

Elektrochemische Alternativen für die Trinkwasserdesinfektion

Carlos A. Martínez-Huitle* und Enric Brillas

Chlорdesinfektion · Chlорfreie Systeme · Diamantfilme ·
Elektrochemie · Trinkwasserdesinfektion

Die Trinkwasserdesinfektion erfolgt weltweit zumeist durch Chlорung. Dabei entstehen aber potenziell toxische Nebenprodukte, weshalb alternative Techniken entwickelt wurden; eines der praktikabelsten Verfahren ist die elektrochemische Desinfektion. Dieser Kurzaufsatz stellt solche Methoden zur Trinkwasserdesinfektion vor und unterstreicht die Effizienz von kürzlich entwickelten Diamantfilmen in chlорfreien elektrochemischen Systemen.

1. Trinkwasserdesinfektion

Die Desinfektion ist üblicherweise der abschließende Schritt der Wasseraufbereitung und somit die letzte Gelegenheit, pathogene Mikroorganismen unschädlich zu machen. Daher ist ihre Effizienz entscheidend für die Gesundheit der Verbraucher.^[1,2] Die Bedeutung des Desinfektions schritts für die Bereitung sicheren Trinkwassers lässt sich daran ablesen, dass zahlreiche Länder noch heute mit Krankheiten (Durchfall, Cholera, Typhus, Amöbenruhr und Schistosomiasis/Bilharziose) und Todesfällen zu kämpfen haben, die auf verunreinigtes Wasser zurückzuführen sind. Diese Krankheiten sind in hohem Maß für die geringere Lebenserwartung in Entwicklungsländern verantwortlich, könnten aber durch Vernichtung von pathogenen Mikroorganismen im Trinkwasser bekämpft werden. Die Trinkwasserdesinfektion hat stark dazu beigetragen, dass die Mortalität im vergangenen Jahrhundert weltweit zurückging.^[1] Der Prozess der Trinkwasseraufbereitung umfasst Absitz-, Flockungs- und Filtrationsschritte sowie chemische Verfahren wie Ozonisieren und Chlorung. Desinfektionsprozesse verfolgen hauptsächlich zwei Ziele: eine Grunddesinfektion zur Entfernung oder Inaktivierung von Mikroben im Rohwas-

ser^[3] und eine bleibende Desinfektion im Verteilernetz. Die Trinkwasserdesinfektion kommt als wichtigster Aspekt der Wasseraufbereitung noch vor der Erzeugung von steriles Wasser für medizinische und biologische Anwendungen und die Nahrungsmittelproduktion.^[4,5]

2. Schwachpunkte der Chlорdesinfektion

Die Trinkwasserdesinfektion erfolgt am häufigsten durch Zusatz von Chlор und/oder chlorhaltigen Verbindungen, die viele schädliche Mikroorganismen ausschalten. Nachteile dieses effektiven Wasserdesinfektionsverfahrens sind der unvorteilhafte Geruch und Geschmack des Wassers und die Tatsache, dass die Wirkung von Chlор alleine gegen einige resistente Mikroorganismen zu wünschen übrig lässt. Überdies entstehen gesundheitsschädliche oder mutagene chlorhaltige Trihalogenmethane^[6] wie Chlороform, das wichtigste Nebenprodukt der Wasserdesinfektion,^[1,7,8] weshalb nach alternativen Desinfektionsmethoden gesucht wurde. Da einige Nebenprodukte karzinogen sind, hat die Weltgesundheitsorganisation Richtwerte für diese Verbindungen herausgegeben, um das Krebsrisiko zu verringern, nach epidemiologischen Studien sah die Internationale Agentur für Krebsforschung aber keinen erwiesenen Zusammenhang zwischen der Chlорung von Trinkwasser und dem Auftreten von Krebserkrankungen.^[2] Das Thema Chlороform wurde im März 1998 aktuell, als die Environmental Protection Agency der Vereinigten Staaten auf der Grundlage neuer Daten zu den Nebenprodukten der Desinfektion erwog, den Richtwert im Trinkwasser von 0 auf 300 mg L⁻¹ anzuheben.^[9,10] In summa führten die genannten Nachteile dazu, dass zahlreiche Alternativen zur Chlорdesinfektion vorgeschlagen wurden.

[*] Dr. C. A. Martínez-Huitle

DiSTAM

Università degli Studi di Milano

via Celoria 2, CAP-20133 Mailand (Italien)

Fax: (+39) 02-5031-9061

E-Mail: carlos.martinez@unimi.it

Prof. Dr. E. Brillas

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient

Departament de Química Física

Facultat de Química, Universitat de Barcelona

Marti i Franqués 1-11, 08028 Barcelona (Spanien)

3. Alternative Verfahren für die Trinkwasserdesinfektion

Zu den interessantesten Alternativen für die Chlorung zählen: 1) chemische Systeme wie Ozon, Silber, Kupfer, Ferrat, Iod, Brom, Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat,^[11–13] 2) physikalisch-chemische Systeme wie die Photokatalyse an Titandioxid und die photodynamische Desinfektion,^[14–16] 3) die elektrochemische Desinfektion und 4) physikalische Verfahren wie (UV-)Bestrahlung, Ultraschall, Spannungsimpulse, Mikrowellen und magnetische Verfahren.^[1,17,18] Ozonisieren und UV-Bestrahlung sind mittlerweile etablierte Verfahren, die meisten der Alternativen erfüllen aber noch nicht die Anforderungen an eine Grund- und bleibende Desinfektion von Trinkwasser.^[1] So haben die Photokatalyse an Titandioxid, Hochspannungsimpulse und UV-Licht keine dauerhafte Wirkung; folglich sind sie nur geeignet, wenn eine Grunddesinfektion ausreicht und kein bleibender Schutz erforderlich ist (beispielsweise in den Niederlanden). Dagegen bietet die elektrochemische Desinfektion, eine der aussichtsreichsten Alternativen zur Chlorung, sowohl eine Grund- als auch eine bleibende Desinfektion.^[1]

4. Die elektrochemische Trinkwasserdesinfektion

In den vergangenen Jahren wurden effiziente elektrochemische Desinfektionssysteme für die Wasseraufbereitung entwickelt. Ihre Vorteile sind: Umweltverträglichkeit, geringe Kosten, einfache Bedienung und Wirkung gegen zahlreiche Mikroorganismen von Bakterien über Viren bis hin zu Algen.^[1,19] Die besten Systeme beruhen auf der elektrochemischen Erzeugung von Desinfektionsmitteln, es wurden aber auch Techniken wie die Adsorption von Bakterien auf der Elektrodenoberfläche (Elektrosorption),^[20] das Abtöten durch Stromschlag^[21] und die Elektrophorese^[22,23] untersucht. Das Potenzial elektrochemischer Desinfektionsmethoden ist bereits seit den 1950er Jahren bekannt, doch lediglich Systeme, die auf elektrochemischem Weg Chlor erzeugen,^[1,24–26] wurden in der Wasserversorgung eingesetzt. Man geht zwar davon aus, dass bei der elektrochemischen Desinfektion wässriger Chloridlösungen (Elektrochlorierung) Chlor als aktives Oxidationsmittel erzeugt wird, es liegen aber Hinweise darauf vor, dass auch weitere desinfizierende Substanzen

entstehen. Ob elektrochemische Systeme die Chlorung ersetzen können, ist allerdings noch fraglich.

