

Universität Rostock



Traditio et Innovatio

Vergleich der Photokatalysatoren TiO_2 P25 von Evonik und synthetisierten graphitischen Carbonitriden ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität bei der Wasserreinigung sowie der Aufklärung der photokatalytisch aktiven Spezies

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Tim Beermann, geb. am 5.9.1992 in Hamburg

Rostock, den 22.7.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2015 bis Juli 2015 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. Hendrick 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 benutzen Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 22. Juli 2015

Tim Beermann

Danksagung

Zu aller erst und ganz besonders möchte ich mich bei **Dr. Farooq Ibad** für seine Ausdauer und Geduld bedanken, mir das Thema neben seiner Arbeit nahezubringen und für sowohl wissenschaftliche als auch private Gespräche jederzeit zur Verfügung gestanden zu haben.

Ebenso herzlich danke ich **Prof. Dr. Axel Schulz** für das zur Verfügung gestellte Thema, den Arbeitsplatz sowie die Übernahme des Erstgutachtens. Vielen Dank!

Weiterhin danke ich **Dr. Hendrik Kosslick** für die Betreuung bei der Anfertigung der Arbeit und die lehrreichen Gespräche sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gebührt ebenso dem gesamten Arbeitskreis für die herzliche Aufnahme und die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und meiner Freundin bedanken, ohne die ich die vielen schwierigen Situationen auf dem bisherigen Weg nicht geschafft hätte. Euer Rückhalt bedeutet mir viel! Danke *Mama und Papa*, vielen Dank *Imke*.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde kommerzielles Aeroxide[®] TiO₂ P25 von Evonik mit synthetisiertem grafitischem Carbonitrid (g-C₃N₄, Synthese ausgehend von Melamin) zum einen hinsichtlich ihrer Aktivität bei der photokatalytischen Zersetzung organischer Verbindungen im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung, zum anderen im Hinblick auf die ausgebildeten aktiven Spezies (OH-Radikale, OOH-Radikale und Elektronenlöcher) verglichen.

Dazu wurde die Aktivität der Katalysatoren anhand des Abbaus des aromatischen Systems von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon mittels UV/Vis Spektroskopie gemessen, wodurch ebenfalls die Verringerung der Aktivität in Folge der Blockierung der aktiven Spezies mit Hilfe von Scavengern (EDTA für Elektronenlöcher, *tert*-Butanol für OH-Radikale und Benzochinon für OOH-Radikale) ausgemacht werden konnte. Als UV-Strahlungsquelle dienten vier 16W Phillips Röhren eines Gesichtsbräuners.

Summary

This thesis outlines the comparison of Aeroxide TiO₂ P25 by Evonik with synthesized graphitic carbonitrides g-C₃N₄ particularly with regard to the disparity of the photocatalytic activity in the degradation of organic pollutants in drinking water. Furthermore the impact of the active photocatalytic species (OH-radicals, OOH-radicals, electronholes) was investigated with different scavenger substances (EDTA for electronholes, *tert.* butanol for OH-radicals and benzoquinone for OOH-radicals).

