

Herstellung photokatalytisch aktiver Keramikbauteile durch selektives Lasersintern

Stefan Gronau¹, Christian Berger², Gabriela Schimo-Aichhorn³, Franziska Saft², Sarah Seiringer³, Uwe Scheithauer², Robby Ebert¹, André Streek¹

¹Laserinstitut Hochschule Mittweida, Mittweida, Deutschland

²Fraunhofer IKTS, Dresden, Deutschland

³TIGER Coatings GmbH & Co KG, Wels, Österreich

Nach Angaben der Vereinten Nationen haben mehr als 2 Milliarden Menschen keinen direkten Zugang zu sicherem Trinkwasser [1]. Da konventionelle Kläranlagen und bestehende dezentrale Systeme derzeit nicht in der Lage sind, die zunehmende Menge an Spurenstoffen anthropogenen Ursprungs wie Arzneimittelrückstände sicher und zuverlässig zu entfernen oder zurückzuhalten, droht die Anzahl weiter zu steigen. Photokatalytisch aktive Keramikfilter könnten diese Lücke schließen und damit die Wasserqualität verbessern.

Das selektive Lasersintern bietet hierbei die Möglichkeit, Filterelemente aus photokatalytisch aktiver Vollkeramik herzustellen, die eine lange Lebensdauer und eine große aktive Oberfläche gewährleisten. Da die photokatalytisch aktive Phase der Keramik bei zu hohen Temperaturen schnell zerstört wird, werden die Keramikpartikel in eine Duroplast-Matrix eingehüllt, die mit niedrigen Laserleistungen aufgeschmolzen werden kann. Die damit hergestellten Grünkörper können nachträglich bei definierten Temperaturen ausgehärtet, entbindert und gesintert werden und sollen damit ihre photokatalytische Aktivität behalten.

According to the United Nations, more than 2 billion people have no direct access to safe drinking water [1]. As conventional wastewater treatment plants and existing decentralized systems are currently unable to safely and reliably remove or retain the increasing amount of trace substances of anthropogenic origin, such as pharmaceutical residues, the number threatens to rise further. Photocatalytically active ceramic filters could close this gap and thus improve water quality.

In this context, selective laser sintering offers the possibility of producing filter elements made of photocatalytically active solid ceramics that ensure a long service life and a large active surface area. Since the photocatalytically active phase of the ceramic is quickly destroyed at excessively high temperatures, the ceramic particles are encased in a thermoset matrix that can be melted with low laser powers. The green bodies produced in this way can be subsequently cured, debinded and sintered at defined temperatures and should thus retain their photocatalytic activity.

1. Einleitung

Der 3D-Druck bietet sich durch seine Weiterentwicklung in immer mehr Anwendungsfällen als beste Option der möglichen Fertigungsverfahren an, insbesondere wenn es komplexe Strukturen oder Einzelfertigungsteile geht, teilweise aber auch bei der Fertigung größerer Stückzahlen. Eine weitere Möglichkeit bietet sich Rahmen des CerAM SLS-Projekts, bei dem mittels SLS photokatalytisch aktive keramische Komponenten entwickelt und hergestellt werden, die in der Lage sind, Spurenverunreinigungen wie zum Beispiel pharmazeutische Rückstände im Trinkwasser sowie ausgewählte Abwässer abzubauen. Das ist insofern von Bedeutung, da sich Spurenstoffe anthropogenen Ursprungs, insbesondere persistente und bioakkumulierende Human- und Tierarzneimittel und deren Abbauprodukte, zunehmend in der aquatischen Umwelt anreichern, was Risiken für die Flora und Fauna, aber auch für Menschen birgt [2][3]. Eine vielversprechende Technik für den Abbau dieser Spurenstoffe ist die Photokatalyse. TiO₂ oder genauer gesagt dessen kristalline Form Anatas ist ein geeigneter

Photokatalysator für diesen Zweck, da es die Energie von ultravioletter Strahlung (UV-A, UV-C) absorbiert und auf eine reaktive Verbindung überträgt, wodurch häufig die Bildung von Radikalen und dadurch chemische Reaktionen ausgelöst werden. Der photokatalytisch initiierte Schadstoffabbau erfordert einen hohen Oberflächenkontakt zwischen Spurenschubstanz und Katalysator/Licht sowie eine relativ lange Verweilzeit. Allerdings sind photokatalytische Technologien derzeit noch nicht ausgereift genug, um auf den Markt zu kommen. Die Gründe dafür sind fehlende Trägerstrukturen, geringe Haltbarkeit und energetische Ineffizienzen. CerAM SLS setzt an diesen Grenzen an und schafft mit Hilfe von Additive Manufacturing und keramischen Bauteilen aus photokatalytisch aktivem TiO₂ die Basis für eine fortschrittliche und innovative Lösung.