5. Elektrochemische Desinfektionssysteme

Zahlreiche elektrochemische Systeme und Elektrodenmaterialien wurden getestet: Die Wirksamkeit gegen Bakterien, Viren und Protozoen hing dabei stark vom elektrochemischen Reaktor, vom Anodenmaterial, der Zusammensetzung des Elektrolyts und den Elektrolysebedingungen ab. In Tabelle 1 sind diese Parameter für die wichtigsten Systeme zur Inaktivierung von Mikroorganismen durch Elektrochlorung zusammengefasst.^[27–35] Ähnliche Daten für Leitungswasser mit niedrigem Chloridgehalt ($< 4 \text{ mg L}^{-1}$) oder chlorfreies Wasser^[1,31,34–45] zeigt Tabelle 2. Bisher wurden Wechselstrom oder -spannung, Spannungsimpulse und Gleichstrom in verschiedenen ungeteilten elektrochemischen Zellen angewendet. Der wichtigste Parameter des Desinfektionsprozesses ist das Anodenmaterial: Metalle, Kohlenstoff, gemischte Metalloxide und leitfähige, bordotierte Diamantfilme wurden geprüft. In den Tabellen 1 und 2 sind außerdem der Elektrolyt und die Konzentration in den Zellen vermerkt, ebenso das Anodenpotential, die Zellenspannung und/oder die Stromdichte sowie die inaktivierten Bakterien, Viren und Algen.

6. Elektrochlorung

Die weitestverbreitete elektrochemische Desinfektionsmethode ist die Elektrochlorierung. Der größte Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Erzeugung von Desinfektionsmitteln vor Ort, sodass Probleme durch Transport und Lagerung des Gefahrstoffs Chlor wegfallen.^[19] Man unterscheidet zwei Elektrochlorierungsmethoden: die Synthese von freiem Chlor aus Salzlösungen in einem Elektrolyseur und die direkte Produktion von Oxidantien aus dem Rohwasser im Elektrolyseur (Tabelle 1).

Aktive Chlorspezies wie Cl_2 , HOCl , OCl^- und ClO_2 werden allgemein als die entscheidenden Oxidantien bei der Inaktivierung von Zellen durch Elektrochlorung angesehen. Diese Spezies werden durch die Reaktionen (1)–(3) an der Anode gebildet.^[30,46]



Carlos A. Martínez-Huitle wurde 1977 in Mexiko-Stadt geboren. Er schloss sein Chemiestudium im Jahr 2000 an der Universidad de las Américas, Puebla (Mexiko), ab. Nach Industrie- und Hochschultätigkeiten wechselte er 2002 in die Arbeitsgruppe von Prof. Achille De Battisti an der Università degli Studi di Ferrara (Italien), wo er 2005 in Chemie promovierte. Zurzeit ist er an der Università degli Studi di Milano tätig. Seine Forschungsinteressen umfassen die elektrochemische Oxidation, Elektrokatalyse und Elektroanalyse.

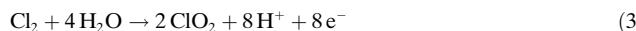
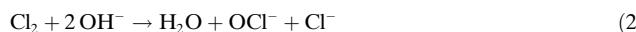
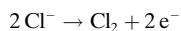


Enric Brillas wurde 1951 in Barcelona (Spanien) geboren. Er promovierte 1977 an der Universitat Autònoma de Barcelona in Chemie. Seit 1987 ist er Professor für physikalische Chemie an der Universität de Barcelona. Er wurde 2004 zum Präsidenten der elektrochemischen Sektion der Real Sociedad Española de Química berufen. Seine Forschungsschwerpunkte liegen auf der Elektrokatalyse und der elektrochemischen Zersetzung organischer Schadstoffe. Er ist Autor von 175 begutachteten Veröffentlichungen, vier Büchern und sieben Buchkapiteln.

Tabelle 1: Inaktivierung von Mikroorganismen in wässrigen Chloridlösungen durch Elektrochlorung.

Elektrochemische Zelle	Anode	Wasserprobe	Elektrolysebedingungen	inaktivierte Mikroorganismen	Lit.
<i>Spannungsimpuls</i>					
Durchflusszelle	Ti/RuO ₂ -Platte (30 cm ²)	500 mL Wasser mit gekeimtem braunem Reis und NaCl (pH 5.5) sowie 10 ² –10 ⁷ CFU mL ⁻¹ ; diskontinuierliches Flussverfahren (87 mL min ⁻¹)	1.0 oder 1.5 kV Zellenspannung bei 5 Hz	Legionella	[27]
<i>Elektrochemische Behandlung und Photokatalyse</i>					
Rührkessel mit Quarzfenster zur Bestrahlung der Anode	Ti/TiO ₂ -Folie (1.35 cm ²), bestrahlt mit einer Xenonlampe (150 W)	10 mL Ringer-Lösung mit suspendierten Bakterien (5 × 10 ⁵ CFU mL ⁻¹) ^[a]	1 V gegen SCE ^[b]	Escherichia coli	[28]
<i>Gleichstrom</i>					
Rührreaktor	Pt-Draht	10 mL EE-Puffer (pH 8.3) ^[c] mit suspendierten Bakterien (10 ³ CFU mL ⁻¹)	25–350 mA (25–350 V Zellenspannung)	Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Bakteriophage MS2	[29]
Röhrenreaktor	Ti/RuO ₂ -Stab (Länge 260 mm, Durchmesser 5 mm) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Stab (87 cm ²)	600 mL einer 3 × 10 ⁶ CFU mL ⁻¹ Algensuspension in chloridhaltigem Wasser (pH ≈ 7); diskontinuierliches Flussverfahren 265 mL deionisiertes Wasser mit suspendierten Bakterien und maximal 0.1 M NaCl	1–10 mA cm ⁻² (3.5–9.2 V Zellenspannung) 11 mA cm ⁻²	Microcystis aeruginosa Escherichia coli	[30]
Durchflusszelle	Ti/IrO ₂ -TiO ₂ -Platte (30 cm ²)	Trinkwasser mit 50 mg L ⁻¹ Cl ⁻ , 240 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻ und einer Bakteriensuspension (10 ⁵ –10 ⁷ CFU mL ⁻¹); kontinuierliches Flussverfahren (3 L min ⁻¹)	0.5–4 A (4–14 V Zellenspannung)	Bacillus subtilis, Escherichia coli, Saccharomyces cerevisiae	[32]
Typische Zweielektrodenzelle	Ti/IrO ₂ -Sb ₂ O ₃ -SnO ₂ -Kügelchen (919.6 mm ²)	synthetische Lösungen mit 0.016–0.032 oder 0.5–1.0 Gew.-% NaCl und suspendierter Kontamination (10 ⁷ –10 ⁸ CFU mL ⁻¹)	0–2 A (0–18 V Zellenspannung)	Bakteriophage MS2	[33]
Zappi-Zelle	Pt-Nb-Netz (522 cm ²)	10 L kontaminierte 0.010 M NaCl; diskontinuierliches Flussverfahren (6 L min ⁻¹)	4 mA cm ⁻² (5 V Zellenspannung)	Escherichia coli, Bakteriophage MS2	[1]
DiCell-Reaktor	Si/BDD-Platte (65 cm ²)	Leitungswasser mit 75 mg L ⁻¹ Cl ⁻ oder deionisiertes Wasser mit 330 mg L ⁻¹ NaCl; kontinuierliches Flussverfahren (160 L h ⁻¹); Weiterverwendung zur Desinfektion	25–150 mA cm ⁻²	Legionella pneumophila	[34, 35]

