

KONVEKTA AG

**Entwicklung eines innovativen photokatalytischen
Luftreinigungsverfahrens für Fahrzeug-Klimageräte zur
Entfernung von Stickoxiden und anderen
Luftschadstoffen (PHOTONOX)
Phase 1**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 35264/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Jonathan Z. Bloh (DECHEMA-Forschungsinstitut)

Prof. Roland Marschall (Universität Bayreuth, Physikalische Chemie III)

Dr. Michael Sonnekalb (Konvekta AG)

November 2023

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern

Verzeichnis von Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Zusammenfassung

Einleitung

Hauptteil

Arbeitspaket 1.1: Synthese von neuen dotierten SrTiO₃-Materialien (UBT)

Arbeitspaket 1.2: Mesostrukturierung (UBT)

Arbeitspaket 2.1: Auslegung und Aufbau der Laborversuchsanlage (DFI)

Arbeitspaket 2.2: Aktivitätsbestimmung von Referenz und SrTiO₃ (DFI)

Arbeitspaket 2.3: Untersuchungen zu Lichtintensität/Massetransport (DFI)

Arbeitspaket 2.4: Feldtests als Referenzmessungen (Konvekta)

Arbeitspaket 3.1: Definition der Anforderungen (Konvekta)

Fazit

Literatur

Verzeichnis von Tabellen

Verzeichnis von Bildern

- Abbildung 1 Arbeitspakete und Zeitplan des Projektes für Phase 1 und Phase 2
- Abbildung 2 SrTiO₃ aus der MS-Synthese, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme
- Abbildung 3 Röntgendiffraktogramme von Al-dotiertem SrTiO₃ mit steigendem Al-Gehalt zeigen phasenreine Produkte
- Abbildung 4 Mesoporöses SrTiO₃ aus neu-entwickelter Sol-Gel-Synthese, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme
- Abbildung 5 Grafische Darstellung des gemessenen NO_x-Abbaus bei ausgewählten Materialien. Dargestellt ist der initiale Abbau (schwarz) und der nach 5h Versuchsdauer (rot). Die durchgezogene Linie gibt jeweils den Wert des besten Referenzmaterials wieder, während die unterbrochenen Linien das Meilensteinziel zeigen.
- Abbildung 6 NO und NO₂-Messung in einem Linienbus in Frankfurt
- Abbildung 7 Dachluftkanal in einem Solaris Urbino

Verzeichnis von Tabellen

- Tabelle 1 Ergebnisse zum NO- und NO_x-Abbau der untersuchten Referenzmaterialien
- Tabelle 2 Ergebnisse zum NO- und NO_x-Abbau ausgewählter SrTiO₃-Materialien aus diesem Projekt
- Tabelle 3 Typische Abmessungen und Luftgeschwindigkeiten in Dachklimaanlagen für Busse

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

- AP Arbeitspaket
- CR nasschemische Synthesen unter Einsatz von Komplexierungsreagenzien
- DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen
- DFI DECHEMA-Forschungsinstitut
- Ggü gegenüber
- LED Leuchtdiode
- MS-Synthese Salzschmelzen-Synthese
- SSR Festphasensynthese
- UBT Universität Bayreuth
- UVA Ultraviolettlicht-A
- VOC flüchtige organische Verbindung

Zusammenfassung

Konvekta hat das Anforderungsprofil für den Einsatz in einem Linienbus erstellt. Typisch für den Einsatz in Fahrzeugklimaanlagen sind große Frischluftmengen und die sehr kurze Verweilzeit der Luftpartikel im Kontakt mit der beschichteten Oberfläche. Zusammen mit DFI wurden erste Konzepte für den Einbau in einen Bus erstellt und daraus vom DFI abgeleitet die Laborversuchsanlage aufgebaut. Messungen im Innenraum eines emissionsfreien Elektrobusses beim Linieneinsatz in Frankfurt zeigten im Mittel mindestens genauso hohe NO_x-Belastungen wie stationäre Messstellen. Spitzen lagen deutlich darüber. Dies bestätigt, dass die eingebaute Filtertechnik nicht die von außen eindringenden NO_x-Emissionen reduziert. Gleichzeitig hat die EU die kürzlich von der WHO vorgeschlagene Verschärfung der Grenzwerte aufgegriffen. Dies zeigt den Handlungsbedarf auf.

Die Uni Bayreuth hat erfolgreich neue Materialien zum photokatalytischen Abbau der NO_x entwickelt. Es wurde SrTiO₃ auf unterschiedliche Arten hergestellt und teilweise zusätzlich mit Al dotiert. Durch Mesostrukturierung konnte die Porosität und damit die wirksame Oberfläche der Materialien erhöht werden. Von den aussichtsreichsten Kandidaten wurden entsprechende Mengen dem DFI zur weiteren Untersuchung bereitgestellt. Beim DFI konnte gezeigt werden, dass diese Materialien deutlich höhere Raten bezüglich des Abbaus von NO_x zu Nitrat haben als das vom Stand der Technik bekannte TiO₂. Zudem sind die SrTiO₃ deutlich selektiver, so dass aus NO weniger NO₂ entsteht. Die hohe Wirksamkeit und Selektivität sind Voraussetzung für die erfolgreiche Umsetzung im Fahrzeug, weil kurze Verweilzeiten dies erfordern und die UVA-LEDs möglichst energiesparend betrieben werden sollen.

Da alle Ziele der Meilensteine erreicht wurden, spricht nichts gegen eine Fortführung des Projektes in Phase 2, der Erprobung im Fahrzeug.

Das Projekt erfolgte in Zusammenarbeit von Universität Bayreuth, DECHEMA-Forschungsinstitut und Konvekta AG mit Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az 35264/01). Eine Anschlussförderung (Phase 2) wird aufgrund der positiven Projektergebnisse angestrebt.

Einleitung

Unsere Atemluft ist eine unserer wichtigsten Ressourcen. Leider ist sie auch heute noch sehr stark mit vielen Schadstoffen belastet. In letzter Zeit wird vor allem das giftige Stickstoffdioxid (NO₂) sehr kritisch gesehen. Viele deutsche Städte halten den seit 2010 EU-weit gültigen Grenzwert für NO₂ von 40 µg/m³ im Jahresmittel seit Jahren nicht ein.¹ Die Europäische Umweltagentur macht diese erhöhten Werte für 13.000 bis 45.000 vorzeitige Todesfälle pro Jahr in Deutschland verantwortlich.² Die Europäische Kommission hat inzwischen den Entwurf der neuen Luftqualitätsrahmenrichtlinie veröffentlicht. Die Grenzwerte sollen enger an die aktuellen Empfehlungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) angeglichen werden. Den Jahresgrenzwert für Stickstoffdioxid will die Kommission von derzeit 40 auf 20 µg/m³ absenken. Der WHO-Richtwert liegt hier bei nur 10 µg/m³.³