Zum einen bietet sich das SLS als Fertigungsverfahren an, da hiermit sowohl Vollkeramiken mit langer Standzeit hergestellt werden können, zum anderen auch durch die Möglichkeit, Keramiken mit optimierten Ober-

flächen herzustellen, die eine größtmögliche photokatalytische Aktivität pro Volumen erzielen können. Des Weiteren bietet sich der 3D-Druck als Fertigungsmethode an, da sich mit ihm individuell benötigte Komponenten leicht anpassen und kostengünstig fertigen lassen, was für dezentrale oder semizentrale Systemlösungen, die eine erhöhte Flexibilität erfordern, von Vorteil ist. Das trifft vor allem in Regionen und Anwendungsfällen zu, bei denen keine entsprechende Wasserinfrastruktur vorhanden ist (z. B. Campingwagen oder Raumfahrt).

Dabei gibt es jedoch weitere Hindernisse zu überwinden, die auf der polymorphen Natur von TiO_2 beruhen: Das photokatalytisch aktive Anatas verwandelt sich nämlich je nach Material bei einer Wärmebehandlung zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. mit Abb. 3) in photokatalytisch nicht aktives Rutil, was sich mit der üblichen Sintertertemperatur von TiO_2 überschneidet, die normalerweise bei $1.400\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Daher muss das entwickelte Ausgangsmaterial für den SLS-Druck eine hohe Sinteraktivität bei einer sehr niedrigen Sintertertemperatur aufweisen, um eine vollständige Umwandlung von Anatas in Rutil zu vermeiden und gleichzeitig eine ausreichende mechanische Stabilität des gesinterten Teils zu erreichen.

2. Bisherige Ergebnisse

2.1. Herstellung des Ausgangsmaterials

Um ein geeignetes TiO_2 -Ausgangsmaterial als Basis für das herzustellende SLS-Pulver zu finden, wurden verschiedenste auf dem Markt erhältliche TiO_2 -Pulver vom IKTS nach DIN 52980 auf ihre photokatalytische Aktivität getestet, wobei jedoch statt Methylenblau der Farbstoff Rhodamin B (AppliChem GmbH, CAS-No. 81-88-9) verwendet wurde, da sich dieser im Gegensatz zu Methylenblau auch bei Bestrahlung mit solarem UV-Licht über mehrere Stunden mit einer hohen Stabilität auszeichnet und sich nur geringfügig abbaut. Abb. 1 zeigt beispielhaft die Abbauraten von ein paar dieser getesteten Pulver. Werte über 1 sind dabei auf Messfehler durch Trübungen der gemessenen Lösung während der Versuchsdurchführung zurückzuführen.

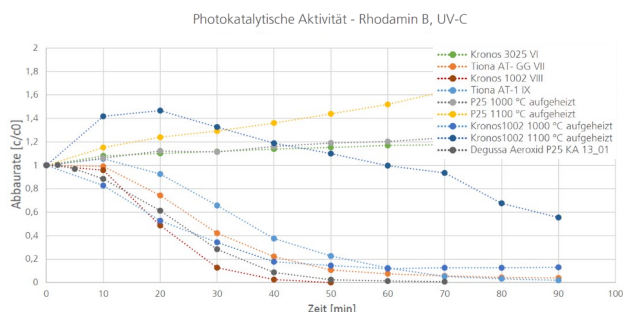


Abbildung 1: Abbaurate von Rhodamin B für verschiedene TiO_2 -Pulver bei einer Bestrahlung mit UV-C