[a] Lösung mit 2.25 g L⁻¹ NaCl, 0.105 g L⁻¹ KCl, 0.120 g L⁻¹ CaCl₂ und 50 mg L⁻¹ NaHCO₃. [b] Anodenpotential in einer Dreielektrodenzelle. SCE = Standard-Kalomelelektrode. [c] Puffer aus 30 mM Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris) und 150 mM KCl.



Einige Forschergruppen wiesen darauf hin, dass dieses Desinfektionsverfahren viel effizienter als die Chlorung ist, weil weitere Oxidantien elektrochemisch erzeugt werden. Venczel et al.^[47] beobachteten, dass *Escherichia coli*, die Ruggose-Variante von *Vibrio cholerae*, *Clostridium-perfringens*-Sporen und der Bakteriophage MS2 bei pH 6–10 mit elektrochemisch in Salzlösungen erzeugten Oxidantien schneller inaktiviert werden als durch Chlorung. Auch Son et al.^[48] beschrieben eine höhere Desinfektionseffizienz gegen *Escherichia coli* und *Bacillus-subtilis*-Sporen für elektrochemisch erzeugte Oxidantien (bei pH 8.2), wenn gleiche Gesamtmengen an Oxidantien vorlagen wie bei einer herkömmlichen Chlorung. Kürzlich wurde diese stärkere Des-

infektionswirkung der Elektrochlorung mit dem Beitrag von reaktiven Sauerstoffspezies (reactive oxygen species, ROS) wie dem Hydroxylradikal (·OH), atomarem Sauerstoff (·O), Wasserstoffperoxid und Ozon erklärt, die durch Zersetzung von Wasser an der Anode entstehen können [Gl. (4)–(8)].^[44, 49, 50]



Mit einem Standardpotential $E^\circ = 2.8$ V (gegen NHE) ist ·OH nach Fluor das zweitstärkste bekannte Oxidationsmittel. Diese Spezies reagiert schnell mit vielen organischen Mate-

Tabelle 2: Inaktivierung von Mikroorganismen in Leitungswasser mit sehr niedrigem Chlorgehalt oder chlorfreien wässrigen Lösungen durch elektrochemische Desinfektion.

Elektrochemische Zelle	Anode	Wasserprobe	Elektrolysebedingungen	inaktivierte Mikroorganismen	Lit.
Wechselstrom-/spannung					
Rührreaktor	Ti-Platte (25 cm^2)	350 mL Leitungswasser (pH 8.1) mit bis zu 26 800 suspendierten Zellen pro Milliliter	$2.5\text{--}5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ (45–100 V Zellenspannung) bei 0.5 Hz	coliforme Bakterien	[36]
Durchflusszelle	Aktivkohlefaser (Durchmesser 34 mm, Länge 100 mm, Dicke 9 mm)	Leitungswasser mit 2.3×10^3 suspendierten Zellen pro Milliliter; kontinuierliches Flussverfahren (300 mL min^{-1})	1.0 V gegen SCE (20 min) und Zyklen von 0.2 bis –0.8 V gegen SCE (10 min) ^[a]	<i>Escherichia coli</i>	[37]
	TiN-Netz (2 cm^2)	Leitungswasser mit 73 suspendierten Zellen pro Milliliter; kontinuierliches Flussverfahren (15 mL min^{-1})	1.2 V gegen Ag/AgCl (60 min) und –0.6 V gegen Ag/AgCl (30 min) ^[a]	<i>Aeromas hydrophila</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Pseudomonas cepacia</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	[38]
Gleichstrom					
Durchflusszelle	Kohlenstoff (260 oder 1170 cm^2)	Leitungswasser mit 10^2 suspendierten Zellen pro Milliliter; kontinuierliches Flussverfahren	0.5–0.7 V gegen SCE ^[a]	<i>Escherichia coli</i>	[39]
	Aktivkohlefaser (Durchmesser 18 mm, Länge 100 mm, Dicke 5 mm)	Trinkwasser mit 22 Zellen mL^{-1} , kontinuierlicher Fluss mit 2 mL min^{-1} (12 h); anschließend 24 h Stillstand und erneuter Fluss mit 1 mL min^{-1} (6 h)	0.8 V gegen SCE ^[a]	<i>Escherichia coli</i>	[40]
Rührreaktor	Pt-Folie (4.6 cm^2)	50 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7.1) mit einer Suspension von $2 \times 10^6 \text{ CFU mL}^{-1}$	0.1–1 A	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	[41]
	Nb/BDD-Platte (6 cm^2) oder Pt-Folie (5 cm^2)	80 mL 0.2 M Phosphatpuffer (pH 7.1) mit einer Suspension von 10^5 CFU mL^{-1}	0.1–100 mA cm^{-2}	<i>Escherichia coli</i>	[42, 43]
	Si/BDD-Platte (30 cm^2)	1 mM Na_2SO_4 mit einer Suspension von ca. 10^2 CFU mL^{-1} , diskontinuierliches oder kontinuierliches Flussverfahren (maximal 100 mL min^{-1})	1.5–13.3 mA cm^{-2} (2.8–3.1 V gegen SCE) ^[a]	<i>Escherichia coli</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , coliforme <i>Enterobacter</i> - und <i>Acinetobacter</i> -Spezies	[44]
Röhrenreaktor	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Stab (87 cm^2)	265 mL deionisiertes Wasser mit suspendierten Bakterien und 0.01 M NaNO_3 oder 0.1 M Na_2SO_4	11 mA cm^{-2}	<i>Escherichia coli</i>	[31]
Zappi-Zelle	Pt-Nb-Netz (522 cm^2)	10 L kontaminierte 0.030 M Na_2SO_4 - oder 0.036 M NaH_2PO_4 -Lösung; diskontinuierlich (6 L min^{-1})	24–27 mA cm^{-2} (5 V Zellenspannung)	<i>Escherichia coli</i> , Bakteriophage MS2	[1]
DiCell-Reaktor	Si/BDD-Platte (65 cm^2)	Leitungswasser oder deionisiertes Wasser mit 476 mg L^{-1} NaHCO_3 oder 440 mg L^{-1} Na_2SO_4 ; kontinuierlich (160 L h^{-1}); Weiterverwendung zur Desinfektion	25–150 mA cm^{-2}	<i>Legionella pneumophila</i>	[34, 35]
keine Angabe	IrO ₂ , Pt, BDD-Diamant	Leitungswasser mit suspendierten Bakterien ($1.4 \times 10^8 \text{ CFU}$) und Glucose ($9 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$ CSB)	keine Angabe	<i>Escherichia coli</i>	[45]