For this purpose the activity was determined by the photocatalytic destruction of Ibuprofen, cinnamic acid, and benzoquinone which can be monitored by the decrease of the UV-band of the substrates due to the degradation of the aromatic benzenesystem. Supplementary the mineralization was monitored with TOC measurements. As a light source four Phillips UV/Vis luminescent tubes from a face tanner with 16 W each were used.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	VIII
1 Zielsetzung.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Halbleiter-Photokatalysatoren.....	4
2.5 Photokatalyse.....	5
2.6 Charakterisierung der Katalysatoren.....	7
2.7 Testmoleküle.....	10
2.7.1 Pharmazeutika für den photokatalytischen Abbau.....	10
2.7.2 Testmoleküle für die Identifizierung photokatalytisch aktiver Spezies.....	12
2.8 Testreaktionen auf aktive Spezies	13
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 Aktivität der Katalysatoren im photokatalytischen Abbau von organischen Schadstoffen.....	14
3.1.1 Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen über TiO ₂ P25.....	14
3.1.2 Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure über TiO ₂ P25	17
3.1.3 Photokatalytischer Abbau von Benzochinon über TiO ₂ P25.....	18
3.1.4 Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen über g-C ₃ N ₄ – kalziniert bei 550°C	19
3.1.4 Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure über g-C ₃ N ₄ – kalziniert bei 550°C	20
3.1.5 Photokatalytischer Abbau von Benzochinon über g-C ₃ N ₄ – kalziniert bei 550°C	22
3.1.6 Vergleich von TiO ₂ P25 und g-C ₃ N ₄	23
3.2 Identifikation der photokatalytisch aktiven Spezies.....	26
3.2.1 Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Ibuprofen über TiO ₂ P25 als Photokatalysator	26
3.2.1.2 Testreaktion mit EDTA als Elektronenlochscavanger an TiO ₂ P25	27
3.2.1.3 Testreaktion mit Benzochinon auf Hydroperoxl-Radikale an TiO ₂ P25..	28
3.2.2 Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Zimtsäure über TiO ₂ P25 als Photokatalysator	29
3.2.3.1 Testreaktion mit <i>tert</i> -Butanol, EDTA und BCH	31
3.2.4 Testreaktion an Zimtsäure mit g-C ₃ N ₄ als Photokatalysator	32
3.2.4.1 Testreaktion mit <i>tert</i> -Butanol, EDTA und BCH	32
3.3 Einfluss der postsynthetischen Temperung von g-C₃N₄ auf die photokatalytische Aktivität bei der Zersetzung von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon	34
3.3.1 Auswirkung der Temperung bei der photokatalytischen Zersetzung von Ibuprofen über g-C ₃ N ₄	34

3.3.2 Auswirkung der Temperatur bei der photokatalytischen Zersetzung von Zimtsäure über g-C ₃ N ₄	36
3.3.3 Auswirkung der Temperatur bei der photokatalytischen Zersetzung von Benzochinon über g-C ₃ N ₄	37
3.4 Auswirkung der Temperatur von g-C ₃ N ₄ auf die Bildung der aktiven Spezies.....	38
3.4.1 Auswirkung der gebildeten aktiven Spezies bei der Ibuprofenzerersetzung.....	38
3.4.1.1 300°C	39
3.4.1.2 400°C	40
3.4.1.3 500°C	41
3.4.1.4 nicht kalziniert	42
3.4.2 Auswirkung der gebildeten aktiven Spezies bei der Zimtsäurezerersetzung	43
3.4.2.1 nicht kalziniert	43
3.4.2.2 300°C	44
3.4.2.3 400°C	45
3.4.2.4 500°C	46
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	47
5 Anhang.....	48
5.1 Geräte und Lösungen	48
5.1.1 Reaktor – photokatalytischer Batchreaktor.....	48
5.1.2 Probenvermessung mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrometers	48
5.1.3 Quarzröhrenofen.....	48
5.1.4 Zentrifuge	48
5.1.5 TOC Analyse	49
5.1.6 Wägen	49
5.1.7 Ibuprofenlösung	49
5.1.8 Zimtsäure Lösung	49
5.1.9 Benzochinon Lösung.....	49
5.2 Präparation.....	50
5.2.1 Synthese des Carbonitrid Katalysators	50
5.2.2 Postsynthetische thermische Behandlung.....	50
5.3 Photokatalytische Testung	51
5.3.1 Photokatalytische Abbaureaktionen	51
5.3.2 Testreaktionen auf aktive Spezies	52
5.2 Analysemethoden	52
5.2.1 UV/Vis-Spektrometrie	52
5.2.3 TOC.....	53
6 Literaturverzeichnis	54

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BCH	Benzochinon
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller Oberflächenbestimmung
B.J.H	Barrett-Joyner-Halenda Oberflächenbestimmung
bzw.	Beziehungsweise
ca.	circa
g-C₃N₄	graphitische polymere Carbontiride
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
eV	Elektronenvolt
IBP/IBU	Ibuprofen
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
ppm	Parts per million
ppb	Parts per billion
Std.	Stunde
tert-Butanol	tertiäres Butanol
TOC	Total Organic Carbon
ZS	Zimtsäure

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Leistung	W	Watt	1 W = 1 kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit ist es, zum einen Aktivitätsunterschiede zwischen den Photokatalysatoren Aeroxide TiO₂ P25 von Evonik und synthetisierten graphitischen Carbonitriden (g-C₃N₄) zu ermitteln und zum anderen die Identifizierung der bei dem photokatalytischen Abbauprozess von organischen Molekülen beteiligten aktiven Spezies (OH-Radikale, OOH-Radikale, Elektronenlöcher h⁺).

