

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Verbesserung der photokatalytischen
Effizienz von Halbleiter-Metalloxiden durch
hierarchische Strukturierung mit
mesoporösen Materialien

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Lukas Chojetzki, geb. am 21.10.1992 in Northeim

Rostock, 29.07.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2014 bis Juli 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. H. Kosslick

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 29.07.2014

.....
Lukas Chojetzki

Danksagung

Zu allererst und ganz besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Farooq Ibad bedanken, der mich in die Arbeitsweisen und die Thematiken meiner Bachelorarbeit eingeführt hat und für Fragen immer ein offenes Ohr hatte. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. H. Kosslick und Prof. Dr. Axel Schulz, die mir dieses Thema und einen Platz im Arbeitskreis zur Verfügung stellten. Auch möchte ich meinen Laborkollegen aus Labor 120 für die nette Atmosphäre und die kleinen Gefälligkeiten, die den einen oder anderen Gang zur Mensa ermöglichten, danken. Danken möchte ich auch allen übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die bei kleinen Problemen und Fragen immer hilfreiche Antworten parat hatten und auch vor Smalltalks nicht zurückgeschreckt sind. Ganz besonderer Dank gebührt natürlich meinen ganzen Kommilitonen, durch die ich selbst größere Wartezeiten „sinnvoll“ überbrücken konnte. Besonders hervorheben möchte ich hier meine Freundin Carina, die mir die nötige Motivation zum Schreiben der Arbeit gab und auch sonst immer für mich da ist. Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt erst ermöglichten und mich bei allen Dingen unterstützen.

Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich mit der Verbesserung der photokatalytischen Effizienz von Halbleiter-Metalloxiden durch hierarchische Strukturierung mit mesoporösen Materialien. Dazu wurden Komposit-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung aus ZnO, TiO₂ und CuO als photokatalytisch aktive Komponenten und dem mesoporösen Material KIT-6 hergestellt. Die Porosität der Proben wurde mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen untersucht. Das photokatalytische Verhalten dieser Materialien wurde am Beispiel der Abreicherung von Ibuprofen aus einer wässrigen Lösung getestet. Durch die Photoaktivität der Metalloxide kommt es zu einer oxidativen Zersetzung des Ibuprofens, welche am UV/Vis-Spektrometer verfolgt werden kann. Die photokatalytischen Ergebnisse zeigen, dass die hierarchische Strukturierung mit mesoporösem KIT-6 zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung der Komposit-Katalysatoren (bezogen auf die eingesetzte Menge an Aktivkomponente) führt.

Summary

This thesis contains the enhancement of the photocatalytical efficiency of semiconductor metalloxides in combination with mesoporous silica KIT-6. Therefore composite catalysts of different compositions were prepared with ZnO, TiO₂ and CuO as active compounds and KIT-6 as mesoporous material. The porosity of the samples was characterized by N₂-adsorption. The photocatalytic behavior was tested by the degradation of an Ibuprofen concentration. Because of the photocatalytic activity the Ibuprofen is cleaved and its degradation can be observed via UV/Vis-spectroscopy. It was shown that the hierarchical structuring with mesoporous KIT-6 has a highly increasing effect on the activity of these composite catalysts

Inhalt

Erklärung.....	III
Danksagung.....	IV
Zusammenfassung.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	VII
1 Zielsetzung.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Photosynthese.....	3
2.2 Photokatalytischer Schadstoffabbau über Halbleiteroxide.....	3
2.3 Photokatalytische Materialien.....	5
2.4 Mesoporöses Siliziumdioxid KIT-6.....	7
2.5 Ibuprofen.....	8
3 Ergebnisse und Diskussion.....	9
3.1 Adsorption.....	9
3.1.1 KIT-6.....	9
3.1.2 ZnO/KIT-6 Komposite.....	11
3.2 Photokatalyse.....	13
3.2.1 ZnO/ KIT-6 Komposite.....	13
3.2.2 TiO ₂ /KIT-6 Komposite.....	17
3.2.3 CuO, Cu ₂ O/ KIT-6 Komposit.....	21
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	23
5 Anhang.....	25
5.1 Arbeitstechnik.....	25
5.1.1 Synthese von mesoporösem KIT-6 ^[15]	25
5.1.2 Synthese von ZnO-Partikeln ^[10]	25
5.1.3 Herstellung der Katalysatoren.....	26
5.1.4 Photokatalytische Testung.....	26
5.2 Analytik.....	27
5.2.1 UV/Vis-Spektroskopie.....	27
5.2.2 N ₂ -Adsorption.....	27
5.3 Nicht aufgeführte Graphen und Abbildungen.....	29
6 Literaturverzeichnis.....	30

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ppm	<i>parts per million</i>
TEOS	<i>Tetraethylorthosilicat</i>
P123	<i>Triblock (Pluronic EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀) Polyethylenoxid-Polypropylenoxid- Polyethylenoxid</i>
B.E.T.	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^{\circ}\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Länge	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Masse	g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
	mg	Milligramm	$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$
Konzentration	ppm	parts per million	$1 \text{ ppm} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Effizienz von photoaktiven Halbleiter-Metalloxiden zur Aufreinigung organisch verunreinigter Abwässer, durch die hierarchische Strukturierung mit mesoporösen Materialien zu Komposit-Katalysatoren, verbessert werden.

Durch die mesoporöse Beschaffenheit des KIT-6, mit Mesoporen im Größenbereich um 10 nm, soll der Stofftransport zum Photokatalysator verbessert und die Konzentration des photokatalytisch abzubauenen Schadstoffes am Katalysator maximiert werden, um somit eine Steigerung der photokalytischen Aktivität zu erzielen.

2 Einleitung

In einem Zeitalter, in dem fossile Energieträger knapp werden und nach nachhaltigen Energiequellen gesucht wird, spielt die Energie der Sonne eine immer größere Rolle. Die Menschen nutzen sie z.B. durch Photovoltaikanlagen und Pflanzen als Energielieferant für die Photosynthese. Sonnenenergie spielt vor allem eine größer werdende Rolle, da sie sowohl nahezu unbegrenzt als auch „sauber“ ist.

Neben der energetischen Nutzung ist auch die chemische Nutzung von Interesse. Die Strahlung lässt sich auch für die Bildung von Radikalen durch homolytische Spaltungen von Molekülen nutzen. Diese sind anschließend für radikal initiierte chemische Reaktionen (Polymerisation, radikalische Substitution) einsetzbar. Sie sind aber auch unerlässlich für lebenswichtige Prozesse wie die Ozonbildung in der Erdatmosphäre. Aus chemischer Sicht spielt sie auch im Bereich der Katalyse eine wichtige Rolle. Weitere Anwendungen sind selbstreinigende Oberflächen, z.B. in Küchen und Badezimmern oder Lampenbeschichtung in Tunneln, deren Reinigung erschwert ist, um eine Transparenz länger zu gewährleisten.^[5]

Von großer praktischer Bedeutung ist die Nutzung der Sonnenstrahlung für die photokatalytische Abwassereinigung unter Verwendung von oxidischen Halbleiter-Katalysatoren. Die Abwasser-Aufreinigung gewinnt immer mehr an Bedeutung. Es ist vor allem problematisch organische Verunreinigungen (Schadstoffe) im ppm Bereich zu entfernen. Diese gelangen durch die Industrie, die Nutzung von Pestiziden und die Verwendung von Medikamenten in Haushalten und Krankenhäusern in unser Abwasser. Herkömmlich werden diese nasschemisch in Oxidationsverfahren mit Chlor, Hypochloriden oder Wasserstoffperoxid behandelt, jedoch nicht vollständig abgebaut. Die Verwendung von Halbleiteroxiden für die photokatalytische Oxidation dieser Verunreinigungen ist eine interessante Option, da sie unlösliche Feststoffe wie TiO_2 nutzt. Diese sind gut vom Abwasser abtrennbar, wiederverwertbar, nicht toxisch, gut verfügbar, können Sonnenenergie nutzen und brauchen außerdem keine weiteren Chemikalien.

2.1 Photosynthese

Der bedeutendste photokatalytische Prozess ist die Licht-Reaktion der Photosynthese. In der Pflanzenwelt wird die Nutzung der Sonnenenergie über die Spaltung von Wasser z.B. durch Chlorophylle realisiert (Abb.1). Chlorophylle sind Chelatkomplexe mit einem Mg^{2+} Atom als Zentrum.^[1] Diese absorbieren Licht und geben die Energie in Form von angeregten Elektronen an Plastochinon-Moleküle weiter (Licht-Reaktion). Die positiv geladenen Chlorophylle entziehen dem Wasser anschließend über einen Mangan-Komplex Elektronen und oxidieren es so zu O_2 und H^+ (Dunkel-Reaktion).^[2] Wobei zu erwähnen ist, dass nur der erste Schritt nach einem photokatalytischen Mechanismus verläuft.

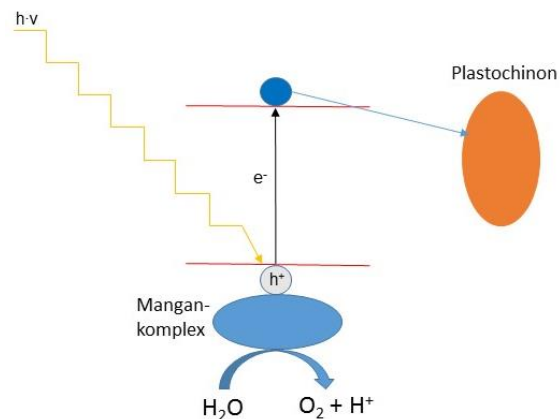


Abb.1: Anregung des Elektrons im Chlorophyll mit anschließender Wasserspaltung über einen Mangan-Komplex.