Die Schadstoffbelastung wird heute hauptsächlich auf Basis von an bestimmten Standorten gemessenen Jahresmittelwerten diskutiert. Eine Differenzierung zwischen der tatsächlichen Exposition einzelner Personen oder Personengruppen findet nicht statt. Im Gegensatz zu zahlreichen Auswertungen der Außenluftbelastung existieren nur wenige Studien zu den NO₂-Konzentrationen im Innenraum von Fahrzeugen.⁴ Untersuchungen zufolge ist die Belastung von Fahrern und Passagieren in Fahrzeugen jedoch sogar deutlich höher als in der Außenluft.⁵ So kommt eine im Jahr 2017 in Schlesien durchgeführte Studie zu einem verheerenden Ergebnis. Während die NO₂-Belastung von Fußgängern an einer stark befahrenen Straße mit 38 µg/m³ noch knapp unterhalb des EU-weit gültigen Grenzwertes lag, war sie im Innenraum von Bussen mit 68 µg/m³ und in Autos mit 102 µg/m³ deutlich darüber. Dabei handelt es sich um Mittelwerte, einzelne Stichproben liegen noch ein Vielfaches darüber.⁶ Auch eine Studie aus Stockholm kommt zu dem Ergebnis, dass die NO₂-Belastung in Taxis, Bussen und LKWs das 1,8-2,8-fache des entsprechenden Außenluftwertes beträgt.⁷ Weitere Studien dazu aus Korea und Paris bestätigen höhere Konzentrationen in Taxiinnenräumen gegenüber der Außenluft, in Paris beispielsweise durchschnittlich 139 µg/m³, regelmäßig wurden sogar >180 µg/m³ gemessen.^{8,9} Es ist daher wahrscheinlich, dass sogar der Gefahrgrenzwert für Arbeitsplätze von 250 µg/m³ punktuell überschritten wird.

Die Ursache liegt hier klar darin, dass die Belüftungssysteme der Fahrzeuge ihre "Frischluft" aus einem sehr belasteten Umfeld, sprichwörtlich direkt aus dem Auspuff ihres Vordermanns, beziehen. Vor allem bei stehendem oder stockendem Verkehr, d.h. insbesondere im Berufsverkehr bei starken Verkehrsspitzen, ist der Abstand zu den Emissionsquellen besonders gering und die Belastung am höchsten. Konventionelle Reinigungssysteme filtern fast kein NO₂ aus der angesaugten Luft heraus, so dass dieses dann ungehindert in das Fahrzeuginnere gelangt. Während die meisten Personen lediglich etwa eine Stunde am Tag im Verkehr verbringen, so sind einige Berufsgruppen wie beispielsweise Bus- oder Taxifahrer, Post- und Paketboten oder Berufskraftfahrer überproportional von dieser Belastung betroffen, welche in diesen Fällen durchaus den Charakter einer chronischen Exposition hat.^{7,8,9}

Neben NO_x ist der Fahrzeuginnenraum häufig auch mit anderen Schadstoffen wie flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOCs) belastet, welche teilweise aus der Außenluft stammen, aber auch als Ausdünstungen von Materialien im Fahrzeug entstehen können. In einigen Bereichen, wie beispielsweise bei landwirtschaftlichen Maschinen kommen noch spezifische Schadstoffe etwa durch Düngung und den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln dazu. Diesen wird heutzutage in der Regel mit Adsorptionsfiltern (meist Aktivkohle) begegnet. Diese Technik hat jedoch einige Nachteile.

Zwar sind diese in der Regel sehr effektiv in der Filterleistung gegenüber VOCs, jedoch weniger effizient bei der Entfernung von Stickoxiden. Die Filterleistung nimmt darüber hinaus mit der Standzeit deutlich ab (da der Filter zunehmend zugesetzt ist). Insbesondere bei Fahrzeugen, die oft in stark verschmutzten Umgebungen betrieben werden, führt dies dazu, dass die Filter bereits nach kurzer Zeit keine ausreichende Wirkung mehr aufweisen. Werden diese nicht regelmäßig erneuert oder ist die Belastung besonders stark, so dringen die giftigen Stoffe ungehindert in den Fahrzeuginnenraum ein.

Außerdem werden bei diesen Systemen die Schadstoffe nicht umgewandelt, sondern lediglich auf dem Filter adsorbiert. Dadurch können sie prinzipiell unter ungünstigen Bedingungen (saubere Außenluft, stark

zugesetzter Filter, hohe Temperaturen) auch wieder an die Luft und somit in den Fahrzeuginnenraum abgegeben werden. Die Filter bieten außerdem durch die dort vorhandenen adsorbierten organischen Verbindungen und Feuchtigkeit ideale Lebensbedingungen für Mikroorganismen, welche gegebenenfalls an den Fahrzeuginnenraum weitergegeben werden können. Eine „Regeneration“ bzw. Säuberung dieser Filter findet nicht statt, sie werden lediglich bei der Wartung ausgetauscht. Die „verbrauchten“ Filter werden dann in der Regel entsorgt. Somit stellen Aktivkohlefilter insgesamt keine zufriedenstellende nachhaltige Lösung zur Entfernung von Stickoxiden aus der Innenluft von Fahrzeugen dar.

Abhilfe könnte hier der Einsatz von photokatalytischen Luftfiltersystemen schaffen. Photokatalysatoren wie Titandioxid erzeugen unter Bestrahlung mit UVA-Licht sehr reaktive und kurzlebige Sauerstoffspezies, welche in der Lage sind, praktisch alle Luftschadstoffe sowie Krankheitserreger zu oxidieren und damit unschädlich zu machen. In Gegensatz zu klassischen Adsorptionsfiltern werden die Schadstoffe nicht einfach abgetrennt, sondern irreversibel zerstört. Das Verfahren ist relativ unspezifisch und fast universell wirksam, lediglich bereits maximal oxidierte Verbindungen wie mineralische Stäube können nicht abgebaut werden. Bereits nachgewiesen ist unter anderem die Wirkung gegenüber NO_x, SO_x, Ozon, Ammoniak, VOCs sowie Bakterien, Pilze und Viren. Insbesondere die Wirkung gegenüber letzteren stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber Adsorptionsfiltern dar, welche im Gegensatz dazu sogar die Verbreitung von Mikroorganismen fördern können.¹⁰ Das für die Anregung des Photokatalysators notwendige UVA-Licht kann heutzutage sehr kostengünstig und effizient (Wirkungsgrad >50%) mittels LEDs erzeugt werden.