Wie in der Legende von Abb. 1 schon ersichtlich ist, wurde von den Pulvern mit besseren Ergebnissen der Einfluss der Vorsintertertemperatur auf die photokatalyti-

sche Aktivität ermittelt, um daran die Sintertemperaturen der Grünteile optimieren zu können. Wie zu erwarten, nahm bei zu großer Vorsintertertemperatur die photokatalytische Aktivität der Pulver ab, da sich die aktive Phase Anatas in nicht aktives Rutil umwandelte. Dabei gab es jedoch Unterschiede bei den einzelnen Pulvern, bei denen die Umwandlung teils bei niedrigeren, teils erst bei höheren Temperaturen stattfand. Die Ergebnisse zeigten jedoch auch, dass ein gewisses Verhältnis von Anatas zu Rutil die photokatalytische Aktivität noch einmal steigern kann, wodurch zum Beispiel für das Pulver Kronos1002 ein Maximum der Abbaurate bei einer Vorsintertertemperatur von $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgezeigt werden konnte (Abb. 2 und Abb. 3). Der Einfluss des Rutil-Anteils und anderer Faktoren wurde auch in weiteren Veröffentlichungen untersucht, die das Verhalten bestätigen [4-8]. Durch das Vorsintern kam es auch zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche der Pulver, was weiterhin einen negativen Einfluss auf die Abbaurate des Rhodamin B hat, wobei die Abnahme der spezifischen Oberfläche stark vom verwendeten Pulver abhängig war (Abb. 3).

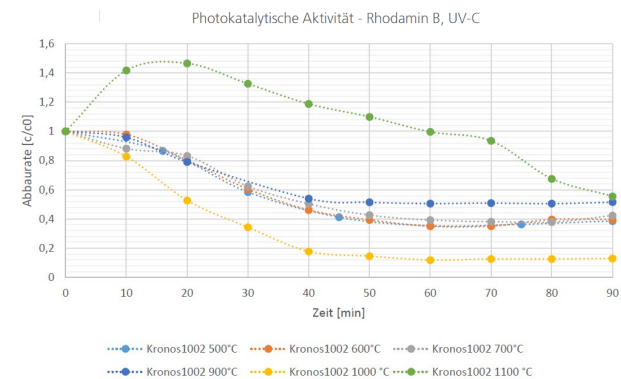


Abbildung 2: Einfluss des photokatalytischen Effekts in Abhängigkeit der Sintertertemperatur bei Kronos1002

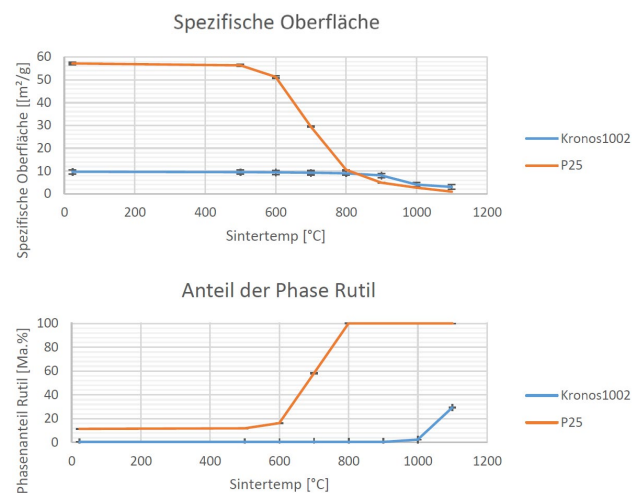


Abbildung 3: Einfluss der Sintertertemperatur auf die spezifische Oberfläche und den Anteil der Rutil-Phase bei den Pulvern Kronos1002 und P25

Mit den fortschreitenden Erkenntnissen im Bereich der photokatalytischen Aktivität der möglichen zum Einsatz kommenden Pulver entwickelte die Firma TIGER

Coatings GmbH und Co. KG verschiedene SLS-Pulver, mit denen anschließend erste Versuche unternommen wurden. Dabei konnte TIGER auf Know-How aus den letzten Jahren zurückgreifen, in denen wichtige Erkenntnisse über die Handhabung und Leistungsfähigkeit von duroplastischen SLS-Ausgangsmaterialien gewonnen werden konnten [9]. Während des Drucks werden die Polymerpulverschichten durch lokale Laserbestrahlung erhitzt und somit geschmolzen/gesintert. Spezifisch für den Druck von Duroplasten ist, dass das Polymer bei jedem Druckvorgang zumindest teilweise ausgehärtet wird und mit den vorherigen Schichten eine teilweise vernetzte Einheit bildet. Um eine Vernetzungsreaktion einzuleiten, enthält das polymere Ausgangsmaterial neben Harzen auch Härter, Katalysatoren und Beschleuniger sowie Flussmittel, Absorber, Additive, Füllstoffe, Weichmacher und Pigmente in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Zusammensetzung wird entsprechend modifiziert, um als polymere Bindemittelmatrix für das SLS von Keramik zu dienen.

