsgemisch sogar zunimmt (Kapitel 4.4.3). Sauerstoff kann aufgrund seiner im Vergleich zu NO ($E_A(\text{NO}) = 0,015 \text{ eV}$)^[73] deutlich höheren Elektronenaffinität ($E_A(\text{O}_2) = 0,45 \text{ eV}$)^[73] als Elektronenakzeptor (Gl. 16) wirken, wobei Superoxid-Radikalanionen ($\text{O}_2^{\bullet-}$) gebildet werden. Betrachtet man das Reduktionspotential des Reaktionspaares $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$, welches unter Standardbedingungen in wässriger Phase zu $E(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$ ^[74] bestimmt wurde, fällt unter Einbeziehung der Bandlücke von TiO_2 (Anatas) ($3,2 \text{ eV}$) und deren Lage auf ($E_{\text{CB}} = -0,5 \text{ V}$ und $E_{\text{VB}} = 2,7 \text{ V}$)^[72], dass O_2 durch die Leitungsbandelektronen reduziert werden kann. Die im Halbleiter verbleibenden Löcher können dann für die photokatalytische Oxidation von NO genutzt werden. Die Entstehung von Superoxid-Radikalanionen bei der UV-A-Bestrahlung von Aeroxide TiO_2 P25 konnten Nosaka et al. mithilfe von Fluoreszenzmessungen nachweisen, bei denen Luminol durch das Superoxid-Radikal in einen angeregten Zustand versetzt wurde und anschließend unter Emission von Strahlung im Wellenlängenbereich um 425 nm luminesziert^[44].



Ein bisher allgemein akzeptierter Mechanismus postuliert die Oxidation von NO über Hydroxyl-Radikale ($\cdot\text{OH}$), die bei der Reaktion der Löcher mit adsorbiertem H_2O (Gl. 13) oder OH^- -Ionen (Gl. 14) entstehen.



Die Reaktion von NO mit Hydroxyl-Radikalen ist in der Atmosphärenchemie eine eingehend untersuchte Gasphasenreaktion^[21, 75, 76] und wird daher hier auch als Reaktionsschritt in der Gasphasen-Photokatalyse angenommen. In der Literatur werden photokatalysierte Gas-Feststoffreaktionen meistens mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik beschrieben, was bedeutet, dass die Reaktanden während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegen^[77-80] und es sich somit um heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen handelt. Hunger et al. interpretieren ihre Ergebnisse für den photokatalytischen Abbau von NO sogar dahingehend, dass ausschließlich adsorbierte NO-Moleküle oxidiert werden können^[81]. Die Möglichkeit der homogenen Gasphasenreaktion sollte jedoch nicht von vornherein konsequent ausgeschlossen werden, da die auf der Katalysatoroberfläche gebildeten Hydroxyl-Radikale ($\cdot\text{OH}$) und Superoxid-Radikalanionen ($\text{O}_2^{\cdot-}$) im Prinzip von dort desorbieren und anschließend in der Gasphase mit NO oder anderen Molekülen reagieren können^[21, 47, 75, 76]. Die Reaktionen werden wahrscheinlich aufgrund der schnellen Reaktionszeit von Radikalen in der Nähe der Katalysatoroberfläche stattfinden. Mithilfe der Hydroxyl-Radikale kann die photokatalytische Oxidation von NO als Reihe von Oxidationsschritten über die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 bis hin zum Endprodukt mit der höchsten Oxidationsstufe HNO_3 beschrieben werden (Gl. 54 - Gl. 56)^[8, 23, 32-40]. Als dazugehörige Reduktionsreaktion wird, wie bereits in Gl. 16 gezeigt, die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit den Leitungsbandelektronen angesehen.



Um NO photokatalytisch zu HNO_3 zu oxidieren, werden nach diesem Mechanismus drei Hydroxyl-Radikale benötigt, was bedeutet, dass gleichzeitig drei Superoxid-Radikale entstehen, da für jedes reagierende Loch (h^+) auch ein Elektron (e^-) reagieren muss. Bei der

derzeit allgemein akzeptierten Beschreibung des Mechanismus wird auf die mögliche Reaktion von NO mit dem Superoxid-Radikalanion ($O_2^{\cdot-}$) und weitere mögliche Reaktionen des Edukts und der Zwischenprodukte nicht eingegangen. Da sowohl NO als auch die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 aber prinzipiell auch mit dem Superoxid-Radikalanion ($O_2^{\cdot-}$) reagieren können und Photolyse- und Hydrolysereaktionen der Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen werden dürfen, werden im Folgenden die möglichen Reaktionen für NO und die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 in dieser Reihenfolge genauer betrachtet und diskutiert.

Beginnend bei den möglichen Reaktionen von NO ist zusätzlich zu der Oxidation durch das Hydroxyl-Radikal (Gl. 54) eine direkte Oxidation zu HNO_3 ausgehend von dem Superoxid-Radikalanion wahrscheinlich, da derartige Gasphasenreaktion in der Atmosphärenchemie bekannt sind^[47] und auch beim photokatalytischen Abbau von NO mittels ESR⁶ und FTIR nachgewiesen wurden^[46]. Bei Anwesenheit von geringen Mengen an H_2O wird das Superoxid-Radikalanion ($O_2^{\cdot-}$) (pK_s -Wert = 4,8) protoniert und das Hydroperoxyl-Radikal ($\cdot OOH$) gebildet (Gl. 57), welches anschließend NO zu HNO_3 oxidieren kann (Gl. 58)^[44]. Um NO mithilfe eines Hydroperoxyl-Radikals ($\cdot OOH$) in HNO_3 zu überführen, wird lediglich ein Elektron benötigt. Die zur Gl. 58 gehörige Geschwindigkeitskonstante beträgt in der Gasphase $k = 5,3 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[47] und wird in Tab. 5-3 mit den wichtigsten Geschwindigkeitskonstanten für den photokatalytischen Abbau von NO angegeben.



Die Protonierung von $O_2^{\cdot-}$ durch H_2O ist möglich, da Wasser auf Aeroxide TiO_2 P25 dissoziativ adsorbiert^[82] und bei 50 % relativer Luftfeuchte und 25 °C auch ausreichende Mengen H_2O in der Gasphase vorhanden sind ($0,65 \text{ mol m}^{-3}$). Das Superoxid-Radikalanion kann jedoch auch direkt mit NO reagieren, wodurch ein Nitrosylkation (NO^+) und ein Peroxidation (O_2^{2-}) gebildet werden (Gl. 59). Das (O_2^{2-}) wird anschließend protoniert. Für beide Reaktionen sind keine Geschwindigkeitskonstanten bekannt. Aufgrund des pK_s -Werts des $O_2^{\cdot-}$ (pK_s -Wert = 4,8) können diese möglichen Reaktionen bei der Betrachtung des

⁶ Elektronenspinresonanz

Mechanismus vernachlässigt werden, da das Superoxid-Radikalanion auf den überwiegend pH-neutralen Oberflächen hauptsächlich protoniert als Hydroperoxyl-Radikal ($\cdot\text{OOH}$) vorliegt.



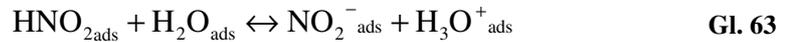
Aufgrund der elektronischen Struktur von NO, welches 11 Valenzelektronen besitzt und bei dem das π^* -Orbital nur mit einem Elektron besetzt ist, kann durch Abgabe des ungepaarten Elektrons das NO-Molekül leicht zum Nitrosylkation NO^+ oxidiert werden^[83]. Diese Reaktion von adsorbiertem NO ist ebenfalls mit einem Loch möglich (Gl. 61). Das entstandene Nitrosylkation kann aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen anschließend mit auf der Oberfläche des Katalysators dissoziativ adsorbierten OH^- -Ionen reagieren, wobei HNO_2 , und somit wiederum ein Zwischenprodukt gebildet wird (Gl. 62), das anschließend weiter zu HNO_3 oxidiert werden kann (Gl. 55). Für diese Reaktionen sind keine Geschwindigkeitskonstanten bekannt.



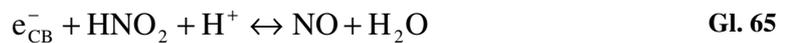
NO kann somit durch ein Hydroxyl-Radikal, ein Superoxid-Radikal-Anion, ein Hydroperoxyl-Radikal bzw. direkt durch ein Loch oxidiert werden. Die Oxidation durch ein Hydroxyl-Radikal ($k = 19,9 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) oder ein Hydroperoxyl-Radikal ($k = 5,3 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Tab. 5-3) werden als wichtigste Reaktionen eingestuft, wobei die Reaktion der Hydroxyl-Radikale mit NO am schnellsten verlaufen sollte. Die Oxidation mithilfe eines Superoxid-Radikal-Anions kann vernachlässigt werden. Für die Reaktionen von NO mit den Valenzbandlöchern gibt es derzeit keine Angaben über Geschwindigkeitskonstanten, die Reaktion wird dennoch als wahrscheinlich eingestuft.

Das Zwischenprodukt HNO_2 kann, wie in Gl. 55 gezeigt, ebenfalls durch ein Hydroxyl-Radikal zu NO_2 oxidiert werden ($k = 3,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[47]. Diese Reaktion ist als homogene Gasphasenreaktion bekannt, und es wird angenommen, dass sie auch beim

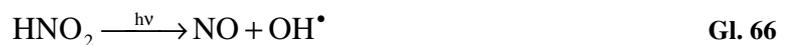
photokatalytischen Abbau von HNO_2 auftritt. Ein anderer Reaktionsweg ist die Hydrolyse von HNO_2 durch einen dünnen, auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten H_2O -Film (Gl. 63) und die anschließende photokatalytische Oxidation der gebildeten NO_2^- -Ionen zu NO_2 (Gl. 64), gefolgt von der Weiteroxidation zu HNO_3 (Gl. 56)^[58, 83, 84].



Auch die Reduktion von HNO_2 zu NO ist in der homogenen Gasphase bekannt^[85] und kann photokatalytisch durch ein Leitungsbandelektron induziert werden^[36]. Für diese Reaktion ist leider kein Reduktionspotential bekannt.



Abschließend muss auch die direkte Photolyse von HNO_2 (Wellenlängenbereich zwischen 300 – 380 nm, $\Phi = 0,9$ in der Gasphase^[86, 87]) beachtet werden, bei der NO und ein Hydroxyl-Radikal generiert werden, wodurch die Bildung von NO ohne photokatalytische Reduktion von HNO_2 möglich ist (Gl. 66)^[21, 88, 89]. Die Photolyse von HNO_2 wird bei Anwesenheit von TiO_2 aus bisher nicht geklärten Gründen gesteigert und ist eine wichtige Quelle für das Hydroxyl-Radikal^[90].



Um zu bestimmen, wie wahrscheinlich die Photolyse-Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen ist, wird zuerst die Menge an absorbierten Photonen berechnet und mit der Quantenausbeute multipliziert. Die Berechnung der Menge an absorbierten Photonen erfolgt mit Gl. 67. Dabei wird für die HNO_2 -Konzentration ein Wert von 1,3 ppm ($53,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) eingesetzt. Dieser liegt deutlich über der zu erwartenden Konzentration von HNO_2 im Gasgemisch, da HNO_2 nur ein Zwischenprodukt ist, für die Konzentration jedoch die maximal verwendete Schadstoffkonzentration gewählt wurde. Die Photolyse ist bei hohen Bestrahlungsstärken am wahrscheinlichsten, aus diesem Grund wurde für die

Berechnung die höchste eingesetzte Bestrahlungsstärke von 15 W m^{-2} ($44,5 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) angenommen. Es wird demnach mit den Versuchsbedingungen gerechnet, bei denen eine Photolyse am wahrscheinlichsten ist.

$$I_{\text{abs}} = I_0(1 - e^{-c_{\text{HNO}_2} H}) \quad \text{Gl. 67}$$

I_{abs} : Die Menge an UV-A-Licht, die von HNO_2 bei einer Wellenlänge von 355 nm ⁷ absorbiert wird ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$),

I_0 : Bestrahlungsstärke ($44,5 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$),

c_{HNO_2} : Konzentration von HNO_2 ($53,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} = 3,2 \cdot 10^{19} \text{ Teilchen m}^{-3}$),

e : Absorptionskoeffizient von HNO_2 bei $\lambda 355 \text{ nm}$ ($1,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$)^[91],

H : Höhe des Reaktionsraums ($3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$).

Mit Gl. 67 berechnet sich $e^{-c_{\text{HNO}_2} H}$ zu $e^{-c_{\text{HNO}_2} H} = 1$, somit findet unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Photolyse von HNO_2 statt.

Das Zwischenprodukt HNO_2 kann somit theoretisch durch ein Hydroxyl-Radikal und ein Loch oxidiert sowie durch ein Elektron oder Photolyse reduziert werden. Als relevante Reaktionen werden die Oxidation durch ein Hydroxyl-Radikal ($k = 3,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[47] oder ein Loch eingestuft. Die Photolyse konnte unter den verwendeten Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden.

Das letzte zu betrachtende Zwischenprodukt bei dem photokatalytischen Abbau von NO ist NO_2 . Zu der in Gl. 56 dargestellten Oxidation von NO_2 durch ein Hydroxyl-Radikal ($k = 24,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[47] muss noch die mögliche Reduktion zu HNO_2 durch das Hydroperoxyl-Radikal ($\cdot\text{OOH}$) diskutiert werden^[92]. Die Reduktion von NO_2 durch das Hydroperoxyl-Radikal ist in der homogenen Gasphase bekannt und ist daher auch bei der photokatalytischen Oxidation wahrscheinlich ($k = 2,8 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[47]. Das Hydroperoxyl-Radikal entsteht wiederum durch die Protonierung des Superoxid-Radikalanions ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Gl. 57).



⁷ Die in den Versuchen verwendete UV-A-Lampe hat ein Emissionsmaximum bei 355 nm .

NO₂ ist ein sehr guter Elektronenakzeptor ($E_A = 2,27 \text{ eV}^{[73]}$ und $E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1,0 \text{ V}^{[74]}$) und kann, aufgrund des einsamen Elektrons, leicht zum Nitrition (NO₂⁻) reduziert oder durch Abgabe dieses Elektrons zum Nitrylion (NO₂⁺) oxidiert werden^[83]. Vergleicht man die Lage der Bandlücke von TiO₂ (Anatas: zwischen -0,1 und 3,2 V) mit dem Reduktionspotential von NO₂ ($E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1,0 \text{ V}$) fällt auf, dass das Potential von NO₂ innerhalb der Energie der Bandlücke von TiO₂ liegt. Daher sollte NO₂ direkt mit den Leitungsbandelektronen reagieren können (Gl. 69), wodurch im ersten Schritt salpetrige Säure gebildet wird, die in Folgereaktionen weiter zu NO reduziert (Gl. 65 und Gl. 66) oder durch die h⁺_{VB} zu NO₂ (Gl. 55) oxidiert werden kann. Diese Kombination von Reaktionen ist eine sogenannte Kurzschlussreaktion, da sie identisch mit der Rekombination der Elektron-Loch-Paare ist. Das zur Bildung von salpetriger Säure benötigte Proton wird wiederum durch die dissoziative Adsorption von H₂O-Molekülen auf der TiO₂-Oberfläche erhalten.



Um zu überprüfen, ob NO₂ tatsächlich mit Leitungsbandelektronen reagieren kann, wurden die im Kapitel 4.5.2 beschriebenen Versuche zum Abbau von NO₂ mit verschiedenen Trägergasen (N₂, O₂ und synthetische Luft) durchgeführt. Auffällig dabei war, dass in Anwesenheit von großen Mengen an molekularem Sauerstoff, Verwendung von synthetischer Luft (8,3 mol m⁻³) und reinem O₂ als Trägergas, nur ein Zehntel der Menge an NO gebildet wurde, wie bei einer sehr geringen Sauerstoffkonzentration, wenn N₂ als Trägergas verwendet wurde (1,2 mol m⁻³) (hier: bedingt durch die synthetische Luft als Trägergas). Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion von NO₂ durch ein Leitungsbandelektron in Anwesenheit von größeren Mengen von O₂ gestört ist, da bei geringen Mengen an O₂ (1,2 mol m⁻³) (Versuche in Stickstoffatmosphäre) eine deutliche Bildung von NO erkennbar ist. Vergleicht man die drei unterschiedlichen O₂-Konzentrationen bei den eben vorgestellten Versuchen (Trägergas: N₂ = 1,2 mol m⁻³, synthetische Luft: 8,3 mol m⁻³ und Sauerstoff: 41,6 mol m⁻³) mit der NO₂-Eingangskonzentration ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$), wird deutlich, dass immer wesentlich mehr O₂ als NO₂ im Reaktionsgemisch vorliegt und nur ein Unterschied in der vorhandenen Sauerstoffkonzentration zu finden ist. Es stellt sich natürlich die Frage, warum NO₂ ($E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1,0 \text{ V}$, $E_A(\text{NO}_2) = 2,27 \text{ eV}$) als ein besserer Elektronenakzeptor und somit stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff ($E(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0,33 \text{ V}$, $E_A(\text{O}_2) = 0,45 \text{ eV}$), in einer sauerstoffreicheren Atmosphäre nicht verstärkt als Elektronenakzeptor fungiert. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung kann ausgehend vom Bedeckungsgrad von NO₂ und

O₂ auf der Katalysatoroberfläche gemacht werden. Vergleicht man die Bedeckungsgrade von NO₂ und O₂ auf der TiO₂-Oberfläche für die drei verschiedenen Gasmischungen, so werden mit steigender O₂-Konzentration mehr O₂-Moleküle adsorbieren, wodurch die Reduktion von O₂ bei höheren O₂-Konzentrationen wahrscheinlicher ist. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die gemessenen Werte für die Elektronenaffinitäten in der Gasphase ermittelt wurden, die Übertragung der Elektronen auf NO₂ und O₂ erfolgt jedoch nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus für die Photokatalyse, während beide Moleküle auf der TiO₂-Oberfläche adsorbiert sind, was eventuell die Elektronenaffinität beeinflussen kann und dafür sorgt, dass O₂ eher reduziert wird. Betrachtet man in diesem Fall die Reduktionspotentiale beider Reaktionsschritte $E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$ und $E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1,0 \text{ V}$, wird deutlich, dass beide Reduktionspotentiale innerhalb der Energie der Bandlücke des Halbleiters liegen. Der Grund warum in einer sauerstoffreicheren Atmosphäre (synthetische Luft: 8,3 mol m⁻³ und Sauerstoff: 41,6 mol m⁻³) eher O₂ als NO₂ reduziert wird ist wahrscheinlich, dass im Gasgemisch eine viel höhere Konzentration von O₂ im Vergleich zu NO₂ vorliegt.

Ist der Bedeckungsgrad von O₂ nur gering, wie es bei den Versuchen in N₂-Atmosphäre der Fall ist, werden die Elektronen durch an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes NO₂ abgefangen, und NO₂ wirkt somit als Elektronenakzeptor, wodurch NO₂ erst zu HNO₂ und dann weiter zu NO reduziert wird. Dabei handelt es sich insgesamt um einen 2-Elektronenübergang.



Die Bildung von NO kann somit erklärt werden. Auffällig ist jedoch, dass nur eine geringe Menge an NO₂ abgebaut wird, denn wenn zwei Elektronen benötigt werden um NO₂ zu NO zu reduzieren (Gl. 70), dann steht die doppelte Menge an Löchern zur Verfügung um NO₂ zu HNO₃ zu oxidieren, da für diese Reaktion nur ein Hydroxyl-Radikal und somit nur ein Loch benötigt wird (Gl. 56). Die Hydroxyl-Radikale entstehen wie oben bereits beschrieben durch die Reaktion von Valenzbandlöchern mit adsorbiertem H₂O (Gl. 13) oder OH⁻-Ionen (Gl. 14) auf der Katalysatoroberfläche. Die Bilanz zwischen „verbrauchten“ Leitungsbandelektronen und Valenzbandlöchern muss stimmen, da es sich bei der Photokatalyse um die Kombination zweier Redoxreaktionen handelt. Da dies bei den Versuchen mit synthetischer Luft und NO₂ als Schadgas nicht anhand der gebildeten Menge an NO und der abgebauten Menge an NO₂

ersichtlich ist, sondern bei den Versuchen in Stickstoffatmosphäre sechsmal mehr NO gebildet als NO₂ abgebaut wird, muss es noch eine weitere Senke für die Valenzbandl cher geben. Eine Möglichkeit dafür ist die Kombination von Hydroxyl-Radikalen zu Wasserstoffperoxid (Gl. 71)^[47, 93].



Durch die Reaktion in Gl. 71 wird deutlich, dass durch die Bildung von Wasserstoffperoxid die Anzahl der Hydroxyl-Radikale verringert werden kann.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die direkte Reaktion von NO₂ mit den Löchern aus dem Valenzband, wodurch ein NO₂⁺-Kation entsteht (Gl. 72), das mit auf der Oberfläche des Katalysators adsorbierten OH⁻-Ionen aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zu HNO₃ reagieren kann (Gl. 73).



Die in der homogenen Gasphase bekannte Photolyse von NO₂, bei der ein NO-Molekül regeneriert wird, bietet einen weiteren Reaktionsweg für das Zwischenprodukt NO₂^[75, 92].



Dieser kann jedoch wiederum ausgeschlossen werden, da sich die von NO₂ absorbierte Menge an UV-A-Licht mit Gl. 67 zu I_{abs} = 0 berechnet, wenn die Versuchsbedingungen angenommen werden, bei denen eine Photolyse am wahrscheinlichsten ist. Dafür wird wie auch bei der Photolyse von HNO₂ die höchste in dieser Arbeit verwendete Schadgaskonzentration von 1,3 ppm (53,1 · 10⁻⁶ mol m⁻³) und eine Bestrahlungsstärke von 15 W m⁻² (44,5 · 10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹) angenommen. Der Wert des Absorptionskoeffizienten von NO₂ bei 355 nm ist ε = 5,1 · 10⁻²³ m²^[91].

Auch die heterogene und homogene Hydrolyse von NO_2 zu HNO_2 und HNO_3 muss betrachtet werden (Gl. 74), da auch in der Gasphase genügend H_2O vorhanden ist^[21, 76, 94].



Abschließend wird noch auf die Reaktionen eingegangen, die bei der Adsorption von NO und NO_2 an Aeroxide TiO_2 P25 für nicht bestrahlte Systeme auftreten. In einigen Studien wurde mithilfe der FTIR-Spektroskopie festgestellt, dass neben den NO -Banden drei weitere Banden registriert werden, die den Spezies NO^+ , N_2O und NO_3^- zugeordnet werden^[42, 43, 95]. Diese Banden lassen vermuten, dass es zwischen dem Photokatalysator und dem darauf adsorbierten NO zu Wechselwirkungen kommt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für NO_2 gemacht. Auf Aeroxide TiO_2 P25 sind neben den NO_2 -Banden auch NO_3^- -Banden erkennbar^[42]. Diese Reaktionen sind in ihrer Bedeutung jedoch zu gering, um auf den Abbau von NO Einfluss zu nehmen, da sich nach der Dunkeladsorption ein stationärer Zustand einstellt. Die durch Adsorption von NO oder NO_2 auf der TiO_2 -Oberfläche auftretenden Reaktionen werden daher nicht in die mechanistischen Überlegungen mit einbezogen.

Insgesamt lässt sich bezüglich der möglichen Reaktionen von NO und der beiden Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 sagen, dass, obwohl sehr viele parallele Reaktionen stattfinden, alle drei Stickstoff-Spezies letztendlich photokatalytisch zu HNO_3 oxidiert werden, während O_2 reduziert wird. Das dabei entstehende (O_2^-) wird durch auf der Oberfläche vorhandenes H^+ -Ionen protoniert und kann anschließend mit NO oder NO_2 reagieren. Die Photolyse-Reaktionen von NO_2 und HNO_2 finden unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht statt. Die Reaktion von NO , HNO_2 oder NO_2 mit den Valenzbandlöchern ist dagegen auf jeden Fall möglich. Die Reduktion durch ein Leitungsbandelektron kann für NO ausgeschlossen werden, ist jedoch sowohl für HNO_2 wie auch für NO_2 möglich. In Abb. 5-1 wird daher folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen.

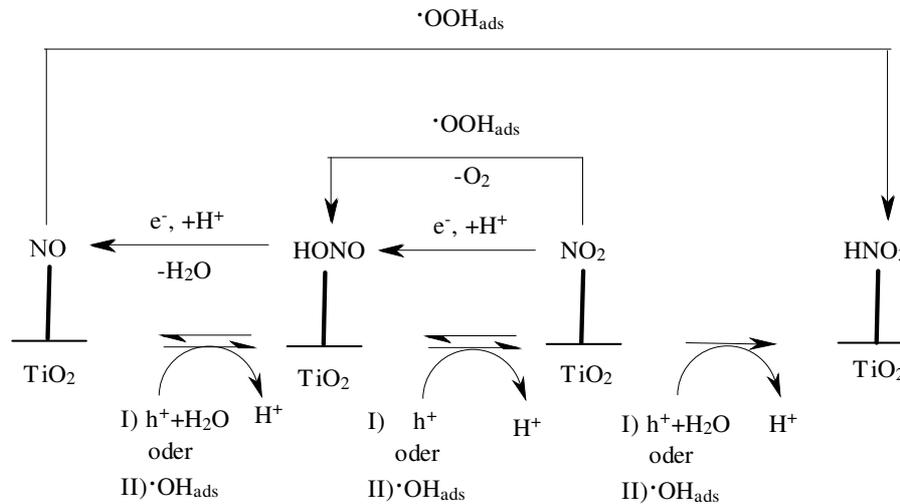


Abb. 5-1: Für den photokatalytischen Abbau von NO vorgeschlagenes Reaktionsschema: NO adsorbiert an der Oberfläche des Photokatalysators und reagiert in einer Reihe von Oxidationsschritten, induziert jeweils durch ein Hydroxyl-Radikal oder Loch (h^+), über die Zwischenprodukte HNO₂ und NO₂ zu HNO₃. Die Oxidation von NO durch ein Superoxidradikal ist ebenfalls möglich. NO₂ und HNO₂ können durch Leitungsbandelektronen reduziert werden. NO₂ kann zusätzlich noch mithilfe eines Superoxidradikals zu HNO₂ reduziert werden. Alle genannten Stickstoffspezies befinden sich im Gleichgewicht zwischen adsorbierter und desorbierter Phase.

Das in Abb. 5-1 vorgestellte Reaktionsschema für den photokatalytischen Abbau von NO zeigt, dass an der Oberfläche des Photokatalysators adsorbiertes NO in einer Reihe von Oxidationsschritten mithilfe eines Hydroxyl-Radikals oder eines Valenzbandlochs über die Zwischenprodukte HNO₂ und NO₂ zu HNO₃ reagiert. Der für die Redoxreaktion benötigte Reduktionsschritt ist die Reduktion von O₂ durch ein Leitungsbandelektron (Gl. 16), wodurch ein Superoxidradikal gebildet wird. Dieses kann NO zu HNO₃ oxidieren oder NO₂ zu HNO₂ reduzieren. Des Weiteren ist die direkte Reduktion von HNO₂ und NO₂ durch ein Leitungsbandelektron möglich. Alle genannten Stickstoffspezies befinden sich im Gleichgewicht zwischen adsorbierter und desorbierter Phase. Die Abnahme von NO bzw. NO_x im Konzentrations-Zeit-Profil können anhand dieses Reaktionsschemas erklärt werden. NO wird nach Bestrahlungsbeginn entweder in die Zwischenprodukte HNO₂ und NO₂ überführt und von dort aus weiter zu HNO₃ oxidiert oder es reagiert direkt mit einem •OOH-Radikal zu HNO₃. Daraus resultieren die NO-Abnahme von 42 % ($6,06 \cdot 10^{-6}$ mol) und die NO_x-Abnahme von 12 % ($1,67 \cdot 10^{-6}$ mol), da Salpetersäure als Nitrat-Ion auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert bleibt und somit aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird

und mit dem Analysator nicht mehr detektierbar ist^[8, 23, 32, 36-40]. Die fehlenden 30 % (42 - 12 %) an NO im Reaktionsgemisch sind entweder HNO₂, NO₂ oder am ehesten ein Gasgemisch aus beiden. Mit dem verwendeten Analysator (APNA-360) kann nicht zwischen den Komponenten HNO₂ und NO₂ unterschieden werden, weshalb keine Aussage darüber getroffen werden kann, wieviel NO tatsächlich zu HNO₂ oder zu NO₂ umgesetzt wird^[67].

5.1.2 Abbau von NO₂

Aus dem in Abb. 4-4 gezeigten Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau von NO₂ an Aeroxide TiO₂ P25 ist nach Bestrahlungsbeginn eine NO₂-Abnahme von 17 % ($1,87 \cdot 10^{-6}$ mol) und gleichzeitig eine NO_x-Abnahme von 14 % ($1,64 \cdot 10^{-6}$ mol) in 2 h zu beobachten. Des Weiteren werden 3 % NO ($1,83 \cdot 10^{-7}$ mol) gebildet. Somit entstehen beim photokatalytischen Abbau von NO₂ sowohl Reduktionsprodukte (NO, sowie eventuell HNO₂) als auch Oxidationsprodukte (HNO₃). Die Oxidation erfolgt durch ein Hydroxyl-Radikal (Gl. 56)^[36, 92] bzw. ein Loch (h^+). Die möglichen Reaktionsschritte sind dieselben, die im Kapitel 5.1.1 für den Abbau von NO ausführlich beschrieben wurden. Es ergibt sich somit für den photokatalytischen Abbau von NO₂ dasselbe Reaktionsschema, wie in Abb. 5-1 für NO gezeigt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass NO₂ als Schadgas eingesetzt wurde und von Beginn an in größeren Mengen vorhanden ist. Die Oxidation von NO₂ ist durch ein Hydroxyl-Radikal ($\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$) oder ein Valenzbandloch möglich. Die Reduktion von NO₂ zu HNO₂ kann durch das Hydroperoxyl-Radikal ($\bullet\text{OOH}$) (Gl. 68) ausgelöst werden, oder durch Übertragung eines Elektrons auf ein an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes NO₂-Molekül (Gl. 69). Letzteres ist wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt wurde in Anwesenheit von Sauerstoff gestört. Die Bildung von NO beim photokatalytischen Abbau von NO₂ ist theoretisch zum einen durch Reduktion (Gl. 65) oder Photolyse von HNO₂ möglich (Gl. 66). Auch die Photolyse von NO₂ führt zur Bildung von NO (Gl. 8). Die beiden Photolyse-Reaktionen können aber, wie im Kapitel 5.1.1 gezeigt wurde, unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen vernachlässigt werden. Die Bildung von NO ist mit $1,83 \cdot 10^{-7}$ mol in 2 h ($\xi = 0,02$ %) gering und ist durch die Reduktion von HNO₂ mit einem Valenzbandelektron möglich. Durch die geringe Bildung von NO kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil der umgesetzten Stoffmenge an NO₂ zu HNO₃ oxidiert wird. Die ist erkennbar daran, dass $1,87 \cdot 10^{-6}$ mol NO₂ in 2 h umgesetzt und $1,64 \cdot 10^{-6}$ mol NO_x aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Reduktionsprodukte NO und HNO₂ können durch Oxidationsreaktionen genau wie NO₂ in HNO₃ überführt werden. Zusätzlich zu den

photokatalytisch induzierten Reaktionen muss noch die mögliche Disproportionierung von NO_2 beachtet werden, bei der HNO_2 und HNO_3 entstehen (Gl. 74). Da im Dunkelexperiment jedoch gezeigt werden konnte, dass kein Abbau von NO_2 zu beobachten ist (Abb. 4-3), kann die Disproportionierung von NO_2 ausgeschlossen werden.