2.2 Photokatalytischer Schadstoffabbau über Halbleiteroxide

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Nutzung der Sonnenenergie für die Aktivierung von Metalloxiden zur Aufreinigung von Abwässern, die im Spurenbereich (ppm) mit organischen Substanzen wie z.B. Ibuprofen, welches auch als Testmolekül verwendet wird, verunreinigt sind. Genutzt werden hierbei die Halbleitereigenschaften der Metalloxide. Durch die Bestrahlung mit Licht werden, analog zur Photosynthese, Elektronen angeregt und es erfolgt ein Übergang des Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband. Es entsteht ein Elektronen-Loch-Paar, welches dann zur Oberfläche des Feststoffes migrieren kann. Bezeichnet wird dieser Prozess als Ladungstrennung (Abb.2). Diese Ladungen können an der Oberfläche Redoxreaktionen z.B. mit Wasser eingehen. Es werden Hydroxid-Radikale gebildet, welche

dann wiederum in Radikalreaktionen organische Moleküle zersetzen können.^[4] Wenn Elektronen-Loch-Paare rekombinieren bevor sie eine Reaktion eingehen konnten, tragen sie nicht zur Aktivität bei. Eine hohe Rekombinationsrate ist folglich schlecht für einen Photokatalysator.^[9]

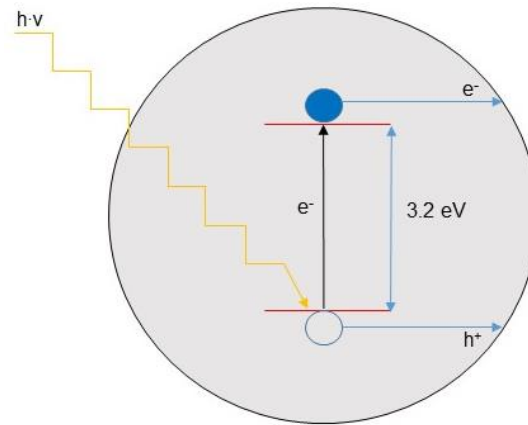
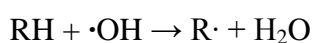
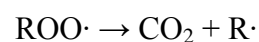
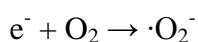
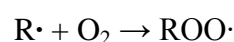
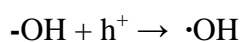
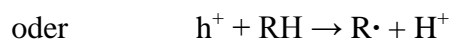
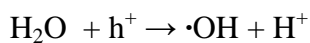


Abb.2: Schematische Darstellung der Ladungstrennung durch Lichtanregung eines TiO₂ Katalysators

Die Zersetzung von Schadstoffen wie Pharmazeutika geschieht zum einen durch die direkte Oxidation an den Elektronenlöchern (h⁺) und zum anderen durch Oxidation vorher gebildeter Sauerstoff-Spezies. Diese Schadstoffe gelangen durch Diffusion an die Oberfläche des Katalysators. An der Oberfläche und deren Nähe findet die Zersetzung durch direkte Oxidation aber auch durch Oxidation mit den gebildeten reaktiven Sauerstoff-Spezies statt (vgl. Abb.3). Ziel der Arbeit ist es, diesen Stofftransport durch Umhüllen des Katalysators mit einem mesoporösen Material zu beschleunigen. Diese Materialien können durch ihre tunnelartigen Poren eine gerichtete und somit schnellere Diffusion ermöglichen. Der Stofftransport sorgt somit für eine Anreicherung der Verunreinigungen in Katalysatornähe und besitzt so einen großen Einfluss auf die photokatalytische Effizienz.



RH= organische Verunreinigung

Abb.3: Vereinfachte Reaktionen der Spaltung von organischen Verunreinigungen.

Das erste Mal publiziert wurde eine auf Licht basierende Wasserspaltung mit TiO_2 von A. Fujishima und K. Honda im Jahr 1972. Diese Spaltung war jedoch nur bei UV-Strahlung möglich, da TiO_2 (Anatas) eine Bandlücke von 3,2 eV besitzt, was einer Wellenlänge unterhalb von 400 nm entspricht.^[3]

1977 gewann die Nutzung von Halbleitern für die Aufreinigung von Abwässern an Bedeutung, nachdem es Frank und Bard gelang, Cyanide mit Hilfe von TiO_2 photokatalytisch zu zersetzen.^[4] Vor allem Titandioxid ist durch seine Eigenschaften wie Stabilität, Aktivität und Verfügbarkeit ein idealer Katalysator für die photokatalytische Oxidation von organischen Schadstoffen in Abwässern z.B. für die Trinkwasseraufbereitung. Da die photokatalytische Reaktion an oder in der Nähe der Katalysatoroberfläche erfolgt, ist die Effizienz des Abbaus von der Konzentration des Schadstoffes am Photokatalysator abhängig. Letztere wird durch den Stofftransport aus der Lösung zum Katalysator und der Adsorption der Organik an der Katalysatoroberfläche bestimmt.

Gegenstand der Arbeit ist die Präparation von Komposit-Katalysatoren, bei denen der Photokatalysator von einem mesoporösen System umgeben ist, um den Stofftransport zu beschleunigen. Als Photokatalysatoren werden Zinkoxid und Titandioxid eingesetzt und als mesoporöses System das großporige Molekularsieb KIT-6.

2.3 Photokatalytische Materialien

Besonders wichtig für die photokatalytischen Eigenschaften sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. So spielen die Oberfläche, Partikelgröße und Kristallstruktur eine sehr große Rolle. Am Beispiel von TiO_2 zeigt die Anatas-Struktur eine höhere Aktivität als die Rutil-Struktur.^[6] Auch die Bandlücken der beiden Strukturen unterscheiden sich, wobei die Anatas-Struktur eine größere Bandlücke mit 3,2 eV aufweist als die Rutil-Struktur mit 3,08 eV. Verwendet wurde das P25 der Firma Evonik, welches aus einer Mischung der beiden Kristallstrukturen (15 % Rutil/ 85 % Anatas) besteht.^[14] Rutil kristallisiert in einer tetragonalen Form, in der ein Titanatom verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. In Abb.4 ist ebenfalls die Anordnung der Oktaeder zueinander dargestellt. Diese sind als Stränge über die Kanten verbunden und untereinander über die Ecken eines weiteren Oktaeders verknüpft.

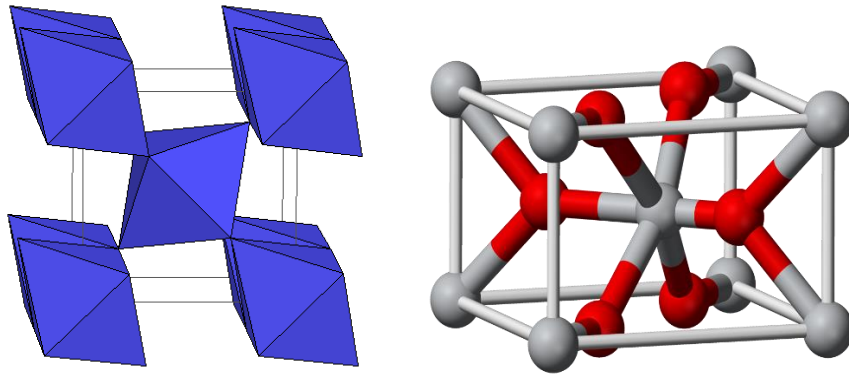


Abb.4: Rutil-Struktur des TiO_2 .^[7,16]

In Abb.5 ist die Anatas-Struktur des TiO_2 dargestellt. Es handelt sich um eine kubisch flächenzentrierte Packung. Auch hier ist ein Titanatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Diese sind jedoch ebenfalls verzerrt oktaedrisch angeordnet. Die einzelnen Oktaeder sind hier jeweils über vier Kanten miteinander verbunden.

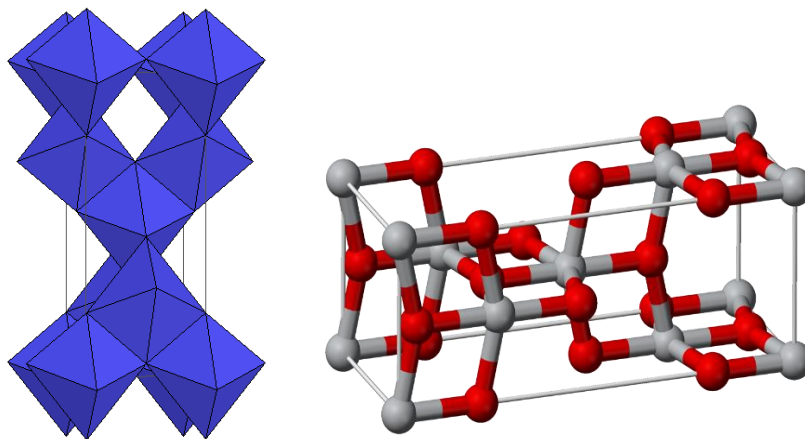


Abb.5: Anatas-Struktur des TiO_2 .^[8,17]

Das verwendete ZnO liegt in der hexagonalen Wurzit-Struktur vor. Hierbei bilden die Zn -Atome eine hexagonal dichteste Kugelpackung, deren Tetraederlücken zur Hälfte mit Sauerstoffatomen besetzt sind. ZnO hat eine Bandlücke von 3.3 eV und ist somit ebenfalls UV-aktiv.^[18] Die Form und Größe der Partikel lässt sich durch die Wahl eines Additivs während der Synthese beeinflussen. In Abb.7 sind die verwendeten Partikel dargestellt, die sich aus der Synthese nach Lia *et al.* durch das Additiv Triethylamin ergeben.^[10]

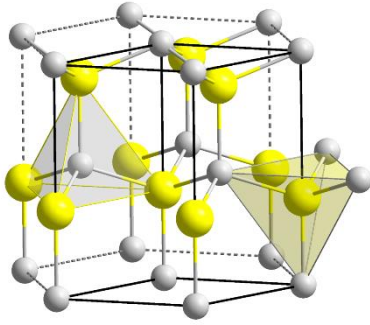


Abb.6: Wurzit-Struktur des ZnO.^[11]

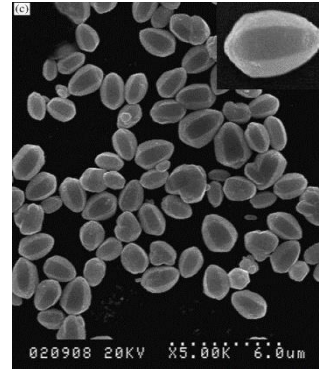


Abb.7: Bild der verwendeten ZnO-Partikel.^[10]

2.4 Mesoporöses Siliziumdioxid KIT-6

Poröse Materialien werden als mesoporös bezeichnet, wenn ihre Porengröße zwischen 2 nm und 50 nm liegt. Gesteuert werden kann die Größe der Poren durch die Synthesetemperatur, Synthesezeit und den Templat-Typ. Synthetisiert werden diese Materialien meist, indem um ein Templat, bestehend aus einem in Wasser gelösten Polymer, welches Mizellen bildet, aus einer SiO₂-Quelle wie TEOS, SiO₂-Moleküle kondensiert werden. Nach dem Entfernen der Templates, z.B. durch Kalzinierung, ergibt sich eine poröse Struktur wie in Abb.8. Zu erwähnen ist, dass es sich hierbei um einen amorphen Stoff handelt und nicht um einen Kristall. Die nicht verbrückten Silanolgruppen können jedoch durch Kalzinierung zum Kondensieren gebracht werden. Die Porengröße des KIT-6 liegt zwischen 5 nm und 10 nm.

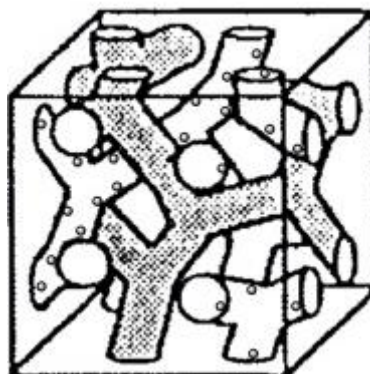


Abb.8: Ausschnitt einer KIT-6 Porenstruktur.^[12]

Die wichtigsten und bekanntesten Vertreter von mesoporösen SiO₂-Materialien sind MCM-41, SBA-15 und KIT-6. Die ersten mesoporösen Materialien wurden 1992 von der Mobil Oil Company hergestellt und gewannen seither an Bedeutung.^[13] Mesoporöse Stoffe haben eine extrem große Oberfläche (500-1000 m²/g) und sind somit gut für katalytische Zwecke geeignet, nachdem sie mit dem Katalysatormaterial beschichtet oder vergleichbar modifiziert wurden.