[a] Anodenpotential in einer Dreielektrodenzelle.

rialien, wegen ihrer geringen Lebensdauer in Lösung lässt sich jedoch nur aussagen, dass ·OH und andere ROS möglicherweise bei der Desinfektion mit Gleichstrom eine Rolle spielen. Liang et al.^[30] nutzten einen elektrochemischen Röhrenreaktor mit Ti/RuO₂-Anode (Abbildung 1) für die Behandlung einer wässrigen Chloridlösung (600 mL, ca. pH 7) mit suspendierten *Microcystis-aeruginosa*-Algen in einem

diskontinuierlichen Verfahren. Unter diesen Bedingungen nahm der Algengehalt schnell und proportional zur Stromdichte und Elektrolysedauer ab. Nach 52 min bei 10 mA cm^{-2} war die *Microcystis-aeruginosa*-Population von ursprünglich 3×10^6 auf 0.6×10^6 koloniebildende Einheiten (colony forming units, CFU) pro Milliliter geschrumpft. Rasterelektronenmikroskopisch konnten eine Beschädigung der Oberflä-

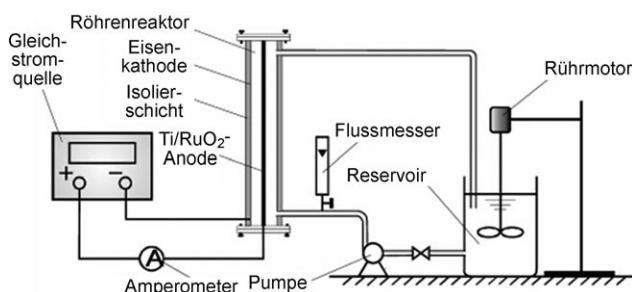


Abbildung 1. Apparativer Aufbau für die Inaktivierung von *Microcystis aeruginosa* in einem elektrochemischen Röhrenreaktor mit Ti/RuO₂-Anode. Nach Liang et al.^[30]

che und das Austreten des Zellinhalts als Folge der elektrochemischen Desinfektion nachgewiesen werden (Abbildung 2). Dabei trat Chlorophyll *a* aus den Zellen aus und wurde durch die elektrochemisch erzeugten Oxidantien zu bis zu 96% abgebaut; die Oxidation mit Ozon ergab ähnliche Resultate.^[30]

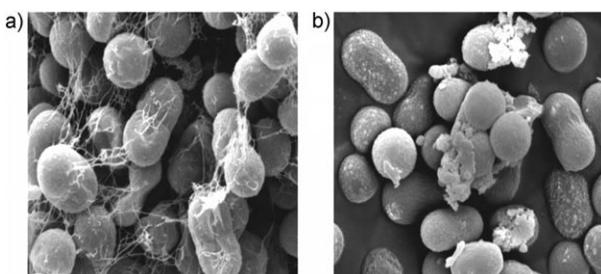


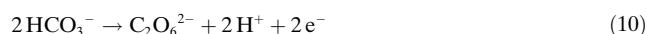
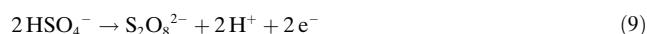
Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Bilder von *Microcystis aeruginosa* vor (a) und nach (b) der Desinfektion im elektrochemischen Röhrenreaktor aus Abbildung 1. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [30], Copyright 2005, American Chemical Society.

Die Kinetik der unterschiedlichen nach- und nebeneinander erfolgenden Schritte der Reaktionen (1)–(8) hängt vom Anodenmaterial ab, das somit bestimmt, welches die hauptsächlichen Oxidantien sind. So wird unter vergleichbaren Bedingungen an IrO₂- und IrO₂/RuO₂-Anoden viel mehr freies Chlor gebildet als an bordotiertem Diamant (BDD) oder Pt.^[32,51] Metalloxid-Anoden mit Ir und/oder Ru sind demnach vorteilhaft für die Elektrochlorierung, wenn vorrangig aktive Chlorspezies zur Desinfektion gefragt sind. Dagegen produzieren BDD-Anoden deutlich größere Mengen an ROS und weiteren oxidierenden Spezies wie Peroxodisulfat, Peroxocarbonat und Peroxodiphosphat durch Oxidation in Lösung vorhandener Ionen, die ebenfalls eine schnelle und langfristige Desinfektion bewirken.

Eine andere elektrochemische Inaktivierungsmethode beruht auf dem direkten Elektronentransfer zwischen der Elektrodenoberfläche und den Mikrobenzellen bei niederer Wechsel- oder Gleichspannung (oder -strom).^[37–40] Matsunaga et al. zeigten dies am Beispiel der Inaktivierung von *Escherichia coli* an einer Kohlenstoffanode: Die elektrochemische Oxidation des zellulären Coenzyms A unterbindet die Zellatmung und führt zum Zelltod.^[39]

7. Diamantfilme in der Abwasserreinigung

Elektroden aus dünnen BDD-Filmen erwiesen sich ungünstig als besonders gut geeignete Anoden mit großem Potentialfenster, geringer Adsorptionsneigung, Korrosionsbeständigkeit in aggressiven Medien, hoher Oxidationseffizienz sowie außergewöhnlich niedrigen Doppelschichtkapazitäten und Hintergrundströmen. Diese herausragenden Eigenschaften heben sie deutlich von üblichen Pt-, PbO₂- (dotierten) SnO₂-, IrO₂- und RuO₂-Elektroden ab.^[35,49] Diamantfilme können industriell in der chemischen Synthese, der Elektroanalyse sowie in Sensoren und Biosensoren eingesetzt werden, bisher liegt ihr Hauptanwendungsgebiet aber in der anodischen Oxidation refraktärer organischer Verunreinigungen und Giftstoffe bei der Abwasserreinigung.^[45,51–55] Die hohe Effizienz von Diamantfilmen in der anodischen Oxidation zeigt sich an der Zersetzung von Ammoniak, Cyanid, Phenol, Chlorphenolen, Anilin, Farbstoffen, Tensiden, Alkoholen und vielen weiteren Schadstoffen.^[49,51,55,56] Neben ROS können auch schwache Oxidantien wie Peroxodisulfat, Peroxocarbonat und Peroxodiphosphat an der BDD-Oberfläche erzeugt werden [aus Sulfat oder Hydrogensulfat,^[57] Hydrogencarbonat^[58] oder Phosphat^[59]; Gl. (9)–(11)].