Der Vergleich der Abbaureaktionen von NO und NO_2 zeigt, dass ungefähr dreimal mehr NO ($42\% = 6,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) als NO_2 ($17\% = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) in 2 h in die möglichen Zwischenprodukte umgesetzt wird. Die Bildung von HNO_3 , erkennbar durch den Abbau von NO_x , ist mit 12% ($1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) bei NO und 14% ($1,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) bei NO_2 sogar fast identisch.

Dies bedeutet für den Abbau von NO_2 , dass die umgesetzte Stoffmenge an NO_2 fast ausschließlich zu HNO_3 oxidiert und nur eine geringe Menge zu NO reduziert wird. Beim Abbau von NO hingegen wird zwar viel NO (42%) in die Zwischenprodukte (HNO_2 und NO_2) umgesetzt, die Totaloxidation von NO zu HNO_3 findet nur zu einem Drittel statt.

5.1.3 Abbau von NO/NO_2 -Gasmischen

Der photokatalytische Abbau von NO/NO_2 -Gasmischen kann ebenfalls durch die in Abb. 5-1 zusammengestellten Reaktionsschritte beschrieben werden. Aus dem in Abb. 4-5 gezeigten Konzentrations-Zeit-Profil für den photokatalytischen Abbau einer Gasmischung aus NO und NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}) = c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) ist nach Bestrahlungsbeginn eine Abnahme von 20% an NO ($2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) und gleichzeitig von 10% an NO_x ($1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) in 2 h zu beobachten. Des Weiteren werden 10% NO_2 ($1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) gebildet. Der Abbau von NO und NO_x ist durch die photokatalytische Oxidation von NO zu HNO_3 , entweder durch die Reaktion von NO mit einem Superoxid- Radikal (Gl. 58) oder durch die Reaktion von NO mit drei OH-Radikalen bzw. Valenzbandlöchern über die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 möglich (Gl. 54 bis Gl. 56). Die Bildung von NO_2 wird durch die Oxidation von NO als Reihe von Oxidationsschritten über die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 erklärt. Im Reaktionsgemisch ist NO_2 bereits in einer Konzentration von $20,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ vorhanden. Dies bedeutet, dass im Reaktionsgemisch die Bildung und der Abbau von NO_2 gleichzeitig möglich sind. Es entstehen daher beim photokatalytischen Abbau einer Gasmischung aus NO und NO_2 sowohl Oxidationsprodukte von NO (HNO_2 , NO_2 und HNO_3) als auch von NO_2 (HNO_3). Die möglichen Reaktionen der beteiligten Komponenten (NO und NO_2) und des Zwischenproduktes HNO_2 während der photokatalytischen Oxidation von NO und NO_2 zu HNO_3 wurden in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 ausgiebig diskutiert

und sind für den photokatalytischen Abbau von NO/NO₂-Gasmischungen ebenfalls gültig. Wenn die Hydroxyl-Radikale als Oxidationsmittel wirken, kann es im Unterschied zu den Reaktionen, bei denen ausschließlich NO oder NO₂ vorliegt, zu Konkurrenzreaktionen zwischen diesen beiden Molekülen mit dem •OH-Radikalen im Reaktionsgemisch kommen, da NO und NO₂ in der gleichen Konzentration im Gasgemisch vorliegen. Aus diesem Grund werden die Geschwindigkeitskonstanten für die Gasphasenreaktion von NO ($19,9 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), HNO₂ ($3,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und NO₂ ($24,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit einem •OH-Radikal betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5-3 zusammengestellt. Geschwindigkeitskonstanten von adsorbierten NO-, HNO₂- und NO₂-Molekülen an TiO₂ mit Hydroxyl-Radikalen sind nicht bekannt. Werden gleiche Konzentrationen an •OH und der jeweiligen Stickstoffspezies (NO oder NO₂) für die zwei Reaktionen unterstellt, ergibt sich, dass die Abbaureaktion von NO₂ um den Faktor 1,2-5mal schneller erfolgt als die Reaktionen von NO. Vergleicht man die in 2 h abgebaute Stoffmenge an NO bei gleicher NO-Eingangskonzentration von 0,5 ppm ($20,4 \text{ mol m}^{-3}$), wenn NO allein ($\text{NO}_{\text{abg}} = 5,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) oder mit NO₂ im Reaktionsgemisch vorliegt ($\text{NO}_{\text{abg}} 2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$), so fällt auf, dass in Anwesenheit von NO₂ ungefähr um die Hälfte weniger NO umgesetzt wird. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass durch die größere Menge an NO₂ im Reaktionsgemisch NO durch Reduktion von NO₂ gebildet wird (Gl. 66 bis Gl. 69), wodurch insgesamt weniger NO umgesetzt werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist, dass NO₂ Adsorptionsplätze von NO belegt und aus diesem Grund weniger NO umgesetzt wird. Wird die abgebaute Stoffmenge an NOx beim Abbau des Gasgemisches (10 % = $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) mit den Werten verglichen, bei denen entweder ausschließlich NO (12 % = $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) oder NO₂ (14 % = $1,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) im Reaktionsgemisch vorhanden war, ist zu erkennen, dass die abgebauten Mengen an NOx im Gasgemisch stets in der gleichen Größenordnung liegen, was bedeutet, dass für die drei Versuchsbedingungen immer die gleiche Menge HNO₃ während der photokatalytischen Reaktion gebildet wird.

Die in diesem Kapitel diskutierten Reaktionen von NO, HNO₂ und NO₂ sind in Tab. 5-1 zur besseren Übersicht noch einmal zusammengefasst. Die Einteilung erfolgt dabei ausgehend von den reaktiven Spezies. Zusätzlich werden die Elektronenaffinitäten und Redoxpotentiale für ausgewählte Reaktionen in Tab. 5-2 gezeigt. Die in diesem Kapitel für einige Reaktionen diskutierten Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten sind in Tab. 5-3 zusammengefasst.

Tab. 5-1: Zusammenfassung der möglichen Reaktionsschritte von NO, HNO₂ und NO₂ beim photokatalytischen Abbau von NO, NO₂ und NO/NO₂-Gasgemischen. h_{VB}^+ = Löcher im Valenzband, e_{CB}^- = Elektronen im Leitungsband.

Reaktion(en) von	möglicher Reaktionsschritt	
Titandioxid	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2^* \{h_{VB}^+ + e_{CB}^-\}$	Gl. 10
	$TiO_2^* \{h_{VB}^+ + e_{CB}^-\} \rightarrow TiO_2 + \text{Wärme}$	Gl. 12
Löchern	$h_{VB}^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^*_{ads} + H^+_{ads}$	Gl. 13
	$h_{VB}^+ + OH^-_{ads} \rightarrow OH^*_{ads}$	Gl. 14
	$h_{VB}^+ + NO_{ads} \rightarrow NO^+_{ads}$	Gl. 61
	$h_{VB}^+ + NO_{2ads} \rightarrow NO^+_{2ads}$	Gl. 72
	$h_{VB}^+ + NO_2^-_{ads} \rightarrow NO_{2ads}$	Gl. 64
Elektronen	$e_{CB}^- + O_{2ads} \rightarrow O_{2ads}^{\bullet-}$	Gl. 16
	$e_{CB}^- + NO_{2ads} + H^+_{ads} \rightarrow HNO_{2ads}$	Gl. 69
	$e_{CB}^- + HNO_{2ads} + H^+_{ads} \leftrightarrow NO_{ads} + H_2O_{ads}$	Gl. 65
Superoxid-Radikalanionen	$O_{2ads}^{\bullet-} + H^+_{ads} \leftrightarrow \bullet OOH_{ads}$	Gl. 57
	$O_{2ads}^{\bullet-} + NO_{ads} \leftrightarrow O_2^{2-}_{ads} + NO^+_{ads}$	Gl. 59
Hydroperoxyl-Radikalen	$\bullet OOH_{ads} + NO_{ads} \rightarrow HNO_{3ads}$	Gl. 58
	$\bullet OOH + NO_2 \rightarrow HNO_2 + O_2$	Gl. 68
Peroxidanionen	$O_2^{2-}_{ads} + 2H^+_{ads} \leftrightarrow H_2O_{2ads}$	Gl. 60
OH-Radikalen	$OH^*_{ads} + NO_{ads} \rightarrow HNO_{2ads}$	Gl. 54
	$OH^*_{ads} + HNO_{2ads} \rightarrow NO_{2ads} + H_2O_{ads}$	Gl. 55
	$OH^*_{ads} + NO_{2ads} \rightarrow HNO_{3ads}$	Gl. 56
	$OH^*_{ads} + OH^*_{ads} \rightarrow H_2O_{2ads}$	Gl. 71
OH-Ionen	$OH^-_{ads} + NO^+_{ads} \rightarrow HNO_{2ads}$	Gl. 62
	$OH^-_{ads} + NO^+_{2ads} \rightarrow HNO_{3ads}$	Gl. 73
hν	$HNO_{2ads} \xrightarrow{h\nu} NO_{ads} + OH^*_{ads}$	Gl. 66
	$NO_{2ads} \xrightarrow{h\nu} NO_{ads} + O^*(^3P)_{ads}$	Gl. 8
H₂O	$2NO_{2ads} + H_2O_{ads} \rightarrow HNO_{2ads} + HNO_{3ads}$	Gl. 74

Tab. 5-2: Zusammenfassung von bekannten Elektronenaffinitäten und Redoxpotentialen für ausgewählte Reaktionen beim photokatalytischen Abbau von NO, NO₂ und NO/NO₂-Gasgemischen. Die Elektronenaffinitäten wurden in der Gasphase bei 298 K ermittelt. Bei den Redoxpotentialen handelt es sich um Standardpotentiale gemessen in wässriger Phase.

Reaktionsschritt	E° ⁸ / V	E _A ⁹ / eV
O ₂ /O ₂ ^{•-}	-0,33	0,45
NO/NO ⁻	-0,76	0,015
NO ₂ /NO ₂ ⁻	1,00	2,27

Tab. 5-3: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten ausgewählter Reaktionen beim photokatalytischen Abbau von NO. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden in der Gasphase bei 298 K ermittelt.

Reaktionsschritt	Φ ¹⁰	k ¹¹ / · 10 ⁶ m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	
•OOH + NO → HNO ₃	-	5,3 ^[47]	Gl. 58
•OOH + NO ₂ → HNO ₂ + O ₂	-	2,8 ^[47]	Gl. 68
OH [•] + NO → HNO ₂	-	19,9 ^[47]	Gl. 54
OH [•] + HNO ₂ → NO ₂ + H ₂ O	-	3,6 ^[47]	Gl. 55
OH [•] + NO ₂ → HNO ₃	-	24,6 ^[47]	Gl. 56
OH [•] + OH [•] → H ₂ O ₂	-	15,7 ^[47]	Gl. 71
HNO ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ NO + OH [•]	0,9 ^[86, 87]	-	Gl. 66
NO ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ NO + O [•] (³ P)	1,0 ^[91]	-	Gl. 8

⁸ E° = Einelektronen-Standardredoxpotential in wässriger Phase.

⁹ E_A = Elektronenaffinität ermittelt in der Gasphase (298 K).

¹⁰ Φ = Quantenausbeute

¹¹ k = Geschwindigkeitskonstante ermittelt in der Gasphase (298 K).

5.2 Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen

5.2.1 NO

Im Kapitel 4.4.4 wurden die Stoffmengen, die während der Dunkelphase adsorbiert ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) und nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung desorbiert wurden ($n_{\text{des}}(\text{NO})$), betrachtet. Zusätzlich wurden die Stoffmengen berücksichtigt, die direkt nach Bestrahlungsbeginn am Photokatalysator, verbunden mit einem lokalen Konzentrationsminimum und einem sofortigen Konzentrationsanstieg zu einem stationären Zustand, adsorbieren und als Lichtadsorption bezeichnet werden ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$). Auffällig ist, dass oberhalb einer Eingangskonzentration von $14 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ die der Adsorption zugeordneten Stoffmengen ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) stets geringer waren als die der Desorption zugeordneten. Auch die Summe aus $n_{\text{ads}}(\text{NO})$ und $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ ist geringer und entspricht nicht der desorbierten Menge an NO. Um einen Messfehler auszuschließen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Adsorption und Desorption in Anwesenheit des Photokatalysators ohne Bestrahlung untersucht wurde. Die Bilanz zwischen adsorbierter und desorbierter Stoffmenge stimmte dabei ($n_{\text{ads}}(\text{NO}) = n_{\text{des}}(\text{NO})$), es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Bestrahlung Auswirkung auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten hat. Es stellen sich daher folgende Fragen: Was passiert bei der sogenannten Lichtadsorption und warum wird mehr NO nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung detektiert als während der Dunkelphase bzw. aus der Summe von Dunkelphase und Lichtadsorption adsorbiert? Der Einfluss der Bestrahlung auf die Adsorption von NO an Halbleitern wurde bislang in der Literatur nicht quantitativ untersucht und wurde allenfalls qualitativ beschrieben^[34, 70]. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Lichtadsorption ist, dass sich mit dem Bestrahlungsbeginn ein anderes Adsorptions- /Desorptionsgleichgewicht einstellt als ohne Bestrahlung. Dadurch kann eine geringe zusätzliche Menge an NO ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$) ($(1,26 - 5,63) \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$) adsorbieren. Bestärkt werden kann diese Aussage mithilfe der ermittelten Anzahl der maximal zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze. Der Vergleich der maximalen Anzahl an Adsorptionsplätzen unter Einbeziehung der Bestrahlung zeigt, dass sich die Anzahl von $1,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ auf $2,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ und somit um mehr als das doppelte erhöht. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt in diesem Fall sehr schnell, wodurch der sofortige Anstieg der NO-Konzentration bis zu dem stationären Zustand nachvollzogen werden kann. Eine Erklärung ist möglicherweise, dass durch den Beginn der Bestrahlung H_2O desorbiert und daraufhin weiteres NO adsorbieren kann.

Die Tatsache, dass oberhalb einer NO-Eingangskonzentration mehr NO desorbiert als vorher adsorbiert wurde, kann mit einer Veränderung der Katalysatoroberfläche während der Bestrahlung zusammenhängen. Die Oberfläche, die zusätzlich im Laufe der Reaktion zur Verfügung steht, steigt je nach Eingangskonzentration um den Faktor 1,2 bis 3,2. Die Werte für diesen Faktor wurden aus dem Verhältnis zwischen desorbierter und adsorbierter Stoffmenge berechnet. Der eingesetzte Aeroxide TiO₂ P25 besteht aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 21 nm, welche Agglomerate in einer Größenordnung von etwa 100 000 TiO₂-Molekülen bilden. Die Vergrößerung der Oberfläche kann möglicherweise dadurch auftreten, dass durch die Adsorption von UV-A-Strahlung Bindungen in den TiO₂-Agglomeraten (z.B.: Van der Waals-, oder Wasserstoffbrückenbindungen) aufbrechen, und die TiO₂-Partikel deaggregieren, jedoch durch Wasser als Bindemittel in Kontakt mit dem Katalysatorbett bleiben und daher nicht durch den vorherrschenden Gasstrom entfernt werden. Die belichtete Oberfläche kann sich somit „öffnen“ und die unbelichtete Seite bleibt mit dem Katalysatorverbund zusammen. Die Deaggregation der TiO₂-Partikel führt zu einer größeren Katalysatoroberfläche und damit zu mehr Adsorptionsplätzen für NO (Abb. 5-2).

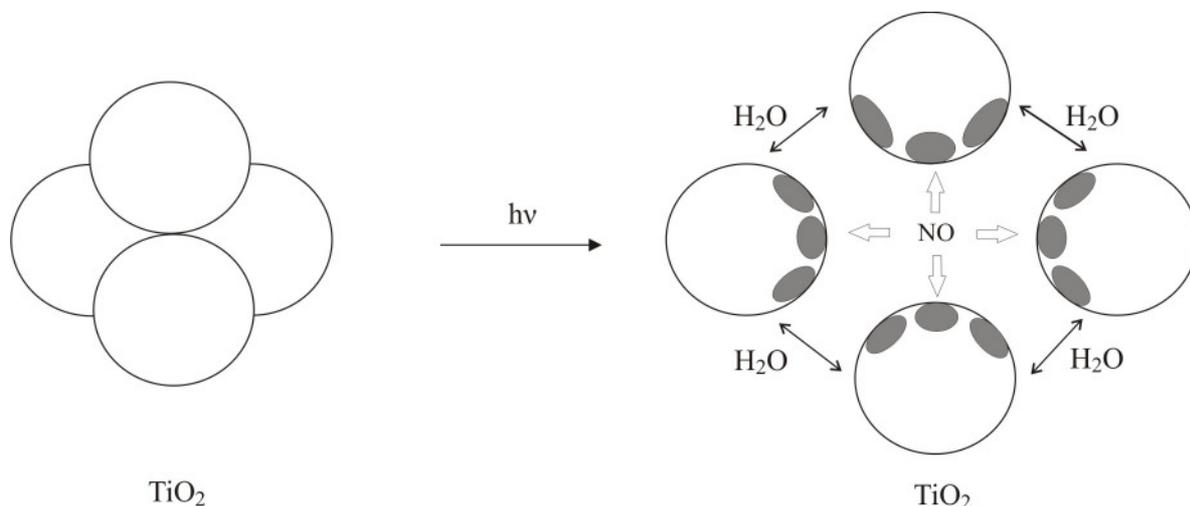


Abb. 5-2: Modellvorstellung zur Deaggregation von TiO₂-Partikeln durch adsorbierte UV-Strahlung: Bindungen in den TiO₂-Agglomeraten werden aufgebrochen und die TiO₂-Partikel getrennt, wodurch eine größere Katalysatoroberfläche und damit mehr Adsorptionsplätze für NO zur Verfügung stehen. Als Bindemittel zwischen den einzelnen TiO₂-Partikeln wirkt H₂O.

Ein derartiges Deaggregations-Modell wurde für wässrige Systeme, in denen der Photokatalysator in Pulverform und der Schadstoff in flüssiger Phase vorlagen, bereits diskutiert^[96-100].

Eine zweite mögliche Erklärung ist der Austausch von OH-Gruppen durch NO-Moleküle (Abb. 5-3). Durch die Belichtung der Oberfläche entsteht aus einer auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten OH-Gruppe durch Oxidation ein Hydroxyl-Radikal das anschließend NO zu HNO₂ umsetzen kann und somit von der Oberfläche entfernt wird. Gleichzeitig wird molekularer Sauerstoff zum Superoxidradikal reduziert. Die Entfernung der OH-Gruppen sorgt dafür, dass neue Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, die entweder von NO oder H₂O besetzt werden können. Um zusätzliches NO auf der Oberfläche zu adsorbieren, muss die Adsorption von NO bevorzugt gegenüber der von H₂O verlaufen, ggf. ist die Anbindung von NO thermodynamisch günstiger.

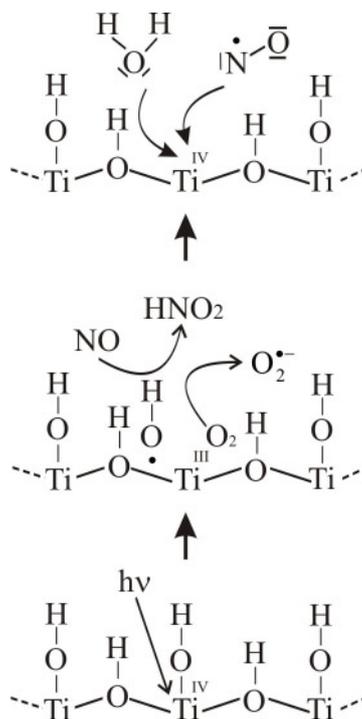


Abb. 5-3: Skizze zum Austausch von OH-Gruppen durch NO-Moleküle. Durch Bestrahlung mit UV-A-Licht entstehen auf der Katalysatoroberfläche aus den adsorbierten OH-Gruppe durch Oxidation Hydroxyl-Radikale. Diese können anschließend NO zu HNO₂ umsetzen und werden somit von der Oberfläche entfernt. Gleichzeitig wird molekularer Sauerstoff zum Superoxidradikal reduziert. Die Entfernung der OH-Gruppen sorgt dafür, dass neue Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, die entweder von NO oder H₂O besetzt werden können.

Zusammenfassend können die bei der Adsorption von NO unter Bestrahlung auftretenden Beobachtungen so gedeutet werden, dass zuerst eine schnelle Lichtadsorption erfolgt, bei der sich ein neues Adsorptions- /Desorptionsgleichgewicht einstellt, und anschließend eine Veränderung der Oberfläche dahingehend auftritt, dass während der Bestrahlung zusätzliche Adsorptionsplätze zur Verfügung gestellt werden. Die zusätzlichen Adsorptionsplätze können möglicherweise durch langsame lichtinduzierte Deaggregation von TiO₂-Agglomeraten oder durch den Austausch von OH-Gruppen mit NO-Molekülen während der Reaktion auftreten. Mithilfe der maximal adsorbierten Stoffmenge von NO im Dunkeln ($1,14 \cdot 10^{-8}$ mol) kann noch eine Aussage darüber gemacht werden, wie viele NO-Moleküle auf der vorhandenen Katalysatoroberfläche ($A = 39,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$) insgesamt adsorbieren (Gl. 75).

$$\text{Anzahl der adsorbierten Teilchen} = n_{\text{max, (NO)}} \cdot N_A = 6,9 \cdot 10^{15} \text{ Teilchen} \quad \text{Gl. 75}$$

$n_{\text{max, (NO)}}$: Maximale Anzahl an Adsorptionsplätzen ($1,14 \cdot 10^{-8}$ mol),

N_A : Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Ausgehend von den kovalenten Radien von N ($75 \cdot 10^{-12} \text{ m}$) und von O ($75 \cdot 10^{-12} \text{ m}$) wird die für die Adsorption benötigte Fläche eines NO-Moleküls zu $A_{\text{NO}} = 6,88 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ berechnet. Damit kann bestimmt werden, wie groß die Fläche sein muss, auf der die maximale Anzahl an Teilchen auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren kann. Diese ergibt sich zu $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, was bezogen auf die Oberfläche des Pulverpresslings bedeutet, dass im Maximalfall 1/8 der geometrischen Fläche besetzt wird. D. h. es sind nur sehr wenige NO-Moleküle adsorbiert, weit unterhalb einer Monolage.

5.2.2 NO₂

Im Kapitel 4.5.3 wurden die während der Dunkelphase adsorbierten Stoffmengen ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$) mit den desorbierten Stoffmengen an NO₂ ($n_{\text{des}}(\text{NO}_2)$) für verschiedene Eingangskonzentrationen von NO₂ verglichen, die nach Beendigung der Schadgaszufuhr und Bestrahlung detektiert wurden. Zusätzlich wurden die Stoffmengen berücksichtigt, die direkt nach Bestrahlungsbeginn am Photokatalysator, verbunden mit einem lokalen Konzentrationsminimum und einem sofortigen Konzentrationsanstieg zu einem stationären Zustand, adsorbieren und als Lichtadsorption bezeichnet werden ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$). Im Gegensatz zu dem Adsorptions-Desorptionsverhalten von NO adsorbiert stets die gleiche Menge an NO₂,

wie nach Ende der Bestrahlung und der Schadgaszufuhr desorbiert. Dies gilt auch unter Einbeziehung der nach Bestrahlungsbeginn adsorbierten Stoffmenge an NO_2 . Ausnahmen sind dabei lediglich für die beiden höchsten Eingangskonzentrationen ($44,9 - 53,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) erkennbar, da hier etwas mehr NO_2 (nämlich das 1,5 – 2fache) adsorbiert als nach Beendigung der Reaktion desorbiert wird. Wahrscheinlich ist, dass die Desorption zum Zeitpunkt als diese beendet wurde (nach 30 Min.) noch nicht vollständig abgeschlossen war. Die Tatsache, dass die gleiche Stoffmenge an NO_2 adsorbiert wie desorbiert deutet daraufhin, dass entweder die während der Bestrahlung durch Deaggregation entstehenden Adsorptionsplätze aufgrund der Molekülgröße nicht durch NO_2 -Moleküle besetzt werden (Kapitel 5.2.1); oder die durch das Abreagieren der $\bullet\text{OH}$ -Radikale frei werdenden Adsorptionsplätze nicht genutzt werden können, da NO_2 und die anderen auf Aeroxide P25 TiO_2 gefundenen adsorbierten Spezies (NO_3^-) während der Adsorption von NO_2 zwei nebeneinander liegende Adsorptionsplätze benötigen^[42]. Um die adsorbierten Stoffmengen von NO und NO_2 auf Aeroxide P25 TiO_2 besser vergleichen zu können, werden diese in Abb. 5-4 als Funktion der jeweiligen Eingangskonzentration an NO bzw. NO_2 aufgetragen. Für die adsorbierten Stoffmengen wird immer $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ verwendet, da dieser Wert näher an der tatsächlich adsorbierten Stoffmenge liegt.

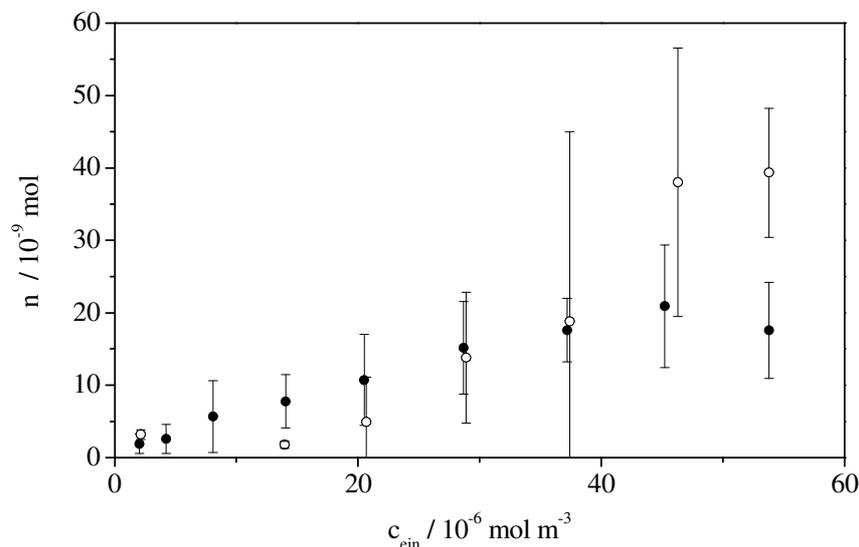


Abb. 5-4: Vergleich der adsorbierten Stoffmengen von NO (\bullet) und NO_2 (\circ) auf Aeroxide P25 TiO_2 als Funktion der jeweiligen Eingangskonzentration an NO bzw. NO_2 . Für die adsorbierten Stoffmengen wird immer $n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$ verwendet.

Aus Abb. 5-4 ist ersichtlich, dass die adsorbierten Stoffmengen von NO und NO₂ auf Aeroxide TiO₂ P25 in der gleichen Größenordnung liegen und nur geringe Abweichungen bei den jeweiligen Eingangskonzentrationen zu erkennen sind. Außer bei den höchsten Eingangskonzentrationen von NO und NO₂ ($45,0$ und $53,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) scheint mehr NO₂ als NO zu adsorbieren. Diese angegebenen Werte sind mit Vorsicht zu betrachten, da die Standardabweichungen durch die sehr geringen zu detektierenden Stoffmengen sehr groß sind. Dennoch kann festgehalten werden, dass die adsorbierten Mengen an NO und NO₂ bei den gleichen Eingangskonzentrationen auf Aeroxide P25 TiO₂ in der gleichen Größenordnung liegen und wahrscheinlich keine Komponente bevorzugt adsorbiert wird.

5.3 Photoneneffizienzen und Reaktionsraten

In diesem Kapitel sollen die für den photokatalytischen Abbau von NO bestimmten Photoneneffizienzen auf Aeroxide TiO₂ P25 mit anderen Werten verglichen werden, bei denen Aeroxide TiO₂ P25 zum Abbau von unterschiedlichen Schadstoffen eingesetzt wurde. Weiterhin soll geprüft werden, ob es sich bei der photokatalytischen Abbaureaktion von NO um eine homogene Gasphasenreaktion, oder eher um eine bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen NO und den jeweiligen oxidierenden Spezies handelt. Dafür werden mithilfe der im vorigen Kapitel (5.1) vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten in der homogenen Gasphase Reaktionsraten berechnet, die anschließend mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden. An dieser Stelle muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die kinetische Auswertung der Daten ausschließlich für detektierte Mengen an NO durchgeführt wird. Der Grund dafür ist die schon mehrfach angesprochene Problematik bei der Bestimmung der NO₂ und NO_x-Konzentrationen. Der bei den Versuchen verwendete NO/NO_x-Analysator (APNA-360, Horiba) misst nicht die NO₂-Konzentration, sondern berechnet diese durch Differenzbildung aus den durch Chemilumineszenz bestimmten Mengen von NO und NO_x (Kapitel 3.4). Weiterhin muss beachtet werden, dass die NO_x-Menge, die zur Differenzbildung benötigt wird, dadurch verfälscht werden kann, dass der Analysator eine positive Querempfindlichkeit von 80 % auf HNO₂ aufweist und der NO_x-Wert dadurch unter Umständen fehlerbehaftet sein kann. Die Betrachtung der abgebauten Stoffmengen von NO_x und die Abbauersuche von NO₂ sind dennoch für diese Arbeit sehr wichtig, da mit ihrer Hilfe die in Kapitel 5.1 postulierten Reaktionsmechanismen aufgestellt werden konnten.