Bei einigen Schadstoffen können durch einen unvollständigen Umwandlungsprozess schädlichere Stoffe gebildet werden als ursprünglich vorhanden waren. So kann beispielsweise aus Stickstoffmonoxid (NO) das schädlichere NO₂ werden.¹¹ Um dies zu verhindern muss einerseits der Prozess so ausgelegt werden, dass eine vollständige Entgiftung stattfindet, und andererseits der verwendete Katalysator optimiert werden, damit er besonders aktiv gegenüber den schädlichsten Verbindungen ist. Ein solcher Ansatz wurde vor kurzem für den beschriebenen Fall mit NO₂ erfolgreich umgesetzt. Ein mit Eisenionen beladener Titandioxid (TiO₂)-Photokatalysator kann selektiv NO zu Nitrat oxidieren, ohne dabei NO₂ freizusetzen.¹² Das Endprodukt der Reaktion, Nitrat, lagert sich auf dem Photokatalysator ab und muss daher in regelmäßigen Intervallen durch Waschen mit Wasser entfernt werden.

Grundsätzlich ist nur TiO₂ als Photokatalysator für diese Anwendung relativ gut erforscht. Insgesamt ist jedoch die erreichte Photoneneffizienz bei diesem Material mit in der Regel deutlich unter 10 % relativ gering, was zu einer hohen benötigten Lichtintensität und damit hohem Energieverbrauch führt. Aus anderen Anwendungsbereichen der Photokatalyse sind jedoch auch alternative Materialien wie beispielsweise Strontiumtitanat (SrTiO₃) bekannt, welche deutliche höhere Effizienzen als TiO₂ aufweisen, z.B. bis zu 96 % in der photokatalytischen Wasserspaltung.^{13,14} Die Bandlücke und Bandpositionen von SrTiO₃ sind identisch mit denen von TiO₂, trotzdem wurde das Material bislang kaum für die photokatalytische Luftreinigung evaluiert und optimiert, die grundsätzliche Eignung für diese Anwendung wurde jedoch bestätigt.¹⁵

Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich aus den speziellen Anforderungen für den Einsatz in Klimageräten. Zwar gibt es bereits Entwicklungsprojekte für photokatalytische Luftreinigungssysteme für Innenräume (bspw. das KMU-Innovativ Projekt „PhRischLuft“) und einzelne entsprechende kommerzielle Produkte, diese unterscheiden sich jedoch sehr deutlich in ihren Anforderungen von Anwendungen in Fahrzeugen. Erstens steht hier vor allem der Abbau von VOCs und Krankheitserregern im Vordergrund, auf die spezifischen Anforderungen zum Abbau von NO_x (Selektivität und Nitratentfernung) wird dabei nicht eingegangen. Außerdem sind diese Geräte in der Regel auf den Umluftbetrieb ausgelegt mit Luftaustauschraten im Bereich von Minuten. Da kaum Eintrag von neuer belasteter Luft erfolgt, reicht es in der Regel aus, wenn diese Systeme die Schadstoffe innerhalb von Minuten bis Stunden abbauen können.

Im Gegensatz dazu werden Klimageräte für Fahrzeuge mit sehr hohen Luftdurchsätzen bei kleinem Volumen und mit einem großen Anteil an Frischluft betrieben. Die Folge sind sehr kurze Verweilzeiten von oft nur wenigen Millisekunden, in denen die belastete Luft gereinigt werden muss. Dementsprechend müssen dafür passende Luftreinigungssysteme eine um mehrere Größenordnungen höhere Aktivität aufweisen, um den

höheren Fluss an Schadstoffen zu bewältigen. Die Aktivität der Photokatalysatoren kann prinzipiell über eine höhere Lichtintensität erhöht werden. Die größte Herausforderung ist dabei die Entwicklung einer geeigneten Geometrie, die einerseits eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung des Photokatalysators erreicht und andererseits sicherstellt, dass alle Schadstoffmoleküle überhaupt innerhalb der kurzen Verweilzeit auf den Photokatalysator treffen. In diesem Kontext ist außerdem die Optimierung des Katalysators in Hinblick auf eine mikroporöse, möglichst hohe Oberfläche sinnvoll. Darüber hinaus ist aktuell nicht bekannt, welche Lichtintensitäten notwendig sind, um bei solch kurzen Kontaktzeiten einen guten Abscheidungsgrad zu erreichen. Außerdem ist die Verwendung eines effizienteren Photokatalysators wie SrTiO_3 sinnvoll, um den ansonsten hohen Stromverbrauch der Lichtquellen bei diesen hohen Lichtintensitäten zu reduzieren.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung einer photokatalytischen Luftreinigungseinheit, welche direkt in Klimageräte von ÖPNV (Busse, Bahnen) und Nutzfahrzeugen integriert werden kann. So wird die Umgebungsluft vor dem Einleiten in den Fahrzeuginnenraum von den Luftschadstoffen gereinigt. Einerseits werden die Fahrzeuginsassen so direkt vor den Luftschadstoffen geschützt und somit ein Beitrag zum Gesundheitsschutz geleistet. Andererseits werden die Schadstoffe auch nachhaltig aus der Luft entfernt, so dass die eingesetzten Klimageräte effektiv auch die Umgebungsluft reinigen. Angesichts der hohen Luftaustauschraten von bis zu $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ pro Fahrzeug kann so auch eine allgemeine Reduktion der Luftschadstoffe in der Außenluft erreicht werden, womit auch die Umwelt vor diesen Schadstoffen geschützt wird. Schließlich soll durch die Entwicklung effizienterer Photokatalysatoren auch der Energieverbrauch des Reinigungssystems reduziert werden. Im Gegensatz zu den aktuell häufig verwendeten Aktivkohle-Filtern, welche in regelmäßigen Abständen erneuert und entsorgt werden müssen, soll das hier zu entwickelnde System mindestens über die gesamte Fahrzeuglebensdauer funktionsfähig bleiben und stellt somit einen nachhaltigeren Ansatz dar. So leistet das Projekt insgesamt Beiträge zum Gesundheits- und Umweltschutz sowie zur Energieeffizienz und Nachhaltigkeit.

Das Projekt ist für eine Gesamtlaufzeit von 4 Jahren (48 Monate) geplant, die sich in 2 jeweils 24 Monate lange Phasen aufteilt.

An der UBT wurden in Phase 1 neue Photokatalysator-Materialien basierend auf Strontiumtitanat (SrTiO_3) hergestellt und am DFI auf ihre Eignung für den Stickoxidabbau untersucht und mit dem Stand der Technik (TiO_2) verglichen. Besonderes Augenmerk lag dabei auch auf der Modifizierung der Materialien mit Metallionen, eine Strategie, welche bereits in einigen Fällen sehr erfolgreich war, um die Aktivität von SrTiO_3 zu erhöhen.^{16,17} Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Strukturierung der Katalysatoren, so dass dieser eine möglichst poröse, raue Struktur mit einer hohen Oberfläche aufweist. Dies kann einerseits den Transport der Schadstoffe zur Katalysatoroberfläche verbessern, und andererseits durch die höhere Oberfläche auch die Aktivität erhöhen.