Dünne BDD-Filme, die aus der Gasphase auf Si, Ta, Nb oder W abgeschieden wurden, unterscheiden sich von PbO₂, SnO₂ und TiO₂ durch ihre ausgezeichnete elektrochemische Beständigkeit.^[51–53] In der Abwasserreinigung wurden zuerst BDD-Elektroden auf Si-Substraten angewendet, obwohl deren Brüchigkeit und vergleichsweise geringe Leitfähigkeit Schwierigkeiten bereitet. BDD-Filme auf Nb, Ta und W sind durchaus vielversprechend, ihre Anwendung im großen Maßstab scheitert aber am Preis der Metallsubstrate. Eine mögliche Alternative besteht in Titan, das alle Anforderungen an ein gutes Trägermaterial erfüllt. Ti/BDD-Anoden wurden bereits zur Zersetzung von Schadstoffen eingesetzt, es hapert aber noch an der Abscheidung von Diamant auf Ti, denn die Diamantfilme werden rissig und lösen sich bei längerem Elektrolysebetrieb ab.

Aus diesen Gründen werden Si/BDD-Elektroden bisher erst zur Trinkwasserdesinfektion verwendet, wo kleinere Anoden als in der Abwasseraufbereitung ausreichen.

8. Diamantfilme zur Trinkwasserdesinfektion

Elektrochemische Desinfektionsmethoden, bei denen Oxidantien an Diamantfilmen erzeugt werden, sind noch im Entwicklungsstadium, doch die effiziente Produktion von desinfizierenden Chlorspezies^[34,35,51,60] und ROS^[51,61–63] durch die Reaktionen (1)–(11) könnte Vorteile wie eine genauere Dosierung mit sich bringen und die Handhabung von Chemikalien vereinfachen. Die elektrochemische Erzeugung von

Oxidantien an der Diamantoberfläche lässt sich daher für die Trinkwasserdesinfektion sowie die Entfärbung und Geruchsneutralisierung nutzen (siehe die Tabellen 1 und 2). Ein DiaCell-Reaktor (Abbildung 3) mit einer Si/BDD-Anode erzeugt elektrolysiertes Wasser mit Restmengen an Oxidan-

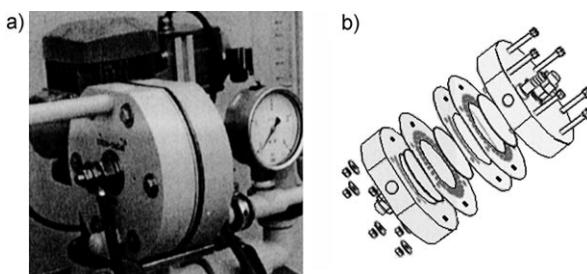


Abbildung 3. a) DiaCell-Reaktor mit Si/BDD-Elektroden für Abwasserreinigung und Desinfektion. b) Das Grundmodul der elektrochemischen Zelle besteht aus zwei Bauteilen mit zwei Stromzuführungen und einer bipolaren Elektrode in einem Abstand von 5 mm. Nach Haenni et al.^[60]

tien für die Desinfektion gegen *Legionella pneumophila* (10^4 – 10^6 CFU mL $^{-1}$).^[34,35] Die Zelle arbeitet kontinuierlich mit zirkulierendem Leitungswasser (wahlweise unter Zusatz von 75 mg L $^{-1}$ Cl $^-$) oder mit deionisiertem Wasser, dem 330 mg L $^{-1}$ NaCl, 476 mg L $^{-1}$ NaHCO $_3$ oder 440 mg L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ zugesetzt wurden, bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 160 L h $^{-1}$. Über 90% der *Legionella*-Zellen wurden inaktiviert, wenn das Leitungswasser bei über 150 mA cm $^{-2}$ länger als 1 h elektrolysiert wurde. Die elektrochemische Desinfektion mit der Diamantanode entfernte Bakterien mindestens dreimal so schnell aus Leitungswasser mit 3.5 mg L $^{-1}$ Cl $^-$ wie eine herkömmliche Chlorung. Schon eine geringe Konzentration an elektrochemisch erzeugten Oxidantien (< 1 mg L $^{-1}$) genügte zur schnellen Desinfektion. Die Inaktivierungseffizienz stieg auch bei niedrigen Stromdichten mit dem Chloridgehalt des elektrolysierten Wassers: Bei 80 mg L $^{-1}$ Cl $^-$ wurden *Legionella*-Zellen beispielsweise mit einer Stromdichte von nur 50 mA cm $^{-2}$ schon binnen 1 min vollständig inaktiviert. An der Diamantanode elektrolysierte Hydrogencarbonatlösungen inaktivierten die Bakterien durch Bildung von Peroxodicarbonat nach Reaktion (10). Die Erzeugung dieses Oxidationsmittels erklärt auch die schnelle Beseitigung von *Legionella*-Zellen bei der Elektrolyse von Leitungswasser, das eine hohe HCO 3^- -Konzentration aufweist (324 mg L $^{-1}$). Dagegen hatte die Elektrolyse von Sulfatlösungen keinen Einfluss auf *Legionella*-Zellen, da das nach Reaktion (9) gebildete Peroxodisulfat nur schwach oxidierend wirkt.

Tröster et al.^[45] beschrieben die Vorteile von Diamantanoden gegenüber Elektroden aus Pt oder IrO $_2$ bei der Behandlung einer Lösung von 1.4×10^8 CFU *Escherichia coli* und Glucose, die einen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von 9 g O $_2$ L $^{-1}$ aufwies. Die an der Diamantanode gebildeten Oxidantien dezimierten nicht nur die Bakterienpopulation, sondern senkten durch die Oxidation des Zuckers auch den CSB. Somit wird das Wasser besser desinfiziert und gleichzeitig dekontaminiert.

Haenni et al.^[60] zeigten, dass an den Diamantelektroden des DiaCell-Reaktors durch die Reaktionen (4)–(8) ROS als Oxidantien entstehen, die zur effizienten Desinfektion von chloridhaltigem Schwimmbadwasser genutzt werden können. Die Si/BDD-Anode produziert kontinuierlich Chlor und wirkt dadurch stärker gegen Bakterien als direkt zugesetztes NaOCl.