5.3.1 Vergleich der Photoneneffizienzen von Aeroxide TiO₂ P25 bzgl. des NO-Abbaus mit Werten anderer Abbaureaktionen

Die Quantifizierung und Klassifizierung von Photokatalysatoren geschieht durch verschiedene Kenngrößen wie die Quantenausbeute und die Photoneneffizienz^[101]. Die Quantenausbeute Φ ist definiert als die Anzahl von photochemisch ablaufenden Reaktionen pro absorbiertem Photon bei einer genau definierten Wellenlänge.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl von ablaufenden Ereignissen}}{\text{Strahlungsabsorption}} \quad \text{Gl. 76}$$

Bei der heterogenen Katalyse ist die Strahlungsabsorption durch Streuung und Reflexion der Strahlung an den adsorbierten Partikeln schwer zu bestimmen. Aus diesem Grund wird die in den vorherigen Kapiteln schon eingeführte Photoneneffizienz ξ als Kennzahl für die heterogene Katalyse eingesetzt. Zur Berechnung der Photoneneffizienz wird der Quotient aus Photonenfluss (I) und Abbaurate (R_i) gebildet.

$$\xi = \frac{R_i}{I} \quad \text{Gl. 77}$$

Die in dieser Arbeit ermittelten Photoneneffizienzen über die Ein- und Ausgangskonzentration von NO wurden in Kapitel 4.4.1.1 zu $\xi_{\text{ein}} = 2,70 \%$ und $\xi_{\text{aus}} = 0,99 \%$ bestimmt. Der Vergleich der Photoneneffizienzen von P25 in Bezug auf den NO-Abbau mit Photoneneffizienzen in Bezug anderer Abbaureaktionen wird mithilfe des Anfangswerts von NO durchgeführt ($\xi_{\text{ein}} = 2,7 \%$), da in der Photokatalyse generell die Anfangsphotoneffizienzen ermittelt werden. Der Vergleich erfolgt in Tab. 5-4 mit den Photoneneffizienzen, die für den Abbau von Dichloressigsäure (DCA) (Cl₂CHCOOH), 4-Chlorphenol (4-CP) (ClC₆H₅OH), Methanol (CH₃OH), Acetaldehyd (CH₃CHO) und synthetischem Abwasser mit verschiedenen Farbstoffen. Der Photokatalysator Aeroxide TiO₂ P25 wurde immer in Pulverform eingesetzt. Der Schadstoff Acetaldehyd liegt dabei genau wie NO in der Gasphase vor, die restlichen Schadstoffe wurden in flüssiger Phase abgebaut.

Tab. 5-4: Vergleich ξ_{NO} mit Photoneneffizienzen, die beim Abbau von Dichloressigsäure (DCA), 4-Chlorphenol (4-CP), Methanol, Acetaldehyd (CH_3CHO) und synthetischem Abwasser mit verschiedenen Farbstoffen erhalten wurden. Als Photokatalysator wurde stets Aeroxide TiO_2 P25 in Pulverform eingesetzt. Die Schadstoffe NO und Acetaldehyd lagen bei den Abbauversuchen in gasförmiger Phase und die restlichen vier in wässriger Phase vor.

Schadstoff	NO	CH_3CHO ¹²	DCA ^[102]	4-CP ^[102]	CH_3OH ^[103]	Abwasser ^[104]
ξ %	2,7	1,8	4,4	0,42	5,7	2,18 (pH = 7)

Aus Tab. 5-4 wird ersichtlich, dass die niedrigste Photoneneffizienz beim Abbau von 4-Chlorphenol ($\xi_{4-CP} = 0,42$ %) und die höchste für den Abbau von Methanol ($\xi_{CH_3OH} = 5,7$ %) erhalten wurde. ξ_{NO} liegt mit 2,7 % in diesem Bereich, der durch die höchste und niedrigste Photoneneffizienz begrenzt wird. Die Photoneneffizienz, die in dieser Arbeit für den photokatalytischen NO-Abbau erhalten wurde, zeigt demnach keine auffällige Abweichung zu den in der Literatur bisher publizierten Werten. Die relativ große Spanne der Photoneneffizienzen ergibt sich, da unterschiedliche Schadstoffe in verschiedenen Medien und bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen abgebaut wurden. Vergleicht man die Photoneneffizienzen von TiO_2 P25 für den Abbau von NO (ξ_{NO}) und Acetaldehyd (ξ_{CH_3COH}), die beide in der Gasphase ermittelt wurden, fällt auf, dass die Werte nah beieinander liegen und nicht wie die aus den Versuchen in wässriger Phase erhaltenen Photoneneffizienzen weit gestreut sind.

Bei der Betrachtung der Photoneneffizienzen in der Gasphase und in der wässrigen Phase ist folgendes zu beachten: Bei den Gasphasentests ist $c_{hv} \gg c_{Modellsubstanz}$, während bei den Tests in der wässrigen Phase dies genau anders herum ist. D.h, es gibt per Definition in der Gasphase Maximalwerte für ξ (es kann nur alles abgebaut werden), während in der flüssigen Phase auch Photoneneffizienzen von $\xi = 100$ % möglich sind.

5.3.2 Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsraten mit den theoretisch für die homogene Gasphase berechneten

Die Reaktionen, die für den photokatalytischen Abbau von NO angenommen werden, sind aus der homogenen Gasphasenchemie der Atmosphäre bekannt und sind daher prinzipiell auch beim photokatalytischen NO-Abbau möglich. Die Frage, die sich dabei stellt ist, ob die

¹² ξ_{CH_3COH} ist kein publizierter Wert. Die Messung wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

photokatalytische NO-Oxidation als freie Radikalreaktion in der Gasphase oder vorwiegend auf der Oberfläche des Katalysators stattfindet. In Kapitel 5.1 wurde ein möglicher Reaktionsmechanismus postuliert, bei dem die Reaktanden im adsorbierten Zustand auf der Oberfläche reagieren. Die für den photokatalytischen Abbau von NO als besonders relevant hervorgehobenen Reaktionen waren dabei die Reaktion von NO mit einem adsorbierten Hydroxyl-Radikal (Gl. 54) und dem ebenfalls adsorbierten Hydroperoxyl-Radikal (Gl. 58).



Es ist jedoch auch möglich, dass die $\bullet\text{OH}$ -Radikale oder die $\bullet\text{OOH}$ -Radikale von der Oberfläche des Katalysators desorbieren und dann mit den NO-Molekülen in der Gasphase reagieren. Um dies zu prüfen wurden mit den bekannten Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase (Tab. 5-3) für die Reaktionen aus Gl. 54 und Gl. 58 und unter Beachtung des Geschwindigkeitsgesetzes aus Gl. 78 der theoretische Verlauf der Reaktionsraten bezogen auf das Volumen des Reaktionsraumes berechnet. Die erhaltenen Reaktionsraten spiegeln daher den Verlauf der Reaktionsraten wider, wenn die Reaktion in der Gasphase stattfinden würde.

$$R_{\text{NO}} = k_i c_{\text{NO}} c_{\text{Ox}} \quad \text{Gl. 78}$$

R_{NO} : Reaktionsrate in der Gasphase ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

k_i : Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Reaktion ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$),

c_{NO} : Konzentration von NO (mol m^{-3}),

c_{Ox} : Konzentration der jeweiligen oxidieren Spezies (mol m^{-3}).

Die in Gl. 78 zur Berechnung der Reaktionsraten benötigte Konzentration der oxidierenden Spezies kann zum einen mithilfe der Bestrahlungsstärke und der daraus resultierenden maximalen Anzahl an Photonen auf der bestrahlten Katalysatoroberfläche, abgeschätzt werden (Gl. 79 und Gl. 80). Hierbei muss beachtet werden, dass nur max. 5 % der eingestrahnten Photonen für die photokatalytische NO-Oxidation genutzt werden, während die restlichen Ladungsträger offenbar rekombinieren.

$$n_{\text{hv,max}} = 0,05 \cdot A \cdot I \cdot \tau \quad \text{Gl. 79}$$

$n_{\text{hv,max}}$: Maximale Anzahl der Photonen bei der jeweiligen Bestrahlungssfläche und Probengröße (mol),

A: Geometrische Fläche der Katalysatoroberfläche ($39,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$),

I: Bestrahlungsstärke ($\text{einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

τ : Verweilzeit bei einem Volumenstrom von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$.

$$c_{\text{Ox,berechnet}} = \frac{n_{\text{hv,max}}}{V_{\text{R}}} \quad \text{Gl. 80}$$

$c_{\text{Ox,berechnet}}$: Konzentration der oxidierenden Spezies (mol m^{-3}),

V_{R} : Reaktorvolumen ($1,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$; Höhe $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, Breite $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, Länge $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$).

Die Verweilzeit berechnet sich aus Gl. 81 bei einem Volumenstrom von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ (3 L min^{-1} , Volumenstrom des Trägergases) und einem Reaktorvolumen von $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ zu $\tau = 0,24 \text{ s}$.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 81}$$

τ : Verweilzeit (s),

\dot{V} : = Volumenstrom der Gasmischung ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).

Bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) berechnet sich die Konzentration der oxidierenden Spezies ($c_{\text{Ox,berechnet}}$) mithilfe von Gl. 79 und Gl. 80 somit zu $c_{\text{Ox,berechnet}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ und das ist im Vergleich zur NO-Konzentration sehr hoch. Wird diese in Gl. 78 mit der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante für die Gasphasenreaktion eines NO-Moleküls mit einem Hydroxyl-Radikal oder einem Hydroperoxyl-Radikal (Tab. 5-3) und variierender NO-Konzentration eingesetzt, kann der theoretische Verlauf der Reaktionsraten für beide Reaktionen in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration berechnet werden. Dieser theoretisch erhaltene Verlauf der Reaktionsraten für die homogenen Gasphasenreaktionen soll mit den in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsraten verglichen werden.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionsraten bisher jedoch auf die Fläche und nicht auf das Volumen bezogen bestimmt. Um die mit Gl. 78 berechneten Reaktionsraten mit denen aus dieser Arbeit zu vergleichen, müssen diese erst mit Gl. 82 bezogen auf das Volumen berechnet werden. Die Berechnung erfolgte exemplarisch bei der Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die auf das Volumen bezogenen Reaktionsraten von NO sind in Tab. 5-5 angegeben.

$$R_{\text{NO}}(\text{vol.}) = \frac{c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO})}{\tau} \quad \text{Gl. 82}$$

$R_{\text{NO}}(\text{vol.})$: Volumenbezogene Reaktionsrate ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$),

$c_{\text{ein}}(\text{NO})$: NO-Eingangskonzentration ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$),

$c_{\text{aus}}(\text{NO})$: NO-Ausgangskonzentration ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$),

τ : Verweilzeit bei einem Volumenstrom von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0,24 s).

Tab. 5-5: Mithilfe der Gl. 82 berechnete auf das Reaktorvolumen bezogene Reaktionsraten, mit den dazugehörigen Ein- und Ausgangskonzentrationen von NO für die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	R_{NO} (vol.) / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$
30,37	0,05	2,158	0,02	0,862	5,4
31,20	0,10	4,190	0,04	1,782	10,0
31,02	0,19	7,684	0,09	3,495	17,5
30,92	0,35	14,310	0,16	6,393	33,0
31,11	0,50	20,519	0,24	9,638	45,3
32,01	0,71	28,878	0,37	15,275	56,7
31,53	0,89	36,521	0,49	19,881	69,3
31,38	1,11	45,252	0,66	26,883	76,5
30,61	1,32	53,794	0,79	32,397	89,2

In Abb. 5-5 werden die auf das Volumen bezogenen experimentell ermittelten Reaktionsraten von NO mit dem theoretischen Verlauf der Gasphasenreaktion von einem NO-Molekül mit einem Hydroxyl-Radikal und Hydroperoxyl-Radikal in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration für die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) verglichen.

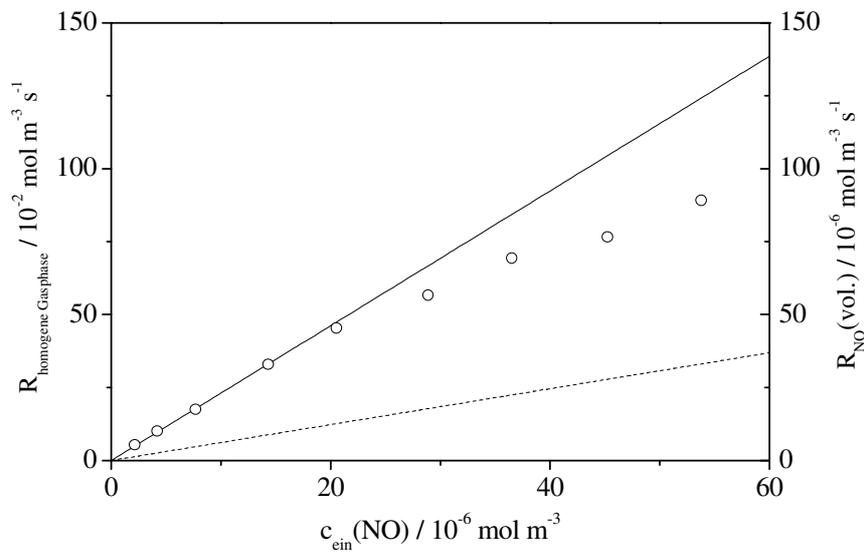


Abb. 5-5: Theoretisch berechneter Verlauf der Reaktionsraten in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration für die homogene Gasphasenreaktion von NO mit einem Hydroxyl-Radikal (-) und einem Hydroperoxid-Radikal (--) bei 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Im Vergleich dazu, die auf das Volumen bezogenen experimentell ermittelten Reaktionsraten von NO (\circ), ebenfalls bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

In Abb. 5-5 wird deutlich, dass die theoretisch berechneten Reaktionsraten von NO in der homogenen Gasphase für die Reaktionen von einem NO-Molekül mit einem Hydroxyl-Radikal oder Hydroperoxyl-Radikal linear in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration ansteigen. Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Reaktionsraten bezogen auf das Reaktorvolumen zeigen jedoch, genau wie die auf die Fläche bezogenen Reaktionsraten, dass ein nicht linearer Anstieg der Reaktionsraten als Funktion der Eingangskonzentration von NO beobachtet wird (Kapitel 4.4). Der experimentell ermittelte Verlauf der Reaktionsraten von NO und der theoretisch berechnete Verlauf in der homogenen Gasphase sind somit verschieden.

Mithilfe der experimentell ermittelten Reaktionsraten in der Gasphase ($R_{\text{NO(vol.)}}$) kann unter Beachtung des Geschwindigkeitsgesetzes aus Gl. 78 die Konzentration der oxidierenden Spezies in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration bestimmt werden. In Abb. 5-6 wird die so ermittelte Konzentration der oxidierenden Spezies in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration aufgetragen.

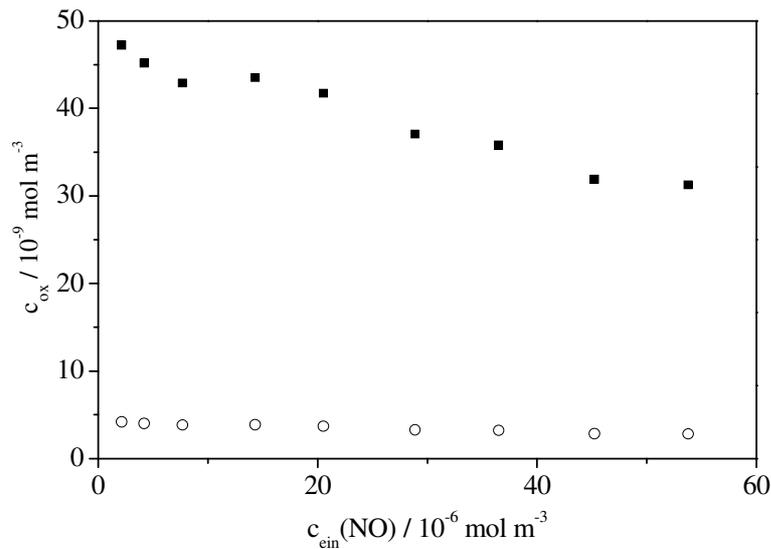


Abb. 5-6: Berechnung von c_{ox} mithilfe der experimentell ermittelten Reaktionsraten in der Gasphase ($R_{\text{NO(vol.)}}$) und unter Beachtung des Geschwindigkeitsgesetzes aus Gl. 78 für die homogene Gasphasenreaktion von NO mit einem Hydroxyl-Radikal (\circ) und einem Hydroperoxyl-Radikal (\blacksquare) bei 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

In Abb. 5-6 wird deutlich, dass die berechneten Konzentrationen für die oxidierenden Spezies (c_{ox}), aus den experimentell ermittelten volumenbezogenen Reaktionsraten $R_{\text{NO(vol.)}}$, wesentlich geringer sind als die maximal theoretisch berechnete ($c_{\text{ox,berechnet}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$). Vergleicht man die höchste experimentell bestimmte freie c_{ox} -Konzentration ($c_{\text{ox,max}} = 4,72 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$) mit der maximal theoretisch berechneten $c_{\text{ox,berechnet}}$ ($c_{\text{ox,berechnet}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$), fällt auf, dass die maximale Photoneneffizienz mit den experimentell bestimmten in der Gasphase vorhanden oxidierenden Spezies sich zu $\xi = 0,01 \%$ ergibt (Gl. 83).

$$c_{\text{ox,max}} = \frac{c_{\text{ox,berechnet}}}{10000} \rightarrow 4,72 \cdot 10^{-8} = \frac{1,17 \cdot 10^{-4}}{10000} \Rightarrow \xi_{\text{max}} = 0,01\% \quad \text{Gl. 83}$$

Die maximale Photoneneffizienz für den photokatalytischen NO-Abbau wurde unter den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen zu $\xi = 2,7 \%$ bestimmt. Die maximal mögliche Photoneneffizienz, die die in der Gasphase vorhanden oxidierenden Spezies initiieren können berechnet sich zu $\xi = 0,01 \%$. Es kann somit gezeigt werden, dass nur ein Bruchteil der Reaktionen in der Gasphase stattfindet und die Annahme einer Oberflächenreaktion für die photokatalytische NO-Oxidation korrekt ist.

5.4 Herleitung eines kinetischen Modells für den photokatalytischen Abbau von NO

In diesem Kapitel soll ein kinetisches Modell für den Abbau von NO hergeleitet werden, das es erlaubt, Vorhersagen über die Reaktionsraten des photokatalytischen Stickoxidabbaus auf TiO₂ zu machen, wenn sich die Parameter Schadstoffkonzentration, Bestrahlungsstärke und relative Luftfeuchte ändern. Anschließend soll der so erhaltene kinetische Ausdruck anhand der erhaltenen Ergebnisse überprüft werden und zusätzlich auf photokatalytische Baustoffe, anhand von Datensätzen aus der Literatur, übertragen werden. Wiederum gilt es zu beachten, dass die kinetische Auswertung der Daten ausschließlich für detektierte Mengen an NO durchgeführt wird. Der Grund dafür ist die schon mehrfach angesprochene Problematik bei der Bestimmung der NO₂ und NO_x-Konzentrationen mit der hier verwendeten Messtechnik (Kapitel 3.4).

Um eine Limitierung der photokatalytischen Oxidation von NO und NO₂ durch Licht oder Stofftransport ausschließen zu können, werden vor der Herleitung des kinetischen Ausdrucks Berechnungen zur Erfassung der vorhandenen Photonenzahl sowie des Stoffmengenstroms und der Diffusionsgeschwindigkeit durchgeführt. Die Berechnungen basieren stets auf den ungünstigsten Bedingungen, d.h., es wird mit der niedrigsten eingestellten Lichtintensität und der kleinsten Konzentration am Reaktorausgang gerechnet.

5.4.1 Theoretische Betrachtung der Limitierung durch Stofftransport

5.4.1.1 Limitierung durch die Bestrahlungsstärke

Die Hauptemission der in den Versuchen verwendeten Leuchtstoffröhren (Philips, Modell Cleo Compact, 15 W) liegt laut Herstellerangaben im Bereich 305–400 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 355 nm. Die Energie eines Photons bei einer Wellenlänge von 355 nm kann mit folgender Gleichung berechnet werden^[105]:

$$E_{355} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Gl. 84}$$

h: Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$),

c: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$),

λ : Wellenlänge ($355 \cdot 10^{-9} \text{ m}$).

Für E_{355} ergibt sich $E_{355} = 5,5957 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Die jeweilige Menge der Photonen (N_{Φ}) kann aus der verwendeten Bestrahlungsstärke (I) geteilt durch die Avogadro-Konstante ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) in den Einheiten mol pro Flächen- und Zeiteinheit wie folgt berechnet werden^[105].

$$N_{\Phi} = \frac{I}{E_{355} N_A} \quad \text{Gl. 85}$$

I: Bestrahlungsstärke (W m^{-2}),

N_{Φ} : Menge der Photonen ($\text{mol}_{\text{hv}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = \text{einstein} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

N_A : Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

In Tab. 5-6 sind die niedrigsten gemessenen Bestrahlungsstärken der jeweiligen Versuchsreihe ($1 - 15 \text{ W m}^{-2}$) sowie die mit Gl. 85 berechneten Mengen an Photonen angegeben. Zusätzlich werden die höchsten im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau von NO für die jeweilige Bestrahlungsstärke angegeben und mit der zur Verfügung stehenden Anzahl an Photonen verglichen. Die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden bei den Versuchen mit der größten Eingangskonzentration von NO ($1,3 \text{ ppm} = 53,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) erhalten. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten Stoffmengen wurden, genau wie die Bestrahlungsstärken, den Tabellen im Anhang entnommen (Tab. 6-1 bis Tab. 6-6).

Tab. 5-6: Die fünf niedrigsten gemessenen Bestrahlungsstärken beim Abbau von NO, sowie die daraus mithilfe von Gl. 85 berechneten Mengen an Photonen, in einstein m⁻² s⁻¹. Zusätzlich sind die höchsten im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau von NO für die jeweiligen Bestrahlungsstärken angegeben.

$I_{\text{Ist}} / \text{W m}^{-2}$	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein m ⁻² s ⁻¹	$N_{\phi} / 10^{-9}$ einstein m ⁻² s ⁻¹	$R_{\text{NO}} / 10^{-9}$ mol m ⁻² s ⁻¹	N_{ϕ} / R_{NO}
1,06	3,15	3145,2	102,3	31
3,49	10,36	10355,5	137,7	75
6,81	20,21	20205,9	224,5	89
9,50	28,19	28187,5	278,1	101
14,33	42,7	42518,6	324,9	130

Der Vergleich der experimentell bestimmten Reaktionsraten von NO mit den durch den Photonenfluss maximal möglichen Reaktionsraten (N_{ϕ}) zeigt, dass die maximal gemessenen Reaktionsraten zwischen 31 bis 130mal geringer sind als die aufgrund der eingestrahlt maximal möglichen Abbauraten. Das bedeutet, dass in keinem Fall eine Limitierung durch den Photonenfluss vorliegt.

5.4.1.2 Limitierung durch den Stoffmengenstrom

Bei den durchgeführten Experimenten liegt der Volumenstrom des Trägergases bei $\dot{V} = 3 \text{ L min}^{-1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und der Volumenstrom der Schadgasmischung NO in N₂ in Abhängigkeit von der Reaktoreingangskonzentration zwischen 3,3 und $127,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, die Katalysatoroberfläche beträgt $A = 39,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Die Zahl der Gasmoleküle, die pro Sekunde über die Katalysatorfläche strömen und somit für die Reaktion zur Verfügung stehen, wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\dot{n}_i = c_i \cdot \dot{V} \quad \text{Gl. 86}$$

\dot{n}_i : Stoffmengenstrom der Komponente i (mol s⁻¹),

c_i : Konzentration der Komponente i (mol m³),

\dot{V} : Volumenstrom (m³ s⁻¹).

Mithilfe des Stoffmengenstroms lassen sich theoretische Reaktionsraten in Bezug auf den Gesamtvolumenstrom und die Reaktorgeometrie berechnen:

$$R_i = \frac{\dot{n}_i}{B \cdot L} = \frac{c_i \cdot \dot{V}}{B \cdot L} \quad \text{Gl. 87}$$

R_i : Reaktionsrate der Komponente i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

B : Breite der Katalysatorfläche (0,043 m),

L : Länge der Katalysatorfläche (0,092 m).

In Tab. 5-7 sind die mit den obigen Gleichungen berechneten Reaktionsraten für die neun verschiedenen Stoffmengenströme sowie die höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten bei den jeweiligen Konzentrationen angegeben ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). Zur Berechnung der Stoffmengenströme wurden wiederum die niedrigsten am Reaktorausgang gemessenen Konzentrationen ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$) eingesetzt. Die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten, die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten Stoffmengen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-6).

Tab. 5-7: Reaktionsraten ($R_{NO,berechnet}$), berechnet aus neun verschiedenen Stoffmengenströmen. Die Werte wurden unter Verwendung der niedrigsten Ausgangskonzentrationen von NO ($c_{aus}(NO)$) bei Versuchen mit neun unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen ($c_{ein}(NO)$) - und damit auch verschiedenen Volumenströmen - ermittelt. Zusätzlich sind die höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten angegeben. Die niedrigsten Reaktorausgangskonzentrationen und die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten.

$c_{ein}(NO)_{Soll}$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$\dot{n} \text{ (NO)}$ / $10^{-12} \text{ mol s}^{-1}$	$R_{NO,berechnet} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,berechnet}/R_{NO}$
2,0	42,7	10,8	18,2	0,6
4,1	85,6	21,6	32,5	0,7
8,2	165,9	41,9	63,3	0,7
14,3	267,7	67,7	97,1	0,7
20,4	459,1	116,0	144,3	0,8
28,6	714,5	180,6	192,2	0,9
36,8	1026,8	259,6	229,8	1,1
45,0	1219,9	308,4	282,2	1,1
53,1	1442,5	364,6	324,9	1,1

In Tab. 5-7 kann gezeigt werden, dass für hohe Stoffmengenströme ($(1026,8 - 1442,5) \cdot 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) die berechneten Reaktionsraten etwas größer sind als die höchsten experimentell bestimmten. Da die Berechnungen jedoch auf den ungünstigsten Bedingungen basieren und daher mit der kleinsten Reaktorausgangskonzentration gerechnet wurde, kann eine Limitierung durch Stofftransport ausgeschlossen werden. Für kleinere Stoffmengenströme ($(42,7 - 714,5) \cdot 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) hingegen sind die experimentell bestimmten Reaktionsraten größer als die berechneten. Eine Limitierung durch Stofftransport ist mit den am Reaktorausgang gemessenen Konzentrationen von NO somit bei den niedrigen Konzentrationen möglich. Um zu überprüfen, ob die Limitierung durch Stofftransport bereits am Reaktoreingang auftritt, werden die Reaktionsraten erneut, diesmal aber unter Einbeziehung der niedrigsten Reaktoreingangskonzentrationen, berechnet und in Tab. 5-8 mit den experimentell ermittelten Reaktionsraten verglichen. Die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten beim Abbau von NO wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten, die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten Stoffmengen sind im Anhang angegeben (Tab. 6-6).

Tab. 5-8: Reaktionsraten ($R_{NO,berechnet}$), berechnet aus neun verschiedenen Stoffmengenströmen (\dot{n}). Die Werte wurden unter Verwendung der niedrigsten Eingangskonzentrationen von NO ($c_{ein}(NO)$), bei Versuchen mit neun unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen ($c_{ein}(NO)$) und damit auch verschiedenen Volumenströmen ermittelt. Zusätzlich sind die höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten angegeben. Die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten und die niedrigsten NO-Eingangskonzentrationen wurden jeweils den Tabellen im Anhang entnommen (Tab. 6-1 - Tab. 6-6).

$c_{ein}(NO)_{Soll}$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$\dot{n} (NO)$ / $10^{-12} \text{ mol s}^{-1}$	$R_{NO,berechnet} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,berechnet}/R_{NO}$
2,0	81,0	29,25	18,2	1,6
4,1	188,1	47,54	32,5	1,5
8,2	385,0	97,31	63,3	1,5
14,3	649,4	164,16	97,1	1,7
20,4	960,7	242,84	144,3	1,7
28,6	1417,3	358,26	192,2	1,9
36,8	1856,5	469,28	229,8	2,0
45,0	2175,3	549,88	282,2	1,9
53,1	2729,0	689,84	324,9	2,1

In Tab. 5-8 ist erkennbar, dass die im Schnitt theoretisch berechneten Reaktionsraten etwa doppelt so groß wie die experimentell Reaktionsraten sind. Eine Limitierung durch Stofftransport kann am Reaktoreingang somit sicher weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die Berechnung der theoretischen Reaktionsraten mit Gl. 87 wurde zusätzlich mit den mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten, berechnet aus den niedrigsten Eingangs- und Ausgangskonzentrationen von NO, durchgeführt. Die berechneten Reaktionsraten waren auch unter Verwendung der mittleren NO-Eingangskonzentration größer als die höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten bei 15 W m^{-2} ($44,51 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Somit wird davon ausgegangen, dass eine mögliche Limitierung nur bei sehr geringen Eingangskonzentrationen von NO am Reaktorausgang auftritt und hier daher eher vernachlässigt werden kann. Die Berechnungen mit den mittleren Eingangskonzentrationen von NO werden hier nicht gezeigt.

5.4.1.3 Limitierung durch Diffusion

Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten $D_{\text{NO}} = 1,988 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ von NO in Luft ($T = 293,15 \text{ K}$, $p = 1,013 \text{ bar}$), der nach einem Modell von Chen und Othmar bestimmt wurde^[106, 107], lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit von NO abschätzen. Die Diffusionsgeschwindigkeit lässt sich näherungsweise durch Gl. 88 beschreiben, wobei für die Gaskonzentration an der Katalysatoroberfläche Null angenommen wird und für die Phasengrenzschicht die halbe Spaltbreite der Höhe des Reaktorraums, welche $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ betrug.

$$R_{\text{Diff.}} = D_i \frac{c_{\text{bulk}} - c_{\text{Oberfl.}}}{\delta} \quad \text{Gl. 88}$$

$R_{\text{Diff.}}$: Diffusionsgeschwindigkeit ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

D_i : Diffusionskoeffizient des Gases i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$),

c_{Bulk} : Gaskonzentration (mol m^{-3}),

$c_{\text{Oberfl.}}$: Gaskonzentration an der Katalysatoroberfläche (0 mol m^{-3}),

δ : Phasengrenzschicht ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, halbe Spaltbreite der Höhe des Reaktorraums).