Parallel dazu fanden am DFI Messungen zur Effektivität der Photokatalyse zur Entfernung von NO_x unter den für die Klimageräte relevanten Bedingungen (sehr kurze Verweilzeit, hohe Lichtintensität) statt. Ziel dieser Messungen war es, die benötigte Lichtintensität und Massetransportraten zu bestimmen um unter diesen Bedingungen ausreichend hohen Schadstoffabbau zu erreichen. Zusammen mit Konvekta wurden verschiedene Geometrien zur Anordnung von Photokatalysator und Lichtquelle im Strömungskanal evaluiert und in verkleinertem Maßstab am DFI vermessen. Zusätzlich wurden verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung der photokatalytisch aktiven Schichten untersucht und dabei verschiedene Trägermaterialien und Beschichtungstechniken verglichen.

In Phase 1 hat Konvekta geeignete Einbauräume in seinen Klimaanlage identifiziert. Aufgrund der hohen Individualität der gefertigten Aggregate ist es von besonderem Interesse einen möglichst universellen und modularen Bauraum für das Gerät zu identifizieren, so dass eine einmal entwickelte photokatalytische Reinigungseinheit in möglichst vielen bzw. allen Varianten eingesetzt werden kann. Es wurden auch Referenzmessungen in einem Stadtbus durchgeführt, um erstens den Ist-Zustand zu dokumentieren und zweitens die Messtechnik im Fahrbetrieb zu erproben.

In Phase 2 soll basierend auf den Ergebnissen der oben genannten Untersuchungen und Entwicklungen ein Prototyp von der Konvekta gefertigt und vermessen werden. Dabei soll möglichst auch die Wirksamkeit gegenüber anderen Luftschadstoffe sowie Krankheitserregern getestet werden.

Für Phase 1 wurden 4 Unterziele als Meilensteine formuliert:

- 1) Es ist ein Anforderungsprofil für das Gesamtsystem erstellt worden.
- 2) Die Laborversuchsanlage am DFI ist aufgebaut und erfolgreich validiert worden, Referenzmaterialien wurden charakterisiert.
- 3) Die Feldtests zur Ermittlung der Referenz-Belastung in Fahrzeugen wurden erfolgreich durchgeführt.
- 4) Neue Photokatalysatoren auf Basis von SrTiO_3 sind entwickelt worden, welche das TiO_2 -Referenzmaterial in ihrer NO_x -Abscheideleistung und Photoneneffizienz um mindestens 10 % übertreffen.

Hauptteil

In Abbildung 1 ist die Gliederung des Projektes in die Arbeitspakete der 2 Phasen gezeigt.

Arbeitspaket und beteiligte Partner	Zeitplan / Quartale															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Phase 1								Phase 2							
1. Materialentwicklung																
1.1 Synthese von neuen dot. SrTiO ₃ -Materialien (UBT)	■	■	■	■	■	■	■	■	4							
1.2 Mesostrukturierung (UBT)				■	■	■	■	■								
1.3 Entwicklung von Beschichtungen (UBT/DFI)										■	■	■	■			
2. Bestimmung der Effizienz																
2.1 Auslegung und Aufbau der Laborversuchsanlage (DFI)	■	■	■	■	■	2										
2.2 Aktivitätsbestimmung von Referenz und SrTiO ₃ (DFI)					■	■	■	■	■	■	■	■				
2.3 Untersuchungen zu Lichtintensität/Massetransport (DFI)							■	■								
2.4 Feldtests als Referenzmessungen (KON)			■	■	■	■	■	3								
2.5 Tests des Prototypen im Labor und Feld (KON/DFI)																■
3. Geräteentwicklung																
3.1 Definition der Anforderungen (KON)	■	■	1													
3.2 Evaluierung verschiedener Geometrien (KON/DFI)										■	■					
3.3 Nachbau und Vermessung der Geometrien (DFI)											■	■				
3.4 Bau eines Prototypen (KON)											■	■	■	■		
4. Dokumentation/Veröffentlichung (KON/UBT/DFI)	■															
5. Projektkoordination (KON/UBT/DFI)	■															

Abbildung 1: Arbeitspakete und Zeitplan des Projektes für Phase 1 und Phase 2

Arbeitspaket 1.1: Synthese von neuen dotierten SrTiO₃-Materialien (UBT)

Im Arbeitspaket AP 1.1 wurde Strontiumtitanat (SrTiO₃) mit verschiedenen Synthesemethoden und verschiedenen Dotierungen entsprechend Antrag hergestellt. Zum Einsatz kamen Festphasensynthese (SSR), Synthesen unter Einsatz von Salzschnmelzen (*molten salt* MS, eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Produkts ist rechts gezeigt), und nasschemische Synthesen unter Einsatz von Komplexierungsreagenzien (CR). Dabei wurde SrTiO₃ sowohl phasenrein als auch mit gezielten Nebenphasen (SrCO₃ oder Sr₃Ti₂O₇) hergestellt, um die photokatalytische Aktivität in der Wasserspaltung (durch Bildung einer Heterojunction mit Sr₃Ti₂O₇) und im photokatalytischen Abbau von Stickoxiden (verbesserte NOx-Adsorption durch SrCO₃) zu erhöhen. Hierbei konnte ein Einfluss des verwendeten TiO₂-Präkursors auf die Phasenreinheit des finalen Produkts aufgedeckt werden.

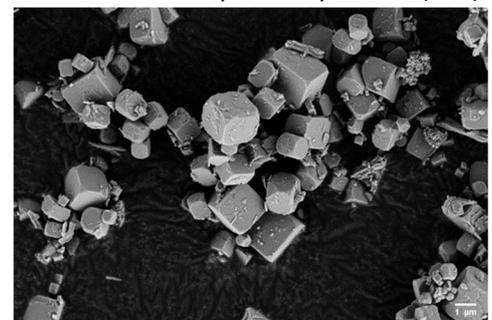


Abbildung 2. SrTiO₃ aus der MS-Synthese, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Phasenzusammensetzungen wurden von allen Materialien nach allen Synthesemethoden mit Röntgenpulverdiffraktion und Raman-Spektroskopie verifiziert, Absorptionsspektroskopie bestätigt die erwarteten Bandlücken bei 3,2 eV.

Das Dotieren mit Aluminium hat keinen Einfluss auf die kristalline Struktur oder die Morphologie der Produkte in allen Synthesewegen, rechts sind Röntgendiffraktogramme mit bis zu 10 % Dotierung mit Aluminium gezeigt, die Produkte sind phasenrein SrTiO_3 zuzuordnen. Während dieses AP haben wir weiterhin eine neue Art des Aluminium-Dotierens (Ersatz von Titan in der Synthese oder zusätzliche Zugabe von Aluminium) untersucht, eine in der Literatur bisher unbeachtete Fragestellung. Weiterhin kombinierten wir synthetisch Al-Dotierung mit zusätzlicher SrCO_3 -Bildung.