Durch die stetige Anpassung der Polymermatrix konnten die mechanischen Eigenschaften gedruckter Grünteile deutlich gesteigert werden. Des Weiteren konnten der Keramik-Anteil des SLS-Pulvers von anfangs um die 25 Vol.-% auf bis zu rund 46 Vol.-% gesteigert werden. Ein möglichst hoher Anteil an Keramik ist wünschenswert, da hierbei die Schrumpfung und Rissanfälligkeit beim Sinterprozess verringert werden kann. Jedoch benötigen die Grünteile ausreichend gute mechanische Eigenschaften, um für die Nachbearbeitungsschritte handelbar zu bleiben. Zum Stand der Veröffentlichung konnte durch weitere Optimierungen der Polymermatrix ein Volumenanteil von 39,5 % TiO_2 bei gleichzeitig ausreichend hoher mechanischer Stabilität der daraus produzierten Grünteile erreicht werden.

Um eine möglichst hohe photokatalytisch aktive Oberfläche zu erreichen, ist das Ziel im Projekt, auch entsprechende Mikrostrukturen herzustellen, die zum Beispiel als Einsatz in größeren Strukturen die Effektivität der späteren Anwendung deutlich erhöhen sollen. Dafür wird das am LHM entwickelte Mikro-SLS eingesetzt, wo im Projekt Fokusdurchmesser von bis zu $23 \mu\text{m}$ und Schichtdicken bis zu $3 \mu\text{m}$ eingesetzt wurden. Da die von TIGER hergestellten Pulver mit einem d_{90} um die $85 \mu\text{m}$ für diesen Prozess deutlich zu groß sind, wurden mit Hilfe eines Windsichters die Feianteile dieses Pulvers fraktioniert. Entsprechend der Erfahrungen am LHM in Bezug auf Korngrößen für das Mikro-SLS wurden dabei Fraktionen mit einem d_{90} von ca. $11 \mu\text{m}$ hergestellt.

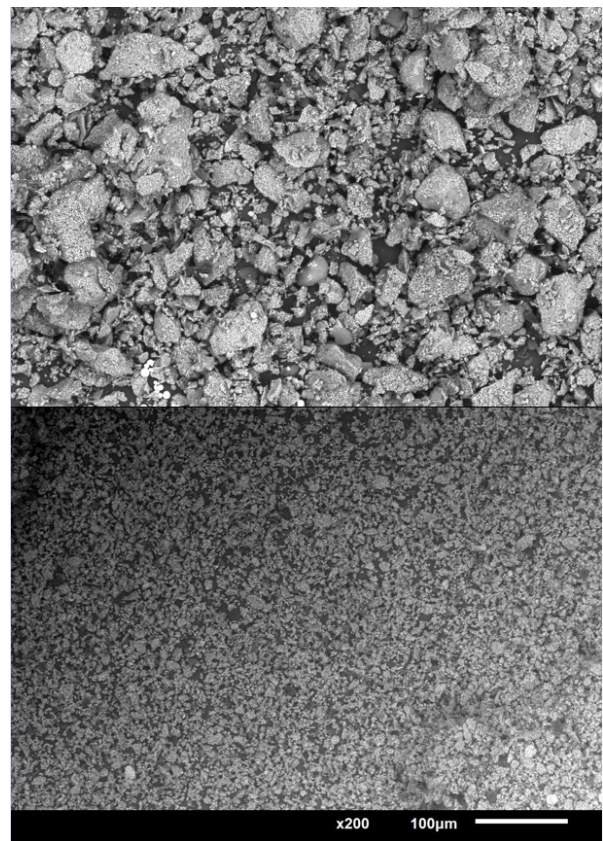
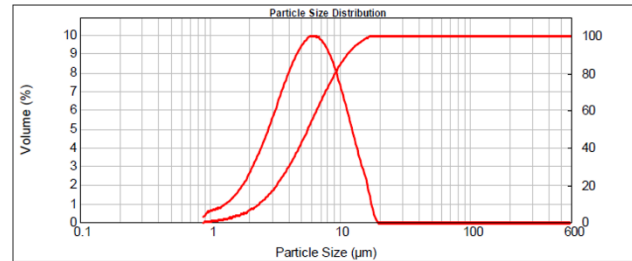
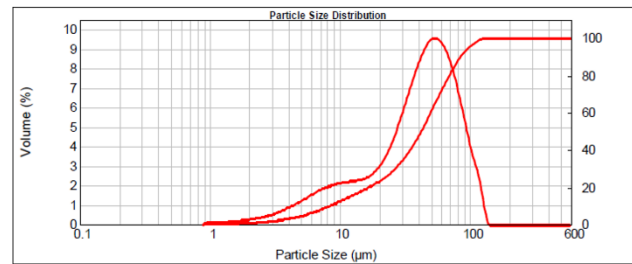


Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung eines der verwendeten Ausgangsmaterialien und des daraus fraktionierten Feinguts für das Mikro-SLS (oben) und dazugehörige REM-Bilder (unten)

2.2. Ergebnisse SLS und Mikro-SLS

Für die Bearbeitung des SLS-Pulvers standen verschiedene Anlagen und Verfahren zur Verfügung: Neben zwei kommerziell verfügbaren SLS-Druckern (Sintratec Kit mit 445 nm Wellenlänge, Farsoon HT252P sowie ein Prodways P1000 mit jeweils $10,6 \mu\text{m}$ Wellenlänge und Sinterit Lisa X mit 976 nm Wellenlänge) noch eine selbst entwickelte Mikro-SLS Anlage am LHM mit 1.060 nm Wellenlänge. Zusätzlich wurden noch Versuche mit einer VPP-Anlage (Lithoz CeraFab 8500 mit $450 - 470 \text{ nm}$) durchgeführt.

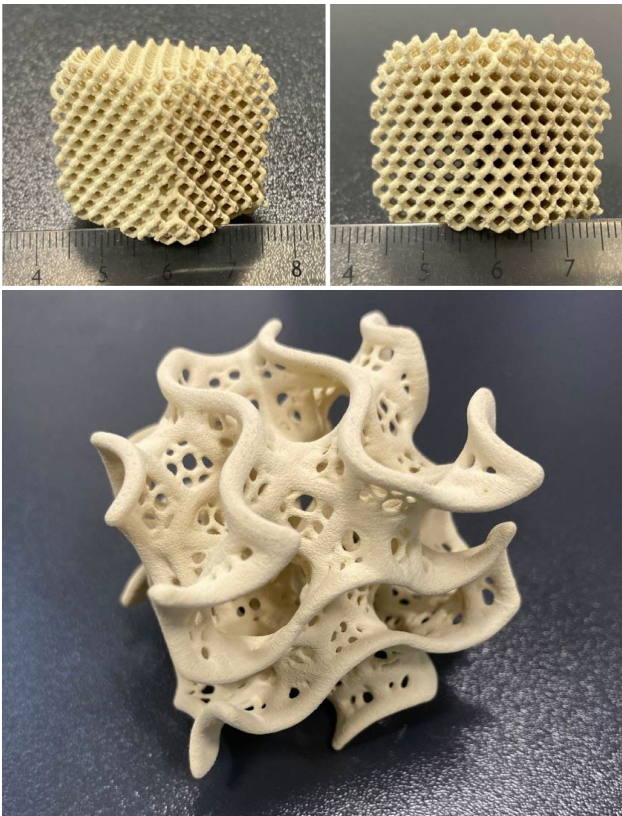


Abbildung 5: Mittels kommerziell verfügbarer SLS-Drucker und nachträglicher Entbinderung und Sinterung hergestellte Gitter- und Gyroidstruktur (unten: Kantenlänge ca. 5 cm) aus Titandioxid-Keramik

Nach aktuellem Stand konnten mittels SLS und nachträglicher Entbinderung/Sinterung photokatalytisch aktive Keramikstrukturen mit Dichten bis 75 % bei einer Schwindung von bis zu 31 % hergestellt werden. Um derartige Werte zu erreichen und die Keramiken rissfrei herzustellen, wurden auch die Sinterparameter vom IKTS fortlaufend optimiert.