Mithilfe der Gl. 88 ergeben sich die in Tab. 5-9 berechneten Diffusionsgeschwindigkeiten ($R_{\text{Diff}}(\text{NO})$) unter Verwendung der niedrigsten Ausgangskonzentrationen von NO ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$) bei Versuchen mit unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). Die erhaltenen Werte werden mit den höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten verglichen. Die niedrigsten Reaktorausgangskonzentration und die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51^6 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten (Tab. 6-6).

Tab. 5-9: Diffusionsgeschwindigkeiten ($R_{\text{Diff}}(\text{NO})$), berechnet mithilfe der Gl. 88 und unter Einbeziehung der neun niedrigsten Reaktorausgangskonzentrationen von NO ($c_{\text{aus}}(\text{NO})$) bei Versuchen mit unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). Zusätzlich sind die höchsten experimentell bestimmten Reaktionsraten angegeben. Die niedrigsten Reaktorausgangskonzentration und die höchsten experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden bei den Versuchen mit der höchsten Bestrahlungsstärke ($15 \text{ W m}^{-2} = 44,51 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erhalten.

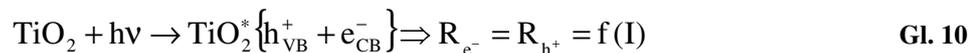
$c_{\text{ein}}(\text{NO})_{\text{Soll}}$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{aus}}(\text{NO})_{\text{Ist}}$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$R_{\text{Diff}}(\text{NO}) / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{\text{NO}} / 10^{-9}$ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{\text{Diff}}(\text{NO})/R_{\text{NO}}$
2,0	0,85	11,3	18,2	0,6
4,1	1,71	22,6	32,5	0,7
8,2	3,31	43,9	63,3	0,7
14,3	5,32	70,5	97,1	0,7
20,4	9,10	120,5	144,3	0,8
28,6	14,10	187,0	192,2	1,0
36,8	20,20	267,7	229,8	1,2
45,0	23,89	316,6	282,2	1,1
53,1	28,13	372,8	324,9	1,1

Aus Tab. 5-9 ist erkennbar, dass das Verhältnis $R_{\text{Diff}}(\text{NO})/R_{\text{NO}}$ ab einer NO-Ausgangskonzentration von $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ größer oder gleich 1 ist, und in diesem Bereich nur noch eine geringe Limitierung durch Diffusion erwartet werden kann. Bei niedrigeren NO-Ausgangskonzentrationen wird das Verhältnis zwischen $R_{\text{Diff}}(\text{NO})$ und R_{NO} kleiner 1. Eine Limitierung der Reaktion durch Diffusion zur Phasengrenzfläche im Ausgangsbereich der Reaktionszone kann somit nicht sicher ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei dem verwendeten Reaktoraufbau nach ISO 22197-1 weder eine Limitierung durch Licht noch durch die zugeführte NO-Menge zu erwarten ist, da für den photokatalytischen Abbau mehr als genug Photonen zur Verfügung stehen und die theoretisch berechneten Reaktionsraten unter Berücksichtigung der zugeführten NO-Menge stets größer sind als die experimentell ermittelten Werte. Eine Limitierung der Reaktion durch Diffusion kann im Bereich niedriger Ausgangskonzentrationen jedoch nicht sicher ausgeschlossen werden.

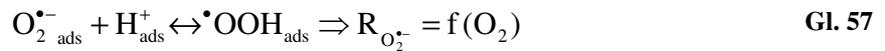
5.4.2 Herleitung eines kinetischen Modells für den photokatalytischen Abbau von NO

In Kapitel 5.4.1 konnte gezeigt werden, dass unter den in dieser Arbeit eingestellten Versuchsbedingungen keine Limitierung durch Licht bzw. die zugeführte NO-Menge bei der photokatalytischen Oxidation von NO zu erwarten ist. Die photokatalytische Oxidation von NO wird somit reaktionskinetisch durch den Einfluss der Eingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte kontrolliert. Die Aussage, dass die Bestrahlungsstärke die photokatalytische Reaktion beeinflusst, steht dabei nicht im Widerspruch zu der Aussage, dass die Reaktion nicht durch das eingestrahlte Licht limitiert ist. Keine Limitierung durch Licht bedeutet nämlich, dass dem Reaktor pro Zeiteinheit mehr Photonen zugeführt werden als NO-Moleküle vorhanden sind. Wird jedoch die Anzahl der Photonen gesteigert, können dann allerdings mehr NO-Moleküle umgesetzt werden. In diesem Abschnitt soll ein kinetisches Modell hergeleitet werden, dass die Beobachtungen zum Einfluss der Eingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte erklärt und Vorhersagen über die Reaktionsraten des photokatalytischen Stickoxidabbaus auf TiO₂ erlaubt, wenn sich diese Parameter ändern. Die für die Herleitung als relevant betrachtenden Reaktionen sind zum einen die Entstehung der Elektron-Loch-Paare, wobei diese Reaktion eine Funktion der Bestrahlungsstärke ist (Gl. 89):



Zum anderen natürlich die Bildung der Reaktanden die mit NO reagieren können. In dem hier postulierten Reaktionsschema vgl. Kapitel 5.1, sind dies die durch die Löcher und durch adsorbiertes Wasser oder OH⁻-Ionen gebildeten Hydroxyl-Radikale (Gl. 13 und Gl. 14) sowie die durch die Reduktion von molekularem Sauerstoff gebildeten Hydroperoxyl-Radikale (Gl. 16). Die Hydroperoxyl-Radikale liegen aufgrund ihres pK_s-Wertes (pK_s = 4,8) protoniert auf der Katalysatoroberfläche vor (Gl. 57). Die gebildeten •OOH-Radikale sind dabei eine Funktion der Konzentration an molekularem Sauerstoff.





Zur Herleitung des kinetischen Modells werden folgende Annahmen gemacht: Die erste Annahme besagt, dass es sich bei der photokatalytischen Oxidation von NO um eine bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen oberflächengebundenen OH^{\bullet} -Radikalen oder Hydroperoxyl-Radikalen und adsorbiertem NO handelt.



Das dazugehörige Geschwindigkeitsgesetz ist in Gl. 89 gezeigt.

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = r_{\text{k}_{\text{NO}}^1} \Theta_{\text{NO}} \Theta_{\text{OH}} + r_{\text{k}_{\text{NO}}^2} \Theta_{\text{NO}} \Theta_{\text{OOH}} \quad \text{Gl. 89}$$

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = (r_{\text{k}_{\text{NO}}^1} \Theta_{\text{OH}} + r_{\text{k}_{\text{NO}}^2} \Theta_{\text{OOH}}) \Theta_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 90}$$

Wenn beide Reaktionen ungefähr gleich schnell ablaufen, vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu Gl. 91.

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = r_{\text{k}_{\text{NO}}} \Theta_{\text{NO}} \Theta_{\text{Ox}} \quad \text{Gl. 91}$$

Θ_{Ox} : Zusammengefasster Bedeckungsgrad der oxidierenden Spezies (hier OH^{\bullet} -Radikal und OOH^{\bullet} -Radikal).

Eine weitere Annahme betrifft den Bedeckungsgrad der oxidierenden Spezies (Θ_{Ox}), welcher mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmt werden konnte. Es kann jedoch gesagt werden, dass die Anzahl der OH^{\bullet} - und OOH^{\bullet} -Radikale von der Bestrahlungsstärke und den dadurch generierten Elektron-Loch-Paaren abhängig ist (Gl. 10). Da aufgrund der Konkurrenz mit den Rekombinationsreaktionen (Gl. 12) nur vergleichsweise wenige Elektronen-Loch-Paare zur Bildung der oxidierenden Spezies

genutzt werden können und außerdem das eingestrahle Licht vom Photokatalysator oftmals reflektiert und nicht adsorbiert wird, wird ein Verlustfaktor für die Bestrahlungsstärke, der sogenannte Wirkungsgrad η eingeführt. Der Bedeckungsgrad für die oxidierenden Spezies wird hier als proportional zur Lichtintensität angenommen (Gl. 92)^[108, 109].

$$\Theta_{\text{ox}} = \eta \cdot I \quad \text{Gl. 92}$$

I: Bestrahlungsstärke,

η : Wirkungsgrad der Konversion von Photonen in die oxidierenden Spezies.

Das Geschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Oxidation von NO mit den oxidierenden Spezies (Gl. 89) ändert sich damit zu Gl. 93

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = r_{\text{k}_{\text{NO}}} \Theta_{\text{NO}} \eta \cdot I \quad \text{Gl. 93}$$

Wird die Gl. 93 durch die Bestrahlungsstärke I geteilt, erhält man die Photoneneffizienz, die proportional zum Bedeckungsgrad ist:

$$\xi = \frac{r_{\text{R}_{\text{NO}}}}{I} = r_{\text{k}_{\text{NO}}} \eta \Theta_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 94}$$

Für

$$\Theta_{\text{NO}} = 1 \quad \text{Gl. 95}$$

gilt

$$\xi = r_{\text{k}_{\text{NO}}} \eta = \xi_{\text{max}} \quad \text{Gl. 96}$$

Mit Gl. 96 geht Gl. 93 in

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \Theta_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 97}$$

über.

In Übereinstimmung mit Ollis^[55] kann die Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen durch die Annahme eines stationären Zustands beschrieben werden, was bedeutet, dass die Änderung des Bedeckungsgrades mit der Zeit gleich Null ist und somit stets die gleiche Menge an NO adsorbiert wie desorbiert und reagiert (Gl. 98). Dass diese Annahme für den photokatalytischen Abbau von NO gilt, wird bei Betrachtung des typischen Konzentrations-Zeit-Profiles aus Abb. 4-2 und der Langzeitmessung in Abb. 4-8 deutlich. Für die Konzentration von NO ist nach Bestrahlungsbeginn, abgesehen von der anfänglichen Lichtadsorption, keine auffallende Änderung zu beobachten. Der Konzentrationsgradient während der Bestrahlung mit UV-A-Licht ist im Gasraum über der Katalysatoroberfläche also konstant.

$$\frac{d\Theta_{\text{NO}}}{dt} = 0 \quad \text{Gl. 98}$$

Die Änderung der Reaktionsraten bei konstanter Bestrahlungsstärke und Eingangskonzentration ist somit ebenfalls Null, und es gilt:

$$\frac{d\Theta_{\text{NO}}}{dt} = 0 = {}^aR_{\text{NO}} - {}^rR_{\text{NO}} - {}^dR_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 99}$$

In dem in Abb. 5-7 gezeigten Reaktionsschema für den photokatalytischen Abbau von NO wird somit nur die Adsorption von NO aus der Gasphase an die Titandioxidoberfläche (Gl. 100), die Desorption (Gl. 101) und die Reaktion von NO (Gl. 102) berücksichtigt.

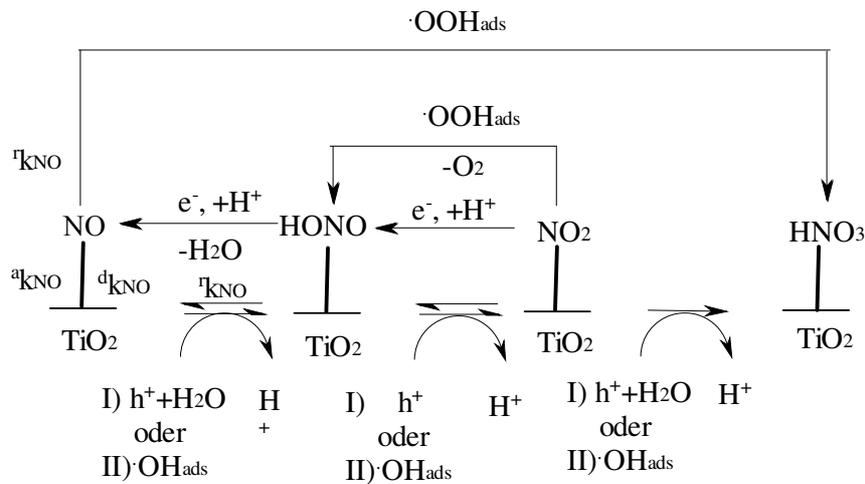


Abb. 5-7: Für den photokatalytischen Abbau von NO vorgeschlagenes Reaktionsschema: NO adsorbiert an der Oberfläche des Photokatalysators und reagiert in einer Reihe von Oxidationsschritten, induziert jeweils durch ein Hydroxyl-Radikal oder Loch (h^+), über die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 zu HNO_3 . Die Oxidation von NO durch ein Superoxidradikal ist ebenfalls möglich. Eingezeichnet sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption ($^a k$), Desorption ($^d k$) und Reaktion ($^r k$) der jeweiligen Komponente.

In dem in Abb. 5-5 gezeigtem Reaktionsschema reagiert adsorbiertes NO durch Oxidation mit einem Hydroxyl-Radikal über die Zwischenprodukte HNO_2 und NO_2 oder direkt mit einem Hydroperoxyl-Radikal zu HNO_3 während O_2 reduziert wird. Die Herleitung des kinetischen Modells erfolgt ausschließlich anhand der Adsorption, Desorption und Reaktion von NO, da die vorhandenen Messdaten begrenzt sind und eine genaue kinetische Analyse unter Einbeziehung aller in Kapitel 5.1 vorgestellten Reaktionsschritte nicht möglich ist. Die zu betrachtenden Reaktionsschritte sind somit die folgenden:



Für die Adsorption von NO wird die zusätzliche Annahme gemacht, dass NO mit anderen im Gasgemisch vorhandenen Spezies (HNO_2 , NO_2 , HNO_3 und H_2O) um die Adsorptionsplätze

konkurriert. Das dazugehörige Geschwindigkeitsgesetz für die Adsorption ist in Gl. 103 gezeigt:

$${}^a R_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{NO}} - \Theta_{\text{HNO}_2} - \Theta_{\text{NO}_2} - \Theta_{\text{HNO}_3} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 103}$$

Jedoch wird NO_2 im Vergleich zu NO nur schwach an TiO_2 gebunden^[110-112]. Die Summe der Bedeckungsgrade der Zwischen- und Endprodukte wird daher als Null angenommen (Gl. 104).

$$\Theta_{\text{HNO}_2} + \Theta_{\text{NO}_2} + \Theta_{\text{HNO}_3} \approx 0 \quad \text{Gl. 104}$$

Dadurch vereinfacht sich Gl. 103 zu Gl. 105.

$${}^a R_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{NO}} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 105}$$

Zur Bestimmung des Bedeckungsgrades von H_2O müssen die Geschwindigkeitsgesetze für die Adsorption (Gl. 106) und die Desorption (Gl. 107) von H_2O auf der Katalysatoroberfläche verwendet werden.

$${}^a R_{\text{H}_2\text{O}} = {}^a k_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \Theta_{\text{NO}} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 106}$$

$${}^d R_{\text{H}_2\text{O}} = {}^d k_{\text{H}_2\text{O}} \Theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 107}$$

Es wird ebenfalls ein stationärer Zustand für den Bedeckungsgrad von H_2O bei konstanter absoluter Luftfeuchte auf der Katalysatoroberfläche angenommen (Gl. 108).

$$\frac{d\Theta_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = 0 = {}^a R_{\text{H}_2\text{O}} - {}^d R_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 108}$$

Somit ergibt sich aus den Geschwindigkeitsgesetzen für die Adsorption (Gl. 106) und die Desorption (Gl. 107) von H_2O die Gl. 109, die anschließend nach dem Bedeckungsgrad für H_2O aufgelöst wird (Gl. 110 und Gl. 111).

$${}^a k_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \Theta_{\text{NO}} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}})c_{\text{H}_2\text{O}} - {}^d k_{\text{H}_2\text{O}}\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{Gl. 109}$$

$${}^a k_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \Theta_{\text{NO}})c_{\text{H}_2\text{O}} - {}^a k_{\text{H}_2\text{O}}\Theta_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} - {}^d k_{\text{H}_2\text{O}}\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{Gl. 110}$$

$$\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \Theta_{\text{NO}})c_{\text{H}_2\text{O}}}{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} + {}^d k_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} + {}^d k_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (1 - \Theta_{\text{NO}}) \quad \text{Gl. 111}$$

Für die Gleichgewichtskonstante nach Langmuir gilt:

$${}^L K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}}{{}^d k_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 112}$$

es folgt

$${}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{{}^a k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} + {}^d k_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{{}^L K_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 113}$$

und der Bedeckungsgrad von H₂O ergibt sich letztendlich zu:

$$\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \Theta_{\text{NO}}) \quad \text{Gl. 114}$$

Dieser wird in das Geschwindigkeitsgesetz für die Adsorption von NO auf der Titandioxidoberfläche eingesetzt (Gl. 105), wodurch sich Gl. 115 ergibt. In Gl. 116 und Gl. 117 wird dieser Ausdruck umgeformt.

$${}^a R_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}}(1 - \Theta_{\text{NO}} - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \Theta_{\text{NO}}))c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 115}$$

$${}^a R_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}}(1 - \Theta_{\text{NO}} - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}} + {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}\Theta_{\text{NO}})c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 116}$$

$${}^a R_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}} - \Theta_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}})) c_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 117}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Desorption von NO von der Katalysatoroberfläche ist in Gl. 118 gezeigt.

$${}^d R_{\text{NO}} = {}^d k_{\text{NO}} \Theta_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 118}$$

Durch Anwendung der Annahme eines stationären Zustands (Gl. 99) für die photokatalytische Reaktion von NO mit der oxidierenden Spezies nach Ollis^[55] und der drei Geschwindigkeitsgesetze für die Adsorption (Gl. 117), Reaktion (Gl. 97) und Desorption (Gl. 118) ergibt sich Gl. 119.

$${}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} - {}^a k_{\text{NO}} \Theta_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} - {}^d k_{\text{NO}} \Theta_{\text{NO}} - \xi_{\text{max}} \cdot I \Theta_{\text{NO}} = 0 \quad \text{Gl. 119}$$

Die Umformung der Gl. 119 nach dem Bedeckungsgrad von NO erfolgt anschließend (Gl. 120 und Gl. 121):

$${}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} = \Theta_{\text{NO}} ({}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} + {}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I) \quad \text{Gl. 120}$$

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{{}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{{}^a k_{\text{NO}} (1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}} + {}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} \quad \text{Gl. 121}$$

Durch Erweitern mit Gl. 122 und anschließender Umformung wird der Bedeckungsgrad durch den Ausdruck in Gl. 123 wiedergegeben.

$$\frac{1}{\frac{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I}{1}} = 1 \quad \text{Gl. 122}$$

$$\frac{1}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I}$$

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 123}$$

Abschließend wird dieser in das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion eingesetzt (Gl. 97) und man erhält einen Ausdruck, der den Einfluss der Bestrahlungsstärke, der Eingangskonzentration und der absoluten Luftfeuchte auf die Reaktionsraten für den photokatalytischen Abbau von NO mathematisch beschreibt (Gl. 124).

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 124}$$

Die Gültigkeit des kinetische Modells aus Gl. 124 wird für den photokatalytischen Abbau von NO in den folgenden Kapiteln geprüft; dazu werden Reaktionsraten berechnet und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Zur Berechnung der Reaktionsraten müssen die kinetischen Konstanten ${}^a k_{\text{NO}}$, ${}^d k_{\text{NO}}$ und ξ_{max} sowie die zur Berechnung des Bedeckungsgrads von H₂O benötigte Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt werden.

5.4.3 Überprüfung der Gültigkeit des kinetischen Modells

5.4.3.1 Bestimmung der kinetischen Parameter ${}^a k_{\text{NO}}$, ${}^d k_{\text{NO}}$ und ξ_{max}

Die kinetischen Parameter ${}^a k_{\text{NO}}$, ${}^d k_{\text{NO}}$ und ξ_{max} werden mithilfe der Versuche bestimmt, bei denen die Eingangskonzentration ($(2,0 \text{ bis } 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) und die Bestrahlungsstärke ($(2,98 \text{ bis } 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^2 \text{ s}^{-1}$) variiert wurden (Kapitel 4.4.1). Die absolute Luftfeuchte war bei diesen Versuchen konstant ($0,65 \text{ mol m}^{-3}$) und wird aus diesem Grund mit der Konstante ${}^a k'_{\text{NO}}$ zusammengefasst (Gl. 125).

$${}^a k'_{\text{NO}} = {}^a k_{\text{NO}} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{Gl. 125}$$

Für den Abbau von NO konnte im Kapitel 4.4.1 gezeigt werden, dass die Auswertung unter Anwendung der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik möglich ist. Es konnten kinetische

Parameter wie die maximalen Reaktionsraten ($R_{NO,max}$) und Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) anhand der experimentell ermittelten Reaktionsraten und Eingangskonzentrationen von NO für die untersuchten Bestrahlungsstärken bestimmt werden. Mithilfe der kinetischen Parameter konnte der theoretische Verlauf der Reaktionsraten bei variierender Eingangskonzentration und Bestrahlungsstärke berechnet und anschließend mit den experimentell ermittelten Messdaten verglichen werden. Zur Bestimmung der kinetischen Parameter ${}^a k_{NO}$, ${}^d k_{NO}$ und ξ_{max} wird daher der Ausdruck aus Gl. 124 mit der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik verglichen.

$$R_{NO} = R_{NO,max} \frac{K_{NO} c_{NO}}{1 + K_{NO} c_{NO}} \quad \text{Gl. 126}$$

Durch Vergleich von Gl. 124 mit Gl. 126 kann die maximale Reaktionsrate ($R_{NO,max}$) durch Gl. 127 und die Gleichgewichtskonstante (K_{NO}) durch Gl. 128 formuliert werden.

$$R_{NO,max} = \xi_{max} \cdot I \quad \text{Gl. 127}$$

$$K_{NO} = \frac{{}^a k'_{NO}}{{}^d k_{NO} + \xi_{max} \cdot I} c_{NO} \quad \text{Gl. 128}$$

Im Kapitel 4.4.1 wurde deutlich, dass sowohl die maximale Reaktionsrate als auch die Gleichgewichtskonstante abhängig von der Bestrahlungsstärke sind. Die Abhängigkeit der sogenannten Gleichgewichtskonstante K_{NO} von der Bestrahlungsstärke war nicht erwartungsgemäß, da diese laut Definition konstant bleiben sollte. Mithilfe der Gl. 128 kann der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Gleichgewichtskonstante erklärt werden. Die eigentliche Definition der Gleichgewichtskonstante unter Berücksichtigung der konkurrierenden Adsorption von Wasser ist in Gl. 129 gegeben:

$$K_{NO} = \frac{{}^a k'_{NO}}{{}^d k_{NO}} \quad \text{Gl. 129}$$

In Gl. 129 ist die Bestrahlungsstärke nicht enthalten. In dem in Gl. 128 hergeleiteten Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante, wird die Bestrahlungsstärke hingegen im Nenner mit einbezogen, wodurch die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Bestrahlungsstärke erklärt werden kann. Die Gleichgewichtskonstante wurde bisher zwar als solche bezeichnet, entspricht jedoch nicht der in Gl. 129 definierten Gleichgewichtskonstante, da sie lichtabhängig ist. Aus Gl. 128 wird ebenfalls deutlich, dass die NO-Adsorptions und Desorptionskonstanten klein sein müssen, weil nur dann K_{NO} von I abhängig sein kann. Um die Konstanten ${}^a k'_{NO}$, ${}^d k_{NO}$ und ξ_{max} zu bestimmen, werden die maximalen Reaktionsraten und die reziproken Gleichgewichtskonstanten aus Tab. 4-2 A als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen, wodurch zwei Geradengleichungen erhalten wurden (Gl. 127 und Gl. 130) (Abb. 5-8). Anhand der Steigung von Gl. 127 kann der Wert für ξ_{max} und daraufhin aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt von Gl. 130 die Werte von ${}^a k'_{NO}$ und ${}^d k_{NO}$ ermittelt werden.

$$\frac{1}{K_{NO}} = \frac{\xi_{max} \cdot I}{{}^a k'_{NO}} + \frac{{}^d k_{NO}}{{}^a k'_{NO}} \quad \text{Gl. 130}$$

Die Konstanten $R_{NO,max}$ und K_{NO} wurden aus der doppelt reziproken Auftragung der Reaktionsraten für den Abbau von NO in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken ermittelt (Abb. 4-11), wobei die Messung bei 10 W m^{-2} ($29,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) wiederholt wurde.

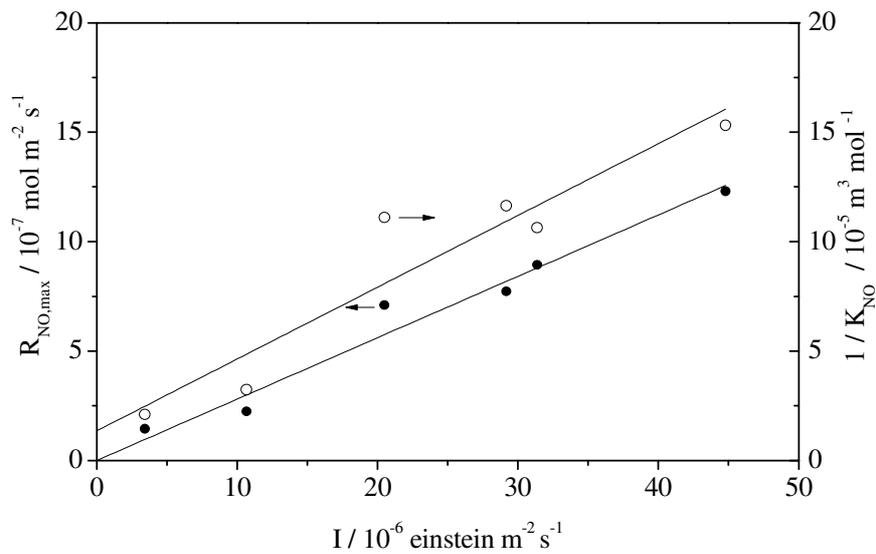


Abb. 5-8: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten und reziproken Gleichgewichtskonstanten aus Tab. 4-2 A als Funktion der Bestrahlungsstärke. Anhand der erhaltenen Geradengleichungen konnten die Konstanten ${}^a k'_{NO}$, ${}^d k_{NO}$ und ξ_{max} ermittelt werden.

Aus Abb. 5-8 werden folgende zwei Geradengleichungen bestimmt:

$$R_{NO,max} = 2,80 \cdot 10^{-2} \cdot I \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 131}$$

Mit $R^2 = 0,966$ und

$$\frac{1}{K_{NO}} = 3,279 \text{ m}^5 \text{ s mol}^{-2} \cdot I + 1,356 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{Gl. 132}$$

mit $R^2 = 0,908$,

woraus sich die kinetischen Parameter

$${}^a k'_{NO} = {}^a k_{NO} (1 - \Theta_{H_2O}) = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1},$$

$${}^d k_{NO} = 1,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$\xi_{max} = 2,80 \cdot 10^{-2} \text{ berechnen.}$$

5.4.3.2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{H_2O}$

Die Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{H_2O}$ wird mithilfe der Versuche aus Kapitel 4.4.2 bestimmt, bei denen die absolute Luftfeuchte und die Bestrahlungsstärke variiert wurden. Insgesamt wurde bei fünf verschiedenen Luftfeuchten in einem Bereich von 6 bis 90 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 25 °C gemessen; daraus ergeben sich absolute Luftfeuchten zwischen 0,07 und 1,19 mol m⁻³. Die Bestrahlungsstärke wurde zwischen 1 und 15 W m⁻² ((2,98 – 44,51) · 10⁻⁶ Einstein m⁻² s⁻¹) variiert. Der Verlauf der Reaktionsraten bei variierender absoluter Luftfeuchte und Bestrahlungsstärke konnte mathematisch mit Gl. 42 beschrieben werden. Die empirischen Konstanten a_{NO} und b_{NO} wurden bereits in Kapitel 4.4.2 für die jeweilige Bestrahlungsstärke mithilfe einer reziproken Auftragung ermittelt (Gl. 47) (Tab. 4-4).

$$R_i = \frac{a_i}{c_{H_2O} + b_i} \quad \text{Gl. 42}$$

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{a_i} c_{H_2O} + \frac{b_i}{a_i} \quad \text{Gl. 47}$$

An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass der Ausdruck aus Gl. 47 mit dem kinetischen Ausdruck in Gl. 124 strukturell vergleichbar ist und daraus die Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{H_2O}$ berechnet werden kann. Der kinetische Ausdruck aus Gl. 124 wurde in Kapitel 5.4.2 für den photokatalytischen NO-Abbau hergeleitet.

$${}^r R_{NO} = \xi_{\max} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{NO}}{{}^d k_{NO} + \xi_{\max} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{H_2O}) c_{NO}}{1 + \frac{{}^a k_{NO}}{{}^d k_{NO} + \xi_{\max} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{H_2O}) c_{NO}} \quad \text{Gl. 124}$$

Der in Gl. 124 verwendete Bedeckungsgrad von H₂O ist wie folgt definiert.

$${}^L \Theta_{H_2O} = \frac{{}^L K_{H_2O} c_{H_2O}}{1 + {}^L K_{H_2O} c_{H_2O}} \quad \text{Gl. 113}$$

Für den Term aus Gl. 124 ($1 - {}^L\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$) gilt damit:

$$1 - {}^L\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} - K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 133}$$

Dieser wird in Gl. 124 eingesetzt und es ergibt sich Gl. 134, die zu Gl. 135 umgeformt wird.

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} \left(\frac{1}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}\right) c_{\text{NO}}\right)} \quad \text{Gl. 134}$$

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 135}$$

Um die Analogie zwischen Gl. 47 und Gl. 135 zu erkennen, wird von beiden Seiten der Gl. 135 der Kehrwert gebildet und nach Umformung Gl. 137 erhalten.

$$\frac{1}{{}^r R_{\text{NO}}} = \frac{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 136}$$

$$\frac{1}{{}^r R_{\text{NO}}} = \frac{{}^L K_{\text{H}_2\text{O}}}{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 137}$$

Der Vergleich von Gl. 47 mit Gl. 137 zeigt, dass die Auftragung der reziproken Reaktionsraten als Funktion der Konzentration von H₂O, gegeben durch die absoluten Luftfeuchten, zu einer Geradengleichung mit der Steigung m in Gl. 138 und dem y-Achsenabschnitt in Gl. 139 führt.

$$m = \frac{1}{a_{\text{NO}}} = \frac{{}^L K_{\text{H}_2\text{O}}}{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 138}$$

$$y = \frac{b_{\text{NO}}}{a_{\text{NO}}} = \frac{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 139}$$

Durch Umstellen von Gl. 138 kann der Wert für die Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{\text{H}_2\text{O}}$ bei der Eingangskonzentration von $40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ abgeschätzt werden (Gl. 140).

$${}^L K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\xi_{\text{max}} \cdot I \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{a_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 140}$$

Der empirische Faktor a_{NO} wurde in Kapitel 4.4.2 für die jeweilige Bestrahlungsstärke bereits bestimmt (Tab. 4-4). Die Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{\text{H}_2\text{O}}$ ist unabhängig von der Bestrahlungsstärke und wurde mithilfe der Gl. 140, den Konstanten a_{NO} aus Tab. 4-4 und den Konstanten aus Kapitel 5.4.3.3.1:

$${}^a k_{\text{NO}} = {}^a k'_{\text{NO}}(1 - \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1},$$

$${}^d k_{\text{NO}} = 1,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$\xi_{\text{max}} = 2,80 \cdot 10^{-2}$$

zu einem mittleren Wert von ${}^L K_{\text{H}_2\text{O}} = 7,33 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Dabei gilt zu beachten, dass die Konstante ${}^a k_{\text{NO}}$ mit dem experimentell ermittelten Datensatz in dieser Arbeit nicht bestimmt werden kann. Als Näherung wird daher die Konstante ${}^a k'_{\text{NO}}$ eingesetzt.