Als weitere interessante elektrochemische Anwendungen von Diamantfilmen sind zu nennen: die Desinfektion von Nutzwasser in Industrie und Energiewirtschaft, Klimaanlagen, Kühltürmen (Inaktivierung von Algen, Legionellen und Keimen), der Warmwasserversorgung in Hotels und Krankenhäusern (Legionellen), von biologisch vorgereinigten Abwässern aus Kläranlagen sowie die Desinfektion von medizinischen Instrumenten.^[45, 64, 65]

9. Chlorfreie elektrochemische Systeme

Neue Hinweise auf die Wirkung von ROS ('OH, 'O, H $_2$ O $_2$, O $_3$) als Oxidantien bei der elektrochemischen Desinfektion wurden bei der Elektrolyse chlorfreier wässriger Lösungen an Diamantfilmen erhalten.

Polcaro et al.^[44] behandelten Suspensionen von *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* und coliformen Bakterien in 1 mM Na $_2$ SO $_4$ in einem Rührkessel mit Si/BDD-Anode (Abbildung 4). Abbildung 5a belegt, dass die Konzentration der

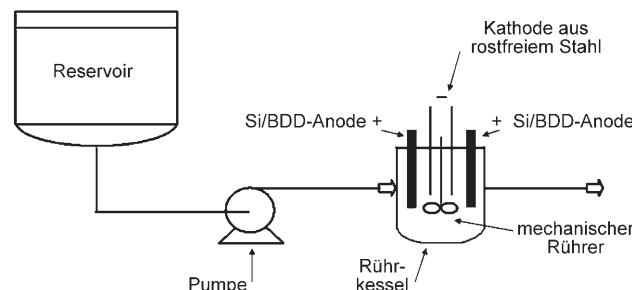


Abbildung 4. Apparative Aufbau für die elektrochemische Desinfektion gegen Mikroorganismen in 1 mM Na $_2$ SO $_4$ mithilfe einer Si/BDD-Anode. Nach Polcaro et al.^[44]

Oxidantien in der elektrolysierten Lösung [H $_2$ O $_2$, O $_3$ und Peroxodisulfat, gebildet gemäß Reaktion (7)–(9)] von der Flussgeschwindigkeit abhängt: Bei steigenden Flussgeschwindigkeiten nimmt die Menge an Oxidantien ab. Die höchsten Oxidantienkonzentrationen resultieren, wenn eine hohe Stromdichte mit einer niedrigen Rührgeschwindigkeit (charakterisiert durch die Reynolds-Zahl) kombiniert wird. Diese Resultate wurden bei den Desinfektionsexperimenten berücksichtigt; eine schnelle Inaktivierung aller Bakterien folgte beim Anlegen von 10 mA cm $^{-2}$ im diskontinuierlichen Betrieb (Abbildung 5b). Die Dezimierung der Mikroorganismuspopulationen von 10^3 CFU mL $^{-1}$ bis hinab zur Nachweisgrenze dauerte 60, 100 bzw. 300 s für *Escherichia coli*, coliforme Bakterien und Enterokokken. Dieses Ergebnis ist deutlich besser als Resultate für ähnliche elektrochemische Prozesse mit anderen Anodenmaterialien (Tabelle 2). Ker-

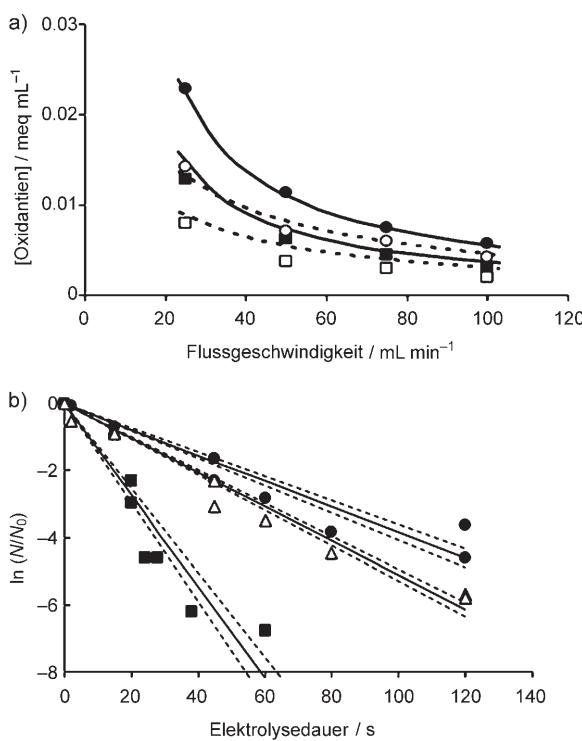


Abbildung 5. a) Verlauf der Oxidantienkonzentration mit der Flussgeschwindigkeit im kontinuierlichen Betrieb; meq = Milliäquivalent. Stromdichten: 13.3 mA cm⁻² (gefüllt), 6.6 mA cm⁻² (leer). Reynolds-Zahlen: 1.5 × 10³ (Kreise), 1.0 × 10⁴ (Quadrat). b) Anteil überlebender Bakterien für *Escherichia coli* (■), Coliforme (△) und Enterokokken (●) im diskontinuierlichen Reaktor bei 10 mA cm⁻² und einer Reynolds-Zahl von 1.0 × 10⁴. [E. coli]₀ = 6.4 × 10² CFU mL⁻¹, [Coliforme]₀ = 2.3 × 10³ CFU mL⁻¹, [Enterokokken]₀ = 4.4 × 10³ CFU mL⁻¹. Durchgezogene Linien sind Regressionsgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, gestrichelte Linien zeigen die Standardabweichung der Regression. Nach Polcaro et al.^[44]

wick et al.^[1] behandelten 0.030 M Na₂SO₄ oder 0.036 M NaH₂PO₄ (10 L) bei einer Flussgeschwindigkeit von 6 L min⁻¹ in der Zappi-Zelle (Abbildung 6). In beiden Fällen war erst nach langen Elektrolysen (60–75 min) bei 24–27 mA cm⁻² eine Inaktivierung von *Escherichia coli* und dem Bakteriophagen MS2 erreicht, weil an der Pt-Nb-Anode weniger ROS produziert werden als an Diamantfilmen. Paternarakis und

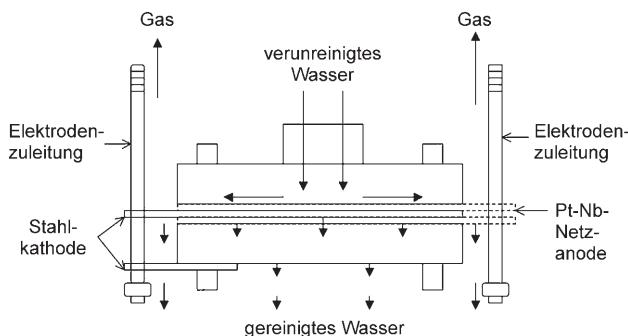


Abbildung 6. Aufbau der Zappi-Zelle für die Desinfektion von Wasser mit *Escherichia coli* und dem Bakteriophagen MS2 als Kontaminanten. Nach Kerwick et al.^[1]

Fountoukidis^[36] setzten Leitungswasser mit einer Gesamtpopulation an Coliformen von 200–26800 Zellen pro Milliliter an Ti-Elektroden einem Wechselstrom mit 2.5 mA cm⁻² aus, doch nach 15.7 min war die Menge kulturfähiger Zellen erst um eine Größenordnung reduziert. Durch 10-minütige Elektrolyse mit einer Kohlenstoffelektrode bei 0.7 V dezimierten Matsunaga et al.^[39] eine *Escherichia coli*-Population von 100 Zellen pro Milliliter in Leitungswasser auf weniger als 2% der Ausgangsdichte. Die Effizienz der direkten elektrochemischen Desinfektion mit der Si/BDD-Anode in verdünnten Na₂SO₄-Lösungen unterstreicht die Bedeutung des Anodenmaterials bei der Erzeugung von ROS.