Im aktuellen Stand des AP 1.1 lässt sich festhalten, dass bereits mehrere unserer neuen Materialien die Anforderungen des Meilensteins 4 erfüllen. In Zusammenarbeit mit dem DFI (AP 2) konnten wir herausfinden, dass sowohl undotiertes SrTiO_3 aus der CR-Synthese als auch Al-dotiertes SrTiO_3 mit und ohne SrCO_3 (aus MS-Synthese) hohe Aktivitäten im NO-Abbau (bis zu 25% nach 5h) und weit bessere Selektivitäten als TiO_2 (bis zu 39 %) zeigen.

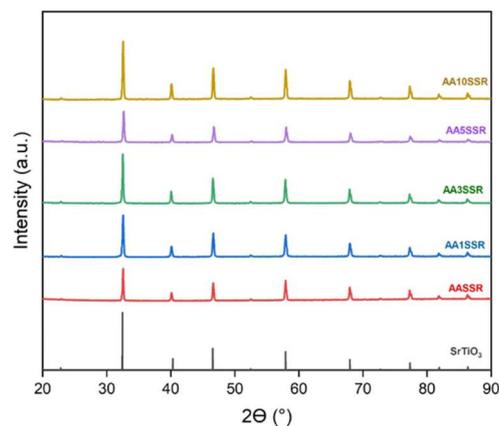


Abbildung 3. Röntgendiffraktogramme von Al-dotiertem SrTiO_3 mit steigendem Al-Gehalt zeigen phasenreine Produkte.

Arbeitspaket 1.2: Mesostrukturierung (UBT)

Im Arbeitspaket AP 1.2 haben wir bereits einige Fortschritte bei der Mesostrukturierung von SrTiO_3 erzielen können. Dafür haben wir eine völlig neue Sol-Gel-Synthese unter Verwendung von Strontiumisopropoxid und Titanisopropoxid entwickelt, um die Herstellungstemperaturen für eine Nanostrukturierung zu senken. Diese konnten wir auf unter 600 °C senken. Unter Einsatz von Block-Copolymeren als Template konnte mesoporöses SrTiO_3 mit einer mittleren Porengröße von 8 nm hergestellt werden, bei einer hohen spezifischen Oberfläche von 64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Das poröse SrTiO_3 zeigt außerdem eine sehr raue Oberfläche (Abbildung 4). Experimente zur Al-Dotierung und zur photokatalytischen NO_x -Aktivität wurden durchgeführt.

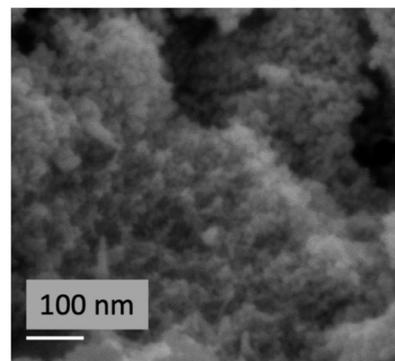


Abbildung 4. Mesoporöses SrTiO_3 aus neu-entwickelter Sol-Gel-Synthese, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Arbeitspaket 2.1: Auslegung und Aufbau der Laborversuchsanlage (DFI)

Die bestehende Versuchsanlage am DFI wurde für dieses Projekt umgerüstet bzw. erweitert. Als Lichtquelle wird jetzt ein Hochleistungs-UVA-LED-Strahler mit bis zu 1000 mW/cm^2 Lichtintensität eingesetzt (ggü. 1 mW/cm^2 bei Standard nach ISO 22197-1), um entsprechend intensivierte Bedingungen darstellen zu können. Die Versuchskammer selbst ist modular gestaltet und kann verschiedene Geometrien abbilden, welche einen verkleinerten Maßstab der Geometrie in der Klimaanlage darstellen. Diese Arbeiten waren eng abgestimmt mit denen von Konvekta im AP 3.1.

Arbeitspaket 2.2: Aktivitätsbestimmung von Referenz und SrTiO₃ (DFI)

Die Materialien wurden nach dem internationalen Standard ISO 22197-1 analysiert und bewertet. Bei diesem Test wird Stickstoffmonoxid (NO) in einer Konzentration von 1 ppm eingesetzt und photokatalytisch umgesetzt. Dabei werden sowohl die Konzentrationen des NO als auch des Gesamt-NO_x bei der Reaktion verfolgt. Idealerweise wird NO_x insgesamt abgebaut und nicht nur NO in andere Stickstoffverbindungen umgewandelt. Die Fähigkeit zum Gesamt-NO_x-Abbau ist daher das hier verwendete Gütekriterium. Diese wurde anfänglich sowie nach einer Versuchsdauer von 5 Stunden bewertet, um die Stabilität der Materialien zu bewerten. Zu Beginn des Projektes wurden zwei kommerziell verfügbare Titandioxid-Pulver als Referenzmaterialien bzw. Stand-der-Technik untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Material Aeroxide P25 von Evonik in allen Metriken eine deutlich bessere Performance aufweist (Tabelle 1). Insgesamt ist der Abbau von NO deutlich höher als der von NO_x, entsprechend wird NO vor allem in andere NO_x (wie NO₂) und nicht so effizient in Nitrat umgewandelt. Die Abbaueffizienz sinkt erwartungsgemäß leicht während der 5h Versuchsdauer, denn die hohe eingesetzte Konzentration (etwa 10–100-mal höher als in Umgebungsluft) führt zu einer stark beschleunigten Alterung. Mit der Untersuchung der Referenzmaterialien wurde der Meilenstein 2 abgeschlossen.

Tabelle 1: Ergebnisse zum NO- und NO_x-Abbau der untersuchten Referenzmaterialien.

	NO-Abbau, initial	NO-Abbau, 5h	NO_x-Abbau, initial	NO_x-Abbau, 5h
<i>Evonik Aeroxide P25</i>	42,2%	36,0%	11,1%	6,5%
<i>Tronox CristalACTIV PC105</i>	28,0%	22,8%	6,9%	3,9%

Ziel dieser Projektphase war es, den Stand der Technik im NO_x-Abbau um mindestens 10% zu übertreffen (Meilenstein 4). Dies entspricht einem NO_x-Abbau von 12,2% bzw. 7,2% nach 5h, wenn das beste getestete Material (P25) als Referenz eingesetzt wird.

Von den 3 bislang erprobten Syntheserouten lieferten vor allem die Citrat-Reduktions- (CR) und die Molten-Salt-Variante (MS) gute Ergebnisse. Das beste Material aus der CR-Route wurde bei 700 °C Kalzinationstemperatur erhalten (CR700) und weist einen anfänglichen NO_x-Abbau-Wert von 16,7% auf, der den des Referenzmaterials um 50% übertrifft. Auch nach 5h Versuchsdauer liegt der Abbau noch bei 9,3%, um 43% höher als beim Referenzmaterial. Der Abbau von NO ist zwar geringer, dies ist aber unerheblich, denn das Ziel ist es, NO_x zu entfernen und nicht NO in andere NO_x umzuwandeln.