5.4.3.3 Vergleich des Modells mit experimentell ermittelten Werten

In Kapitel 4.4.1 konnte gezeigt werden, dass beim photokatalytischen Abbau von NO mit steigender Eingangskonzentration $((2,0 \text{ bis } 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$ oder steigender Bestrahlungsstärke $((2,98 \text{ bis } 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ bei konstanter absoluter Luftfeuchte $(0,70 \text{ mol m}^{-3})$ ein nicht linearer Anstieg der Reaktionsraten von NO zu beobachten ist. Die Ergebnisse zum Einfluss der absoluten Luftfeuchte aus Kapitel 4.4.2 lassen erkennen, dass sich bei konstanten Eingangskonzentrationen mit zunehmender absoluter Luftfeuchte $(0,08 \text{ bis } 1,18 \text{ mol m}^{-3})$ die Reaktionsraten von NO asymptotisch dem Grenzwert Null nähern. Der Anstieg der Bestrahlungsstärke $((2,98 \text{ bis } 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ führt bei den untersuchten absoluten Luftfeuchten zu einer Zunahme der Reaktionsraten.

5.4.3.3.1 Einfluss der Eingangskonzentration und der Bestrahlungsstärke

Um zu überprüfen, ob das kinetische Modell aus Gl. 124 den Einfluss der Bestrahlungsstärke und der NO-Eingangskonzentration auf die Reaktionsraten beim photokatalytischen Abbau von NO tatsächlich beschreibt, werden mit dessen Hilfe und den in Kapitel 5.4.3.1 ermittelten Konstanten $^a k_{\text{NO}}$, $^d k_{\text{NO}}$ und ξ_{max} Reaktionsraten berechnet, die anschließend mit den experimentell ermittelten Daten verglichen werden. In Abb. 5-9 sind die experimentell erhaltenen Reaktionsraten (R_{NO}) als Funktion der Eingangskonzentration für verschiedene Bestrahlungsstärken gezeigt, die Linien geben die berechneten Reaktionsraten wieder.

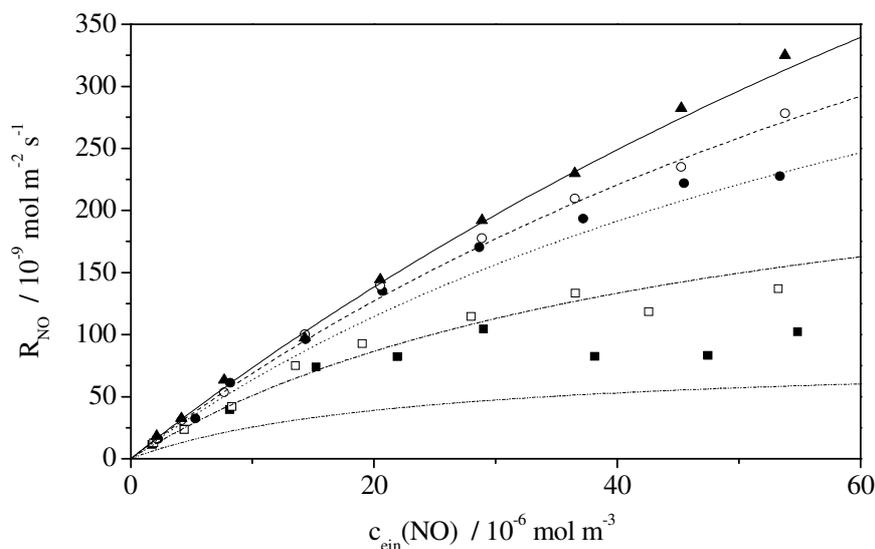


Abb. 5-9: Reaktionsraten für den Abbau von NO (R_{NO}) als Funktion der Eingangskonzentration für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} (■); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□); 7 W m^{-2} (●); 10 W m^{-2} (○) und 15 W m^{-2} (▲). $RH = 50 \% \pm 2 \%$, $T = 25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigten umgesetzten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) sind im Anhang angegeben (Tab. 6-1 – Tab. 6-6). Die Linien wurden mit Gl. 124 und den Konstanten ${}^a k'_{NO}$, ${}^d k_{NO}$ und ζ_{max} berechnet. 1 W m^{-2} (---); $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (-.-); 7 W m^{-2} (···); 10 W m^{-2} (---) und 15 W m^{-2} (-).

Der Vergleich der berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten mit den experimentell erhaltenen Daten zeigt, dass bei den untersuchten Bestrahlungsstärken, außer für die Messreihe bei der kleinsten Bestrahlungsstärke (1 W m^{-2}), stets eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten zu beobachten ist. Damit kann gezeigt werden, dass das in diesem Kapitel hergeleitete kinetische Modell (Gl. 124) den Einfluss der Eingangskonzentration und der Bestrahlungsstärke auf den photokatalytischen Abbau von NO sehr gut beschreibt. Die Tatsache, dass bei 1 W m^{-2} Bestrahlungsstärke nur der Kurvenverlauf zwischen errechneten und experimentell ermittelten Reaktionsraten qualitativ richtig wieder gegeben wird, die errechneten Werte aber niedriger als die gemessenen sind, kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, dass bei dem verwendeten Messgerät der Messfehler bei niedrigen Bestrahlungsstärken größer ist als bei hohen. Zusätzlich soll anhand des entwickelten kinetischen Modells der Einfluss der NO-Eingangskonzentration und der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionsraten erklärt werden und somit die Beobachtungen, dass beim photokatalytischen Abbau von NO mit steigender Eingangskonzentration ($(2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) oder steigender Bestrahlungsstärke

$((2,98 - 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^2 \text{ s}^{-1})$ ein nicht linearer Anstieg der Reaktionsraten von NO zu beobachten ist. Dafür wird Gl. 124 näher betrachtet

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \cdot \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 124}$$

und dahingehend vereinfacht, dass der in Gl. 123 hergeleitete Ausdruck für den Bedeckungsgrad in Gl. 124 durch Θ_{NO} ersetzt wird, wodurch man wieder zu dem ursprünglichen Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion kommt (Gl. 97).

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 123}$$

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \cdot \Theta_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 97}$$

In den Versuchsreihen wurden die Bestrahlungsstärke und die NO-Eingangskonzentration variiert, wodurch sich auch der Bedeckungsgrad von NO auf der TiO_2 -Oberfläche änderte. In der Gl. 93 gibt es somit zwei Variablen (I und Θ_{NO}). Ist die Bestrahlungsstärke gleich Null, findet keine photokatalytische Oxidation von NO statt und es ergibt sich für die Reaktionsraten:

$$R_{\text{NO}} = 0 \quad \text{Gl. 141}$$

Damit geht der Bedeckungsgrad aus Gl. 123 bei konstanter absoluter Luftfeuchte in

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\frac{{}^a k'_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}}} c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k'_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}}} c_{\text{NO}}} = \frac{{}^L K_{\text{NO}} c_{\text{NO}}}{1 + {}^L K_{\text{NO}} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 142}$$

über und spiegelt somit den reinen Langmuir-Verlauf der Adsorption von NO auf der Katalysatoroberfläche im Dunkeln wider (Gl. 142). In Abb. 5-10 A wird der experimentelle Verlauf des Bedeckungsgrads, ermittelt aus den im Dunkeln am Photokatalysator adsorbierten Stoffmengen (Kapitel 4.4.4, Tab. 6-17), in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration dargestellt. Die zur Berechnung von Θ_{NO} (Gl. 143) benötigte maximale Stoffmenge $n_{\text{max}}(\text{NO})$, die am Photokatalysator adsorbieren kann, wurde in Kapitel 4.4.4 zu $1,14 \cdot 10^{-8}$ mol bestimmt.

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{max,NO}}} \quad \text{Gl. 143}$$

Θ_{NO} : Bedeckungsgrad von NO,

n_{NO} : adsorbierte Stoffmenge an NO (mol),

$n_{\text{max,NO}}$: Anzahl der maximal möglichen Adsorptionsplätze für NO (mol).

Zusätzlich wird in Abb. 5-10 A der mit Gl. 123 bei konstanter absoluter Luftfeuchte berechnete Bedeckungsgrad für verschiedene Bestrahlungsstärken dargestellt und mit den experimentell ermittelten Werten verglichen ($0 - 15 \text{ W m}^{-2}$). Die theoretischen Werte sind als Linien in Abb. 5-10 A dargestellt. Wird für die Bestrahlungsstärke Null eingesetzt ($I = 0$), so ergibt sich der theoretische Wert für den Bedeckungsgrad im Dunkeln (Gl. 142). Für alle $I > 0$ sollte der Bedeckungsgrad aufgrund der photokatalytischen Oxidation von NO geringer werden. Der Bedeckungsgrad von NO sollte, wenn keine Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, nach Beendigung der Bestrahlung am geringsten sein.

Aus diesem Grund wird der experimentelle Verlauf des Bedeckungsgrads, ermittelt aus den desorbierten Stoffmengen, die nach Beendigung der Bestrahlung am Analysator detektiert wurden (Kapitel 4.4.4, Tab. 6-17), in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentrationen ebenfalls in Abb. 5-10 A dargestellt. Die zur Berechnung von Θ_{NO} (Gl. 143) benötigte maximale Stoffmenge $n_{\text{max}}(\text{NO})$, die vom Photokatalysator desorbieren kann, wurde in Kapitel 4.4.4 zu $8,28 \cdot 10^{-8}$ mol bestimmt. In Abb. 5-10 B wird der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf den Bedeckungsgrad von NO verdeutlicht, indem der theoretische Verlauf des Bedeckungsgrads, ebenfalls mit Gl. 123 berechnet, als Funktion der Bestrahlungsstärke für verschiedene Eingangskonzentrationen von NO ($0,05 - 1,3 \text{ ppm} = (2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) dargestellt ist. Die zur Berechnung der Bedeckungsgrade benötigten Konstanten ${}^a k'_{\text{NO}}$, ${}^d k_{\text{NO}}$ und ξ_{max} wurden in Kapitel 5.4.3.1 ermittelt.

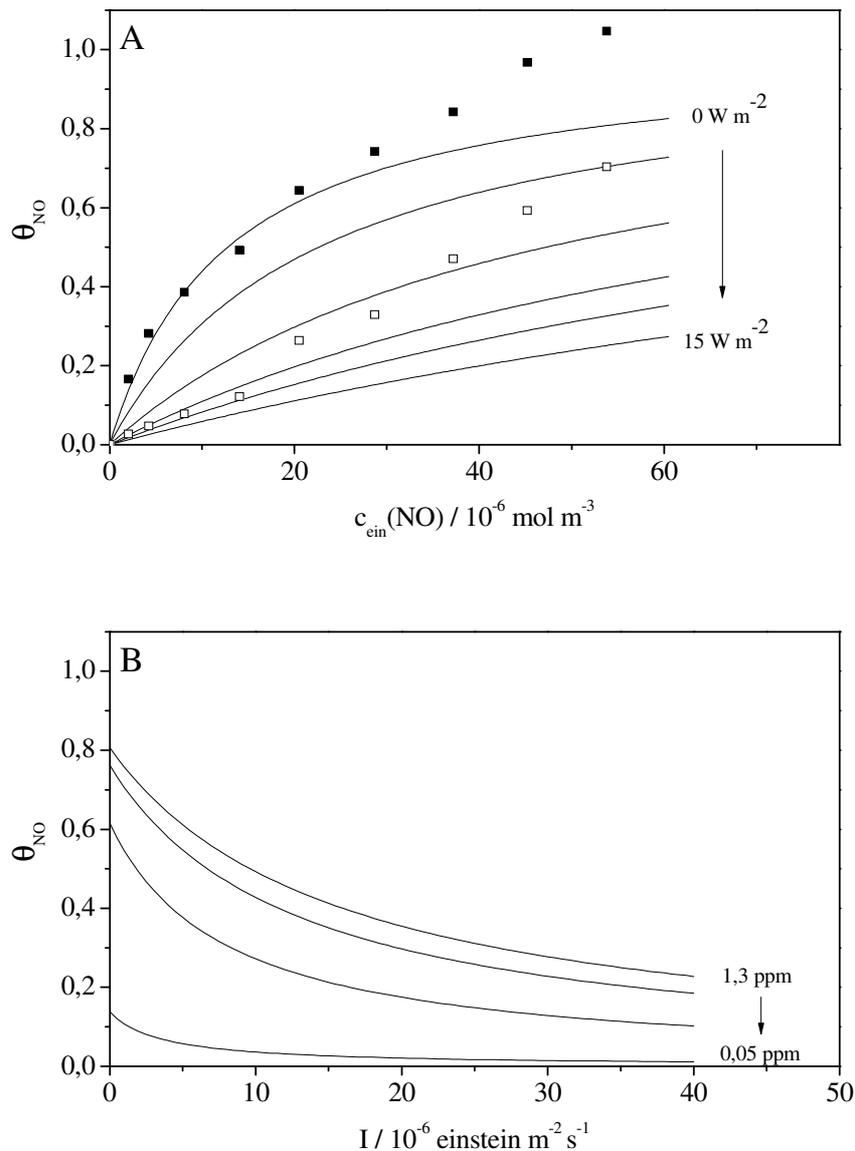


Abb. 5-10: A) Verlauf des Bedeckungsgrads, ermittelt aus den im Dunkeln am Photokatalysator adsorbierten Stoffmengen an NO (■) und den nach Beendigung der Bestrahlung desorbierten Stoffmengen an NO (□) in Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration. Zusätzlich wird der Bedeckungsgrad mit Gl. 123 für verschiedene Bestrahlungsstärken berechnet ($0 - 15 \text{ W m}^{-2}$). Die theoretischen Werte sind als Linien dargestellt. Für $I = 0$ ergibt sich der theoretische Wert für den Bedeckungsgrad im Dunkeln. Für alle $I > 0$ sollte der Bedeckungsgrad aufgrund der photokatalytischen Oxidation von NO geringer werden. B) Mit Gl. 123 berechneter Verlauf des Bedeckungsgrads als Funktion der Bestrahlungsstärke für verschiedene Eingangskonzentrationen von NO ($(0,05 - 1,3) \text{ ppm} = (2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$).

Aus Abb. 5-10 A wird deutlich, dass erwartungsgemäß der berechnete Bedeckungsgrad mit steigender NO-Eingangskonzentration für die jeweilige Bestrahlungsstärke zunimmt. Bei

Betrachtung von Gl. 93 ist erkennbar, dass aufgrund des proportionalen Zusammenhangs zwischen dem Bedeckungsgrad und der Reaktionsrate mit steigendem Bedeckungsgrad auch ein Anstieg der Reaktionsrate bei der jeweiligen Bestrahlungsstärke erfolgt. Der in den Versuchen beobachtete Anstieg der Reaktionsrate mit zunehmender NO-Eingangskonzentration kann somit erklärt werden. Der experimentell bestimmte Verlauf des Bedeckungsgrads im Dunkeln zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem nach Gl. 142 berechneten ($I = 0 \text{ W m}^{-2}$) theoretischen Verlauf, wodurch erneut gezeigt werden kann, dass das entwickelte kinetische Modell die experimentell ermittelten Daten gut wiedergibt. Für den Verlauf des experimentell ermittelten Bedeckungsgrades nach Beendigung der Reaktion wird erwartet, dass dieser am niedrigsten ist, wenn keine Veränderung der Katalysatoroberfläche auftritt. In Abb. 5-10 ist jedoch erkennbar, dass der aus den desorbierten Stoffmengen ermittelte Bedeckungsgrad nicht am niedrigsten verläuft. Somit muss davon ausgegangen werden, dass während der UV-A-Bestrahlung eine Veränderung der Oberfläche auftritt. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da schon bei der Betrachtung der adsorbierten und desorbierten Stoffmengen in Kapitel 5.2 gezeigt werden konnte, dass sich während der Bestrahlung die Katalysatoroberfläche dahingehend verändert, dass im Laufe der Reaktion zusätzliches NO adsorbieren konnte. Die der Adsorption zugeordneten Stoffmengen waren oberhalb einer NO-Eingangskonzentration von $14 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ stets geringer als die der Desorption zugeordneten. Erklärt wurde diese Beobachtung damit, dass die zusätzlichen Adsorptionsplätze möglicherweise durch langsame lichtinduzierte Deaggregation von TiO_2 -Agglomeraten oder durch den Austausch von OH-Gruppen mit NO-Molekülen an der Katalysatoroberfläche während der Reaktion auftreten können. In Kapitel 4.4.4 wurde die Gleichgewichtskonstante ${}^L K_{\text{NO}}$ experimentell aus den im Dunkel am Photokatalysator adsorbierten Stoffmengen (Gl. 51) zu $9,48 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ermittelt. Theoretisch kann die Gleichgewichtskonstante durch Division der Konstanten ${}^a k'_{\text{NO}}$ und ${}^d k_{\text{NO}}$ (Gl. 142) berechnet werden. Dabei ergibt sich ein Wert von $7,37 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, der in der gleichen Größenordnung wie der experimentell erhaltene Wert für die Gleichgewichtskonstante liegt. In Abb. 5-10 B ist zu erkennen, dass mit steigender Bestrahlungsstärke der Bedeckungsgrad von NO für die jeweilige NO-Eingangskonzentration abnimmt. Die Abnahme des Bedeckungsgrads erklärt sich dadurch, dass mit steigender Bestrahlungsstärke mehr NO durch den photokatalytischen Abbau von der Oberfläche entfernt wird, wodurch höhere Reaktionsraten erhalten werden.

Die beim photokatalytischen Abbau von NO gemachten Beobachtungen bezüglich der ansteigenden NO-Eingangskonzentration und der Bestrahlungsstärke können somit anhand

des theoretisch bestimmten Bedeckungsgrads von NO (Gl. 123) erklärt werden. Mit steigender NO-Eingangskonzentration erhöht sich Θ_{NO} und somit die Reaktionsraten. Mit steigender Bestrahlungsstärke ist hingegen ein Abnahme von Θ_{NO} zu beobachten, da durch die photokatalytische Reaktion NO von der Oberfläche entfernt wird. Der Vergleich des experimentell bestimmten Verlaufs des Bedeckungsgrads im Dunkeln zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Gl. 142 theoretischen ermittelten Verlauf ($I = 0 \text{ W m}^{-2}$), genau wie die unter Lichtausschluss experimentell ($9,48 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) und theoretisch ($7,37 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) ermittelten Gleichgewichtskonstanten (${}^L K_{\text{NO}}$). Es konnte somit gezeigt werden, dass das hergeleitete kinetische Modell in Gl. 124 den Einfluss der Bestrahlungsstärke und der NO-Eingangskonzentration auf den photokatalytischen Abbau von NO sehr gut beschreibt.

5.4.3.3.2 Einfluss der absoluten Luftfeuchte

Der Einfluss der absoluten Luftfeuchte (AH) auf den photokatalytischen Abbau von NO wurde für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken untersucht (Kapitel 4.4.2). Insgesamt wurde bei fünf verschiedenen Luftfeuchten in einem Bereich von 6 bis 90 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 25 °C gemessen, daraus ergeben sich absolute Luftfeuchten zwischen 0,08 und 1,19 mol m⁻³. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit zunehmender absoluter Luftfeuchte die Reaktionsraten asymptotisch dem Grenzwert Null für alle fünf Bestrahlungsstärken nähern. Der Anstieg der Bestrahlungsstärke führt zu einer Zunahme der Reaktionsraten (R_{NO}) bei allen untersuchten absoluten Luftfeuchten (AH).

Anhand des entwickelten kinetischen Modells in Gl. 124 soll der Einfluss der absoluten Luftfeuchte auf die Reaktionsraten bei konstanter NO-Eingangskonzentration ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$) erklärt werden und somit die Beobachtung, dass sich beim photokatalytischen Abbau von NO mit steigender absoluter Luftfeuchte (0,08 – 1,19 mol m⁻³) die Reaktionsraten asymptotisch dem Grenzwert Null für alle fünf Bestrahlungsstärken nähern. Dazu wird Gl. 124 und der darin befindliche Bedeckungsgrad von NO näher betrachtet.

$$r_{\text{R}_{\text{NO}}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{\text{d} k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{\text{d} k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 124}$$

Aus Gl. 124 ist erkennbar, dass der Verlauf der Reaktionsraten schon mit der Grenzwertbetrachtung für den Bedeckungsgrad $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert erklärt werden kann. Ist kein Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden, vereinfacht sich Gl. 124 zu Gl. 144.

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 144}$$

In Abwesenheit von H_2O werden somit die höchsten Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke erhalten. Wird hingegen für den Bedeckungsgrad von Wasser in Gl. 124 der Wert 1 angenommen, findet keine photokatalytische Reaktion mehr statt, weil alle vorhandenen Adsorptionsplätze von H_2O belegt sind. R_{NO} wird somit Null.

In Gl. 124 ist der Bedeckungsgrad von NO durch Gl. 123 gegeben. Um den Bedeckungsgrad von NO zu bestimmen, muss der Bedeckungsgrad von H_2O (${}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}$) bekannt sein.

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}} \quad \text{Gl. 123}$$

Dieser kann anhand der Gl. 113 mit der Konzentration von H_2O , gegeben durch die absolute Luftfeuchte und die Gleichgewichtskonstante (${}^L K_{\text{H}_2\text{O}}$), die in Kapitel 5.4.3.2 abgeschätzt wurde ($7,33 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}$), näherungsweise berechnet werden.

$${}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{{}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + {}^L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 113}$$

In Abb. 5-11 ist der Verlauf des Bedeckungsgrads von NO als Funktion der absoluten Luftfeuchte für verschiedene Bestrahlungsstärken gezeigt.

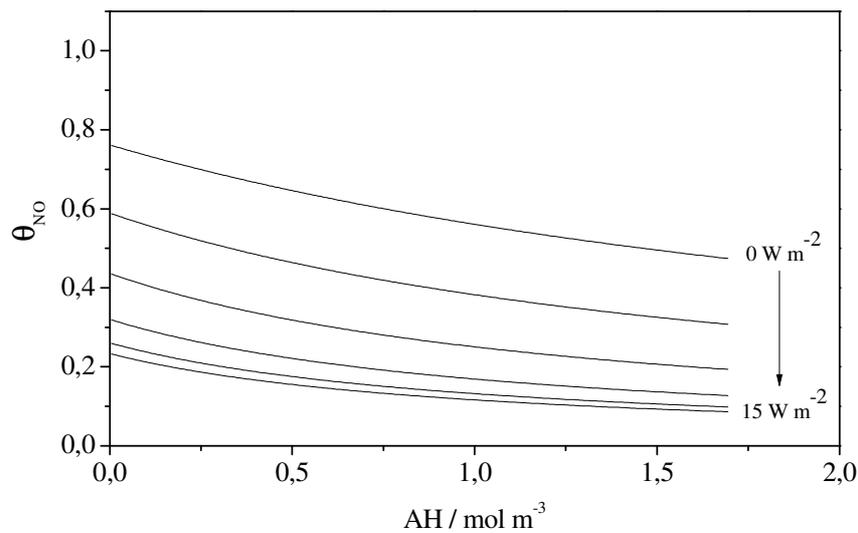


Abb. 5-11: Mit Gl. 123 berechneter Verlauf des Bedeckungsgrads als Funktion der absoluten Luftfeuchte für verschiedene Bestrahlungsstärken ($0 - 15 \text{ W m}^{-2}$.)

In Abb. 5-11 wird deutlich, dass mit steigender absoluter Luftfeuchte der Bedeckungsgrad von NO für die jeweilige Bestrahlungsstärke asymptotisch abnimmt. Durch den proportionalen Zusammenhang der Reaktionsraten für die photokatalytische Oxidation von NO und des Bedeckungsgrads (Gl. 97) wird deutlich, dass mit der Abnahme des Bedeckungsgrads auch die Reaktionsraten abnehmen müssen. Der Bedeckungsgrad von NO nimmt mit steigender absoluter Luftfeuchte ab, da der Bedeckungsgrad von H_2O zunimmt und nach dem hier gewählten Modell beide Moleküle um die Adsorptionsplätze konkurrieren. Weiterhin kann beobachtet werden, dass mit steigender Bestrahlungsstärke der Bedeckungsgrad von NO als Funktion der absoluten Luftfeuchte abnimmt. Die Abnahme des Bedeckungsgrads erklärt sich wiederum dadurch, dass mit steigender Bestrahlungsstärke mehr NO durch den photokatalytischen Abbau von der Oberfläche entfernt wird, wodurch höhere Reaktionsraten erhalten werden.

Die beim photokatalytischen Abbau von NO gemachten Beobachtungen bezüglich der ansteigenden absoluten Luftfeuchte und der zunehmenden Bestrahlungsstärke können somit wiederum anhand des Bedeckungsgrads von NO erklärt werden.

5.4.3.3 Vergleich der gefundenen Abhängigkeiten mit Ergebnissen aus der Literatur

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Zusammenhänge zwischen der NO-Eingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte mit dem photokatalytischen Abbau von NO lassen sich wie folgt beschreiben. Mit steigender NO-Eingangskonzentration $((2,0 - 53,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3})$ oder steigender Bestrahlungsstärke $((2,98 - 44,51) \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ wird bei konstanter absoluter Luftfeuchte $(0,70 \text{ mol m}^{-3})$ ein nicht linearer Anstieg der Reaktionsraten von NO beobachtet. Die Ergebnisse zum Einfluss der absoluten Luftfeuchte aus Kapitel 4.4.2 lassen erkennen, dass sich mit zunehmender absoluter Luftfeuchte $(0,08 - 1,18 \text{ mol m}^{-3})$ bei konstanten Eingangskonzentrationen die Reaktionsraten von NO asymptotisch der x-Achse nähern. In der Literatur sind nur Studien bekannt, die derartige Versuche zum Einfluss der Bestrahlungsstärke, der NO-Eingangskonzentration und der relativen Luftfeuchte (die absolute Luftfeuchte wurde bei keiner Studie berechnet) auf photokatalytisch aktiven Produkten wie z.B. Betonprodukten, Glas oder Farben durchführen. Aus diesem Grund gibt es keine allgemein gültigen Aussagen. Die in dieser Arbeit ermittelten Abhängigkeiten diese Parameter betreffend sollen daher mit den Abhängigkeiten auf Produkten, die photokatalytisch die Luft reinigen, verglichen werden. Yu et al. konnten in einem Versuchsaufbau basierend auf der ISO-Norm für photokatalytisch aktive Gipskartonwände zeigen, dass der Umsatz von NO bei einer NO-Eingangskonzentration von 0,1 ppm 60,8 % und bei 1,0 ppm nur noch 15,9 % betrug^[113]. Diese Beobachtung konnte ebenfalls von Devahasdin^[23] bestätigt werden, der Umsätze von 70 % und 15 % bei NO-Eingangskonzentrationen von 5 ppm und 60 ppm veröffentlichte. Hunger et. al präsentierten Ergebnisse, bei denen mit ansteigender NO-Eingangskonzentration auch niedrigere Umsätze auf Betonprodukten erhalten wurden^[8]. Mit steigender Schadgaskonzentration werden somit auf photokatalytisch aktiven luftreinigenden Produkten abnehmende Umsätze erhalten. Um die in dieser Arbeit bestimmten Abhängigkeit von der NO-Eingangskonzentration mit den in der Literatur angegebenen Werte zu vergleichen, wird mit Gl. 145 der Umsatz in Prozent exemplarisch für eine Bestrahlungsstärke berechnet $(10 \text{ W m}^{-2} = 29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1})$.

$$U = \frac{c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO})}{c_{\text{ein}}(\text{NO})} \cdot 100 [\%] \quad \text{Gl. 145}$$

In Tab. 5-10 sind die zur Berechnung der Umsätze benötigten Ein- und Ausgangskonzentrationen von NO sowie die Bestrahlungsstärke und der berechnete Umsatz angegeben.

Tab. 5-10: Aus den Ein- und Ausgangskonzentrationen von NO mithilfe der Gl. 145 berechnete Umsätze. Die Berechnung erfolgte beispielhaft bei der Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die benötigten Ein- und Ausgangskonzentration von NO für diese Messreihe sind ebenfalls dargestellt.

$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	U / %
30,37	0,05	2,158	0,02	0,862	0,60
31,20	0,10	4,190	0,04	1,782	0,57
31,02	0,19	7,684	0,09	3,495	0,55
30,92	0,35	14,310	0,16	6,393	0,55
31,11	0,50	20,519	0,24	9,638	0,53
32,01	0,71	28,878	0,37	15,275	0,47
31,53	0,89	36,521	0,49	19,881	0,46
31,38	1,11	45,252	0,66	26,883	0,41
30,61	1,32	53,794	0,79	32,397	0,40

Aus Tab. 5-10 ist ersichtlich, dass die Abhängigkeit der NO-Eingangskonzentration auf den Umsatz auf den in Pulverform eingesetzten Photokatalysator Aeroxide TiO₂ P25 dieselbe ist wie sie für photokatalytisch aktive Produkte zur Luftreinigung beschrieben wird: Mit steigender NO-Eingangskonzentration nimmt der Umsatz ab.

Der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf photokatalytisch aktive luftreinigende Produkte kann, wie auch auf dem Pulverpressling aus Aeroxide TiO₂ P25, für Bestrahlungsstärken $< 15 \text{ W m}^{-2}$ mit einem nicht linearen Anstieg der Abbauraten beschrieben werden. Hunger et. al^[8] beobachteten dies ebenfalls auf photokatalytisch aktiven Betonprodukten sowie Yu et. al auf Gipskartonwänden^[113]. Mit steigender Bestrahlungsstärke ist sowohl auf dem reinen Photokatalysator als auch auf den photokatalytischen Produkten zur Luftreinigung ein Anstieg der Abbauraten zu verzeichnen. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Laut Beeldens nimmt mit zunehmender relativer Luftfeuchte die Effizienz des Systems im Hinblick auf den Abbau von NO auf Pflastersteinen linear ab^[9].