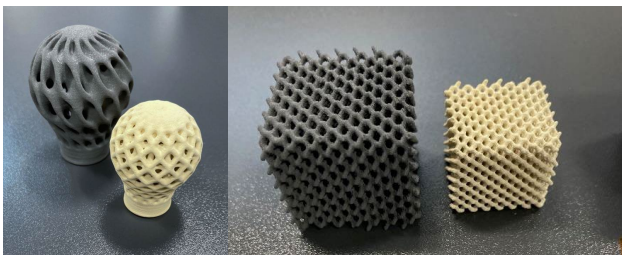


Abbildung 6: Vergleich der Größe von Grünkörpern zu den gesinterten Körpern

Die Parametersuche für das Mikro-SLS gestaltete sich dagegen ungleich schwerer, zumal aufgrund von technischen Problemen die Zielfraktion des Pulvers verspätet zur Verfügung stand. Nachdem daher anfänglich mit einer gröberen Fraktion von $d_{90} = 32 \mu\text{m}$ mit defokussiertem Strahl vergleichbar mit den Versuchen auf den kommerziell verfügbaren Anlagen problemlos feste Grünkörper hergestellt werden konnten, war das mit einer feineren Fraktion eines vergleichbaren Ausgangspulvers von $d_{90} = 11 \mu\text{m}$ nicht mehr so einfach möglich. Ein identisches Ausgangspulver stand bei der Erzeugung der feineren Fraktion nicht mehr zur Verfügung. Ein negativer

Einfluss auf die Untersuchungen wird nachfolgend aber nicht angenommen, da das Ausgangspulver weiterentwickelt wurde, die Grünteilherstellung auf den kommerziell verfügbaren SLS-Druckern vergleichbar gut funktionierte und dabei festere Grünkörper erzeugt wurden. Die Ergebnisse sollen aber mit identischem Ausgangsmaterial verifiziert werden.

Durch die feinere Fraktion hat sich der Pulveraufzug deutlich verschlechtert. Obwohl am LHM eine große Erfahrung bei der Verarbeitung sehr feiner Pulver besteht, unterscheiden sich die im Projekt verwendeten Pulver stark von bisher genutzten: So handelte es sich hier um Pulver mit spratziger statt sphärischer Partikelform, die sehr geringe (Schütt-)Dichten aufwiesen und aus mehreren Komponenten bestanden (verhältnismäßig weiches Polymer und harte Keramik). Während üblicherweise vor allem metallische Mikropulver mit hohen Drücken fließfähiger gemacht und dabei hohe Dichten in der Pulverschicht erzeugt werden können [10], wird das Polymer-Keramik-Pulver bei hohen Drücken zu einem kompakten Körper gepresst, der zu verringerter Fließfähigkeit führt und bei dem der harte Keramikanteil die Pulverpartikel deformieren und sich in Maschinenbauteile einarbeiten kann. Daher bestand hier vorerst die Aufgabe, ein optimales Rakelregime zu finden, bei dem eine notwendige Kompaktheit erzeugt und dabei eine ausreichende Fließfähigkeit für einen konstanten Schichtaufzug gewährleistet werden konnte. Ein ausreichend guter Schichtaufzug konnte schließlich durch Optimierung des Rakelregimes und einer Zugabe von 0,2 Gew.-% Fluidmittel erreicht werden. Dabei wurde eine Fluidmittelmischung genutzt, die TIGER dem Ausgangsmaterial schon zugemischt hat und für dieses optimiert wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass für die Feingut-Fraktion eine eigens optimierte Fluidmittelmischung benötigt wird. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass sich der Anteil der Fluidmittelmischung oder anderer Bestandteile im Feingut durch den Mahl- und/oder Sichtprozess vergrößert bzw. verändert hat, was zu mechanisch instabileren Bauteilen führte. Einen Hinweis darauf gab das Ausheizen der Pulverfraktionen, bei dem im Feingut ein Gewichtsverlust von 36,4 %, beim Grobgut ein Gewichtsverlust von nur 34,2 % festgestellt wurde, was auf einen geringeren TiO_2 -Anteil und/oder einem höheren Anteil anderer Bestandteile wie dem Fluidmittel zurückzuführen ist.