Die Materialien aus der MS-Synthese zeigten zunächst keine guten Ergebnisse (AAMSC), es wurde nur ein anfänglicher NO_x-Abbau von 2,8% erreicht, deutlich unterhalb der Referenzmaterialien. Durch eine Dotierung mit 3% Aluminium konnte die Aktivität jedoch signifikant gesteigert werden. Dieses Material (AA3MS) zeigt mit einem anfänglichen NO_x-Abbau von 18,6% sogar den höchsten bislang gemessenen Wert, der 68% über denen der Referenz liegt. Nach 5h Versuchsdauer nimmt die Aktivität jedoch deutlich schneller als bei den anderen Materialien ab und erreicht nur noch 6,0%, was unter dem Referenzwert liegt. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn für die Synthese P25 statt Hombikat UV100 als Titan-Quelle eingesetzt wird (AP3MS900). In diesem Fall wirkt sich die Zugabe von 50% Strontiumcarbonat (SrCO₃) leicht positiv aus. Die Materialien aus der MS-Route weisen eine relativ geringe spezifische Oberfläche auf, welche vermutlich die Ursache für den starken Aktivitätsabfall ist, weil die Oberfläche relativ schnell mit Nitrat belegt und somit inaktiviert wird. Die in Phase 2 geplanten Arbeiten zur Strukturierung und damit Oberflächenerhöhung könnten hier in Zukunft dieses Problem beheben.

Die Materialien aus der Solid-State-Synthese (SSR) lieferten dagegen keine guten Ergebnisse (bspw. nur 2,8% NO_x-Abbau bei AASSR).

Tabelle 2: Ergebnisse zum NO- und NOx-Abbau ausgewählter SrTiO₃-Materialien aus diesem Projekt.

	NO-Abbau, initial	NO-Abbau, 5h	NOx-Abbau, initial	NOx-Abbau, 5h
CR700	27,9%	25,0%	16,7%	9,3%
AASSR	10,8%	4,3%	5,3%	1,1%
AAMSC	6,6%	1,4%	2,8%	0,4%
AA3MS	26,9%	15,3%	18,6%	6,0%
AP3MS900+SrCO ₃ (50%)	24,5%	10,6%	14,8%	3,8%

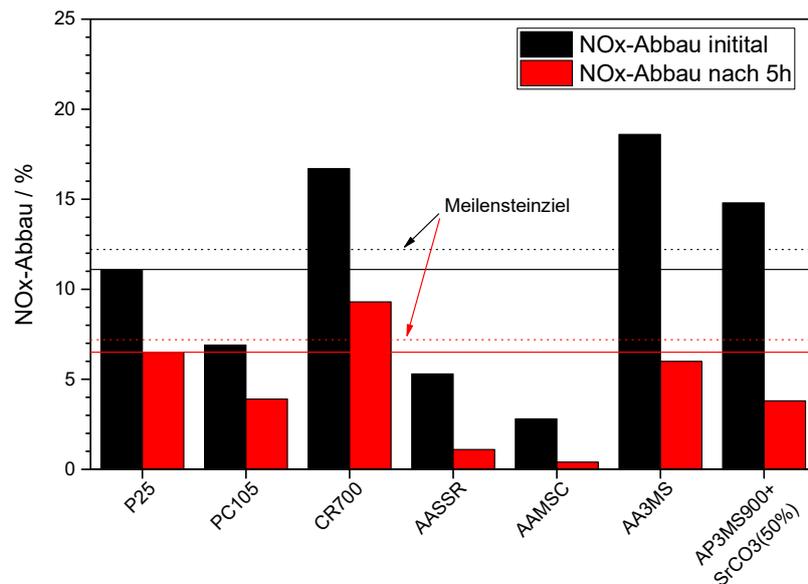


Abbildung 5: Grafische Darstellung des gemessenen NOx-Abbaus bei ausgewählten Materialien. Dargestellt ist der initiale Abbau (schwarz) und der nach 5h Versuchsdauer (rot). Die durchgezogene Linie gibt jeweils den Wert des besten Referenzmaterials wieder, während die unterbrochenen Linien das Meilensteinziel zeigen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes, dass der für die erste Projektphase angesetzte Meilenstein (Meilenstein 4) für die Aktivität der Materialien deutlich erreicht bzw. übertroffen wurde.

Arbeitspaket 2.3: Untersuchungen zu Lichtintensität/Massetransport (DFI)

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Intensivierung des Massetransports durch verbesserte Geometrien den NOx-Abbau verbessert. Dabei kann die Reaktionszeit (Verweilzeit) von anfänglich 500 auf bis zu 40 Millisekunden reduziert werden, ohne nennenswerte Einbußen beim NOx-Abbau. Eine Erhöhung der Lichtintensität ist vorteilhaft bis etwa 100 mW/cm² (ausgehend von 1 mW/cm²), allerdings nur, wenn der Massetransport gleichermaßen verbessert wird. Bei zu hohen Lichtintensitäten (>250 mW/cm²) kommt es außerdem zur photokatalytischen Oxidation der Luft und somit Bildung von NOx. Dies wird in den zukünftigen Designs in Phase 2 berücksichtigt, so dass die Zielgröße der spezifischen Lichtintensität bei maximal 100 mW/cm² liegt.

Arbeitspaket 2.4: Feldtests als Referenzmessungen (Konvekta)

Im Rahmen einer dreiwöchigen Messung (17.02. bis 08.03.2023) wurde die Stickoxidbelastung im Fahrzeuginnenraum eines Stadtbusses erfasst. Innerhalb dieser drei Wochen wurden 144 Stunden Messzeit

ausgewertet. Das Fahrzeug (Solaris Urbino 12 hydrogen) fuhr auf der Linie M36 in Frankfurt (Main), die in relativer Nähe auch an der Messstelle „Friedberger Landstraße“ vorbeiführt, sodass die im Fahrzeug erfassten Messwerte mit denen der stationären Messstelle verglichen werden können. Die Messergebnisse zeigen, dass die Messwerte im Fahrzeug häufig mit den Werten der stationären Messstelle korrelieren. Allerdings werden im Fahrzeug zum Teil sehr hohe Peaks der Konzentrationen von NO und NO₂ gemessen, die an der stationären Messstelle nicht erfasst werden (siehe folgende Abbildung). Diese Peaks sind auf lokale Ereignisse wie vorausfahrende Fahrzeuge oder Abgaseintrag durch Türöffnung zurückzuführen.