Devahasdin zeigte für einen mit TiO_2 beschichteten Glasreaktor, dass mit steigender relativer Luftfeuchte bis zu einem Wert von 50 % RH ein Anstieg der Reaktionsraten zu beobachten ist^[23]. Ao und Lee berichten davon, dass bei TiO_2 -Filmen auf Teflon in dem Bereich von 10 % RH bis 70 % RH gar kein Einfluss der relativen Luftfeuchte zu beobachten war^[114]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich mit ansteigender absoluter Luftfeuchte die Abbauraten asymptotisch dem Grenzwert Null nähern. Für die beiden gegensätzlichen Beobachtungen, abnehmende bzw. zunehmende Abbauraten von NO mit ansteigender Luftfeuchte, gibt es jeweils eine Erklärung. Die Zunahme der Abbauraten mit ansteigender Luftfeuchte kann so gedeutet werden, dass durch die größere Menge an H_2O im Reaktionsgemisch und auf der Substratoberfläche mehr Hydroxyl-Radikale als oxidierende Spezies gebildet werden können^[23, 113, 115] und dadurch auch mehr NO umgesetzt wird. Die Abnahme der Abbauraten wird hingegen dadurch erklärt, dass NO und die Wassermoleküle um die Adsorptionsplätze konkurrieren und mit steigender H_2O -Konzentration mehr H_2O als NO adsorbieren kann. Da in dieser Arbeit mit steigender AH ein Absinken der Reaktionsraten beobachtet wurde, wird auf Aeroxide TiO_2 P25 in Pulverform Letzteres als der wesentliche Prozess angenommen. Dies ist auch bei der mathematischen Beschreibung des Kurvenverlaufs für den Einfluss der AH in Kapitel 4.4.2 sowie bei der Herleitung des kinetischen Ausdrucks zur Beschreibung der photokatalytischen NO-Oxidation deutlich geworden und wurde mit Bildung der entsprechenden Grenzwerte erklärt.

5.4.4 Auswertung unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie

Bisher wurde die kinetische Auswertung der Messdaten nur unter Betrachtung der stattfindenden Reaktion durchgeführt. Die photokatalytische Oxidation von NO kann mit der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik als bimolekulare, heterogene Oberflächenreaktion beschrieben werden. Die Bestimmung kinetischer Parameter, wie der maximalen Reaktionsraten ($R_{\text{NO,max}}$) oder der Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}) erfolgte dabei statisch unter Verwendung der Reaktorein- und Ausgangskonzentration (Kapitel 4.4.1). Mit der Annahme eines stationären Zustands für die photokatalytische Oxidation von NO konnte unter Einbeziehung der Gleichgewichtskonstanten und der maximalen Reaktionsraten ein kinetisches Modell, ausgehend von der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, hergeleitet werden (Kapitel 5.4.2) (Gl. 124). Dieses kinetische Modell beschreibt den Einfluss der

NO-Eingangskonzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte auf die photokatalytische Oxidation von NO (Kapitel 5.4.3).

In diesem Kapitel soll die kinetische Auswertung der Messdaten unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse im Reaktor und der Reaktorgeometrie durchgeführt werden. Dafür wird -angefangen bei der Stoffbilanzgleichung für den verwendeten Reaktor- ein Ausdruck hergeleitet, der die photokatalytische Reaktion sowie die Reaktorgeometrie und die Strömungsverhältnisse beinhaltet und mit dem die kinetischen Parameter maximale Reaktionsrate und Gleichgewichtskonstante erneut bestimmt werden können. Die Abb. 5-12 zeigt eine Skizze des verwendeten Reaktors.

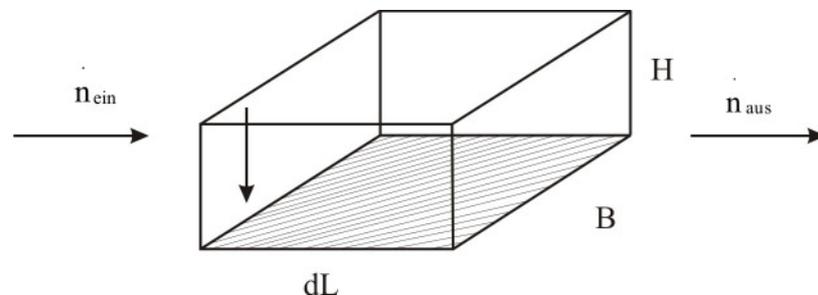


Abb. 5-12: Skizze des rechteckigen Photoreaktors, der für die Oxidation von NO verwendet wurde. Der Reaktor besitzt das Volumen $L \times B \times H$, der Photokatalysator befindet sich auf dem Boden des Reaktors und wird von der Fläche $L \times B$ aufgespannt (graue Fläche). Der Gasstrom tritt links in den Reaktor ein (n_{ein}) und auf der rechten Seite wieder aus (n_{aus}).

In der Skizze ist ein rechteckiger Reaktor mit dem Volumen Länge x Breite x Höhe ($L \times B \times H$) zu sehen, der Photokatalysator befindet sich, in Form eines Pulverpresslings, auf dem Boden des Reaktors und wird von der Fläche $L \times B$ aufgespannt. Der Reaktor wird mit einem Gasstrom durchströmt, der links in den Reaktor hineingeht (n_{ein}) und auf der rechten Seite, vermindert um die Stoffmenge, die bei der Reaktion umgesetzt wurde, wieder austritt (n_{aus}). Mit der Annahme, dass die photokatalytische Oxidation von NO eine bimolekulare Oberflächenreaktion ist, kann die heterogene Gasphasenreaktion nur auf der Katalysatoroberfläche und damit nur in dem grau eingezeichneten Bereich ($L \times B$) stattfinden. Des Weiteren wird angenommen, dass lediglich ein Stoffmengengradient in Längsrichtung

auftritt. Die Stoffbilanz ergibt sich daher für die photokatalytische Oxidation von NO in dem verwendeten Reaktor zu^[116, 117]:

$$n_{\text{ein,NO}} - n_{\text{aus,NO}} - B \cdot L \cdot n_{r,\text{NO}} = 0 \quad \text{Gl. 146}$$

$n_{\text{ein,NO}}$: In den Reaktor eintretender Stoffmengenstrom von NO (mol s⁻¹),

$n_{\text{aus,NO}}$: Aus dem Reaktor austretender Stoffmengenstrom von NO (mol s⁻¹),

$n_{r,\text{NO}}$: Auf der Katalysatoroberfläche reagierender Stoffmengenstrom von NO (mol m⁻² s⁻¹),

B: Breite des Reaktors (m),

L: Länge des Reaktors (m).

Gl. 146 kann durch die Annahme, dass ein Stoffmengengradient nur in Längsrichtung auftritt, vereinfacht werden (Gl. 147).

$$\frac{dn_{\text{NO}}}{dL} - B \cdot n_{r,\text{NO}} = 0 \quad \text{Gl. 147}$$

Wird jetzt die Änderung des Stoffmengenstroms von NO durch den Volumenstrom und die Konzentration von NO (Gl. 148), sowie der auf der Katalysatoroberfläche reagierende Stoffmengenstrom durch die Reaktionsrate (Gl. 149) ersetzt,

$$n_{\text{NO}} = c_{\text{NO}} \dot{V} \quad \text{Gl. 148}$$

$$n_{r,\text{NO}} = R_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 149}$$

so folgt daraus Gl. 150.

$$\frac{d(c_{\text{NO}} \dot{V})}{dL} = B \cdot R_{\text{NO}} \Rightarrow \dot{V} \frac{dc_{\text{NO}}}{dL} = B \cdot R_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 150}$$

Für die Reaktionsraten von NO (R_{NO}) wird die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik eingesetzt (Gl. 151), mit deren Hilfe die kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} bestimmt und die photokatalytische Oxidation von NO beschrieben werden konnten (Kapitel 4.4.1).

$$R_{NO} = R_{NO,max} \frac{K_{NO} c_{NO}}{1 + K_{NO} c_{NO}} \quad \text{Gl. 151}$$

Damit resultiert aus Gl. 150:

$$\dot{V} \frac{dc_{NO}}{dL} = B \cdot R_{NO,max} \frac{K_{NO} c_{NO}}{1 + K_{NO} c_{NO}} \quad \text{Gl. 152}$$

Anschließend erfolgen die Trennung der Veränderlichen und die Integration von Gl. 152.

$$\frac{1 + K_{NO} c_{NO}}{R_{NO,max} K_{NO} c_{NO}} dc_{NO} = \frac{B}{\dot{V}} dL \quad \text{Gl. 153}$$

$$\int_{c_{ein}}^{c_{aus}} \left(\frac{1}{R_{NO,max} K_{NO}} \cdot \frac{1}{c_{NO}} + \frac{1}{R_{NO,max}} \right) dc_{NO} = \frac{B}{\dot{V}} \int_0^L dL \quad \text{Gl. 154}$$

$$\frac{1}{R_{NO,max} K_{NO}} \ln \frac{c_{ein}(NO)}{c_{aus}(NO)} + \frac{1}{R_{NO,max}} (c_{ein}(NO) - c_{aus}(NO)) = \frac{B}{\dot{V}} L \quad \text{Gl. 155}$$

Die Gl. 155 wird zu Gl. 156 umgeformt:

$$\frac{1}{R_{NO,max} K_{NO}} \frac{\ln \frac{c_{ein}(NO)}{c_{aus}(NO)}}{(c_{ein}(NO) - c_{aus}(NO))} + \frac{1}{R_{NO,max}} = \frac{BL}{\dot{V}(c_{ein}(NO) - c_{aus}(NO))} \quad \text{Gl. 156}$$

Mit

$$V_R = H \cdot B \cdot L \quad \text{Gl. 157}$$

und

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 81}$$

τ : Verweilzeit (s),

V_R : Reaktorvolumen ($1,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$; Höhe $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, Breite $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, Länge $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$),

\dot{V} : = Volumenstrom der Gasmischung ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$).

ergibt sich Gl. 158.

$$\frac{1}{R_{\text{NO,max}} K_{\text{NO}}} \frac{\ln \frac{c_{\text{ein}}(\text{NO})}{c_{\text{aus}}(\text{NO})}}{(c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO}))} + \frac{1}{R_{\text{NO,max}}} = \frac{\tau}{H(c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO}))} \quad \text{Gl. 158}$$

$c_{\text{ein}}(\text{NO})$: Reaktoreingangskonzentration von NO bei einer bestimmten Bestrahlungsstärke,

$c_{\text{aus}}(\text{NO})$: Reaktorausgangskonzentration von NO bei einer bestimmten Bestrahlungsstärke,

$R_{\text{NO,max}}$: Maximale Reaktionsrate von NO ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$),

K_i : Gleichgewichtskonstante der Komponente i ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

H: Höhe des Reaktionsraums ($3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$).

Um die maximalen Reaktionsraten und die Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln, muss die Auftragung der Gl. 158, für die verschiedenen Bestrahlungsstärken, jeweils eine Gerade ergeben. Aus der erhaltenen Geradengleichung können anschließend mithilfe des y-Achsenabschnitts die maximalen Reaktionsraten und daraufhin unter Verwendung der Steigung die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Die Auswertung der Daten wird exemplarisch für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ ($10,39 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) durchgeführt. Dafür wird in Abb. 4-10 die Auftragung von Gl. 158 für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ dargestellt. Die eingestellten Volumenströme für das Schadgas NO (\dot{V}_{NO}) befinden sich, genau wie die benötigten Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen an NO, im Anhang (Tab. 6-1 – Tab. 6-6). Der Volumenstrom des Trägergases (Druckluft, \dot{V}_{Luft}) war mit $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ konstant. Der Gesamtvolumen der Gasmischungen \dot{V} ergibt sich aus der Summe der beiden Teilströme.

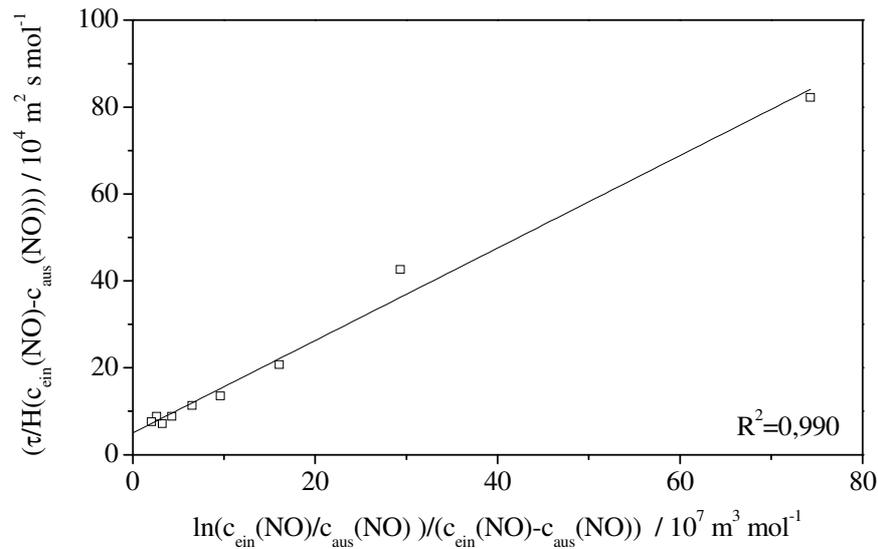


Abb. 5-13: Auftragung der in Gl. 158 berechneten Abhängigkeit für die Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (\square). Die zur Auftragung benötigten Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen an NO, sowie die zur Bestimmung der Verweilzeit τ (Gl. 81) verwendeten eingestellten Volumenströme der Gasmischungen befinden sich im Anhang (Tab. 6-1 – Tab. 6-6).

In Abb. 5-1 wird durch Auftragung der Gl. 158 eine Gerade erhalten:

$$y = 1,065 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1} \cdot x + 5,002 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ s mol}^{-1} \quad \text{Gl. 159}$$

Die kinetischen Parameter berechnen sich damit zu

$$R_{\text{NO,max}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sowie}$$

$$K_{\text{NO}} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Diese werden abschließend in Gl. 151 eingesetzt, um den theoretischen Verlauf der Reaktionsraten zu berechnen, der diesmal auch die Reaktorgeometrie und die Strömungsverhältnisse im Reaktor berücksichtigt. Der theoretische Verlauf der Reaktionsraten wird in Abb. 5-14 mit den experimentell ermittelten Werten bei der Bestrahlungsstärke $3,5 \text{ W m}^{-2}$ ($10,39 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) verglichen.

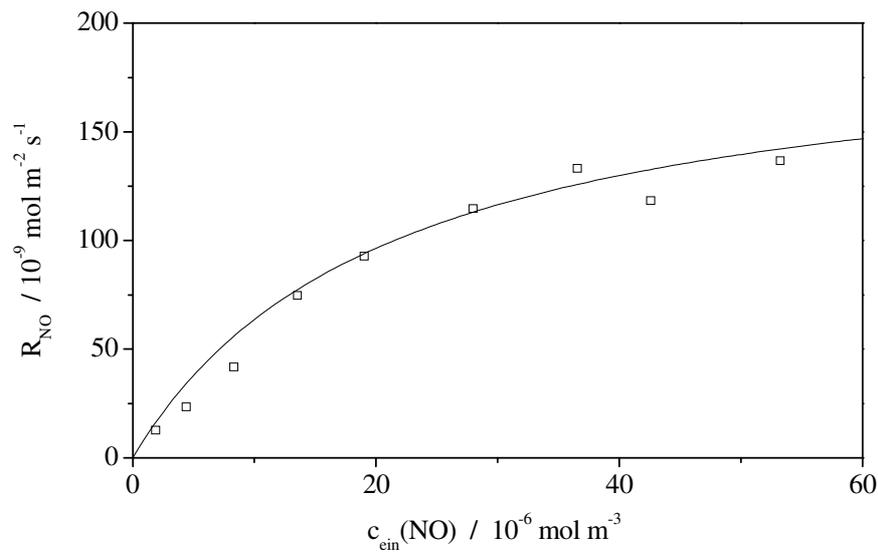


Abb. 5-14: Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsraten für den photokatalytischen Abbau von NO als Funktion der Eingangskonzentration $c_{\text{ein}}(\text{NO})$ mit den unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie berechneten Reaktionsraten (Linien) bei einer Bestrahlungsstärke von $3,5 \text{ W m}^{-2}$ (□). Die Linien wurden mit Gl. 151 und den kinetischen Parametern $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} berechnet.

Der theoretisch berechnete Verlauf der Reaktionsraten in Abb. 5-14 stimmt gut mit den experimentell ermittelten Werten für die photokatalytische Oxidation von NO überein, daher wird die Bestimmung der kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} für alle fünf untersuchten Bestrahlungsstärken mithilfe von Gl. 158 durchgeführt. Die daraus resultierenden Werte, die die Reaktorgeometrie und die Strömungsverhältnisse berücksichtigen, befinden sich in Tab. 5-11.

Tab. 5-11: Mithilfe der Gl. 158 ermittelte maximale Reaktionsraten ($R_{NO,max}$) und Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}). Die Bestimmung erfolgte für fünf verschiedene Bestrahlungsstärken: 1 W m^{-2} ; $3,5 \text{ W m}^{-2}$; 7 W m^{-2} ; 10 W m^{-2} und 15 W m^{-2} . Die Versuche bei der Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} wurden wiederholt und aus den sich daraus ergebenden zwei Messreihen M_1 und M_2 jeweils die kinetischen Konstanten bestimmt.

$I_{Soll} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} / 10^{-6}$ $\text{einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$R_{NO,max} / 10^{-7}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$K_{NO} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	R^2
1,00	$1,15 \pm 0,15$	$3,42 \pm 0,42$	1,4	6,2	0,991
3,50	$3,60 \pm 0,05$	$10,67 \pm 0,17$	2,0	4,7	0,990
7,00	$6,91 \pm 0,09$	$20,50 \pm 0,24$	3,9	3,4	0,996
10,00 (M_1)	$10,49 \pm 0,16$	$29,18 \pm 0,89$	4,2	3,3	0,985
10,00 (M_2)	$9,83 \pm 0,32$	$31,38 \pm 0,49$	3,9	2,7	0,999
15,00	$15,10 \pm 0,52$	$44,80 \pm 1,47$	6,8	1,9	0,996

In Abb. 5-15 sind sowohl die maximalen Reaktionsraten als auch die Gleichgewichtskonstanten aus Tab. 5-11 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke aufgetragen.

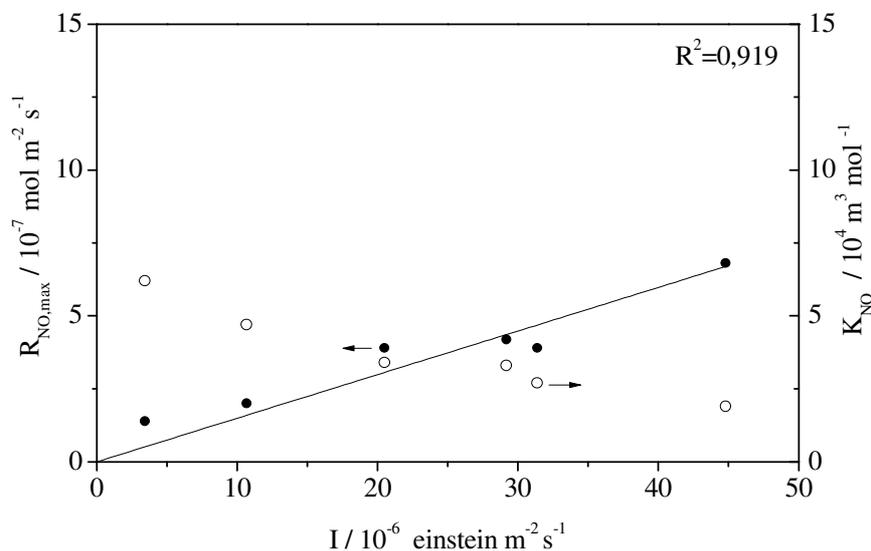


Abb. 5-15: Maximale Reaktionsraten $R_{NO,max}$ (●) und Gleichgewichtskonstanten K_{NO} (○) als Funktion der Bestrahlungsstärke (I). Die Konstanten wurden aus der Auftragung von Gl. 158 ermittelt. Für die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,68 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) sind jeweils zwei Werte, ermittelt aus den Messreihen M_1 und M_2 , angegeben.

Die Gleichgewichtskonstanten nehmen monoton mit zunehmender Bestrahlungsstärke ab. Die maximalen Reaktionsraten steigen erwartungsgemäß mit zunehmender Bestrahlungsstärke linear an. Laut Definition muss sich dabei eine Ursprungsgerade ergeben, deren Steigung gemäß Gl. 36 die Photoneneffizienz wiedergibt. Die Steigung der in Abb. 5-15 eingezeichneten Geraden beträgt $1,5 \cdot 10^{-2}$, woraus sich ξ zu

$$\xi = 1,5\% \qquad \text{Gl. 160}$$

berechnet. Wird dieser Wert mit denen Photoneneffizienzen verglichen, die sich in Kapitel 4.4.1.1 aus der Abb. 4-13 für die NO-Eingangs- und Ausgangskonzentration ergeben, dann sollte die Photoneneffizienz ausgehend von der Stoffbilanz zwischen diesen Werten liegen, da die Auswertung über die Ein- und Ausgangskonzentration die Grenzwerte für die maximal und minimal mögliche Photoneneffizienz festlegt. Die Auswertung unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie und der Strömungsverhältnisse hingegen beschreibt die realen Bedingungen im Photoreaktor. Für die Photoneneffizienz ermittelt aus der Reaktoreingangskonzentration ergibt sich ein Wert von

$$\xi = 2,8\% \qquad \text{Gl. 161}$$

und für die Ausgangskonzentration von

$$\xi = 1,2\% \qquad \text{Gl. 162}$$

Daher liegt die Photoneneffizienz, die die Reaktorgeometrie und die Strömungsverhältnisse berücksichtigt, zwischen diesen beiden Werten und gibt somit die wahrscheinlichste Photoneneffizienz an, die in dem verwendeten Photoreaktor erreicht werden kann. Im Folgenden werden noch die maximalen Reaktionsraten und Gleichgewichtskonstanten verglichen, die über die Ein- und Ausgangskonzentration, sowie über die Stoffbilanz ermittelt wurden. Für die kinetischen Parameter verhält es sich genauso wie für die Photoneneffizienzen, die Werte: Die unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und

der Reaktorgeometrie erhalten werden, müssen zwischen denen liegen, die aus der Ein- und Ausgangskonzentration berechnet wurden und geben erneut die wahrscheinlichsten Bedingungen im Reaktor an. Um dies zu überprüfen, werden die maximalen Reaktionsraten von NO als Funktion der Bestrahlungsstärke für die sogenannte dynamische Betrachtung (Auswertung unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie und der Strömungsverhältnisse) und die statische Betrachtung (Auswertung über die Ein- und Ausgangskonzentration) in Tab. 5-12 gezeigt und zur besseren Vergleichbarkeit in Abb. 5-16 aufgetragen.

Tab. 5-12: Vergleich der maximalen Reaktionsraten $R_{NO,max}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke, ermittelt aus der statischen und der dynamischen Auswertung der Messdaten. Die statische Auswertung erfolgte unter Einbeziehung der Ein- oder Ausgangskonzentration und die dynamische unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie.

$I_{Ist} / 10^{-6} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,max} / 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
	statisch $c_{ein}(NO)$	dynamisch	statisch $c_{aus}(NO)$
$3,42 \pm 0,42$	1,4	1,4	1,2
$10,67 \pm 0,17$	2,2	2,0	1,5
$20,50 \pm 0,24$	7,6	3,9	3,7
$29,18 \pm 0,89$	8,9	4,2	4,3
$31,38 \pm 0,49$	7,7	3,9	4,2
$44,80 \pm 1,47$	12,3	6,8	5,2

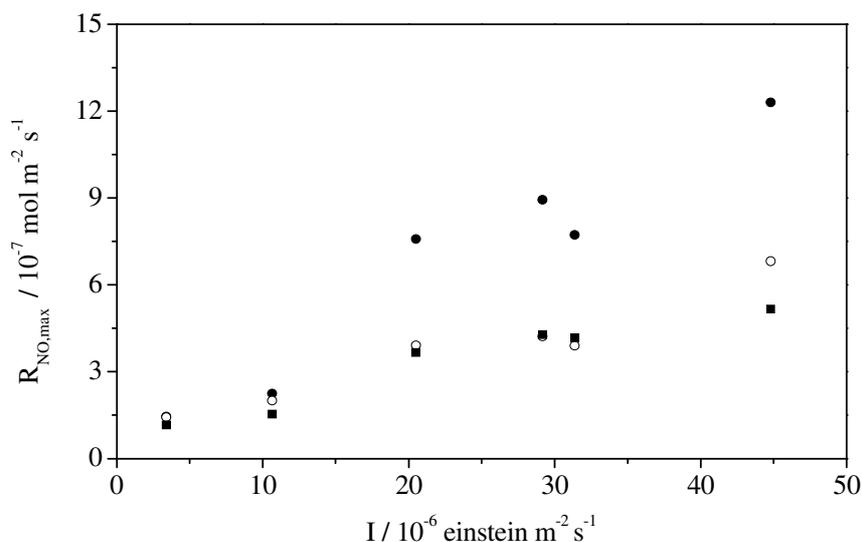


Abb. 5-16: Vergleich der maximalen Reaktionsraten $R_{\text{NO,max}}$ als Funktion der Bestrahlungsstärke ermittelt aus der statischen ($c_{\text{in}}(\text{NO})$ ● und $c_{\text{aus}}(\text{NO})$ ■) und der dynamischen (○) Auswertung der Messdaten.

Sowohl in Tab. 5-12 als auch in Abb. 5-16 wird deutlich, dass die maximalen Reaktionsraten, ermittelt aus der statischen und der dynamischen Auswertung, mit steigender Bestrahlungsstärke linear zunehmen. In Kapitel 4.4.1 konnte gezeigt werden, dass mit ansteigender Bestrahlungsstärke die Reaktionsraten (R_{NO}) zunehmen und somit müssen auch die maximalen Reaktionsraten zunehmen. Die unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie ermittelten $R_{\text{NO,max}}$ -Werte liegen, außer bei der Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} , zwischen den statisch über die Ein- und Ausgangskonzentration bestimmten $R_{\text{NO,max}}$ -Werten. Für die Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} wird nur eine geringe Abweichung beobachtet, die auf Messunsicherheiten bei den verschiedenen Auswertungsmethoden, wie z.B. der Einstellung des Volumenstroms oder die Messung der Bestrahlungsstärke, zurückgeführt werden können. Ab einer Bestrahlungsstärke von $20,77 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ist ein Trend dahingehend zu registrieren, dass die mithilfe der dynamischen Auswertung ermittelten maximalen Reaktionsraten näher an den Werten liegen, die bei der statischen Betrachtung unter Verwendung der NO -Ausgangskonzentrationen erhalten wurden. Dies würde bedeuten, dass die Zusammensetzung der Gasmischung über dem Photokatalysator eher der gemessenen Ausgangskonzentration als der Eingangskonzentration entspricht.

In Tab. 5-13 sind die Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}), ermittelt aus der dynamischen und statischen Auswertung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke zusammengestellt, und zur besseren Vergleichbarkeit werden diese noch in Abb. 5-16 aufgetragen.

Tab. 5-13: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten K_{NO} als Funktion der Bestrahlungsstärke, ermittelt aus der statischen und der dynamischen Auswertung der Messdaten. Die statische Auswertung erfolgte unter Einbeziehung der Ein- und Ausgangskonzentration und die dynamische unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie.

$I_{\text{Ist}} / 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{NO} / 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$		
	statisch $c_{\text{ein}}(\text{NO})$	dynamisch	statisch $c_{\text{aus}}(\text{NO})$
$3,42 \pm 0,42$	4,8	6,2	11,5
$10,67 \pm 0,17$	3,1	4,7	9,4
$20,50 \pm 0,24$	0,9	3,4	5,3
$29,18 \pm 0,89$	0,9	3,3	4,5
$31,38 \pm 0,49$	0,9	2,7	3,9
$44,80 \pm 1,47$	0,7	1,9	3,2

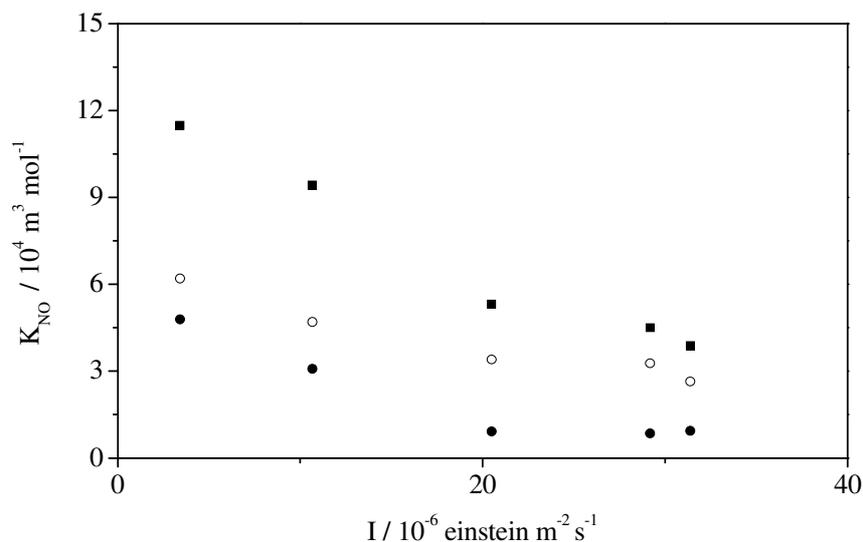


Abb. 5-17: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten K_{NO} als Funktion der Bestrahlungsstärke, die Werte wurden aus der statischen ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$ ● und $c_{\text{aus}}(\text{NO})$ ■) und der dynamischen (○) Auswertung der Messdaten ermittelt. Die statische Auswertung erfolgte unter Einbeziehung der Ein- und Ausgangskonzentration und die dynamische unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie.