2.5 Ibuprofen

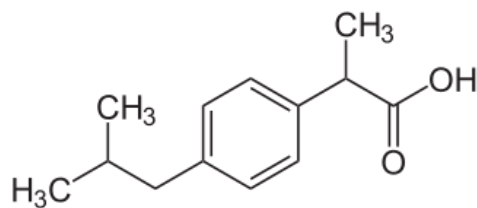


Abb.9: Ibuprofen-Molekül.

Ibuprofen ist wohl eines der bekanntesten Schmerzmittel. Es wird in dieser Arbeit als Testmolekül für die Aufreinigung von Abwässern durch Halbleiteroxide verwendet. Das Molekül wird durch eine Radikalreaktion mit Hydroxidradikalen zersetzt und lässt sich durch sein charakteristisches UV/Vis-Spektrum gut an einem Spektrometer nachweisen. Es ist somit möglich, eine Abnahme der Konzentration durch Zersetzung in Form einer Reaktionsverfolgung über einen Zeitraum zu verfolgen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Adsorption

3.1.1 KIT-6

Als Templat, um welches die SiO_2 -Moleküle kondensieren sollen, wurde ein Polymer P123 (Pluronic $\text{EO}_{20} \text{PO}_{70} \text{EO}_{20}$) verwendet, welches in salzsaurem Wasser gelöst wurde. Das Polymer bildet durch seine hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften Mizellen. Nach der Zugabe von TEOS bildete sich ein weißer Niederschlag, welcher nach der Behandlung in einem Autoklaven mit einer salzsauren Ethanol/Wasser-Lösung gewaschen wurde, um das Templat zu entfernen. Anschließend wurde bei 550°C kalziniert, um eine weitere Kondensation der Silanolgruppen zu erreichen und eventuell verbliebene organische Verunreinigungen zu entfernen.

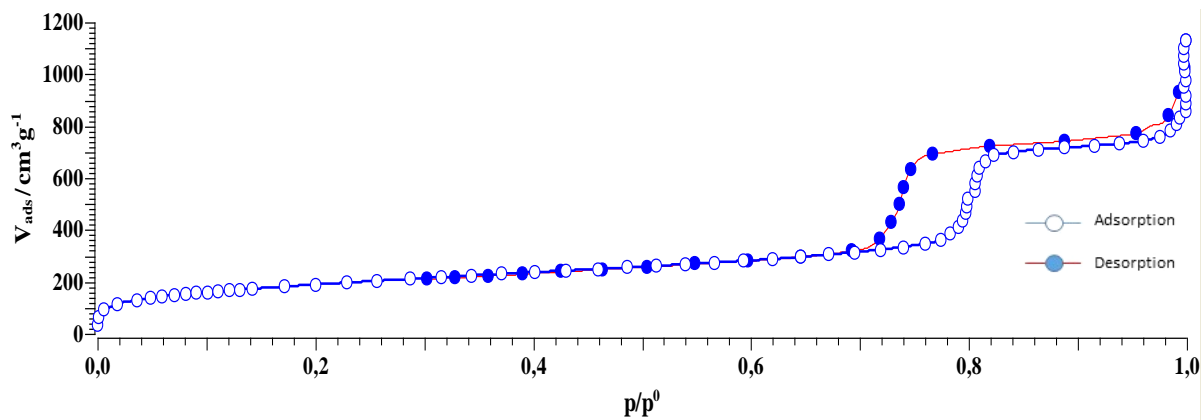


Abb. 10: N_2 -Adsorption- und Desorptionsisotherme von KIT-6 gemessen bei 77 K.

In Abb.10 ist das adsorbierte Volumen an Stickstoff gegen den relativen Druck dargestellt. Der steile Anstieg am Anfang der Isothermen (vgl. Abb.11) ergibt sich durch die Adsorption in den vorhandenen Mikroporen, deren Durchmesser im Bereich von 1-2 nm liegt (große Mikroporen). Bis zu einem relativen Druck von ca. $p/p_0 = 0,3$ erfolgt eine monomolekulare Adsorption. Darüber hinaus erfolgt die Ausbildung einer Mehrschichtadsorption. Der weitere Verlauf ist annähernd linear und steigt erst wieder bei einem relativen Druck von 0,8 an. Hier tritt die Kapillarkondensation in den Mesoporen ein. Ab einem relativen Druck von etwa 0,96 erfolgt die Adsorption in Makroporen zwischen den Partikeln (sogenannte texturale Porösität). Anschließend ist der Desorptionsprozess als roter Graph zu erkennen.

Für die Messung der Oberfläche nach B.E.T. wird der Bereich des relativen Druckes von ca. 0 - 0,3 betrachtet. Die Methode linearisiert diesen Teil der Isothermen, um die Oberfläche des Materials zu berechnen.

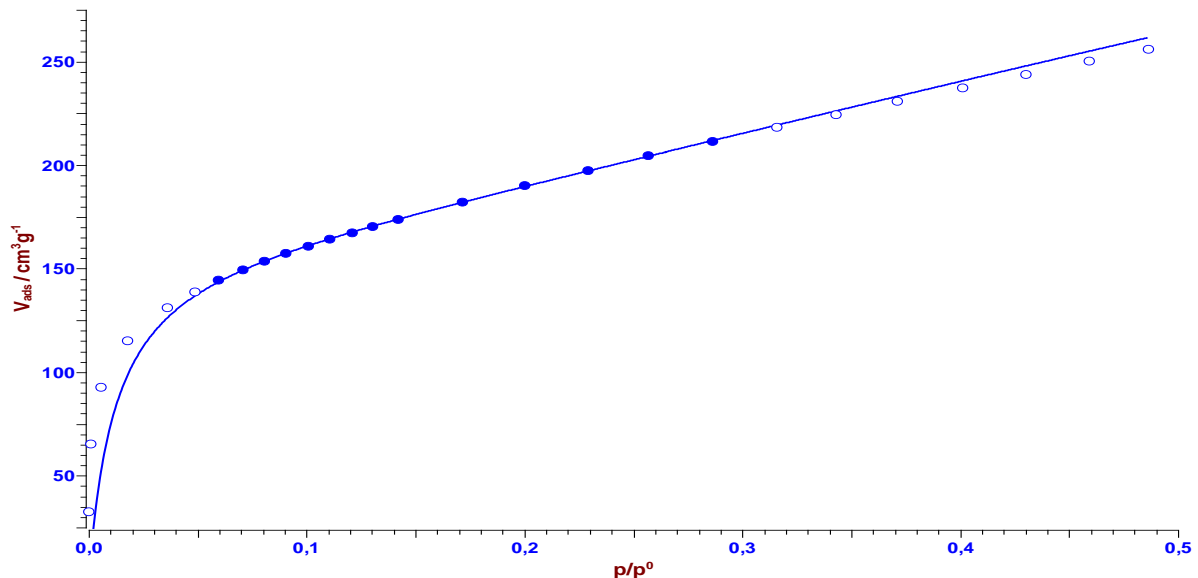


Abb.11: Bereich der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von KIT-6 im B.E.T.-Bereich bei 77 K.

Oberfläche nach B.E.T.: 698,35 m²g⁻¹

Mittlere Porengröße: 8,0552 nm

Die Adsorption von Ibuprofen an KIT-6 aus einer wässrigen Lösung (10 ppm Ibuprofenlösung) wurde in Abhängigkeit von der Kontaktzeit getestet. In Abb.12 ist die Adsorption von Ibuprofen über einen Zeitraum von fünf Stunden zu erkennen. Anfangs wird eine große Menge Ibuprofen adsorbiert (ca. 3,5 %). Nach längerer Kontaktzeit erfolgt ein weiterer langsamer linearer Anstieg auf etwa 6 %. Es lässt sich sagen, dass die Adsorption in den Mesoporen nach etwa 25 min vollendet ist. Der weitere Anstieg nach etwa 180 min kann durch eine Adsorption in den kleinen Mikroporen erklärt werden. Dieser Vorgang dauert länger, da von den Ibuprofen-Molekülen erst die Hydrathülle abgestreift werden muss, damit diese in Poren, mit einem Durchmesser der kleiner als 2 nm ist, hinein diffundieren können.

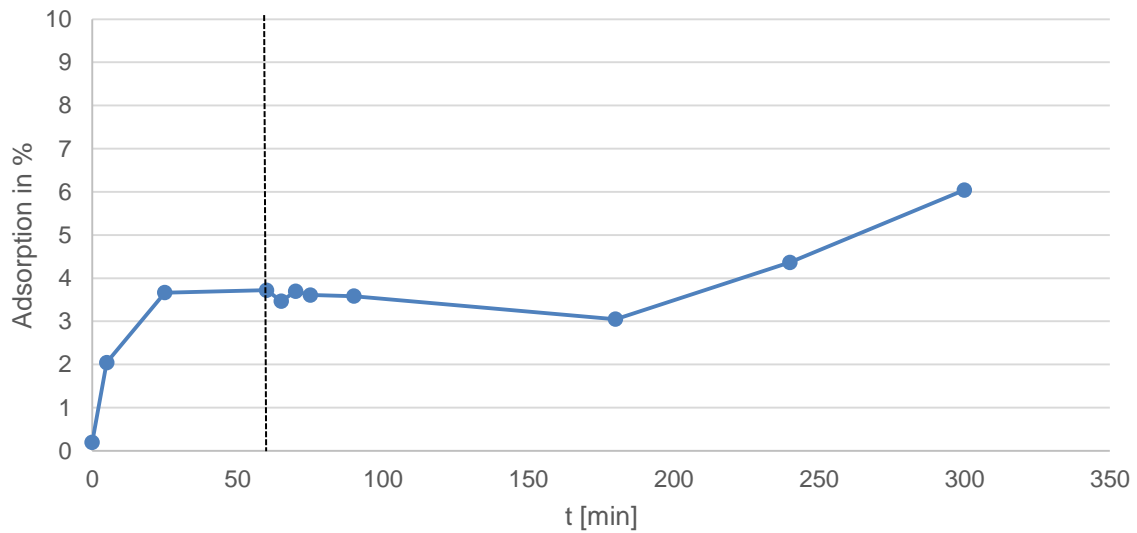


Abb. 12: Adsorption von 10 mg KIT-6 getestet an einer 10 ppm Ibuprofenlösung (250 ml) bei Raumtemperatur.