Dass eine andere chemische Zusammensetzung im Feingut der Haupteinflussfaktor für die Bearbeitbarkeit war, zeigt auch der Umstand, dass die mit dem Feingut erzeugten Bauteile eine geringere mechanische Stabilität aufwiesen und im Gegensatz zur gröberen Fraktion nur mit Plasmabildung bei der Bearbeitung feste Bauteile erzeugt werden konnten. Inwieweit durch die Plasmaerzeugung die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Keramik eingeschränkt wird, muss noch ermittelt werden.

Trotz der genannten Schwierigkeiten konnten Mikro-Grünteile generiert werden, deren Festigkeit jedoch im Vergleich zu Bauteilen mit der gröberen Fraktion geringer ist und diesbezüglich durch Anpassung des Ausgangsmaterials bzw. Feinguts weiter optimiert werden muss.

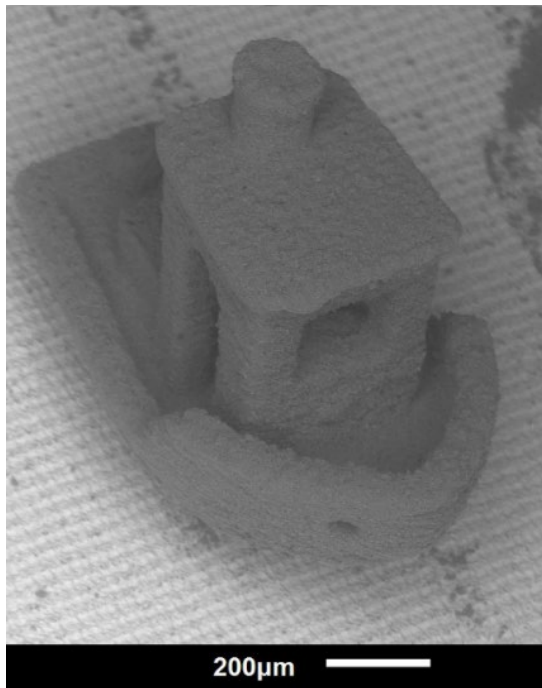


Abbildung 7: REM-Aufnahme eines Mikro-Grünteil-Benchys mit Strukturgrößen bis 50 µm

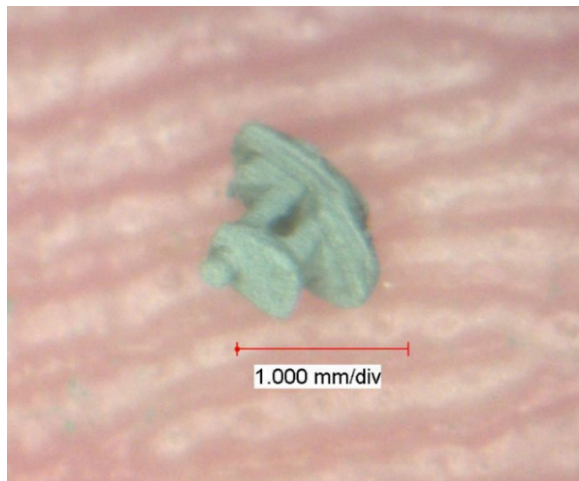


Abbildung 8: Lichtmikroskop-Aufnahme eines Mikro-Grünteil-Benchys auf einer Fingerspitze

3. Zusammenfassung und Ausblick

Bei den mittels kommerzieller SLS-Anlagen sowie VPP gedruckten und gesinterten Probeplatten konnte der Erhalt der photokatalytischen Aktivität der TiO₂-Keramiken nachgewiesen werden. Aufgrund einer deutlich niedrigeren Oberfläche im Gegensatz zu den in Lösung gemessenen Pulverproben in Abb. 1 war die Abbaurrate hierbei jedoch deutlich geringer und somit schlecht miteinander vergleichbar. Eine Steigerung der Abbaurrate soll nachfolgend mit Topologie-optimierten Bauteilen stattfinden.