Sowohl in Tab. 5-13 als auch in Abb. 5-17 ist zu erkennen, dass alle drei ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{NO} mit ansteigender Bestrahlungsstärke monoton abnehmen. Diese Beobachtung kann mithilfe von Gl. 128 erklärt werden.

$$K_{\text{NO}} = \frac{{}^a k'_{\text{NO}}}{{}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} \quad \text{Gl. 128}$$

Mit steigender Bestrahlungsstärke wird der Nenner aus Gl. 128 größer, da die Bestrahlungsstärke ansteigt, wodurch sich der Zahlenwert von K_{NO} erniedrigt. Die unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie ermittelten K_{NO} -Werte liegen immer zwischen den statisch aus der Ein- und Ausgangskonzentration bestimmten.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} , die durch die verwendete Langmuir-Hinshelwood-Kinetik gegeben sind und mit der die photokatalytische Oxidation von NO beschrieben werden kann, auch unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie, ausgehend von der Stoffbilanz berechnet werden können. Der damit theoretisch berechnete Verlauf der Reaktionsraten zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Weiterhin wurde deutlich, dass die statische Auswertung die obere und untere Grenze für die Photoneneffizienz und die kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} für die jeweilige Bestrahlungsstärke festlegt. Die über die dynamische Auswertung bestimmten kinetischen Parameter liegen zwischen diesen Grenzwerten und geben daher die im Reaktor vorherrschende Zusammensetzung des Gasgemisches und die im eingesetzten Photoreaktor möglichen Photoneneffizienzen am besten wieder.

5.4.5 Anwendung des kinetischen Modells auf photokatalytisch aktive Produkte zur Luftreinigung

In diesem Kapitel soll der kinetische Ausdruck aus Gl. 158, der unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse im Reaktor und der Reaktorgeometrie hergeleitet wurde, auf zwei Datensätzen aus der Literatur angewandt werden.

$$\frac{1}{R_{\text{NO,max}} K_{\text{NO}}} \frac{\ln \frac{c_{\text{ein}}(\text{NO})}{c_{\text{aus}}(\text{NO})}}{(c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO}))} + \frac{1}{R_{\text{NO,max}}} = \frac{\tau}{H(c_{\text{ein}}(\text{NO}) - c_{\text{aus}}(\text{NO}))} \quad \text{Gl. 158}$$

Für die praktische Durchführung der Messungen aus den gewählten Datensätzen diene wie auch in dieser Arbeit die ISO-Norm 22197-1 als Grundlage^[1]. Dies bedeutet, dass bei einer NO-Eingangskonzentration von 1 ppm ($40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$), einem Volumenstrom von 3 L min^{-1} ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} ($2,96 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^2 \text{ s}^{-1}$), einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % gemessen werden soll. Für beide Datensätze wurde dieselbe Apparatur verwendet. Der Reaktor hatte ein Volumen von $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ (Höhe: $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, Länge: $0,2 \text{ m}$, Breite: $0,1 \text{ m}$) und das Emissionsmaximum der verwendeten UV-A-Lampe lag bei 345 nm . Abweichend von der ISO-Norm wurden bei einigen Messungen der Volumenstrom, die Eingangskonzentration von NO und die Reaktorhöhe variiert. Die Änderung der Reaktorhöhe wird an den entsprechenden Stellen mit einer Fußnote vermerkt. Bestrahlungsstärke, relative Luftfeuchte und Temperatur blieben konstant. Der erste Datensatz stammt von Yu et al. und wurde auf photokatalytisch aktiven Gipskartonwänden erhalten^[113]. Die Daten sind in Tab. 5-14 zusammengestellt.

Tab. 5-14: Datensatz zum photokatalytischen NO-Abbau auf Gipskartonwänden, die TiO_2 enthalten, von Yu et al.^[113]. Die Versuche wurden basierend auf der ISO-Norm durchgeführt. Das Reaktorvolumen betrug $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ (Höhe: $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, Länge: $0,2 \text{ m}$, Breite: $0,1 \text{ m}$) und die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($28,8 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bei einem Emissionsmaximum von 345 nm ($345 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{RH} = 50 \text{ } \%$.

$I_{\text{Ist}} / \text{einstein}$ $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-5}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau /$ s	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}
28,8	5,0	1,2	0,977	3,9	0,779	3,2
28,8	5,0	1,2	0,493	2,02	0,357	1,0
28,8	1,7	3,6	0,473	19,3	0,142	5,8
28,8	3,3	1,8	0,488	19,9	0,270	11,0
28,8	5,0	1,2	0,493	20,2	0,357	14,6
28,8	8,4	0,7	0,493	20,1	0,399	16,3
28,8	5,0	1,2	0,493	20,2	0,357	14,6

Der zweite Datensatz wurde von Ballari et al. 2010 publiziert^[35]. Der photokatalytische NO-Abbau wurde dabei auf Betonpflastersteinen untersucht, die TiO₂ als Photokatalysator enthielten.

Tab. 5-15: Aus mit TiO₂ versetzten Betonpflastersteinen erhaltener Datensatz zum photokatalytischen NO-Abbau. Die Daten wurden von Ballari et al. ^[35] 2010 publiziert und basierend auf der Norm ISO 22197-1 ermittelt. Das Reaktorvolumen betrug $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ (Höhe: $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, Länge: $0,2 \text{ m}$, Breite: $0,1 \text{ m}$) und die Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($28,8 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bei einem Emissionsmaximum von 345 nm ($345 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $RH = 50 \% \pm 2 \%$.

$I_{\text{Ist}} / \text{einstein}$ $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-5}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau /$ s	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / ppm	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}
28,8	5,0	1,2	0,096	3,9	0,030	1,2
28,8	5,0	1,2	0,304	12,4	0,159	6,5
28,8 ¹³	5,0	1,2	0,301	12,3	0,162	6,6
28,8 ¹⁴	5,0	1,2	0,301	12,3	0,158	6,5
28,8	5,0	1,2	0,505	20,6	0,312	12,8
28,8	5,0	1,2	0,505	20,6	0,342	14,0
28,8	5,0	1,2	0,989	40,4	0,624	25,5
28,8	5,0	1,2	1,001	40,9	0,724	29,6
28,8	5,0	1,2	1,009	41,2	0,736	30,1
28,8	5,0	1,2	1,009	41,2	0,763	31,2
28,8	5,0	1,2	0,102	4,2	0,041	1,7
28,8	8,4	0,7	0,300	12,3	0,197	8,1
28,8 ¹⁴	8,4	0,7	0,300	12,3	0,208	8,5
28,8	8,4	0,7	0,502	20,5	0,357	14,6
28,8	8,4	0,7	0,998	40,8	0,777	31,8

Wie schon im vorhergehenden Kapitel sollte die Auftragung der Gl. 158 mit den in Tab. 5-14 und Tab. 5-15 gezeigten Daten eine Geradengleichung ergeben, mit deren Hilfe die kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} bestimmt werden können. Die Auftragung von Gl. 158 ist in Abb. 5-18 für die Datensätze von Yu et al. und Ballari et al. bei der Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($28,8 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) gezeigt.

¹³ Reaktorhöhe $H = 0,002 \text{ m}$

¹⁴ Reaktorhöhe $H = 0,004 \text{ m}$

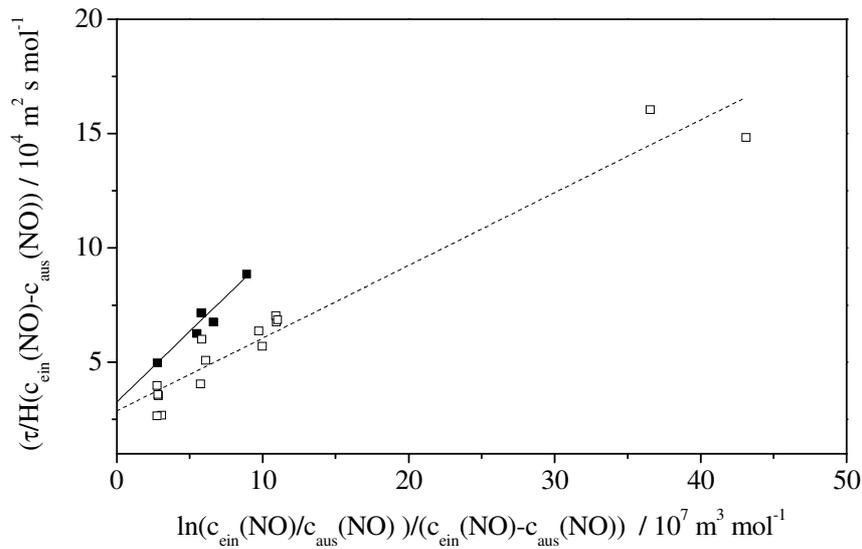


Abb. 5-18: Auftragung nach Gl. 158 für die Datensätze von Yu et al. (■) und Hunger et al. (□) bei einer Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} . Die zur Auftragung benötigten Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen an NO, die Reaktorhöhe sowie die zur Bestimmung der Verweilzeit τ verwendeten eingestellten Volumenströme der Gasmischungen befinden sich in Tab. 5-14 (Yu et al.) und Tab. 5-15 (Ballari et al.).

Aus den Geraden in Abb. 5-18, die durch die Auftragung der Gl. 158 für die Datensätze von Yu et al. (Gl. 163) und Ballari et al. (Gl. 164) erhalten wurden, ergeben sich folgende Geradengleichungen:

$$y = 6,171 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1} \cdot x + 3,258 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ s mol}^{-1} \quad \text{Gl. 163}$$

$$y = 3,173 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1} \cdot x + 2,864 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ s mol}^{-1} \quad \text{Gl. 164}$$

Die Auswertung mit dem kinetischen Ausdruck aus Kapitel 5.4.2, der den photokatalytischen NO-Abbau beschreibt, kann somit auch auf photokatalytische Produkte übertragen werden. Mithilfe dieser Geradengleichungen werden die kinetischen Parameter $R_{\text{NO,max}}$ und K_{NO} für den jeweiligen Datensatz berechnet und in Tab. 5-16 mit den Werten verglichen, die bei der Bestrahlungsstärke von 10 W m^{-2} ($29,6 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) für den photokatalytischen Abbau von NO auf Aeroxide TiO₂ P25 bestimmt wurden (Kapitel 5.4.4). In Abb. 5-18 sieht es so aus, dass für den Datensatz von Yu et al. nur fünf Messpunkte aufgetragen sind. Dies ist nicht der Fall, die Messwerte liegen lediglich sehr dicht beieinander, wodurch drei Messpunkte wie einer erscheinen.

Tab. 5-16: Mithilfe der Gl. 158 ermittelte maximale Reaktionsraten ($R_{NO,max}$) und Gleichgewichtskonstanten (K_{NO}). Die Bestimmung erfolgte aus Messreihen, bei denen NO auf photokatalytisch aktiven Gipskartonwänden (Yu et al.), Pflastersteinen (Ballari et al.) sowie Aeroxide TiO₂ P25 abgebaut wurde (Kapitel 5.4.4). Die Versuche bei der Bestrahlungsstärke 10 W m^{-2} ($29,67 \cdot 10^6 \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mit Aeroxide TiO₂ P25 wurden wiederholt, und aus den sich daraus ergebenden Messreihen M_1 und M_2 jeweils die kinetischen Konstanten bestimmt.

Material	$I_{Ist} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$R_{NO,max} / 10^{-7}$ mol $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$K_{NO} / 10^4$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	R^2
Gipskartonwände	28,8	0,3	5,3	0,901
Pflastersteine	28,8	0,4	9,0	0,948
Aeroxide TiO ₂ P25 (M_1)	$29,18 \pm 0,89$	4,2	3,3	0,985
Aeroxide TiO ₂ P25 (M_2)	$31,38 \pm 0,49$	3,9	2,7	0,999

Aus der Tab. 5-16 ist erkennbar, dass die maximalen Reaktionsraten für den photokatalytischen NO-Abbau auf Aeroxide TiO₂ P25 ungefähr zehnmal höher sind als auf den photokatalytisch aktiven Produkten zur Luftreinigung. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da auf dem puren Photokatalysator höhere Reaktionsraten erwartet werden als wenn der Photokatalysator in einer Matrix gebunden ist, wie es bei den Produkten zur Luftreinigung der Fall ist. Die Gleichgewichtskonstanten unterscheiden sich weniger. Wichtig ist, dass für den photokatalytischen Abbau von NO auf Gipskartonwänden und Pflastersteinen, die beide TiO₂ als Photokatalysator enthalten, mit dem in dieser Arbeit hergeleiteten kinetischen Ausdruck die maximalen Reaktionsraten und die Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden können. Somit konnte gezeigt werden, dass das für den photokatalytischen NO-Abbau hergeleitete kinetische Modell auch auf luftreinigende Produkte anwendbar ist, und damit eine Vorhersage der Reaktionsraten bei variierender NO-Eingangskonzentration, Bestrahlungsstärke und absoluter Luftfeuchte erlaubt.

5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Parameter Schadstoffkonzentration, Bestrahlungsstärke und relative Luftfeuchte auf die Reaktionsraten des photokatalytischen Stickoxidabbaus untersucht. Als Schadgase wurden NO, NO₂ sowie Gasmischungen aus NO und NO₂ verwendet. Die Abbauversuche wurden in Anlehnung an die ISO-Norm 22197-1 durchgeführt, wobei die Schadstoffkonzentration, die Bestrahlungsstärke und die absolute Luftfeuchte unter umweltrelevanten Bedingungen variiert wurden. Als Photokatalysator diente Aeroxide TiO₂ P25 der Firma Evonik; dieser wurde in einem Pressling in seiner ursprünglichen Form als Pulver eingesetzt. Untersuchungen zum Einfluss der Schadstoffkonzentration, der Bestrahlungsstärke und der relativen Luftfeuchte auf die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden bisher zwar auf Produkten (Glas, Farben, Betonprodukte) durchgeführt, die durch den Abbau von Stickoxiden die Umgebungsluft reinigen, führten aber aufgrund der unterschiedlichen Matrixeigenschaften nicht zu allgemeingültigen Aussagen.

Die Ergebnisse zum photokatalytischen Abbau von NO auf Aeroxide TiO₂ P25 zeigten, dass mit steigender NO-Eingangskonzentration und Bestrahlungsstärke ein nicht linearer Anstieg der Reaktionsraten zu beobachten ist. Mit steigender absoluter Luftfeuchte nähern sich die Reaktionsraten bei den jeweiligen Bestrahlungsstärken asymptotisch dem Grenzwert Null an. Der Verlauf der Reaktionsraten beim photokatalytischen Abbau von NO₂ kann mit ansteigender Eingangskonzentration und Bestrahlungsstärke ebenfalls mit einem nicht linearen Anstieg beschrieben werden.

Die mit ansteigender Schadgaseingangskonzentration von NO und NO₂ ermittelten Reaktionsraten folgen dabei jedoch unterschiedlichen Trends: Der photokatalytische Abbau von NO kann mit der in der heterogenen Photokatalyse häufig verwendeten Langmuir-Hinshelwood-Kinetik ausgewertet werden. Hingegen kann der in dieser Arbeit ermittelte Verlauf der Reaktionsraten von NO₂ nicht mithilfe der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik beschrieben werden. Da mit dem verwendeten NO/NO_x-Analysator die Bestimmung der NO₂- und NO_x-Konzentrationen nicht sicher möglich war und die Werte unter Umständen fehlerbehaftet sein können, kann jedoch eine mögliche Auswertung der Messdaten zum Abbau von NO₂ nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik nicht endgültig ausgeschlossen werden. Die korrekten NO-Konzentrationen konnten mit dem Analysator selbstverständlich bestimmt werden und wurden für die weitere Datenanalyse ausschließlich verwendet.

Für den photokatalytischen Abbau von NO/NO₂-Gasgemischen konnte gezeigt werden, dass mit steigendem NO-Anteil im Gasgemisch zunehmend mehr NO₂ gebildet wird, während gleichzeitig eine Zunahme des NO-Abbaus stattfindet. Die Änderung an NO_x ist vergleichsweise minimal.

Mithilfe der Abbauprobe von NO, NO₂ und NO/NO₂-Gasgemischen wurde ein Reaktionsschema für den photokatalytischen Abbau der Stickoxide postuliert. Der Mechanismus beschreibt den photokatalytischen Abbau von adsorbiertem NO als Reihe von Oxidationsschritten mithilfe adsorbierter Hydroxyl-Radikale oder Valenzbandlücken, über die Zwischenprodukte HNO₂ und NO₂ bis hin zum Endprodukt HNO₃. Es wird angenommen, dass der für die Redoxreaktion benötigte Reduktionsschritt die Reduktion von molekularem Sauerstoff durch ein Leitungsbandelektron ist, wodurch ein Superoxidradikal gebildet wird. Dieses kann ebenso wie die zugehörige protonierte Form, das Hydroperoxyl-Radikal, NO zu HNO₃ oxidieren und somit ebenfalls als Oxidationsmittel wirken.

Anhand des vorgeschlagenen Mechanismus und unter Verwendung der Reaktionsraten zum photokatalytischen Abbau von NO konnte ein kinetisches Modell hergeleitet werden, das eine Vorhersage der Reaktionsraten bei variierender Schadgaskonzentration, Bestrahlungsstärke und absoluter Luftfeuchte erlaubt und deren Einfluss qualitativ beschreibt. Für die Herleitung dieses kinetischen Modells wurde die photokatalytische NO-Oxidation als heterogene, bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen NO-Molekülen und Hydroxyl-Radikalen sowie Superoxid-Radikalen betrachtet, deren Kinetik durch die Annahme eines stationären Zustands beschrieben werden kann. Die Möglichkeit parallel ablaufender homogener Gasphasenreaktionen konnte weitgehend ausgeschlossen werden, indem der experimentell ermittelte Verlauf der Reaktionsraten von NO und der theoretisch berechnete Verlauf in der homogenen Gasphase miteinander verglichen wurden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Bestrahlungsstärke (I), der Konzentration von NO (c_{NO}) und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Wasser (und damit von der absoluten Luftfeuchte) auf den photokatalytischen Abbau von NO kann mit dem Ausdruck

$$R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \cdot \frac{\frac{a k_{\text{NO}}}{d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} \left(1 - \frac{L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}\right) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{a k_{\text{NO}}}{d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I} \left(1 - \frac{L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + L K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}}\right) c_{\text{NO}}}$$

beschrieben werden. Die Gültigkeit dieses kinetischen Modells konnte durch den Vergleich der mit dem Modell berechneten Reaktionsraten von NO bei verschiedenen Bestrahlungsstärken, NO-Konzentrationen und absoluten Luftfeuchten mit den experimentell bestimmten Reaktionsraten bestätigt werden. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell ermittelten Reaktionsraten gefunden.

Die Anwendbarkeit des kinetischen Modells zum photokatalytischen NO-Abbau wurde auch unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse im verwendeten Reaktor und der Reaktorgeometrie geprüft und gezeigt.

Abschließend konnte mithilfe von publizierten Datensätzen zum photokatalytischen Abbau von NO auf Gipskartonwänden und Pflastersteinen gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit hergeleitete kinetische Modell auch den Einfluss der NO-Konzentration, der Bestrahlungsstärke und der absoluten Luftfeuchte für luftreinigende Produkte sehr gut beschreibt und somit eine Vorhersage der Reaktionsraten unter Umweltbedingungen aus den Messungen nach ISO 22197-1 erlaubt.

6 Anhang

6.1 Variation der Eingangskonzentration von NO und der Bestrahlungsstärke

Tab. 6-1: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 1,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 1,0 \text{ W m}^{-2} = 2,968 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-9}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
3,15	11,20	3,33	1,761	0,923	0	0,730	1,762	1,637	0,323	0,069
4,15	8,96	6,67	4,423	2,579	0	1,442	4,423	4,009	0,671	0,202
4,15	9,12	10,00	8,138	5,044	0	2,505	8,138	7,549	1,122	0,178
3,26	10,90	30,00	15,250	8,277	0	4,504	15,250	12,756	2,104	0,479
3,20	11,30	48,33	21,930	15,753	0	5,906	21,929	21,582	2,336	0,235
3,20	11,40	65,00	29,004	21,177	0	6,924	29,004	27,941	2,974	0,486
3,20	11,10	83,33	38,156	31,939	0	6,499	38,156	37,617	2,341	0,297
3,20	10,80	106,67	47,455	40,134	0	7,708	47,455	46,894	2,364	0,275
3,20	11,00	127,50	54,828	47,945	0	8,827	54,828	54,169	2,913	0,310

Tab. 6-2: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 3,5 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 3,5 \text{ W m}^{-2} = 10,386 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
10,68	11,30	3,33	1,884	0,922	0	0,730	1,884	1,637	0,361	0,086
10,36	9,96	6,67	4,419	2,567	0	1,453	4,419	4,007	0,664	0,205
10,45	8,99	10,00	8,318	4,504	0	2,858	8,318	7,301	1,192	0,269
10,68	11,10	30,00	13,554	7,758	0	4,527	13,554	12,285	2,130	0,473
10,71	10,90	48,33	19,035	12,103	0	5,619	19,035	17,738	2,639	0,553
10,71	10,80	65,00	27,982	19,158	0	7,362	27,982	26,520	3,264	0,615
10,71	10,60	83,33	36,558	25,649	0	8,938	36,558	34,129	3,794	0,682
10,86	10,80	106,67	42,595	33,754	0	8,925	42,595	41,873	3,371	0,589
10,86	11,20	127,50	53,238	42,999	0	10,085	53,238	52,087	3,893	0,660

Tab. 6-3: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 7,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 7,0 \text{ W m}^{-2} = 20,773 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
20,95	11,30	3,33	2,260	0,838	0	0,858	2,260	1,856	0,446	0,110
20,77	11,12	6,67	5,318	1,860	0	1,648	5,318	3,422	0,916	0,279
20,42	10,64	10,00	8,179	3,585	0	3,223	8,179	6,746	1,735	0,564
20,36	11,10	30,00	14,380	6,859	0	6,393	14,380	13,288	2,737	0,761
20,21	10,90	48,33	20,719	10,337	0	7,781	20,719	18,118	3,840	1,022
20,68	10,80	65,00	28,665	15,655	0	10,357	28,665	26,707	4,848	1,136
20,42	10,60	83,33	37,187	22,199	0	11,811	37,187	34,010	5,505	1,189
20,36	10,80	106,67	45,485	28,493	0	13,876	45,485	42,402	6,313	1,196
20,36	11,20	127,50	53,357	35,998	0	14,613	53,357	50,455	6,479	1,199

Tab. 6-4: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 10,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 10,0 \text{ W m}^{-2} = 29,676 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
30,37	10,70	3,33	2,158	0,862	0	1,010	2,158	2,040	0,459	0,113
31,20	11,20	6,67	4,190	1,782	0	1,831	4,190	3,642	0,878	0,203
31,02	9,96	10,00	7,684	3,495	0	2,763	7,684	6,434	1,523	0,509
30,92	11,80	30,00	14,310	6,393	0	5,616	14,310	12,049	2,852	0,840
31,11	10,50	48,33	20,519	9,638	0	8,042	20,519	17,681	3,970	1,080
32,01	10,80	65,00	28,878	15,275	0	10,670	28,878	25,716	5,056	1,280
31,53	11,60	83,33	36,521	19,881	0	12,491	36,521	32,389	5,963	1,511
31,38	10,80	106,67	45,252	26,883	0	14,138	45,252	41,446	6,692	1,554
30,61	11,20	127,50	53,794	32,397	0	16,722	53,794	49,507	7,922	1,829

Tab. 6-5: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 10,0 \text{ W m}^{-2}$ (Wiederholungsmessung) und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NOx ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 10,0 \text{ W m}^{-2} = 29,676 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Wiederholungsmessung										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
28,19	9,48	3,33	1,619	0,736	0	0,665	1,619	1,511	0,330	0,088
28,64	9,48	6,67	3,756	1,754	0	1,507	3,756	3,256	0,750	0,289
31,04	8,85	10,00	7,717	3,617	0	2,774	7,717	6,379	1,472	0,428
30,21	8,85	30,00	14,286	7,239	0	4,997	14,286	12,259	2,589	0,776
28,96	8,99	48,33	20,561	11,077	0	6,954	20,561	18,129	3,543	1,053
28,61	9,13	65,00	29,481	17,768	0	9,065	29,481	26,751	4,801	1,252
29,17	8,96	83,33	37,422	23,826	0	10,385	37,422	33,978	5,765	1,492
28,84	8,50	106,67	44,929	32,732	0	10,819	44,929	42,836	6,747	1,590
28,99	9,11	127,50	53,218	40,179	0	11,236	53,218	51,424	7,543	1,838

Tab. 6-6: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 15,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NOx ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NOx ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 15,0 \text{ W m}^{-2} = 44,514 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	AH / g m^{-3}	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8}$ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
44,22	10,70	3,33	2,313	0,854	0	0,985	2,313	1,872	0,519	0,134
47,72	11,10	6,67	4,110	1,709	0	1,849	4,110	3,635	0,925	0,200
45,46	10,80	10,00	8,281	3,311	0	3,599	8,281	6,726	1,803	0,548
45,67	11,80	30,00	12,911	5,322	0	5,163	12,911	10,484	2,767	0,892
45,58	10,90	48,33	20,559	9,095	0	8,075	20,559	17,308	4,109	1,216
43,83	10,80	65,00	29,121	14,106	0	10,980	29,121	25,237	5,474	1,572
44,13	11,10	83,33	37,594	20,200	0	13,475	37,594	33,540	6,545	1,682
42,70	11,90	106,67	45,768	23,887	0	17,177	45,768	41,705	8,039	1,941
43,86	11,80	127,50	53,563	28,130	0	19,972	53,563	48,122	9,254	2,336

6.2 Variation der absoluten Luftfeuchte beim Abbau von NO

Tab. 6-7: Zusammenfassung der realen Messdaten bei 6 % relativer Luftfeuchte, einer Reaktortemperatur von 25 °C und variierender Bestrahlungsstärke (I), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$AH_{\text{Soll}} = 6 \text{ \% bei } 25 \text{ °C} = 0,08 \text{ mol m}^{-3}$											
$AH_{\text{Ist}} /$ mol m^{-3}	$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
0,07	1,00	3,68	106,67	41,667	29,188	0	4,855	41,667	34,040	4,450	2,644
0,07	3,50	10,32	106,67	41,474	25,849	0	6,342	41,474	32,029	5,706	3,219
0,07	7,00	21,49	106,67	40,788	23,605	0	7,998	40,788	31,597	6,291	3,409
0,07	10,00	30,06	106,67	40,899	23,703	0	8,841	40,899	32,521	7,054	3,687
0,07	15,00	46,12	106,67	41,581	20,874	0	9,394	41,581	32,245	9,560	3,724

Tab. 6-8: Zusammenfassung der realen Messdaten bei 30 % relativer Luftfeuchte, einer Reaktortemperatur von 25 °C und variierender Bestrahlungsstärke (I), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{ein}(NO)$, $c_{aus}(NO)$), NO₂ ($c_{ein}(NO_2)$, $c_{aus}(NO_2)$) und NO_x ($c_{ein}(NO_x)$, $c_{aus}(NO_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{umg}(NO)$) und NO_x ($n_{ent}(NO_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{umg}(NO)$) und NO_x ($n_{ent}(NO_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$AH_{Soll} = 0,38 \text{ mol m}^{-3}$											
$AH_{Ist} /$ g m^{-3}	$I_{Soll} /$ W m^{-2}	$I_{Ist} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{NO} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{ein}(NO)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{aus}(NO)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{ein}(NO_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{aus}(NO_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{ein}(NO_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{aus}(NO_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{umg}(NO)$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{ent}(NO_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
0,37	1,00	2,77	106,67	41,970	39,403	0	2,523	41,970	41,917	2,034	0,644
0,38	3,50	10,51	106,67	42,019	31,620	0	8,318	42,019	40,017	2,986	0,819
0,40	7,00	21,26	106,67	42,505	31,804	0	8,667	42,505	40,377	4,127	0,980
0,37	10,00	30,98	106,67	43,572	26,535	0	12,341	43,572	39,070	4,665	1,116
0,36	15,00	44,79	106,67	46,069	27,860	0	13,888	46,069	41,737	7,035	1,644

Tab. 6-9: Zusammenfassung der realen Messdaten bei 50 % relativer Luftfeuchte, einer Reaktortemperatur von 25 °C und variierender Bestrahlungsstärke (I), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$AH_{\text{Soll}} = 0,65 \text{ mol m}^{-3}$											
$AH_{\text{Ist}} / \text{g m}^{-3}$	$I_{\text{Soll}} / \text{W m}^{-2}$	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} / 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{aus}}(\text{NO}) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x) / 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$n_{\text{umg}}(\text{NO}) / 10^{-6} \text{ mol}$	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x) / 10^{-6} \text{ mol}$
0,52	1,00	3,65	106,67	41,465	33,868	0	6,978	41,465	40,527	1,973	0,444
0,52	3,50	10,62	106,67	41,194	32,074	0	7,917	41,194	39,799	2,439	0,522
0,62	7,00	21,31	106,67	41,862	27,521	0	11,170	41,862	38,708	3,985	0,821
0,59	10,00	31,40	106,67	41,474	27,639	0	11,141	41,474	38,663	4,456	0,907
0,55	15,00	45,73	106,67	41,013	23,568	0	12,975	41,013	36,819	6,047	1,197

Tab. 6-10: Zusammenfassung der realen Messdaten bei 80 % relativer Luftfeuchte, einer Reaktortemperatur von 25 °C und variierender Bestrahlungsstärke (I), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$AH_{\text{Soll}} = 1,05 \text{ mol m}^{-3}$											
$AH_{\text{Ist}} /$ g m^{-3}	$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
0,94	1,00	3,47	106,67	40,993	37,984	0	2,651	40,993	40,785	1,225	0,140
0,91	3,50	10,21	106,67	40,967	35,352	0	5,023	40,967	40,301	2,137	0,231
0,94	7,00	21,84	106,67	38,637	29,630	0	8,006	38,637	37,449	3,390	0,433
0,95	10,00	31,37	106,67	39,088	28,943	0	8,723	39,088	37,303	4,229	0,630
0,94	15,00	44,63	106,67	39,337	27,042	0	10,961	39,337	37,643	6,231	1,322