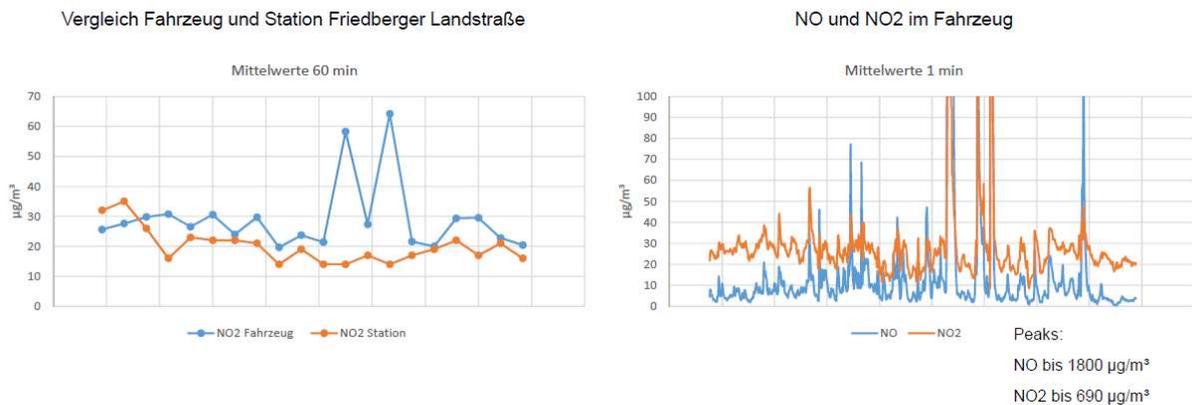


Abbildung 6: NO und NO₂-Messung in einem Linienbus in Frankfurt

Nachfolgend sind aktuelle Grenz- und Richtwerte für die NO₂-Konzentration aufgeführt:

- Grenzwerte Außenluft (39. BImSchV):
 - Jahresmittelwert darf 40 µg/m³ nicht überschreiten
 - Kurzzeitwert (1 h) von 200 µg/m³ (max. 18 Überschreitungen jährlich)
- Richtwerte Innenluft (Ausschuss für Innenraumrichtwerte, UBA):
 - Jahresmittelwert darf 40 µg/m³ nicht überschreiten
 - Kurzzeitwerte (1 h): 80 µg/m³ (Vorsorgerichtwert) bzw. 250 µg/m³ (Gefahrenrichtwert)
- Arbeitsplatzgrenzwert (TRGS 900):
 - Schichtmittelwert: 950 µg/m³
 - Kurzzeitwerte (max. 15 min) bis 1900 µg/m³ zulässig, solange Schichtmittelwert nicht überschritten wird

Zukünftig ist aber eine Verschärfung der Grenz- und Richtwerte zu erwarten. In den Luftgüteleitlinien der WHO vom 22.09.2021 wird ein Jahresmittelwert von 10 µg/m³ empfohlen. Weiterhin gibt es einen Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa, der vorsieht, dass folgende Grenzwerte (Außenluft) bis zum 01.01.2030 erreicht werden sollen:

- Jahresmittelwert darf 20 µg/m³ nicht überschreiten
- Kurzzeitwert (1 h) von 200 µg/m³ (max. 1 Überschreitungen jährlich)
- Tagesmittelwert von 50 µg/m³ (max. 18 Überschreitungen jährlich)

Eine Überschreitung dieser niedrigeren Grenzwerte ist wahrscheinlich. Um die Relevanz fundierter bewerten zu können, soll in der Projektphase 2 eine längere Feldmessung durchgeführt werden.

Arbeitspaket 3.1: Definition der Anforderungen (Konvekta)

Im Bus ist eine Spannungsversorgung mit 24 VDC nominal (18-32 VDC, 26 VDC normal) gegeben. Die elektrische Leistungsaufnahme soll so gering wie möglich sein. UV-Licht (insbesondere außerhalb UVA) darf nicht zur Beschädigung von benachbarten Bauteilen führen. Die Einhausung muss UV-beständig sein. UV-Licht darf nicht entweichen. Standardanlagen für Busse sind die Konvekta UL500 und UL700. In Tabelle 3 sind die typischen Abmessungen und Luftmengen aufgelistet

Dachklimaanlage	UL 500	UL 700
Innenluftwärmetauscher	2	2
Länge und Höhe	1005 mm x 152 mm	1525 mm x 152 mm
Luftmenge (bis zu 100% Frischluft)	max. 4720 m ³ /h	max. 7080 m ³ /h
typische Luftmenge	2000 m ³ /h	3000 m ³ /h
Anströmgeschwindigkeit Luftfilter	1,8 – 4,2 m/s	1,8 – 4,2 m/s

Tabelle 3: Typische Abmessungen und Luftgeschwindigkeiten in Dachklimaanlagen für Busse

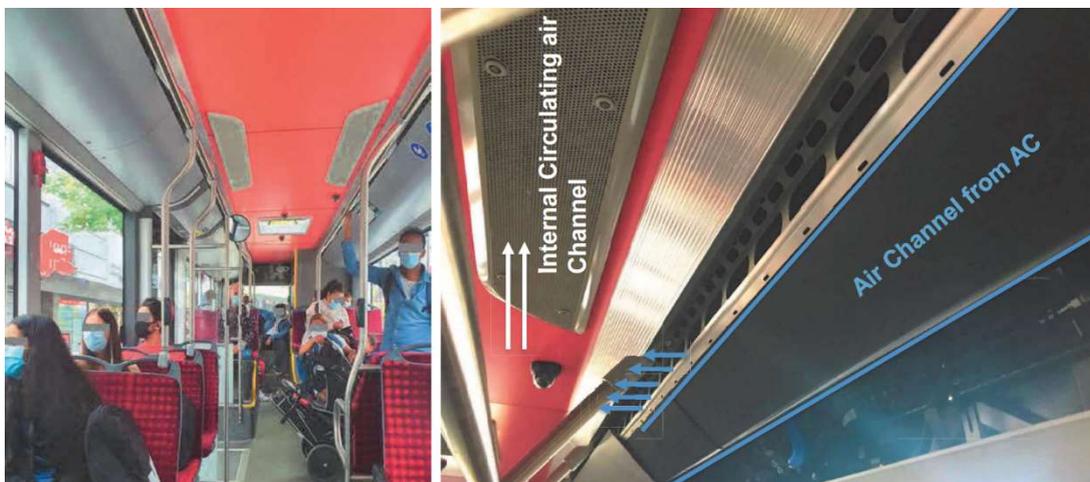


Abbildung 7: Dachluftkanal in einem Solaris Urbino

Im Dachluftkanal direkt unterhalb der Dachanlage sind auf einer Länge von 1,5 bis 2 Meter noch keine Austrittsöffnungen vorgesehen, um einen Luftkurzschluss zu verhindern. Dieser Bereich ist ebenfalls für den Einbau des Prototyps geeignet. Die Abmessungen können je nach Bustyp variieren. In Abbildung 7 ist die Einbausituation beim Solaris Urbino gezeigt. Der Luftkanal hat einen Querschnitt von etwa 0,05 m² und die mittlere Luftgeschwindigkeit ist typischerweise 3 bis 5 m/s.

Bei einer typischen Tiefe eines Luftfilters von 20 mm würde sich im Ansaug vor dem Innenluftwärmetauscher eine Verweilzeit von 11 Millisekunden ergeben. Würde man im Dachluftkanal eine entsprechende Filterstrecke auf z.B. 500 mm anbringen, würde die Verweilzeit auf 100 Millisekunden ansteigen.