3.1.2 ZnO/KIT-6 Komposite

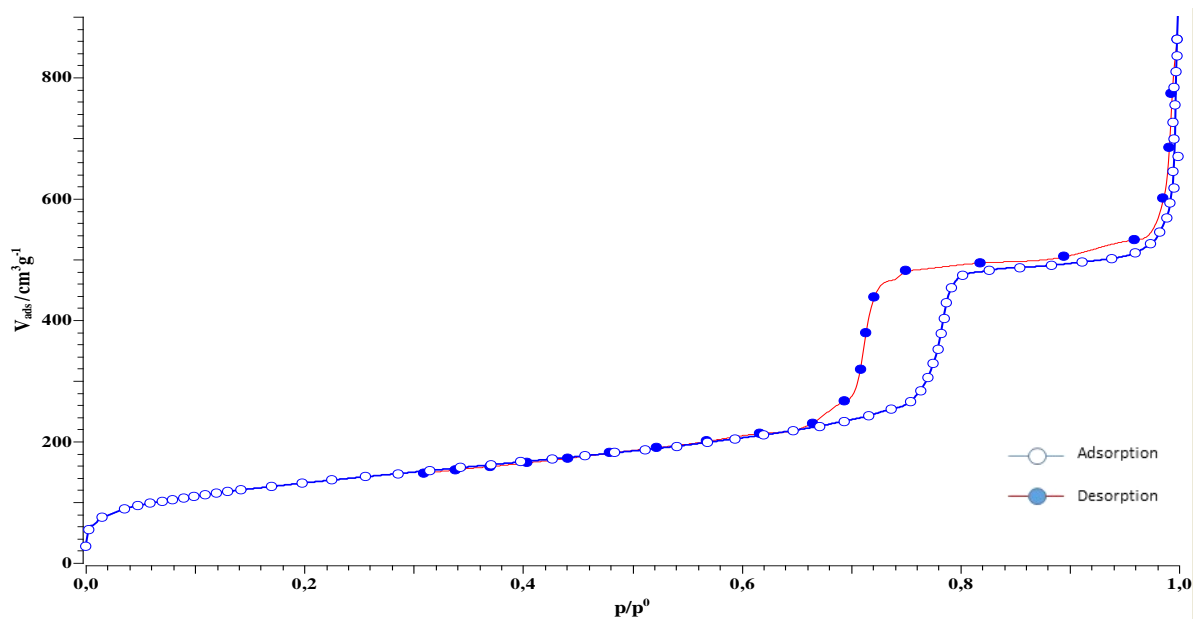


Abb. 13: N₂-Adsorption- und Desorptionsisotherme von ZnO (30 %)/KIT-6 Komposit gemessen bei 77 K.

Oberfläche nach B.E.T. von 30%-Beladung: 485,17 m²g⁻¹

Mittlere Porengröße: 7,3281 nm

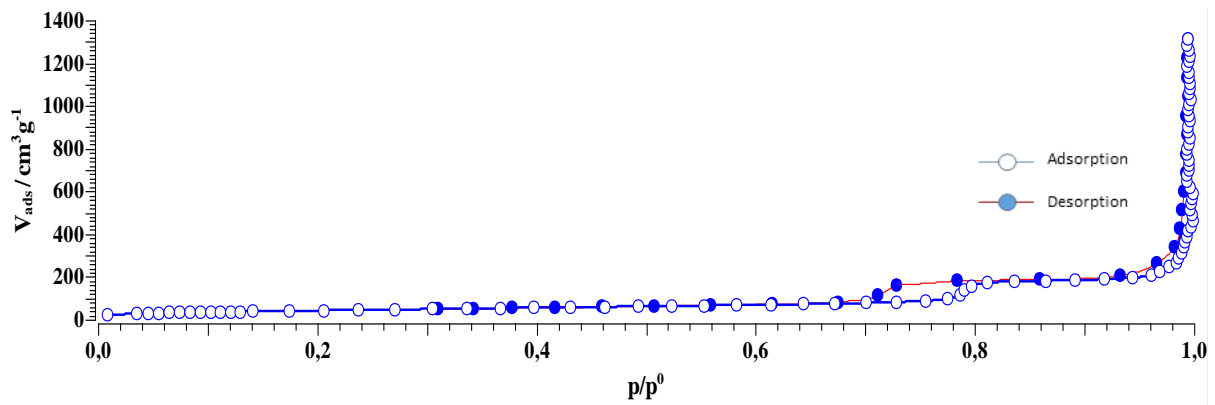


Abb. 14: N₂-Adsorption- und Desorptionsisotherme von ZnO (70 %)/ KIT-6 Komposit gemessen bei 77 K.

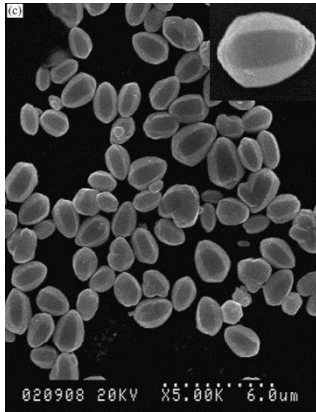
Oberfläche nach B.E.T. von 70 %-Beladung: 156,26 m²g⁻¹

Mittlere Porengröße: 7,4795 nm

N₂-Adsorption- und Desorptionsisothermen der ZnO/KIT-6 Komposite mit 30 % und 70 % ZnO Anteil sind in den Abb.13 und Abb.14 gezeigt. Erkennbar ist eine deutliche Abnahme der Oberfläche mit zunehmender Beladung. Zu erklären ist dies durch einen geringeren relativen KIT-6 Anteil. Ein deutlicher Anstieg ist jedoch bei der Adsorption im Bereich der textuellen Porösität zu erkennen. Diese entsteht anscheinend durch die ZnO-Beladung. Die zunehmende textuelle Porösität trägt jedoch nicht zur Aktivität bei, da auch bei steigender textueller Porösität die Aktivität nicht zunimmt. Deutlich wird jedoch, dass die Mesoporen des KIT-6 nahezu unverändert bei der Aggregation mit ZnO bleiben. Der Anstieg der Adsorptionsisothermen verschiebt sich nicht großartig und bleibt im Bereich des relativen Druckes von etwa 0,78-0,8. Die spezifische Adsorptionskapazität bleibt somit erhalten.

3.2 Photokatalyse

3.2.1 ZnO/ KIT-6 Komposite



Verwendet wurden ZnO-Partikel, welche nach P. Lia *et al.* synthetisiert wurden. Durch die Verwendung von TEA als Additiv, bilden sich Partikel wie in Abb.15 zu erkennen. Ohne das Additiv würden sich schwach photoaktive, stabförmige Partikel bilden.

Abb.15: Beispiel der verwendeten ZnO Partikel (Bild von P. Lia *et al.*)

Für die Herstellung der Katalysatoren wurde KIT-6 mit einer gewünschten Menge an ZnO in einen Mörser exakt abgewogen. Die Mischung wurde erst gründlich mit einem Spatel vermischt und anschließend mit einem Pistill gepulvert, um eine möglichst homogene Mischung zu erreichen. Durch die physikalische Mischung zweier Feststoffe soll verhindert werden, dass ZnO in die Poren des KIT-6 gelangt und somit nur die Oberfläche beschichtet wird (surface coating). Alternativ gibt es die Methode der Imprägnierung, bei der das KIT-6 mit einer Metall-Salz Lösung (z.B. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) umgesetzt wird und sich dann als ZnO sowohl in die Poren als auch an der Oberfläche anlagert. Diese Methode wird aber in dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Nach dem Homogenisieren im Mörser wird die Mischung bei 500 °C kalziniert, um eine Verbindung zwischen den beiden Feststoffen zu ermöglichen.

Eine alternative und eventuell reproduzierbarere Methode zum Mischen der Feststoffe, welche ebenfalls getestet wurde, ist das Mischen der beiden Feststoffe in einem Ultraschallbad. Dazu wurde die Mischung nach dem Pulverisieren mit Ethanol versetzt und als Suspension für 5 min in ein Ultraschallbad gehalten um eine optimale Vermischung zu gewährleisten. Angewendet wurde diese Methode jedoch aus zeittechnischen Gründen nicht, da das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur entfernt werden sollte bevor eine Kalzinierung möglich ist. Entsprechend hergestellte Katalysatoren weisen die gleichen Eigenschaften auf wie die Katalysatoren, die bei einer physikalischen Mischung erhalten wurden.

Beispiel für die Herstellung eines Katalysators: 70 mg KIT-6 + 30 mg ZnO ergeben eine 30 %-Beladung

Von den jeweiligen Katalysatoren wurde jeweils 10 mg verwendet, um diese auf Adsorption und Photoaktivität zu testen. Dazu wurden sie in ein Becherglas mit 250 ml einer 10 ppm Ibuprofenlösung gegeben und die Konzentration des Ibuprofen über einen Zeitraum von 5 h am UV/Vis-Spektrometer verfolgt. Die erste Stunde wurden Proben ohne Bestrahlung von UV-Lampen genommen, um die adsorptiven Eigenschaften des jeweiligen Katalysators zu erfassen. In den folgenden Abbildungen wird diese Phase durch eine Linie gekennzeichnet. Anschließend wurden die Lampen eingeschaltet und weitere Proben genommen.

Es wurde eine Versuchsreihe für die verschiedenen Beladungen von ZnO gestartet, um zu überprüfen wie sich die Aktivität zur Beladungsmenge verhält.

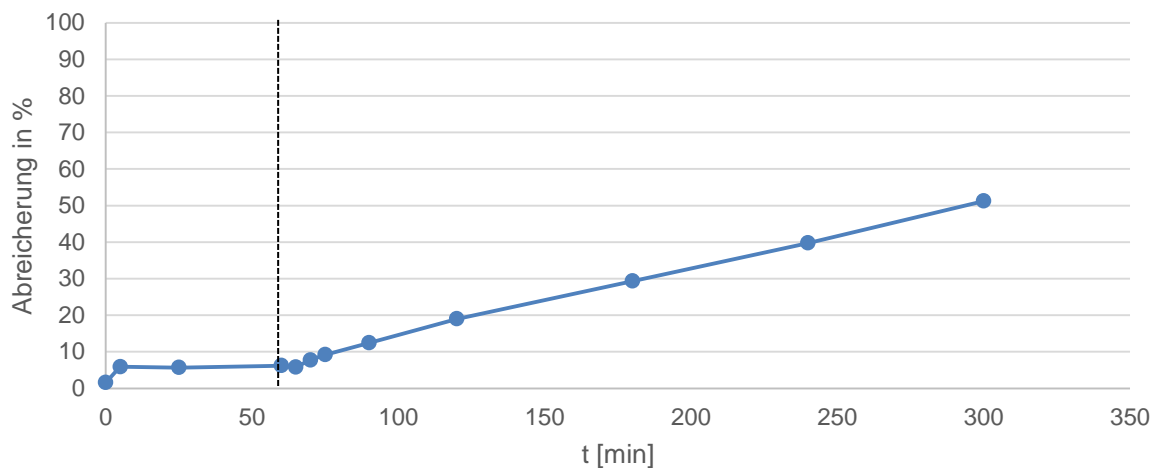


Abb. 16: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über einen ZnO (30 %)/KIT-6 Kompositen bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