In einer detaillierten Studie untersuchten Jeong et al.^[42] die elektrochemische Inaktivierung von *Escherichia coli*-Zellen in chlorkfreiem 0.2 M Phosphatpuffer an einer Nb/BDD-Anode. Die Zellmorphologie wurde vor und nach einer 5-minütigen Elektrolyse bei 100 mA cm⁻² transmissionselektronenmikroskopisch (TEM) und rasterkraftmikroskopisch (AFM) ermittelt. Ein Vergleich der TEM-Bilder für unbehandelte und behandelte Bakterien (Abbildung 7a,b) zeigt die drastischen Veränderungen des Zellinhalts und der Zell-

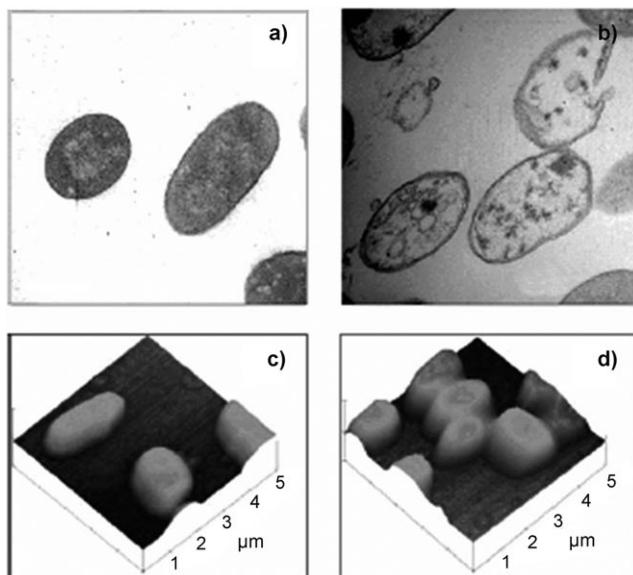


Abbildung 7. Morphologieänderungen von *Escherichia coli*-Zellen durch 5-minütige Elektrolyse bei 100 mA cm⁻² mit einer Nb/BDD-Anode. [E. coli]₀ = 10⁸ CFU mL⁻¹, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH 7.1, 25 °C. TEM-Bild vor (a) und nach der Elektrolyse (b); AFM-Bild vor (c) und nach der Elektrolyse (d). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [42], Copyright 2006, American Chemical Society.

wandstruktur durch die Elektrolyse.^[42] Die Zellen sind weitgehend entleert, und ihre Membranen sind ungleichmäßig. Abbildung 7c,d zeigt die AFM-Bilder derselben Zellen vor und nach der Elektrolyse. Die Oberfläche ist bei den unbehandelten Zellen glatt, bei den behandelten Zellen hingegen rau und eingefallen, was auf ein Schrumpfen durch die Entleerung hindeutet. Diese Morphologieänderungen können dadurch erklärt werden, dass die ROS die Zellmembran verletzen und so eine Lyse der Zellen einleiten. Die Inaktivierung wurde durch Senken der Temperatur von 35 auf 4 °C

oder des pH-Werts von 7.1 auf 5.6 ausgeprägter, vermutlich weil unter diesen Bedingungen mehr O₃ bzw. ·OH gebildet werden. Diese Studie belegt, dass starke Oxidantien wie die ROS, die bei der Elektrolyse von Wasser an Diamantfilmen entstehen, Mikroorganismen so wirksam inaktivieren können wie durch Elektrochlorung erzeugtes Chlor. Das Potenzial dieser Spezies, die stärker oxidierend wirken als Chlor, könnte sich bei der Behandlung sporenbildender Mikroorganismen als nützlich erweisen, die sich mit Chlor nur schwer inaktivieren lassen. Zu diesem Zweck könnten chlorfreie elektrochemische Systeme mit Diamantfilmen entwickelt werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die Vorteile von Diamantfilmelektroden gegenüber anderen Anodenmaterialien legen eine Anwendung in der Wasserdesinfektion nahe. An Diamantfilmlektroden werden durch Wasserelektrolyse große Mengen an ROS produziert, die Bakterien schnell unschädlich machen und organische Substanzen vollständig oxidieren können. Praktikable kommerzielle Techniken dieser Art hätten einen enormen Nutzen für die Desinfektion, das Reinigen und Sterilisieren medizinischer Instrumente, die Trinkwasserdesinfektion und die Behandlung von eitrigen Infektionen bei Mensch und Tier. Als weitere mögliche Anwendungsfelder kommen die Abwasserreinigung, Schwimmbäder, Geflügel- und Nutztierzucht sowie die Epidemiekontrolle in Betracht. Die elektrochemische Wasseraufbereitung mithilfe von Diamantfilmen ist eine einfache, effiziente und chemikalienfreie Technik mit großen Perspektiven. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Bildung gesundheitsschädlicher Nebenprodukte wie ClO₂, ClO₃⁻ oder ClO₄⁻ problematisch sein könnte.^[62]