Tab. 6-11: Zusammenfassung der realen Messdaten bei 90 % relativer Luftfeuchte, einer Reaktortemperatur von 25 °C und variierender Bestrahlungsstärke (I), Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die absoluten Luftfeuchten (AH), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$), NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO (\dot{V}_{NO}) und die entfernten bzw. abgebauten Stoffmengen an NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Die gebildete Stoffmenge an HNO₂ bzw. NO₂ ergibt sich aus der Differenz von NO ($n_{\text{umg}}(\text{NO})$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$). Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$AH_{\text{Soll}} = 1,19 \text{ mol m}^{-3}$											
$AH_{\text{Ist}} /$ g m^{-3}	$I_{\text{Soll}} /$ W m^{-2}	$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
0,97	1,00	3,50	106,67	41,181	38,242	0	2,678	41,181	40,914	1,273	0,137
1,00	3,50	10,56	106,67	40,735	36,313	0	4,138	40,735	40,442	1,959	0,316
0,97	7,00	21,28	106,67	40,760	33,488	0	6,229	40,760	40,109	3,551	0,554
0,97	10,00	31,16	106,67	41,389	29,752	0	9,631	41,389	39,376	4,142	0,708
1,14	15,00	46,12	106,67	40,768	23,494	0	13,687	40,768	37,245	6,124	1,309

6.3 Variation der Eingangskonzentration von NO₂ und der Bestrahlungsstärke

Tab. 6-12: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 1,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO₂ ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$), NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO₂ (\dot{V}_{NO_2}) und die umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO₂ ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$) bzw. gebildeten Stoffmengen an NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$). $RH = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 1.0 \text{ W m}^{-2} = 2,968 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}_2} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{geb}}(\text{NO})$ / 10^{-6} mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ / 10^{-6} mol
3,77	2,33	2,244	2,105	0	0,002	2,244	2,094	0,003	0,001	0,002
3,12	20,00	14,290	13,501	0	0,003	14,290	13,648	0,112	0,0179	0,0984
3,98	33,33	23,617	22,039	0	0,009	23,617	22,575	0,344	0,0447	0,303
3,59	45,00	31,767	30,002	0	0,004	31,767	30,157	0,543	0,0618	0,479
4,27	59,17	38,569	34,690	0	0,014	38,569	35,262	0,770	0,160	0,620
3,06	70,00	48,268	46,433	0	0,015	48,268	46,866	1,222	0,200	1,020
3,03	80,00	54,579	53,300	0	0,007	54,579	53,332	1,264	0,240	1,025

Tab. 6-13: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 3,5 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$), NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO_2 (\dot{V}_{NO_2}) und die umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_2)$) bzw. gebildeten Stoffmengen an NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$). $\text{RH} = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 3,5 \text{ W m}^{-2} = 10,386 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}_2} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{geb}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
10,62	2,33	2,109	1,999	0	0,038	2,109	2,004	0,003	0,001	0,002
10,62	20,00	14,357	12,982	0	0,200	14,357	13,166	0,198	0,027	0,109
10,51	33,33	23,470	21,675	0	0,249	23,470	21,925	0,420	0,061	0,366
10,48	45,00	31,440	28,894	0	0,252	31,440	29,109	0,850	0,100	0,758
10,62	59,17	38,433	36,137	0	0,364	38,433	36,505	0,894	0,140	0,763
10,53	70,00	48,448	45,983	0	0,042	48,448	46,388	1,320	0,197	1,130
10,53	80,00	53,758	51,420	0	0,352	53,758	51,563	1,330	0,235	1,190

Tab. 6-14: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 7,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$), NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO_2 (\dot{V}_{NO_2}) und die umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_2)$) bzw. gebildeten Stoffmengen an NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$). $\text{RH} = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 7,0 \text{ W m}^{-2} = 20,773 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}_2} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{geb}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
21,51	2,33	2,161	1,905	0	0,044	2,161	1,961	0,004	0,001	0,003
21,66	20,00	14,318	12,687	0	0,188	14,318	12,863	0,225	0,0308	0,198
21,46	33,33	26,069	23,323	0	0,340	26,069	23,658	0,658	0,0829	0,579
21,57	45,00	30,815	28,048	0	0,319	30,815	28,362	0,948	0,109	0,845
21,25	59,17	38,462	35,515	0	0,793	38,462	36,002	1,230	0,186	1,060
21,87	70,00	48,166	44,839	0	0,490	48,166	45,321	1,760	0,262	1,490
22,08	80,00	54,264	50,112	0	0,666	54,264	50,786	3,080	0,386	2,660

Tab. 6-15: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 10,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$), NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO_2 (\dot{V}_{NO_2}) und die umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_2)$) bzw. gebildeten Stoffmengen an NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$). $\text{RH} = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 10,0 \text{ W m}^{-2} = 29,676 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}_2} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{geb}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
30,33	2,33	2,085	1,925	0	0,044	2,085	1,952	0,008	0,001	0,002
31,07	20,00	14,488	12,479	0	0,188	14,488	12,732	0,313	0,038	0,274
31,16	33,33	22,620	21,038	0	0,340	22,620	21,308	0,687	0,080	0,599
30,33	45,00	31,229	29,576	0	0,319	31,229	29,666	0,981	0,112	0,883
30,65	59,17	37,551	33,709	0	0,793	37,551	33,880	1,250	0,195	1,080
30,09	70,00	45,440	42,550	0	0,490	45,440	42,550	2,240	0,300	1,950
30,92	80,00	53,500	48,477	0	0,666	53,500	48,648	3,500	0,395	3,110

Tab. 6-16: Zusammenfassung der realen Messdaten für die Bestrahlungsstärke $I = 15,0 \text{ W m}^{-2}$ und variierende Eingangskonzentrationen von NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$). Angegeben sind die gemessenen Bestrahlungsstärken (I), die jeweiligen Reaktorein- und Ausgangskonzentrationen für NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$), NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$, $c_{\text{aus}}(\text{NO})$) und NO_x ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$, $c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$), der Volumenstrom an NO_2 (\dot{V}_{NO_2}) und die umgesetzten und entfernten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$) und NO_x ($n_{\text{ent}}(\text{NO}_2)$) bzw. gebildeten Stoffmengen an NO ($n_{\text{geb}}(\text{NO})$). $\text{RH} = 50 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Volumenstrom des Trägergases betrug immer $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

$I_{\text{Soll}} 15,0 \text{ W m}^{-2} = 44,514 \cdot 10^{-6} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$										
$I_{\text{Ist}} / 10^{-6}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{NO}_2} /$ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$c_{\text{aus}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol m^{-3}	$n_{\text{umg}}(\text{NO}_2)$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{geb}}(\text{NO})$ $/ 10^{-6}$ mol	$n_{\text{ent}}(\text{NO}_x)$ $/ 10^{-6}$ mol
44,66	2,33	2,154	1,913	0	0,043	2,154	1,972	0,004	0,001	0,003
44,57	20,00	14,617	12,900	0	0,045	14,617	13,022	0,299	0,002	0,282
44,75	33,33	22,207	20,641	0	0,433	22,207	20,707	0,409	0,00276	0,386
44,54	45,00	30,108	28,428	0	0,089	30,108	28,522	0,715	0,00428	0,664
44,72	59,17	37,502	35,021	0	0,056	37,502	35,074	1,410	0,045	1,360
46,21	70,00	45,411	40,776	0	0,194	45,411	41,154	2,790	0,113	1,790
45,37	80,00	53,619	48,681	0	0,379	53,619	48,959	3,950	0,180	3,770

6.4 Vergleich der adsorbierten mit den desorbierten Stoffmengen bei verschiedenen Eingangskonzentrationen

Tab. 6-17: Die für verschiedene Eingangskonzentrationen an NO ($c_{\text{ein}}(\text{NO})$) ermittelten mittleren adsorbierten Stoffmengen an NO ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) während der Dunkelphase und zu Beginn der Belichtung ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$), sowie die dazugehörigen mittleren desorbierten Stoffmengen an NO ($n_{\text{des}}(\text{NO})$). Zu der adsorbierten Stoffmenge ($n_{\text{ads}}(\text{NO})$) wird anschließend die zu Beginn der Belichtung adsorbierte Stoffmenge addiert ($n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$), um die gesamte adsorbierte Stoffmenge zu erhalten ($n_{\text{ads}}(\text{NO})+n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}}$).

$c_{\text{ein}}(\text{NO})_{\text{Soll}} / \text{ppm}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}) / 10^{-6} \text{mol m}^{-3}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO}) / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}} / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO})+n_{\text{ads}}(\text{NO})_{\text{hv}} / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{des}}(\text{NO}) / 10^{-9} \text{mol}$
0,05	$2,044 \pm 0,289$	$1,890 \pm 1,242$	0	$1,894 \pm 1,242$	$2,223 \pm 0,405$
0,10	$4,251 \pm 0,244$	$3,205 \pm 1,617$	0	$2,564 \pm 1,617$	$3,862 \pm 1,219$
0,20	$8,093 \pm 0,183$	$4,398 \pm 2,276$	$1,264 \pm 2,680$	$5,662 \pm 4,956$	$6,452 \pm 3,010$
0,35	$14,061 \pm 0,797$	$5,612 \pm 1,862$	$2,138 \pm 1,828$	$7,750 \pm 3,690$	$10,048 \pm 5,997$
0,50	$20,519 \pm 1,018$	$7,334 \pm 2,751$	$3,379 \pm 3,485$	$10,713 \pm 6,300$	$21,832 \pm 4,256$
0,70	$28,694 \pm 0,533$	$8,460 \pm 2,628$	$6,690 \pm 3,737$	$15,150 \pm 6,365$	$27,217 \pm 1,093$
0,90	$37,196 \pm 0,765$	$9,600 \pm 3,216$	$8,000 \pm 1,172$	$17,600 \pm 4,387$	$38,959 \pm 2,305$
1,10	$45,207 \pm 1,772$	$11,036 \pm 3,619$	$9,872 \pm 4,844$	$20,908 \pm 8,462$	$49,082 \pm 2,061$
1,30	$53,790 \pm 0,620$	$11,930 \pm 2,734$	$5,630 \pm 3,896$	$17,560 \pm 6,631$	$58,226 \pm 5,623$

Tab. 6-18: Die für verschiedene Eingangskonzentrationen an NO_2 ($c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)$) ermittelten mittleren adsorbierten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$) während der Dunkelphase und zu Beginn der Belichtung ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{hv}}$), sowie die dazugehörigen mittleren desorbierten Stoffmengen an NO_2 ($n_{\text{des}}(\text{NO}_2)$). Zu der adsorbierten Stoffmenge ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$) wird anschließend die zu Beginn der Belichtung adsorbierte Stoffmenge addiert ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{hv}}$), um die gesamte adsorbierte Stoffmenge zu erhalten ($n_{\text{ads}}(\text{NO}_2) + n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{hv}}$).

$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2)_{\text{Soll}} / \text{ppm}$	$c_{\text{ein}}(\text{NO}_2) / 10^{-6} \text{mol m}^{-3}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO}_2) / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{hv}} / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{ads}}(\text{NO}_2) + n_{\text{ads}}(\text{NO}_2)_{\text{hv}} / 10^{-9} \text{mol}$	$n_{\text{des}}(\text{NO}_2) / 10^{-9} \text{mol}$
0,05	$2,15 \pm 0,06$	$3,180 \pm 0,663$	0	$3,180 \pm 0,663$	$1,225 \pm 2,339$
0,35	$14,41 \pm 0,14$	$1,778 \pm 0,477$	0	$1,778 \pm 0,477$	$6,020 \pm 8,760$
0,50	$23,73 \pm 1,42$	$4,930 \pm 6,180$	0	$4,930 \pm 6,180$	$6,464 \pm 3,603$
0,70	$30,81 \pm 0,80$	$10,340 \pm 7,80$	$3,451 \pm 1,256$	$13,791 \pm 9,056$	$12,200 \pm 4,490$
0,90	$38,19 \pm 0,40$	$14,440 \pm 25,200$	$4,379 \pm 1,003$	$18,779 \pm 26,203$	$24,400 \pm 4,413$
1,10	$47,20 \pm 1,50$	$35,800 \pm 16,300$	$2,217 \pm 2,236$	$38,017 \pm 18,536$	$19,520 \pm 1,189$
1,30	$53,94 \pm 0,44$	$35,78 \pm 3,212$	$3,560 \pm 5,690$	$39,340 \pm 8,902$	$25,500 \pm 3,650$

Tab. 6-19: Die für steigende Eingangskonzentrationen an NO ($c_{ein}(NO)$) im NO/NO₂ Gasgemisch ermittelten mittleren adsorbierten Stoffmengen an NO ($n_{ads}(NO)$) und NO₂ ($n_{ads}(NO_2)$) während der Dunkelphase sowie die dazugehörigen mittleren adsorbierten Stoffmengen zu Beginn der Belichtung an NO ($n_{ads}(NO)_{hv}$) und NO₂ ($n_{ads}(NO_2)_{hv}$). Und die desorbierten Stoffmengen an NO ($n_{des}(NO)$) und NO₂ ($n_{des}(NO_2)$). ($c_{ein}(NO_2) = 40,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} - c_{ein}(NO)$).

$c_{ein}(NO)_{Soll}$ / ppm	$c_{ein}(NO)$ / $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	$n_{ads}(NO)$ / 10^{-9} mol	$n_{ads}(NO)_{hv}$ / 10^{-9} mol	$n_{des}(NO)$ / 10^{-9} mol	$n_{ads}(NO_2)$ / 10^{-9} mol	$n_{ads}(NO_2)_{hv}$ / 10^{-9} mol	$n_{des}(NO_2)$ / 10^{-9} mol
0	0,35	0	0	10,56 ± 3,62	5,96 ± 6,24	3,560 ± 5,690	89,09 ± 13,11
0,1	4,02	5,09 ± 2,44	0	11,43 ± 3,16	5,24 ± 6,18	0	112,70 ± 0,85
0,2	7,95	11,58 ± 4,76	0	12,11 ± 2,89	2,69 ± 2,78	0	79,57 ± 21,59
0,3	11,99	9,85 ± 2,91	0	33,59 ± 1,02	4,30 ± 0,16	0	115,91 ± 20,07
0,4	15,71	12,04 ± 2,32	0	24,93 ± 5,76	1,94 ± 3,06	0	97,60 ± 7,80
0,5	20,09	3,56 ± 3,29	0,77 ± 0,47	15,26 ± 2,83	4,33 ± 4,21	0	69,70 ± 7,13
0,6	23,7	11,99 ± 1,99	0,78 ± 0,55	18,72 ± 8,45	0	0	70,28 ± 3,23
0,7	28,02	15,85 ± 7,24	1,19 ± 0,17	31,77 ± 4,82	0	0	70,56 ± 7,30
0,8	32,19	9,79 ± 3,53	6,73 ± 2,50	22,28 ± 8,93	0	0	59,16 ± 1,09
0,9	36,53	18,65 ± 8,36	2,27 ± 0,68	20,10 ± 7,93	0	0	60,32 ± 4,05
1,0	40,57	9,85 ± 9,82	11,036 ± 3,619	32,01 ± 22,82	0,85 ± 4,55	0	49,91 ± 12,22

6.5 Literatur

- [1] *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic material - ISO 22197-1*, **2007**.
- [2] J. Zeldovic, *Acta Physicochimica* **1946**, *11*, 575-581.
- [3] <http://www.duisburg.de/micro2/umwelt/luft/luftreinhalung>.
- [4] Bundesministerium der Justiz, *Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft - 22. BImSchV) in der Fassung vom 4. Juni 2007 (BGBl. I S. 1006)* **2002**.
- [5] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke and H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, p. 97-105.
- [6] E. Riedel, *Anorganische Chemie* 6. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, **2004**, p. 472-478 sowie 620-647.
- [7] C. S. Poon and E. Cheung, *Const. Build. Mat.* **2007**, *21*, 1746-1753.
- [8] M. Hunger, G. Husken and J. Brouwers, *Zkg International* **2008**, *61*, 76-84.
- [9] A. Beeldens, *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials* **2007**.
- [10] A. F. Hollemann, N. Wiberg and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. ed.*, de Gruyter, Berlin, **1995**, p. 1520-1528.
- [11] Evonik Industries, *Technical Information No.1243, AEROXIDE® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst*.
- [12] Evonik Industries, *Technical Bulletin Fine Particles Number 11, Basic Characteristics of AEROSIL® Fumed Silica*.
- [13] Evonik Industries, *Schriftenreihe Fine Particles Nummer 80, Titandioxid P 25 Herstellung – Eigenschaften – Anwendungen*.
- [14] A. N. Hayhurst and A. D. Lawrence, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1992**, *18*, 529-552.
- [15] H. Römpp, J. Falbe and M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 10. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [16] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner and G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2004**, p. 464-469, 638-645.
- [17] T. Granli and O. Bokman, *Nor. J. Agric. Sci* **1994**, 121-128.
- [18] P. J. Crutzen and U. Schmailzl, *Plan. Sp. Sci.* **1983**, *31*, 1009-1032.
- [19] J. A. Logan, *J. Geophys. Res.* **1983**, *88*, 785-807.
- [20] <http://www.hamburg.de/organigramm/umwelt/112540/luft.html>.

- [21] R. Atkinson, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063-2101.
- [22] W. P. L. Carter, *Atmos. Environ. A: Gen. Top.* **1990**, *24*, 481-518.
- [23] S. Devahasdin, C. Fan, K. Y. Li and D. H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156*, 161-170.
- [24] A. Wellburn, *Luftverschmutzung und Klimaänderung: Auswirkung auf Flora, Fauna und Mensch*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1997**, p. 137-156.
- [25] W. Jansen, A. Block and J. Knaack, *Saurer Regen: Ursachen, Analytik, Beurteilung*, Metzler Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [26] J. Witten et al, *Stickstoffdioxid (NO₂), Quellen - Emissionen - Auswirkungen auf Gesundheit und Ökosystem - Bewertungen - Immissionen*, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, **2006**.
- [27] Ministerium für Umwelt-Gesundheit und Verbraucherschutz, *Stickstoffdioxid (NO₂)-Belastungen in der Bundesrepublik Deutschland* **2009**.
- [28] D. Hufschmidt, L. Liu, V. Selzer and D. Bahnemann, *Water Sci. Technol.* **2004**, *49*, 135-140.
- [29] C. Renz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 961-968.
- [30] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Jap. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269-8285.
- [31] D. Bahnemann, *Solar Energy* **2004**, *77*, 445-459.
- [32] J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam and G. C. Allen, *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 415-422.
- [33] C. H. Ao, S. C. Lee, C. L. Mak and L. Y. Chan, *App. Cat. B-Environ.* **2003**, *42*, 119-129.
- [34] B. N. Shelimov, N. N. Tolkachev, O. P. Tkachenko, G. N. Baeva, K. V. Klementiev, A. Y. Stakheev and V. B. Kazansky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *195*, 81-88.
- [35] M. M. Ballari, M. Hunger, G. Husken and H. J. H. Brouwers, *App. Cat. B-Environ.* **2010**, *95*, 245-254.
- [36] Y. Ohko, Y. Nakamura, A. Fukuda, S. Matsuzawa and K. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10502-10508.
- [37] N. Negishi, K. Takeuchi and T. Ibusuki, *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 5789-5794.
- [38] Y. M. Lin, Y. H. Tseng, J. H. Huang, C. C. Chao, C. C. Chen and I. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1616-1621.
- [39] M. Ndour, B. D'Anna, C. George, O. Ka, Y. Balkanski, J. Kleffmann, K. Stemmler and M. Ammann, *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L05812, doi:10.1029/2007GL032006, 2008.
- [40] S. K. Beaumont, R. J. Gustafson and R. M. Lambert, *Chemphyschem* **2009**, *10*, 331-333.

- [41] Y. Ohko, Y. Nakamura, N. Negishi, S. Matsuzawa and K. Takeuchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *205*, 28-33.
- [42] G. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli and P. Forzatti, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 243-257.
- [43] K. Hadjiivanov and H. Knozinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2803-2806.
- [44] Y. Nosaka, M. Nakamura and T. Hirakawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1088-1092.
- [45] A. P. Zent, A. S. Ichimura, R. C. Quinn and H. K. Harding, *J. Geophys. Res.-Planets* **2008**, *113*, E09001, doi:10.1029/2007JE003001, 2008.
- [46] K. Hashimoto, K. Wasada, N. Toukai, H. Kominami and Y. Kera, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *136*, 103-109.
- [47] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461-1738.
- [48] J. L. Zhang, T. Ayusawa, M. Minagawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Matsuoka and M. Anpo, *J. Catal.* **2001**, *198*, 1-8.
- [49] N. Bowering, D. Croston, P. G. Harrison and G. S. Walker, *Int. J. Photoenergy* **2007**, 1-8.
- [50] R. J. Gustafsson, A. Orlov, P. T. Griffiths, R. A. Cox and R. M. Lambert, *Chem. Commun.* **2006**, 3936-3938.
- [51] Y. Ohko, H. Noguchi, Y. Nakamura, N. Negishi and K. Takeuchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *206*, 27-31.
- [52] C. H. Ao, S. C. Lee and J. C. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156*, 171-177.
- [53] C. H. Ao, S. C. Lee, S. C. Zou and C. L. Mak, *App. Cat. B-Environ.* **2004**, *49*, 187-193.
- [54] J. M. Herrmann, *Cat. Tod.* **1999**, *53*, 115-129.
- [55] D. F. Ollis, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 217-223.
- [56] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 1329-1499.
- [57] A. V. Emeline, V. Ryabchuk and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *133*, 89-97.
- [58] J. M. Herrmann, *Top. Catal.* **2005**, *34*, 49-65.
- [59] J. Zhao and X. D. Yang, *Build. Environ.* **2003**, *38*, 645-654.
- [60] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami and Y. Kera, *App. Cat. B-Environ.* **2001**, *30*, 429-436.
- [61] A. Mills, J. S. Wang and D. F. Ollis, *J. Cat.* **2006**, *243*, 1-6.

- [62] T. Maggos, J. G. Bartzis, P. Leva and D. Kotzias, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2007**, 89, 81-84.
- [63] S. P. Blöß and L. Elfenthal, *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials* **2007**.
- [64] www.dwd.de.
- [65] www.lampspecialists.co.nz/productPDFs/5287h.pdf,
- [66] Horiba, *Bedienungsanleitung NO/NO_x-Analysator Modell APNA-360*.
- [67] J. Brunner, *Stadt Zürich: Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ* **1998**.
- [68] Ansyco GmbH, *Bedienungsanleitung NO/NO_x-Analysator Modell AC32M*.
- [69] TÜV Rheinland Group, *Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmessenrichtung AC32M der Firma Environment für die Komponenten NO, NO₂ und NO_x*, **2007**.
- [70] K. Kase, M. Yamaguchi, T. Suzuki and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13307-13309.
- [71] D. Mimica, J. H. Zagal and F. Bedioui, *Electrochem. Com.* **2001**, 3, 435-438.
- [72] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert and D. W. Bahnemann, *Chem. Mat.* **2010**, 22, 2050-2060.
- [73] L. G. Christophorou, *Electron-Molecule Interactions and their applications*, Academic Press, INC., **1984**, p. 519-532.
- [74] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 1637-1755.
- [75] P. S. Monks, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 376-395.
- [76] K. Acker, D. Beysens and D. Moller, *Atmos. Res.* **2008**, 87, 200-212.
- [77] D. F. Ollis, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* **1993**, 3, 481-494.
- [78] Y. Ku, C. M. Ma and Y. S. Shen, *App. Cat. B-Environ.* **2001**, 34, 181-190.
- [79] L. P. Yang, Z. Y. Liu, H. W. Shi, H. Hu and W. F. Shangguan, *Cat. Tod.* **2007**, 126, 359-368.
- [80] Y. C. Dong, Z. P. Bai, R. H. Liu and T. Zhu, *Atmos. Environ.* **2007**, 41, 3182-3192.
- [81] M. Hunger, G. Husken and H. J. H. Brouwers, *Cem. Concr. Res.* **2010**, 40, 313-320.
- [82] R. Flaig-Baumann, M. Herrmann and H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 372, 296-307.
- [83] E. Riedel, *Anorganische Chemie 6. Auflage*, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, **2004**, p. 472-481.

- [84] C. H. Pollema, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix, L. Solujic and J. H. Nelson, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 333-339.
- [85] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry - Fundamentals and Experimental-Techniques* **1986**, 323.
- [86] R. A. Cox, *J. Photochem.* **1974**, *3*, 175-188.
- [87] A. Gratien, M. Lefort, B. Picquet-Varrault, J. Orphal, J. F. Doussin and J. M. Flaud, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* **2009**, *110*, 256-263.
- [88] D. Perner and U. Platt, *Geophys. Res. Lett.* **1979**, *6*, 917-920.
- [89] G. W. Harris, W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts, U. Platt and D. Perner, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 414-419.
- [90] J. Kleffmann, *Chemphyschem.* **2007**, *8*, 1137-1144.
- [91] W. P. L. Carter, *Atmos. Environ.* **1990**, *24*, 481-518.
- [92] S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, P. Wiesen and J. Kleffmann, *Atmos. Environ.* **2010**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.03.038.
- [93] C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 798-806.
- [94] J. N. Pitts, E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, G. W. Harris and C. N. Plum, *Int. J. Chem. Kinet.* **1984**, *16*, 919-939.
- [95] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti and G. Spoto, *Surf. Sci.* **1991**, *251*, 1069-1074.
- [96] D. Vorkapic and T. Matsoukas, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *214*, 283-291.
- [97] C. Y. Wang, R. Pagel, D. W. Bahnemann and J. K. Dohrmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14082-14092.
- [98] C. Y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann and D. W. Bahnemann, *Eco-Materials Processing and Design VIII* **2007**, 544-545, 17-22.
- [99] R. Pagel and J. K. Dohrmann, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4458-4464.
- [100] R. Pagel, *Laserpulsinduzierte Deaggregation von TiO₂-Nanopartikeln in wässriger Suspension*, Dissertation Freie Universität Berlin, Berlin, **2005**.
- [101] N. Serpone and A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 303-320.
- [102] M. Lindner, J. Theurich and D. W. Bahnemann, *Wat. Sci. Techn.* **1997**, *35*, 79-86.
- [103] C. Y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann and J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *148*, 169-176.
- [104] I. Arslan, I. A. Balcioglu and D. W. Bahnemann, *App. Cat. B-Environ.* **2000**, *26*, 193-206.
- [105] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Dritte korrigierte Auflage*, **2001**.

- [106] D. F. Othmer and H. T. Chen, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1962**, *1*, 249-254.
- [107] W. J. Massman, *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1111-1127.
- [108] G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, A. E. Cassano and O. M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6075-6085.
- [109] S. Upadhya and D. F. Ollis, *J. Adv. Oxid. Technol.* **1998**, *3*, 199-202.
- [110] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53-229.
- [111] D. C. Sorescu, C. N. Rusu and J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4408-4417.
- [112] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak and A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9597-9605.
- [113] Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers, *App. Cat. B-Environ.* **2009**, *92*, 454-461.
- [114] C. H. Ao and S. C. Lee, *App. Cat. B-Environ.* **2003**, *44*, 191-205.
- [115] H. Q. Wang, Z. B. Wu, W. R. Zhao and B. H. Guan, *Chemosphere* **2007**, *66*, 185-190.
- [116] G. Emig and E. Klemm, *Technische Chemie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**, p. 172-288.
- [117] M. Baerns, H. Hofmann and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, **1999**, p. 270-315.

6.6 Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Julia Stötzner
Geburtsdatum: 19. September 1982
Geburtsort: Altenburg
Familienstatus: ledig
Nationalität: deutsch

STUDIUM / SCHULE

seit Juli 2007 Promotion am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis „Photokatalyse und Nanotechnologie“ von Herrn Prof. Bahnemann

2002 - 2007 Studium zur Diplom-Chemikerin an der Leibniz Universität Hannover

1995 - 2002 Georg-Büchner-Gymnasium Seelze

FORSCHUNGSaufenthalte

Januar - März 2009 National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan; Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Ye

April - Juli 2006 Erasmus-Stipendium, Barcelona Centre Universitaria, Barcelona, Spanien; Arbeitsgruppe Prof. Dr. S. Esplugas

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

Seit Juli 2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie der
Leibniz Universität Hannover

Oktober 2003- Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der
Dezember 2005 Leibniz Universität Hannover

WORKSHOPS

Schicht- und Oberflächenanalytik, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., Institut für
Oberflächen- und Schichtanalytik Universität Kaiserslautern, 01.-02. Dezember 2008

Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, Institut für Turbomaschinen und Fluid-
Dynamik, Leibniz Universität Hannover, 08.-12. September 2009

PREISE UND AUSZEICHNUNGEN

April 2010 Auszeichnung für den Vortrag “Kinetic Aspects of the Photocatalytic
Oxidation of Nitric Oxide at the Surface of Aeroxide TiO₂ P25”,
Third International Conference on Semiconductor Photochemistry,
Glasgow, Schottland

April 2010 Hamburger INNOTECH Preis für die Idee „Selbstdesinfizierende
Oberflächen für Krankenhäuser“

PUBLIKATIONEN

Patente:

- J. Stötzner, C. Ackerhans, D. W. Bahnemann, E. Gast, A. Stoll, Keramischer Formkörper mit einer photokatalytischen aktiven, luftreinigenden, transparenten Oberflächenbeschichtung und Verfahren zur Herstellung derselben, EP 2 072 118 A2
- J. Stötzner, D. W. Bahnemann,
Metallisch beschichtetes oder teilbeschichtetes Substrat und Verfahren zu dessen Herstellung, DE 10 2009 051 439.2

Veröffentlichungen:

- E. N. Golubeva, D. N. Kharitonov, D. I. Kochubey, V. N. Ikorskii, V. V. Kriventsov, A. I. Kokorin, J. Stötzner, D. W. Bahnemann, *Formation of Active Catalysts in the System: Chlorocuprates- CCl_4 - $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$* , J. Phys. Chem. A **2009**, 113, 10219-10223
- J. Bacardit, J. Stötzner, E. Chamarro, S. Esplugas, *Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process*, Ind. Eng. Chem. **2007**, 46, 7615-7619

Vorträge:

- J. Stötzner
Kinetic Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Nitric Oxide at the Surface of Aeroxide TiO_2 P25, *Third International Conference on Semiconductor Photochemistry*, Glasgow, Schottland, 16. April 2010
- J. Stötzner, C. Baumanis,
Nie wieder Putzen - Selbstreinigende Oberflächen, *Die Nacht, die Wissen schafft*, Hannover, Deutschland, 01. November 2008

Posterpräsentationen:

- J. O. Kliemann, J. Stötzner, H. Gutzmann, T. Klassen, D. W. Bahnemann, Highly reactive Photocatalytic TiO_2 Layers produced by Cold Gas Spraying, *Third International Conference on Semiconductor Photochemistry*, Glasgow, Schottland, 16. April 2010
- J. Stötzner, D. W. Bahnemann, Nanocrystalline Photocatalytic Coatings: Activity vs. Coating Parameters, *International Conference on Molecular/Nano-Photochemistry*, Kairo, Ägypten, 24.-28. Februar 2008