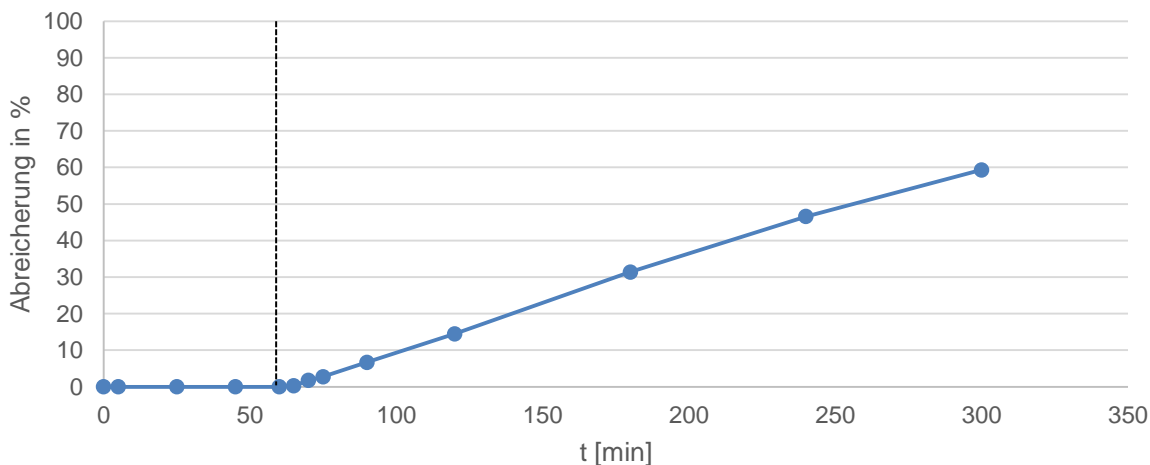


Abb. 17: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über einen ZnO (70 %)/KIT-6 Kompositen bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

Abb.16 zeigt das photokatalytische Verhalten eines mit 30 % ZnO beladenen Katalysators. Erkennbar ist die Adsorptionsphase bis zur 60. Minute, ab der die UV-Beleuchtung eingeschaltet wird. Danach nimmt die Abreicherung von Ibuprofen annähernd linear zu (Abnahme der Konzentration). Nach 5 h ist die Konzentration des Ibuprofens bereits auf etwa 50 % gesunken. Ein ähnliches Verhalten ist in Abb.17 erkennbar. Hier ist jedoch keine Adsorption in den ersten 60 Minuten erkennbar. Danach folgt eine lineare Abreicherung von Ibuprofen. Zu beachten ist, dass auch bei einer Beladung von 70 % ZnO die Abreicherung nach 5 h nur etwa 8 % höher ist als bei der 30%igen Beladung.

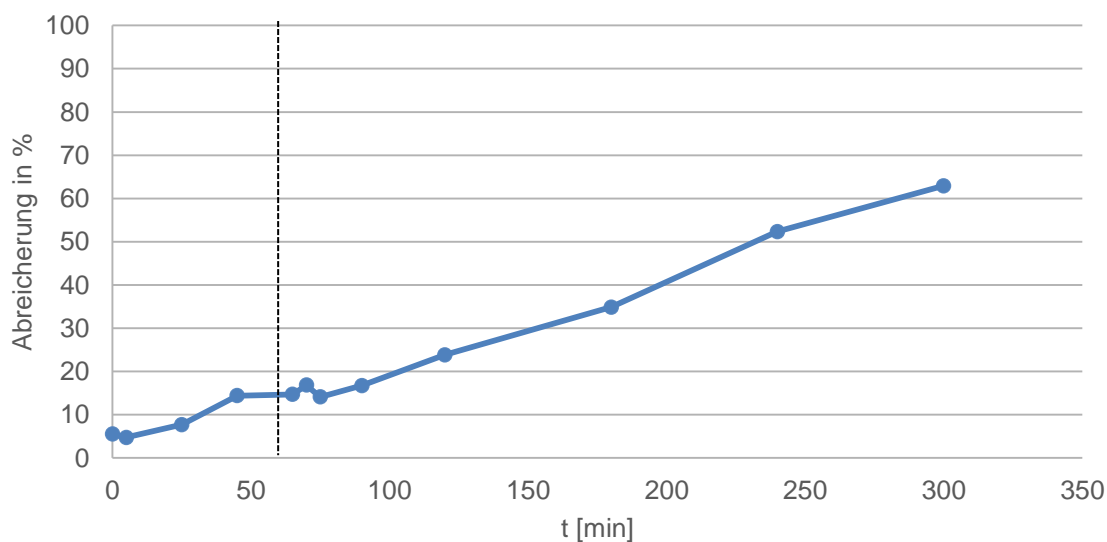


Abb. 18: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über reines ZnO bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

Vergleicht man diese Werte nun mit der Aktivität von ZnO ohne KIT-6 (Abb.18) und beachtet, dass effektiv nur 3 mg bzw. 7 mg ZnO verwendet wurden anstelle 10 mg bei reinem ZnO, so sieht man vor allem eine deutliche Zunahme der Aktivität bei einer 30%igen ZnO Beladung des Komposit-Katalysators. Es lässt sich also schlussfolgern, dass bei einer Beladung um die 30 % die Oberfläche des Katalysators vollständig mit KIT-6 ausgelastet ist und der Effekt somit maximiert wird. Werden die Aktivitäten zum Zeitpunkt $t = 180$ min betrachtet und diese auf die Menge an ZnO bezogen, ergeben sich folgende Steigerungen für die einzelnen Beladungen. (Tabelle.1) Deutlich wird hier, die Steigerung durch das KIT-6. Für eine Beladung von ca. 30 % ergibt sich eine Steigerung der Aktivität um 184 %, was einem Faktor von 2,84 gleichkommt.

Tabelle.1: Steigerung der Aktivitäten von reinem ZnO durch Kombination mit KIT-6 bei $t = 180$ min bei unterschiedlichen ZnO-Beladungen.

Beladung in %	Steigerung der Aktivität in %
9,09	53
20,635	167
25	111
29,58	184
40	96
50	68
60	15
70	29

In Abb.19 ist die maximale Abreicherung von Ibuprofen (nach 5 h) der einzelnen Katalysatoren gegen die Beladung dargestellt. Dieses wird als Aktivität bezeichnet. Erkennbar ist eine etwa lineare Zunahme der Aktivität bis zu einer Beladung von 30 % ZnO. Danach steigt die Aktivität nur noch leicht und nicht mehr proportional zur Beladungsmenge. Erklärbar wäre dieses Verhalten, wie schon erwähnt, mit einer Sättigung der Oberfläche durch KIT-6 bei einer Beladung von etwa 30 %. Weiteres ZnO würde folglich ohne Verbindung zum KIT-6 verbleiben und somit nicht mehr so stark zur Aktivität beitragen, was den leichten Anstieg erklären würde.

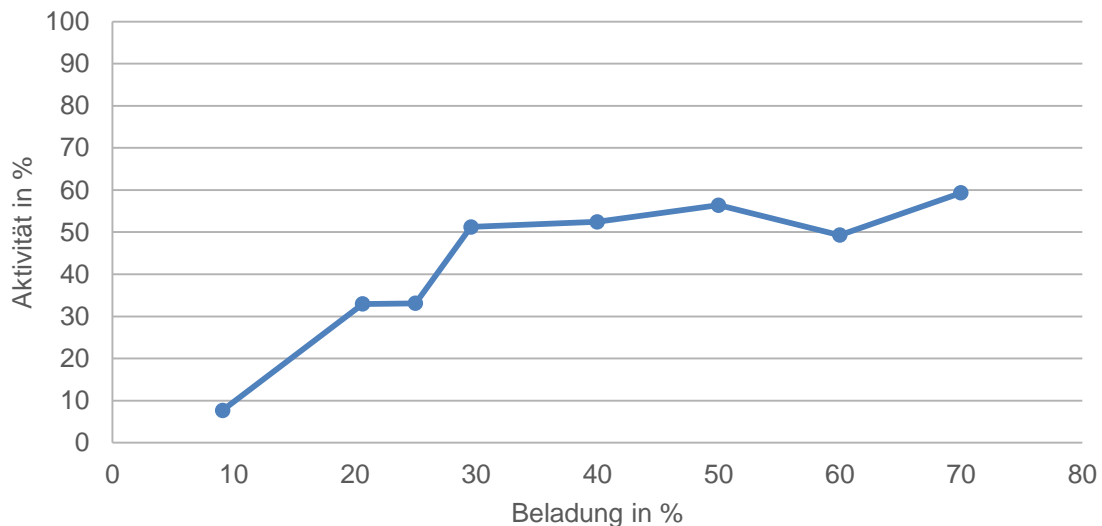


Abb. 19: Einfluss der Zusammensetzung auf die photokatalytische Aktivität von ZnO/KIT-6-Kompositen (Abreicherung von Ibuprofen).

Die erhöhte Aktivität durch die Kombination mit KIT-6 könnte zum einen auf die zusätzliche Adsorption von Ibuprofen an KIT-6, zum anderen auf einen schnelleren Stofftransport zu den Reaktionszentren des ZnO zurückzuführen sein, was eine höhere Aktivität zur Folge hätte. Die Ibuprofen-Moleküle können in die Poren des KIT-6 (5-10 nm Durchmesser) diffundieren („Trichter“-Effekt) und somit schneller zu und von den Reaktionszentren transportiert werden.