Im Fall des Mikro-SLS steht eine Untersuchung für den Erhalt der photokatalytischen Aktivität noch aus. Jedoch stehen auch noch weitere Arbeiten bei der Optimierung des Feinguts an, um die mechanische Stabilität der Bauteile erhöhen und um dadurch eventuell die Bauteile leichter von Restpulver befreien zu können. Momentan haftet das Mikro-Pulvers stark an den gefertigten Grünkörpern an und ist nur schwer davon entfernbar, wodurch es immer wieder dazu kommt, dass die Grünkörper bei der Befreiung vom Pulver zerstört werden. Eine Steigerung der Stabilität der Bauteile und eine bessere Fließfähigkeit des eingesetzten Pulvers würde ein „Entpacken“ deutlich erleichtern. Hierbei soll auch untersucht werden, ob sich eine etwas gröbere Fraktion sowohl vom Fließverhalten als auch von der Zusammensetzung als vorteilhaft erweist. Ebenso soll ein Ausgangspulver ohne vorherige Zugabe von Fluidmittel zur Verfügung gestellt werden, um einen Einfluss dessen auf das Feingut auszuschließen und die Herstellung einer dafür optimierten Fluidmischung zu ermöglichen.

Eine weitere hohe Hürde wird die Sinterbarkeit der Mikro-Grünteile darstellen, bei denen noch nicht feststeht, welche minimalen Strukturgrößen hierbei schlussendlich möglich sind.

Danksagung / Angaben zu Fördermittelgebern

Das Projekt "CerAM SLS" wurde durch das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union unter der Fördervereinbarung Nr. 958174 gefördert.

Die Autoren bedanken sich bei der Sächsischen Aufbau-bank (SAB) für die Finanzierung des Projektes CeramSLS – Antragsnummer: 100630574, welches im Rahmen der Richtlinie EuProNet gefördert wurde sowie beim österreichischen Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK), das dieses Projekt im Rahmen des Programms Produktion der Zukunft (FFG 892468) fördert.



Bundesministerium
Klimaschutz, Umwelt,
Energie, Mobilität,
Innovation und Technologie



Diese Maßnahme wird mitfinanziert mit Steuermitteln auf Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.

Kontakt Daten

Laserinstitut Hochschule Mittweida
Technikumplatz 17
09648 Mittweida
Ansprechpartner: Stefan Gronau
gronau@hs-mittweida.de

Literaturverzeichnis

- [1] Vereinte Nationen (2023), *The Sustainable Development Goals Report*, <https://unstats.un.org/sdgs/report/2023/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023.pdf> [22.10.2023]
- [2] Umweltbundesamt (2016), *Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)*, <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/pharmaceuticals-in-the-environment-global> [22.10.2023]
- [3] Umweltbundesamt (2014), *Arzneimittel in der Umwelt - vermeiden, reduzieren, überwachen*, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/01_08_2014_hintergrundpapier_arzneimittel_final_.pdf [22.10.2023]
- [4] Deanna C. Hurum, Alexander G. Agrios, Kimberly A. Gray, Tijana Rajh & Marion C. Thurnauer (2003): *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*, *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 19, 4545–4549, <https://doi.org/10.1021/jp0273934> [22.10.2023]
- [5] Virginia Collins-Martínez, Alejandro Lopez Ortiz & Alfredo Aguilar Elguézabal (2007): *Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 5, <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1613> [22.10.2023]
- [6] Ren Su, Ralf Bechstein, Lasse Sørensen, Ronnie T. Vang, Michael Sillassen, Björn Esbjörnsson, Anders Palmqvist & Flemming Besenbacher (2011): *How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂*, *The Journal of Physical Chemistry* 115, 49, 24287 – 24292, <https://doi.org/10.1021/jp2086768> [22.10.2023]
- [7] Takamasa Ishigaki, Yusuke Nakada, Naoki Tarutani, Tetsuo Uchikoshi, Yoshihiro Tsujimoto, Masaaki Isobe, Hironori Ogata, Chenning Zhang & Dong Hao (2019): *Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment*, *Royal Society Open Science* 7: 191539, <https://doi.org/10.1098/rsos.191539> [22.10.2023]
- [8] Jingxiang Low, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec, Swelm Wageh, & Ahmed A. Al-Ghamdi (2017), *Heterojunction Photocatalysts*, *Advanced Materials* 29: 1601694, <https://doi.org/10.1002/adma.201601694> [22.10.2023]
- [9] TIGER Coatings GmbH & Co. KG: <https://www.tigital-3dset.com/> [22.10.2023]
- [10] André Streek, Martin Erler, Robby Ebert & Udo Löschner (2016). *Untersuchungen zum Hochrate-Mikro-SLM*, *Lasermaterialbearbeitung in der digitalen Produktion*, DVS-Berichte Band 328, Düsseldorf: DVS Media, 2016, ISBN: 978-3-945023-66-2, S.217-226