Eingegangen am 8. August 2007

Online veröffentlicht am 24. Januar 2008

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] M. I. Kerwick, S. M. Reddy, A. H. L. Chamberlain, D. M. Holt, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5270–5277.
- [2] F. X. R. Van Leeuwen, *Food Chem. Toxicol.* **2000**, *38*, S51–S58.
- [3] R. Rhodes-Trussel, *Water Supply* **1998**, *16*, 1–15.
- [4] J. Heun Hong, K. C. Gross, *Postharvest Biol. Technol.* **1998**, *13*, 51–58.
- [5] S. Andrews, *Int. J. Food Microbiol.* **1996**, *29*, 177–184.
- [6] R. L. Jolley, R. J. Bull, W. P. Davis, S. Katz, *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, **1985**.
- [7] H. Komulainen, V.-M. Kosma, S.-L. Vaittinen, T. Vartianinen, E. Kaliste-Korhonen, S. Lotjonen, R. K. Tuominen, J. Tuomisto, *J. Natl. Cancer Inst.* **1997**, *89*, 848–856.
- [8] A. M. Driedger, J. L. Rennecker, B. J. Marinas, *Water Res.* **2000**, *34*, 3591–3597.
- [9] T. Reichhardt, *Nature* **1999**, *399*, 718.
- [10] T. Collins, *Nature* **1999**, *399*, 17–18.
- [11] B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, *Ozone in Water Treatment—Application and Engineering*, Lewis Publishers, New York, **1991**.
- [12] N. Facile, B. Barbeau, M. Prevost, B. Koudjou, *Water Res.* **2000**, *34*, 3238–3246.
- [13] P. Xu, M. L. Janex, P. Savoye, A. Cockx, V. Lazarova, *Water Res.* **2002**, *36*, 1043–1055.
- [14] D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, W. A. Jacoby, *Sep. Purif. Methods* **1999**, *28*, 1–50.
- [15] D. Blake, NREL Report, Golden, CO, **1999**.
- [16] A. Mills, S. LeHunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *108*, 1–35.
- [17] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *106*, 51–56.
- [18] R. J. Watts, S. Kong, M. P. Orr, G. C. Miller, B. E. Henry, *Water Res.* **1995**, *29*, 95–100.
- [19] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [20] D. Golub, E. Ben-hur, Y. Oren, A. Soffer, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1987**, *17*, 175–182.
- [21] J.-C. Park, M. S. Lee, D.-W. Han, D. H. Lee, B. J. Park, I.-S. Lee, M. Uzawa, M. Aihara, K. Takatori, *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, *70*, 1833–1835.
- [22] N. J. Rowan, S. J. Macgregor, J. G. Anderson, D. Cameron, O. Farish, *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 2833–2836.
- [23] P. Wouters, A. P. Bos, J. Ueckert, *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 3092–3101.
- [24] Y. Kondo, H. Umezawa, T. Koizumi, *Sterilizing method and electrolysis water purification apparatus*, US Pat. 2003024828, **2003**.
- [25] „Disinfectant solutions containing electrochemically activated water“: R. F. Kenyon, N. Meakin, PCT WO 2005094904, **2005**.
- [26] „Electrolytic cell for treating contaminated water“: B. Hakansson, L. Nyman, F. Herlitz, J. Echardt, T. Shimamune, PCT WO 2005058761, **2005**.
- [27] C. Feng, K. Suzuki, S. Zhao, N. Sugiura, S. Shimada, T. Maekawa, *Bioresour. Technol.* **2004**, *94*, 21–25.
- [28] P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, N. Manga, B. R. Eggins, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 355–363.
- [29] K. P. Drees, M. Abbaszadegan, R. M. Maier, *Water Res.* **2003**, *37*, 2291–2300.
- [30] W. Liang, J. Qu, L. Chen, H. Liu, P. Lei, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4633–4639.
- [31] X. Y. Li, H. F. Diao, F. X. J. Fan, J. D. Gu, F. Ding, A. S. F. Tong, *J. Environ. Eng.* **2004**, *130*, 1217–1221.
- [32] H. Bergmann, T. Iourtchouk, K. Schops, K. Bouzek, *Chem. Eng. J.* **2002**, *85*, 111–117.
- [33] Q. Fang, C. Shang, G. Chen, *J. Environ. Eng.* **2006**, *132*, 13–22.
- [34] T. Furuta, H. Tanaka, Y. Nishiki, L. Pupunat, W. Haenni, P. Ryden, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 2016–2019.
- [35] „Application of diamond electrodes for water disinfection“: T. Furuta, P. Ryden, H. Tanaka, L. Pupunat, W. Haenni, Y. Nishiki in *Diamond electrochemistry* (Hrsg.: A. Fujishima), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Kap. 23.
- [36] G. Patermarakis, E. Fountoukidis, *Water Res.* **1990**, *24*, 1491–1496.
- [37] M. Okochi, T. K. Lim, M. Nakamura, T. Matsunaga, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1997**, *47*, 18–22.
- [38] T. Matsunaga, M. Okochi, M. Takahashi, T. Nakayama, H. Wake, N. Nakamura, *Water Res.* **2000**, *34*, 3117–3122.
- [39] T. Matsunaga, S. Nakasono, T. Takamuku, J. G. Burgess, N. Nakamura, K. Sode, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 686–689.
- [40] T. Matsunaga, S. Nakasono, Y. Kitajima, K. Horiguchi, *Bio-technol. Bioeng.* **1994**, *43*, 429–433.
- [41] S. Guillou, N. El Murr, *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 860–865.
- [42] J. Jeong, J. Y. Kim, J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6117–6122.
- [43] J. Jeong, J. Y. Kim, M. Cho, W. Choi, J. Yoon, *Chemosphere* **2007**, *67*, 652–659.
- [44] A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, R. Pompei, S. Laconi, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2595–2602.

- [45] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, T. Matthée, *Water Sci. Technol.* **2004**, *49*(4), 207–212.
- [46] H. Bergmann, S. Koparal, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5218–5228.
- [47] L. V. Venczel, C. A. Likirdopoulos, C. E. Robinson, M. D. Sobsey, *Water Sci. Technol.* **2004**, *50*, 141–146.
- [48] H. Son, M. Cho, H. Chung, S. Choi, J. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10*, 705–709.
- [49] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 191–199.
- [50] M. H. P. Santana, L. A. D. Faria, J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2017–2027.
- [51] A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 355–385.
- [52] P. Rychen, L. Pupunat, W. Haenni, E. Santoli, *New Diamond Front. Carbon Technol.* **2003**, *13*, 109–117.
- [53] T. Matthée, M. Fryda, S. Mulcahy, W. Stalizus, L. Nyman, *Ultrapure Water* **2006**, *23*, 53–56.
- [54] C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1324–1340.
- [55] M. A. Quiroz Alfaro, S. Ferro, C. A. Martínez-Huitle, Y. Meas Vong, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 227–236.
- [56] I. Sirés, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 75–85.
- [57] P.-A. Michaud, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 77–79.
- [58] M. S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, D5–D7.
- [59] P. Canizares, F. Larrondo, J. Lobato, M. A. Rodrigo, C. Saez, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, D191–D196.
- [60] W. Haenni, J. Gobet, A. Perret, L. Pupunat, P. Rychen, C. Comninellis, B. Correa, *New Diamond Front. Carbon Technol.* **2002**, *12*, 83–88.
- [61] H.-J. Förster, W. Thiele, D. Fassler, K. Günther, *New Diamond Front. Carbon Technol.* **2002**, *12*, 99–105.
- [62] M. E. H. Bergmann, J. Rollin, *Catal. Today* **2007**, *124*, 198–203.
- [63] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D79–D83.
- [64] „Electrochemical sterilizing and bacteriostatic method“: P. Rychen, L. Pupunat, T. Furuta, M. Sekimoto, H. Tanaka, Y. Nishiki, S. Wakita, US Pat. 2005023227, **2005**.
- [65] „Method for cleaning, sterilizing and disinfecting dishes and other kitchen utensils and cleaning device for such processes“: J. Horn, A. Stepan, PCT WO 2006117201, **2006**.