3.2.2 TiO₂/KIT-6 Komposite

Die Präparation der TiO₂/KIT-6 Komposit-Katalysatoren erfolgte analog zu denen im vorherigen Kapitel. Auch hier wurde eine Versuchsreihe angelegt, um die Aktivität in Abhängigkeit von der Beladung darzustellen. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in der Aktivität der Metalloxide. TiO₂ ist als einer der aktivsten Photokatalysatoren bekannt. Bei der Messung von reinem TiO₂ ohne KIT-6, ebenfalls analog zur Messmethode in Kapitel 3.2.1, ergab sich ein 100 % Umsatz von Ibuprofen nach 5 h. Als TiO₂ wurde das P25 von der Firma Evonik verwendet. Dieses besteht aus einer Mischung der Kristallstrukturen von ca. 85 % Anatas und 15 % Rutil. Die Oberfläche beträgt ca. 50 m²g⁻¹ und die mittlere Partikelgröße etwa 20 nm.^[14]

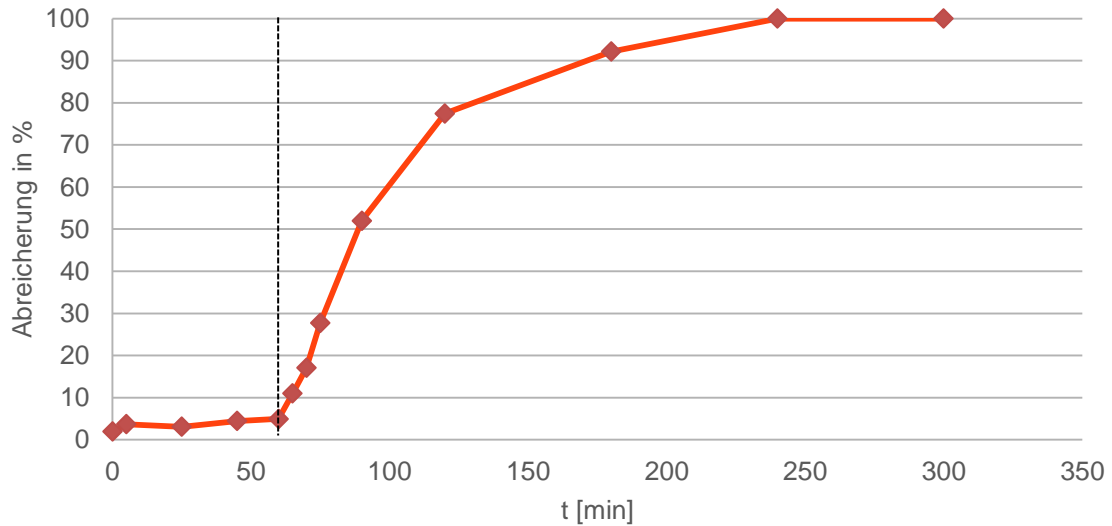


Abb.20: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über reines TiO₂ bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

In Abb.20 ist das photokatalytische Verhalten von TiO₂ gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich eine Adsorption von ca. 4 % in den ersten 60 min. Nach dem Einschalten der UV-Beleuchtung ist eine anfangs lineare Zunahme der Abreicherung durch photokatalytische Oxidation zu sehen, welche jedoch ab etwa 80 % Abreicherung deutlich abfällt, was auf die abnehmende Aktivität von TiO₂ zurückzuführen ist. Nach 250 Minuten ist bereits eine 100%ige Umsetzung von Ibuprofen erkennbar.

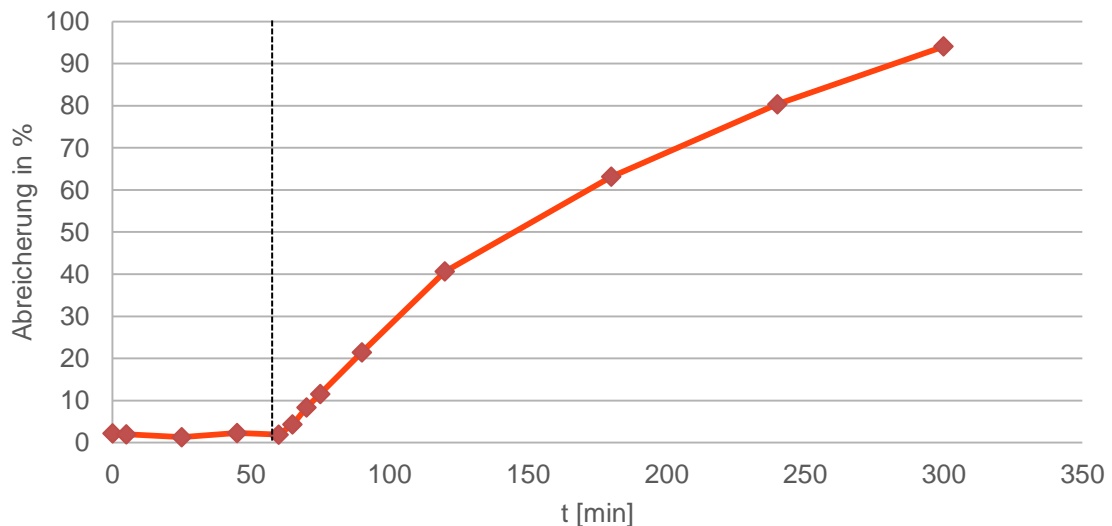


Abb.21: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über einen TiO₂ (50%)/KIT-6 Kompositen bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

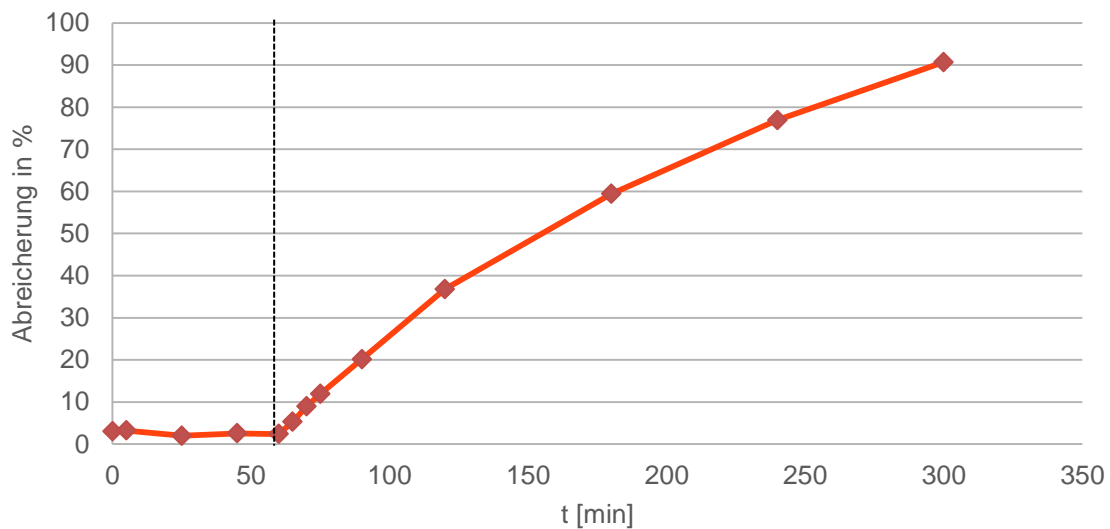


Abb.22: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über einen TiO_2 (20%)/KIT-6 Kompositen bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

Wird das in Abb.21 und Abb.22 dargestellte Verhalten der TiO_2 /KIT6-Komposit-Katalysatoren mit dem Verhalten von reinem TiO_2 verglichen, so zeigt sich eine annähernd kontinuierliche Abreicherung des Ibuprofens während der photokatalytischen Behandlungszeit (5 h). Werden die Abreicherungen zum Zeitpunkt $t = 180$ min verglichen, so zeigt sich eine Umsatzdifferenz. Für reines TiO_2 liegt die Abreicherung bei ca. 92,17 %, bei 20%iger liegt sie bei 59,4 % und bei 50%iger Beladung liegt sie bei 63,14 %. Wird nun berücksichtigt, dass effektiv nur 2 mg bzw. 5 mg TiO_2 im Kompositen enthalten sind und bezieht man dies auf die Umsetzung von 10 mg reinem TiO_2 , so ergibt sich eine Aktivitätssteigerung von ca. 222 % und 37 % absolut, was einer Steigerung um den Faktor 3,2 bzw. 1,37 gleichkommt. In Tabelle.2 sind die Steigerungen der Aktivitäten zum Zeitpunkt $t = 180$ min für die einzelnen Beladungen dargestellt. Auffällig ist, dass bei 5%iger Beladung die Aktivität deutlich stärker erhöht wird als bei höheren Beladungen.

Tabelle.2: Steigerung der Aktivitäten durch Kombination von TiO₂ mit KIT-6 bei t = 180 min.

Beladung in %	Steigerung der Aktivität in %
1	393
5	774
9,09	376
15	269
20	222
29,58	101
40	76
50	37

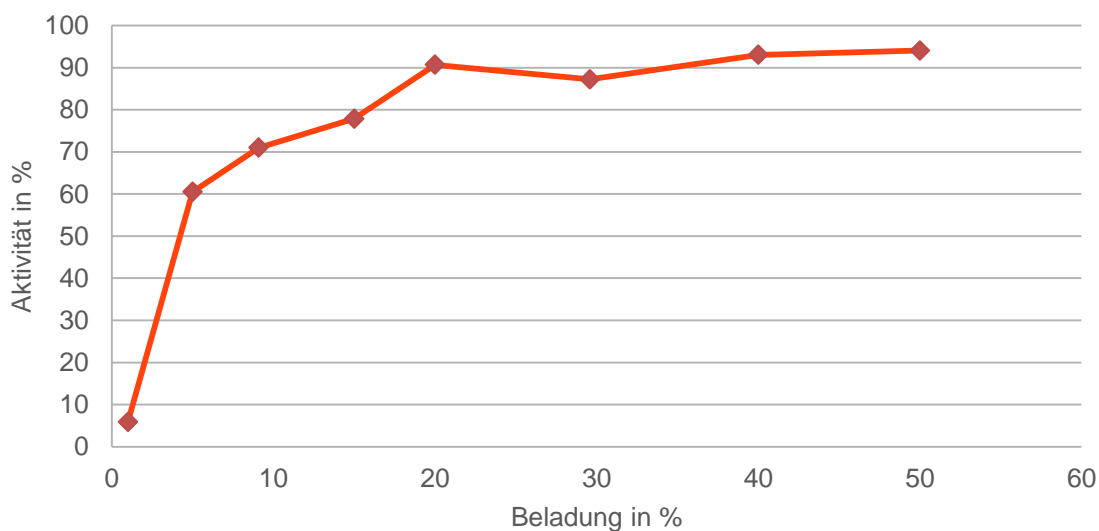


Abb.23: Einfluss der Zusammensetzung auf die photokatalytische Aktivität von TiO₂ (Anreicherung von Ibuprofen).

Abb.23 zeigt die Aktivität der verschiedenen Beladungen mit TiO₂. Erkennbar ist hier, wie auch beim ZnO/KIT-6 Kompositen, ein Limit, ab dem sich die Aktivität nur noch marginal verändert. Dieses liegt im Falle von TiO₂ bei einer ca. 20%igen Beladung. Erklärbar ist dieses Phänomen wieder durch Sättigung der Oberfläche des TiO₂ durch KIT-6. Bei höherer Beladung verfällt der aktivierungssteigernde Effekt des KIT-6 und der Katalysator nähert sich wieder dem Verhalten des reinen TiO₂ an. Die Steigerung ist wie beim ZnO wieder auf den schnelleren Stofftransport zu und von den Reaktionszentren des TiO₂ zurückzuführen.

3.2.3 CuO, Cu₂O/ KIT-6 Komposit

Die Präparation dieser Katalysatoren ist analog zu den vorherigen. Durch seine geringe Bandlücke von 1.2 eV besitzt CuO das Potenzial, im sichtbaren Wellenbereich aktiv zu sein. Die Versuche wurden folglich auch bei sichtbarem Licht durchgeführt. Für CuO ergab sich sowohl bei UV-Bestrahlung als auch bei sichtbarem Licht keine Aktivität in Bezug auf die Ibuprofen Zersetzung. Wie in Abb.24 zu sehen ist, besitzt CuO jedoch eine hohe Adsorptionsfähigkeit, was auf die Hydrophobizität des Materials zurückzuführen ist. Diese nimmt jedoch mit der Kontaktzeit ab, was auf die partielle Hydroxylierung der Oberfläche, durch eine Reaktion mit Wasser, zurückgeführt werden kann. Eine photokatalytische Aktivität ist nicht erkennbar, da die Bandlücken-Energie von 1.2 eV wahrscheinlich nicht ausreichend für eine Bildung von OH-Radikalen ist, welche eine wichtige Rolle bei der Zersetzung von organischen Molekülen wie Ibuprofen spielen. Auch für die direkte Oxidation ist die Energie anscheinend nicht ausreichend.