Die Aktivitätsunterschiede werden anhand des photokatalytischen Abbaus von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer untersucht. Die Art der aktiven Spezies werden mit Hilfe von Testsubstanzen, EDTA für h⁺, tert. Butanol für OH-Radikale und Benzochinon für OOH-Radikale, sogenannten Scavengern, identifiziert. Der photokatalytische Abbau wird mittels UV/Vis Spektroskopie verfolgt und die Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff erfolgt mit Hilfe von TOC, *Total Organic Carbon*.

2 Einleitung

Im Zuge der immer besser werdenden medizinischen Standards, sowohl in Industrienationen als auch in entwicklungsärmeren Ländern, ist die Verschmutzung des Wassers mit Pharmazeutika ein zunehmendes Problem geworden. Weiterhin tragen Industrieabwässer sowie Pestizide und Düngemittel aus landwirtschaftlichen Betrieben zu der Problematik bei. Diese Komponenten des Abwassers lassen sich nicht vollständig durch klassische Drei-Stufen-Kläranlagen beseitigen, welche über eine mechanische, biologische und chemische Stufe verfügen.¹ Da es sich um gelöste Stoffe handelt, ist eine mechanische Abtrennung nicht möglich, wodurch die Beseitigung gelöster Stoffe vornehmend in dem biologischen bzw. chemischen Teil der Anlage erfolgt. Die biologische und chemische Aufbereitungsphase in einer Kläranlage beschränkt sich im wesentlichen auf die Abtrennung von anorganischen Salzen wie Phosphaten, Nitraten und Sulfaten, die durch die Landwirtschaft und häusliche Abwässer eingespeist werden, sowie der Einstellung des pH-Wertes, woraus eine eventuelle Ausflockung von Stoffen resultiert. Weiterhin findet durch Oxidation eine teilweise Mineralisation von einfachen organischen Molekülen statt. Eine folgende UV- oder Ozonbehandlung des Wassers zerstört Keime, Bakterien und teilersetzt komplexe organische Moleküle, wodurch das Wasser optisch rein erscheint. Es führt jedoch nicht zu einer vollständigen Zersetzung der gelösten Stoffe. Dadurch liegt die Restkonzentration der eingetragenen Chemikalien (Wirkstoffe (deren Metabolite) + Pestizide etc.) im Trinkwasser in Bereichen von ppb bis ppm. Praktisch ist es kaum möglich, die gelösten Wirkstoffe vollständig mit Ozon zu mineralisieren. Zudem ist die Erzeugung von Ozon eine kostspielige und technisch anspruchsvolle Aufgabe, da es sich bei Ozon um ein hochreaktives und giftiges Gas handelt. Da die geklärten Abwässer in Oberflächengewässer eingespeist werden, muss, trotz der geringen Konzentrationen, von gravierenden Auswirkungen auf aquatische Organismen ausgegangen werden.

Die Auswirkungen der unvollständigen Entfernung von Wirkstoffen, Industriechemikalien sowie Pestiziden aus dem Trinkwasser lassen sich nur bedingt vorhersagen. Es gibt jedoch Hinweise, dass Rückstände von hormonähnlichen Stoffen Verweiblichungen bei männlichen Tieren hervorrufen.² Rückstände von Pestiziden und anderen Verunreinigungen können erhebliche Auswirkungen auf Kleinstlebewesen sowie Mikroorganismen haben. Die Anzeichen für Verhaltensänderungen auf Grund von Stoffeinträgen wurden von Frauke Hoffmann und Werner Kloas vom Leibniz Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei am Beispiel des afrikanischen Krallenfrosches gezeigt.³ Die Tiere wurden Konzentrationen

von ng/L bis $\mu\text{g/L}$ Ethinylestradiol ausgesetzt und das Balzverhalten untersucht. Sowohl die Versuche mit den Fischen, als auch mit den afrikanischen Krallenfröschen zeigten bei den Fischen signifikante Veränderungen der männlichen Geschlechtsorgane sowie des Balzverhaltens der untersuchten Frösche. Unabhängig von der Art der Veränderung kann dadurch der Fortbestand einer Art in Gefahr sein, wodurch eine vollständige Reinigung der Abwässer notwendig ist.