Fazit

Die in den Meilensteinen 1 bis 4 gesetzten Ziele konnten erreicht bzw. übertroffen werden.

Messungen bestätigen, dass die bisher eingesetzte Technik nicht die NO_x-Belastung im Fahrzeuginnenraum reduziert bzw. dass sogar deutlich höhere Konzentrationen als an Messstationen am Straßenrand auftreten.

Die neuen Photokatalysatoren mit SrTiO₃ sind erheblich besser und auch selektiver als der Stand der Technik mit TiO₂. Damit können energiesparende UVA-LEDs eingesetzt werden und die Reaktionszeit entspricht etwa den berechneten Verweilzeiten. Dies ermutigt in Phase 2 die Ergebnisse in einem neuartigen Luftfilter umzusetzen.

Voraussetzung ist eine möglichst große aktive Oberfläche (AP1.2) und eine erfolgreiche Umsetzung für ein Beschichtungsverfahren (AP 1.3). Es ist ein möglichst ökonomisches Verfahren dazu auszuwählen.

Die Einbindung in die Klimaanlage und Luftführungssysteme des Fahrzeugs als auch geeignete und kostengünstige Messverfahren zur bedarfsgerechten Regelung der Stickoxidumwandlung müssen in Phase 2 (AP 3.4) erfolgen. Nach erfolgreicher Überprüfung im Labor kann dann ein Einsatz im Fahrzeug stattfinden (AP 2.5). Auch eine Reinigung und Entfernung des Nitrats von der Oberfläche des Katalysators ist zu beachten.

Ökologisch sollte das anfallende und ausgewaschene Nitrat unbedenklich sein, da diese kleinen Mengen über die Kanalisation der Abwasserbehandlung zugeführt werden.

Literatur

- (1) Kurtenbach, R.; Kleffmann, J.; Niedojadlo, A.; Wiesen, P. Primary NO₂ Emissions and Their Impact on Air Quality in Traffic Environments in Germany. *Environ. Sci. Eur.* **2012**, *24* (1), 21–28. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-21>.
- (2) European Environment Agency. *Air Quality in Europe — 2017 Report*; 2017. <https://doi.org/10.2800/22775>.
- (3) Niebaum, A. (VDI): Neue Grenzwerte für Luftschadstoffe in der EU. 09.11.2022 <https://www.vdi.de/news/detail/neue-grenzwerte-fuer-luftschadstoffe-in-der-eu>
- (4) Zulauf, N.; Dröge, J.; Klingelhöfer, D.; Braun, M.; Oremek, G. M.; Groneberg, D. A. Indoor Air Pollution in Cars: An Update on Novel Insights. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16* (13). <https://doi.org/10.3390/ijerph16132441>.
- (5) Hachem, M.; Saleh, N.; Paunescu, A. C.; Momas, I.; Bensefa-Colas, L. Exposure to Traffic Air Pollutants in Taxicabs and Acute Adverse Respiratory Effects: A Systematic Review. *Sci. Total Environ.* **2019**, *693*, 133439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.245>.
- (6) Żak, M.; Melaniuk-Wolny, E.; Widziewicz, K. The Exposure of Pedestrians, Drivers and Road Transport Passengers to Nitrogen Dioxide. *Atmos. Pollut. Res.* **2017**, *8* (4), 781–790. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.10.011>.
- (7) Lewné, M.; Nise, G.; Lind, M. L.; Gustavsson, P. Exposure to Particles and Nitrogen Dioxide among Taxi, Bus and Lorry Drivers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2006**, *79* (3), 220–226. <https://doi.org/10.1007/s00420-005-0047-6>.

- (8) Son, B.; Yang, W.; Breyse, P.; Chung, T.; Lee, Y. Estimation of Occupational and Nonoccupational Nitrogen Dioxide Exposure for Korean Taxi Drivers Using a Microenvironmental Model. *Environ. Res.* **2004**, *94* (3), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.08.004>.
- (9) Zagury, E.; Le Moullec, Y.; Momas, I. Exposure of Paris Taxi Drivers to Automobile Air Pollutants within Their Vehicles. *Occup. Environ. Med.* **2000**, *57* (6), 406–410. <https://doi.org/10.1136/oem.57.6.406>.
- (10) Viegas, C.; Monteiro, A.; dos Santos, M.; Faria, T.; Caetano, L. A.; Carolino, E.; Quintal Gomes, A.; Marchand, G.; Lacombe, N.; Viegas, S. Filters from Taxis Air Conditioning System: A Tool to Characterize Driver's Occupational Exposure to Bioburden? *Environ. Res.* **2018**, *164* (January), 522–529. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.03.032>.
- (11) Bloh, J. Z.; Folli, A.; Macphee, D. E. Photocatalytic NO_x Abatement: Why the Selectivity Matters. *RSC Adv.* **2014**, *4* (86), 45726–45734. <https://doi.org/10.1039/C4RA07916G>.
- (12) Patzsch, J.; Spencer, J. N.; Folli, A.; Bloh, J. Z. Grafted Iron(III) Ions Significantly Enhance NO₂ Oxidation Rate and Selectivity of TiO_2 for Photocatalytic NO_x Abatement. *RSC Adv.* **2018**, *8* (49), 27674–27685. <https://doi.org/10.1039/C8RA05017A>.
- (13) Katayama, M.; Hisatomi, T.; Tokudome, H.; Domen, K.; Inoue, Y.; Sakata, Y.; Yamada, T.; Okunaka, S.; Takewaki, T.; Ishikiriya, K.; Wang, Q.; Takata, T.; Akiyama, S.; Setoyama, T.; Maeda, T.; Goto, Y.; Nishiyama, H.; Minegishi, T.; Higashi, T. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation. *Joule* **2018**, *2* (3), 509–520. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>.
- (14) Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity. *Nature* **2020**, *581* (7809), 411–414. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- (15) Kobayashi, M.; Suzuki, Y.; Goto, T.; Cho, S. H.; Sekino, T.; Asakura, Y.; Yin, S. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis and Characterization of SrTiO₃ Photocatalysts for NO_x Degradation. *J. Ceram. Soc. Japan* **2018**, *126* (2), 135–138. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17195>.
- (16) Han, K.; Lin, Y.; Yang, C.; Jong, R.; Mul, G.; Mei, B. Promoting Photocatalytic Overall Water Splitting by Controlled Magnesium Incorporation in SrTiO₃ Photocatalysts. *ChemSusChem* **2017**, *10* (22), 4510–4516. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701794>.
- (17) Ham, Y.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Moriya, Y.; Sakata, Y.; Yamakata, A.; Kubota, J.; Domen, K. Flux-Mediated Doping of SrTiO₃ Photocatalysts for Efficient Overall Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (8), 3027–3033. <https://doi.org/10.1039/C5TA04843E>.