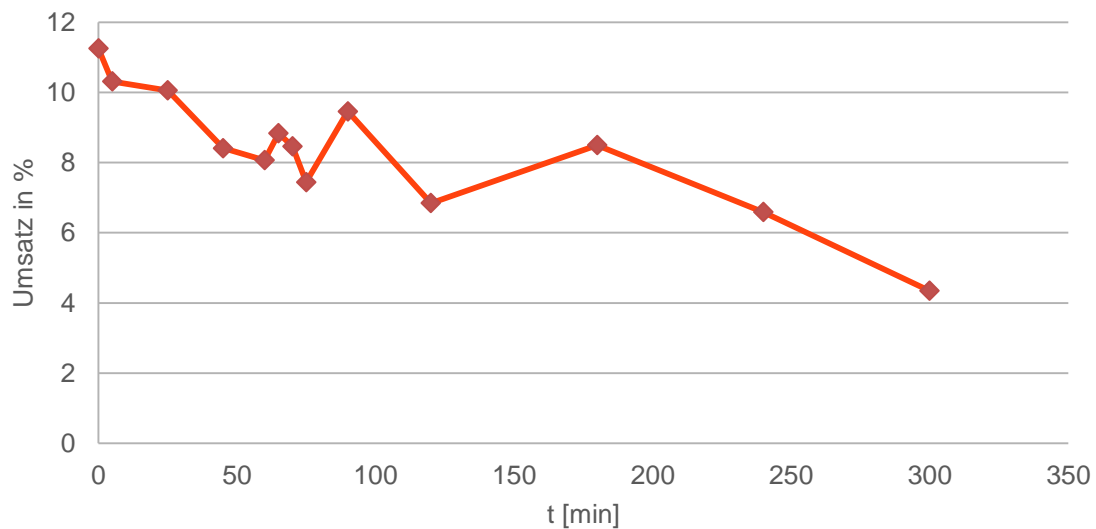


Abb.24: Verhalten von 9,09 % CuO-Beladung bei sichtbarem Licht.

Da sich das Verhalten auch bei anderen Beladungen und bei UV-Bestrahlung nicht änderte, wurden noch Versuche mit Cu₂O durchgeführt, welches eine Bandlücke von 2.1 eV besitzt. Für die Beladung mit Cu₂O wurde CuCN als Precursor verwendet, welches dann bei der Kalzinierung mit Luftsauerstoff zu Cu₂O oxidiert wird.

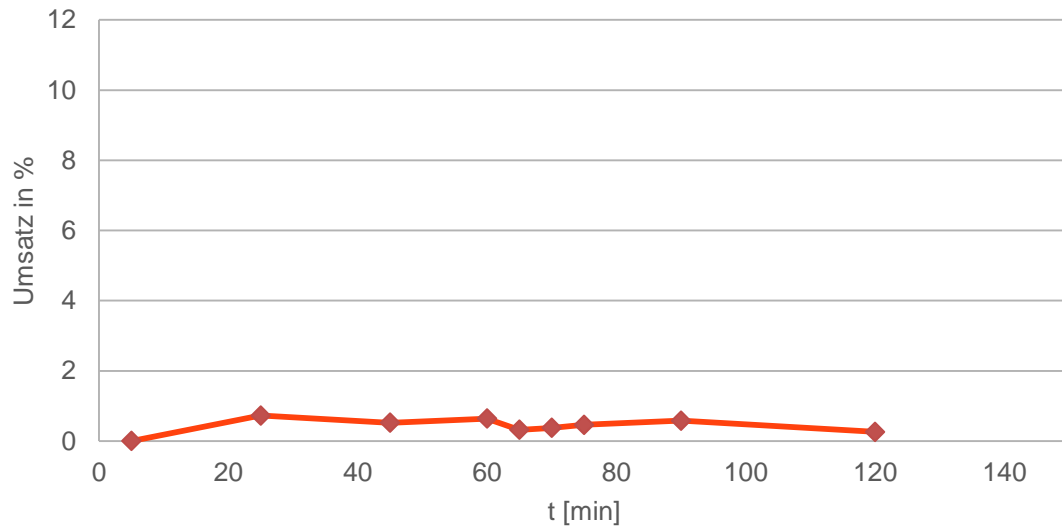


Abb.25: Verhalten von 29,58 % Cu_2O -Beladung bei UV-Beleuchtung.

Wie in Abb.25 zu erkennen, zeigten sich hier jedoch weder photokatalytisches Verhalten noch nennenswerte adsorptive Eigenschaften. Auch Kombinationen zusammen mit ZnO zeigten nur Verringerungen der ursprünglichen Aktivität. Versuche zu CuO und Cu_2O wurden folglich nicht weiter durchgeführt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

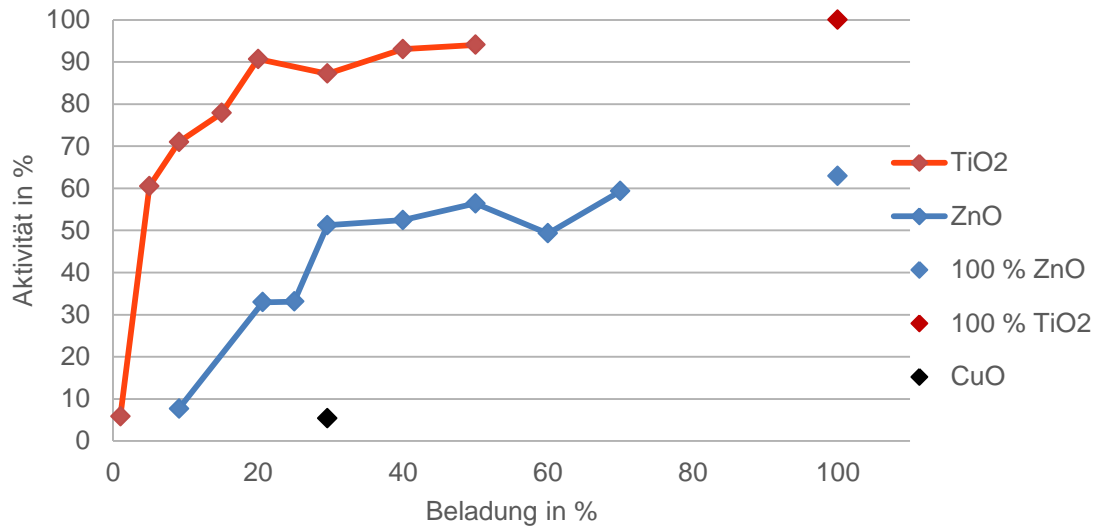


Abb.26: Vergleich der Aktivitäten von TiO_2 , CuO und ZnO -Katalysatoren in Abhängigkeit von der Beladung.

In Abb.26 sind die Aktivitäten von TiO_2 , ZnO und CuO für die einzelnen Beladungsmengen dargestellt. Deutlich erkennbar sind die hohen Aktivitätsunterschiede. TiO_2 hat eine deutlich höhere Aktivität als ZnO . CuO zeigt keine Aktivität sondern ausschließlich adsorptive Eigenschaften. Für CuO ist nur ein Messwert dargestellt, da keine Versuchsreihe zu CuO angelegt wurde.

In dieser Arbeit sollte gezeigt werden, dass die Effizienz von photokatalytischen Halbleiter-Metalloxiden durch eine hierarchische Strukturierung mit mesoporösem KIT-6 gesteigert werden kann.

Es stellte sich heraus, dass dieser steigende Effekt limitiert ist. Er verliert an Wirkung, wenn eine bestimmte Katalysatorbeladung im Kompositen erreicht wird. An diesem Punkt ist die Oberfläche des Katalysators vermutlich komplett mit dem mesoporösen Material KIT-6 umhüllt und der Stofftransport zu und von den Reaktionszentren maximal.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch die Bildung von Komposit-Katalysatoren die texturale Porosität deutlich zunimmt, diese jedoch keinen Einfluss auf die Aktivität hat. Die Mesoporen bleiben hingegen nahezu unverändert und können so die Abreicherung beschleunigen.

Weitere Untersuchungen in diesem Bereich sollten sich mit unterschiedlichen Katalysator-Substrat-Verhältnissen befassen, um zu zeigen ob sich die Abreicherung proportional zu Katalysatormenge verhält. Außerdem sollten weitere Katalysatorzusammensetzungen Beladungskonzentrationen getestet werden, um den Verlauf des Graphen für die Aktivität in Bezug auf die Beladung zu vervollständigen.

Der Vollständigkeit halber sollte auch für das CuO und Cu₂O eine Versuchsreihe angelegt werden.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

5.1.1 Synthese von mesoporösem KIT-6^[15]

Es werden 6 g des Polymers P123 (Triblock-Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid) in einen Rundkolben gegeben. Dieses wird in 220 ml entionisiertem Wasser und 10 ml HCl (35 %) gelöst. Zu beachten ist, dass sich sämtliches Polymer in der flüssigen Phase befindet und nicht an der Kolbenwandung verbleibt. Das Gemisch wird in einem Ölbad bei 35 °C für etwa 6 h gerührt bis sich sämtliches Polymer gelöst hat. Anschließend werden 6 g aufdestilliertes *n*-Butanol tropfenweise hinzugegeben und die Lösung für eine weitere Stunde gerührt. Nun werden 13,5 ml TEOS (Tetraethylorthosilicat), ebenfalls tropfenweise, hinzugegeben (eine direkte Bildung eines weißen Niederschlags ist zu erkennen). Die Lösung wird für weitere 24 h bei 35 °C im Ölbad gerührt. Das gesamte Gemisch wird in Autoklaven gefüllt und eventuell verbleibender Feststoff mit Wasser aus dem Kolben gespült. Die Autoklaven werden für 24 h in einem Ofen bei 120 °C gelagert. Nach dem Abkühlen der Autoklaven werden diese geöffnet und der Inhalt durch eine G4-Fritte mit zusätzlichem Filterpapier gefiltert und dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen. Es wird noch einmal mit einer Lösung aus 15 ml entionisiertem Wasser, 15 ml Ethanol und 1 ml HCl (35 %) gewaschen. Der verbliebene Feststoff wird an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend in einem Mörser gepulvert und für 6 h bei 550 °C in einem Muffelofen kalziniert.

5.1.2 Synthese von ZnO-Partikeln^[10]

Zu einer 1 M Zn(NO₃)₂-Lösung in einem 250 ml Becherglas werden 48 ml einer 2 M NaOH unter Rühren zu getropft. Die Lösung wird anschließend mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt (ca. pH 9) und mit 10 ml 1 M Triethylamin versetzt. Die Mischung wird in einen 250 ml Rundkolben überführt und für etwa 1 h unter Rückfluss bei 101 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension gefiltert und anschließend an der Luft bis zur Gewichts Konstanz getrocknet.

5.1.3 Herstellung der Katalysatoren

Es wird ausschließlich die Kombination zweier festen Phasen betrachtet um eine Beladung der Oberfläche und nicht der Poren zu erzielen (surface coating). Dazu werden z.B. 100 mg KIT-6 mit der gewünschten Beladung an Metalloxiden (z.B. 42,86 mg ZnO für eine 30 %-Beladung) in einem Mörser abgewogen und erst gründlich (ca. 10 min) mit einem Spatel durchmischt und anschließend mit einem Pistill für ebenfalls 10 min gepulvert. Das Gemisch wird dann für 3 h im Muffelofen bei 500 °C kalziniert, wobei die erste Stunde für das Erreichen der Maximaltemperatur verwendet wird.

5.1.4 Photokatalytische Testung

Für den Test der Photoaktivität wird zuerst eine Ibuprofen-Lösung in entionisiertem Wasser mit 1000 ppm hergestellt. Von dieser werden 10 ml auf einen Liter mit entionisiertem Wasser verdünnt, sodass eine 10 ppm Lösung erhalten wird. Für den Test werden jeweils 10 mg des gewünschten Katalysators an einer Feinwaage exakt abgewogen und in ein 250 ml Becherglas gegeben. Zu diesem werden dann ein Teflon-Magnetrührer und 250 ml der 10 ppm Ibuprofen-Testlösung hinzugefügt. Die Testlösung wird in eine, mit UV-Lampen ausgerüstete, Kammer gestellt, in der gleichzeitig vier Bechergläser bestrahlt und von vier Rührwerken durchmischt werden können. Wichtig ist, dass immer baugleiche sowie saubere Bechergläser und Magnetrührer benutzt werden, um einen vernünftigen Vergleich möglich zu machen.

Zu Beginn wird nur die Adsorptionsleistung der Katalysatoren betrachtet. Dafür werden die Proben ohne UV-Bestrahlung gerührt. Nach einer Stunde werden die Lampen eingeschaltet und die UV-Aktivität wird gemessen.

Beobachtet wird das Verhalten über eine Reaktionsverfolgung. Dazu werden Proben mit Einwegspritzen entnommen und durch einen Teflonfilter in verschiedene Vials gegeben. Zuerst wird eine Referenzprobe der Ibuprofen-Lösung genommen. Für die Adsorptionsleistung werden Proben zu den Zeitpunkten 0, 5, 25, 45 und 60 min genommen. Für die UV-Aktivität werden Proben nach dem Einschalten der UV-Lampen zu den Zeitpunkten 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 und 240 min genommen. Die Reaktion wird über einen Gesamtzeitraum von 5 h betrachtet.

5.2 Analytik

5.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die einzelnen Proben der Reaktionsverfolgung werden am UV/Vis-Spektroskop in einem Wellenbereich von 185-300 nm gescannt. Ibuprofen weist zwei Absorptionsmaxima auf, bei ca. 190 nm und bei ca. 221 nm. Betrachtet wird nur das Maximum bei 221 nm, da dieses deutlicher und konstanter ist.

Die Abnahme der Intensität des Maximums wird ins Verhältnis zur Intensität der Referenzprobe gesetzt und gibt somit Auskunft über den Grad Ibuprofenzersetzung. Die einzelnen Daten können dann als Graph gegen die Zeit aufgetragen werden, um das UV- und Adsorptionsverhalten des Katalysators charakterisieren zu können.

5.2.2 N₂-Adsorption

Für die Stickstoff-Adsorptionsmessungen wird ein Sorptomatic 1990 verwendet.

Die leere Probenbürette wird für 20 min am Gerät evakuiert und anschließend auf einer Feinwaage gewogen. Es wird ca. 100 mg der gewünschten Probe durch einen Trichter auf den Boden der Bürette gebracht. Diese wird wieder an die Evakuierstation des Sorptomatic angeschlossen und sehr langsam evakuiert um ein Einsaugen der Probe in das Gerät zu verhindern. Nach vollständigem Öffnen der Bürette wird der Ofen des Sorptomatic gestartet. Es wird ein Temperaturprogramm gewählt, bei dem die Temperatur von 45 °C in Schritten von 3 °C pro min bis auf 300 °C erhöht wird und 3 h auf dieser Temperatur verbleibt. Die Bürette wird unter Vakuum wieder geschlossen und nach dem Abkühlen erneut gewogen, um die exakte Masse der Probe zu bestimmen. Die Bürette wird anschließend an die Adsoptionsstation des Gerätes angeschlossen und nach dem Evakuieren des Gerätes mit einer Stickstoffkühlung (Dewar) versehen. Die Messung wird mit den vorgegebenen Parametern und der ermittelten Probenmasse gestartet. Je nach Länge der Messung muss gegebenenfalls Stickstoff für die Kühlung nachgefüllt werden. Die erhaltenen Messwerte geben Auskunft über die Oberflächengröße und die Porengröße der Probe.

Tabelle.3: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AEROXIDE [®] TiO ₂ (P25)	Evonik	keine
ZnO	synthetisiert (Ping <i>et al.</i>)	keine
P123	Sigma Aldrich	keine
HCl	ChemSolute	keine
TEOS	Sigma Aldrich	keine
n-Butanol	Altbestand	destilliert
NaOH	VWR	keine
Triethylamin	Acros Organics	keine
Zn(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Alfa Aesar	keine
Ibuprofen (> 98 %)	Sigma Aldrich	keine

5.3 Nicht aufgeführte Graphen und Abbildungen

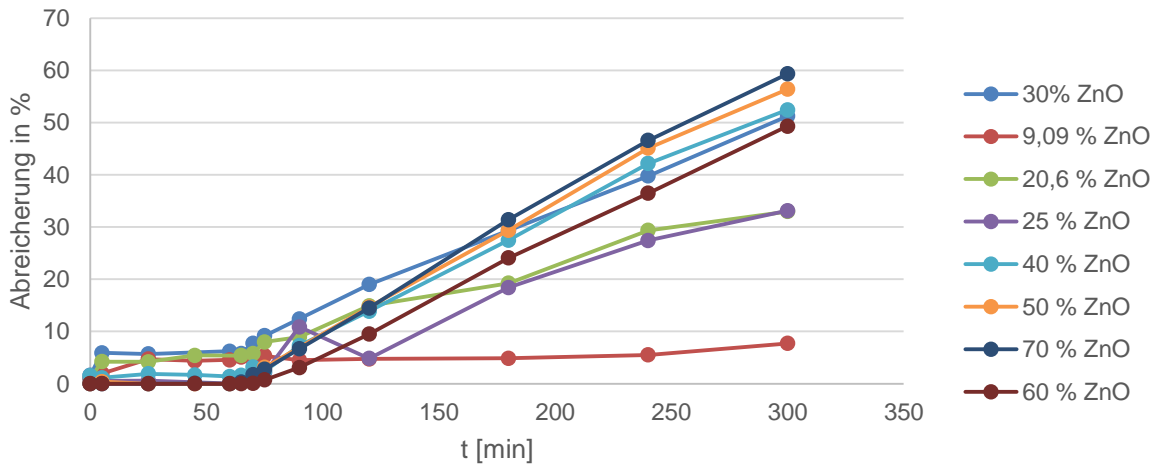


Abb.26: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über ZnO Komposit-Katalysatoren bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

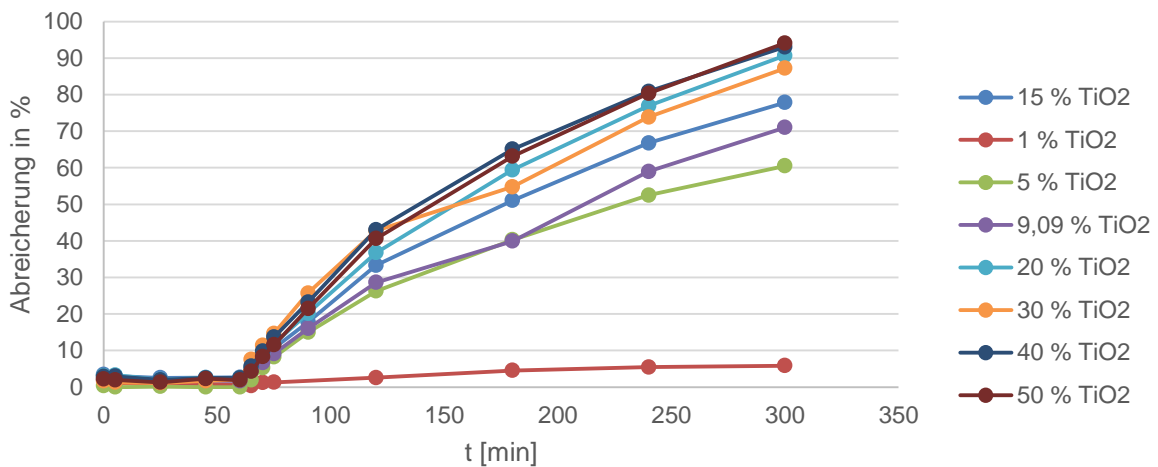


Abb.27: Photokatalytische Abreicherung von Ibuprofen über TiO₂ Komposit-Katalysatoren bei Raumtemperatur mit 1 h Adsorptionsphase (ohne Beleuchtung). (Reaktionsbedingungen: 250 ml Reaktorvolumen, 10 ppm Ibuprofen-Lösung in Wasser, 10 mg Katalysator).

6 Literaturverzeichnis

- [1] I. Fleming, *Absolute Configuration and the Structure of Chlorophyll*, *Nature* **1967**, 216, 151-152.
- [2] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, JD. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, *Garland Publishing*, New York, **2004**.
- [3] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, **2002**, 1
- [4] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, **2002**, 18
- [5] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, **2002**, 25
- [6] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, **2002**, 30
- [7] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/images/rutile.gif>
- [8] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/images/anatase.gif>
- [9] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, **2002**, 32
- [10] P. Lia, Y. Weib, H. Liua, X. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 855–860
- [11] http://de.wikipedia.org/wiki/Wurtzit#mediaviewer/Datei:Wurtzite_polyhedra.png
- [12] Y. Dou, Y. Zhai, F. Zeng, X. Liu, B. Tu, D. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 January **2010**, 341, 353-358
- [13] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [14] *Evonic Safety data sheet AEROXIDE TiO₂ P25*, Vol. 3.7/REG EU **2008**
- [15] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *CHEM. COMMUN.*, **2003**, 2136–2137
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile#mediaviewer/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>, abgerufen am 23.07.2014
- [17] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase#mediaviewer/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png>, abgerufen am 23.07.2014

[18] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide, abgerufen am 23.07.2014