Die Verwendung von Festkörperphotokatalysatoren für den Schadstoffabbau ist ein potentiell Anwendungsbereich. Die Vorteile dieser Aufreinigungstechnik sind folgend aufgeführt: Die Katalysatoren sind gesundheitlich sowie umwelttechnisch unbedenklich, solange sie nicht als Feinstaub vorliegen und eingeatmet werden können. Dies ist gewährleistet, da die Partikel in Wasser „gebunden“ bzw. suspendiert sind. Die Abtrennung der Partikel vom gereinigten Wasser ist technisch leicht zu bewerkstelligen. Auf Grund der guten Verfügbarkeit der Rohstoffe, ist eine dauerhafte und preiswerte Versorgung gewährleistet. Beispielsweise ist TiO_2 in den meisten Wandfarben als weißes Pigment vorzufinden. Hinzu kommt der große Vorteil gegenüber herkömmlichen Anlagen, dass keine weiteren Chemikalien von Nöten sind. Der signifikante Vorteil ist auch die Nutzung des Sonnenlichtes, wie es selbst an bedeckten Tagen zur Verfügung steht, wodurch diese Technik für weite Teile der Welt in Betracht gezogen werden kann. Besonders strukturschwache Länder würden von der auf Sonnenlicht basierenden Technik profitieren. Aktuelle Bestrebungen in der Forschung und Entwicklung beschäftigen sich mit der Verbesserung der Aktivität bzw. Effizienz der Photokatalysatoren, da nach heutigem Kenntnisstand sehr lange Reaktionszeiten (4 Std. für TiO_2 und >8 Std. für C_3N_4) aufgebracht werden müssen, weil nur ein kleiner Teil des Sonnenlichtes (UV-Anteil, etwa 5%) genutzt werden kann.

Die Zukunftsvision besteht in der vollständigen Nutzung des gesamten Spektralbereiches des Sonnenlichtes für die photokatalytische Wasseraufbereitung, sowie der Entwicklung von hochwirksamen Photokatalysatoren. In dieser Arbeit werden neue graphitische carbonitridbasierte Photokatalysatoren g- C_3N_4 , hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität sowie den gebildeten aktiven Spezies untersucht und mit dem bekannten hochaktiven Photokatalysator TiO_2 P25 von Evonik verglichen.

2.1 Halbleiter-Photokatalysatoren

Festkörper können im Angesicht ihrer elektrischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden: elektrisch nicht leitend, also Isolatoren; elektrisch leitend, folglich Leiter und Stoffe die unter bestimmten Bedingungen leitfähig sind, sogenannte Halbleiter. Diese drei Arten der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie, bzw. dem Bändermodell erklären. Dieses Modell beschreibt die energetischen Zustände der Elektronen innerhalb eines Festkörpers. In einem einzelnen Atom liegen für die Elektronen diskrete Energieniveaus vor (Orbitale). In einem Kristall, wo viele Atome (Orbitale) miteinander in Wechselwirkung treten, ergibt sich durch die Linearkombination der Orbitale ein Energiekontinuum, welches als Band bezeichnet wird. Die bindenden Orbitale bilden dabei das Valenzband, die Antibindenden das Leitungsband. Das Leitungsband ist das Energieniveau, das am absoluten Nullpunkt über dem letzten besetzten Band liegt. Das Valenzband ist das letzte besetzte Band. Die Energiedifferenz zwischen dem höchstbesetzten Energieniveau des Valenzbandes und dem niedrigsten besetzten Energieniveau des Leitungsbandes wird als Bandlücke bezeichnet.

Bei einem Leiter ist der Energiebetrag der Bandlücke so gering, dass dauerhaft Elektronen im Leitungsband sind, wodurch die elektrische Leitfähigkeit erklärt werden kann. Bei Isolatoren ist der Energiebetrag so hoch, dass selbst bei Anregung mit Licht ≥ 200 nm keine Elektronen ins Leitungsband übergehen können. Wohingegen die Bandlücke bei Halbleitern durch Anregung der Elektronen im Valenzband überbrückt und so die elektrische Leitfähigkeit erreicht werden kann.

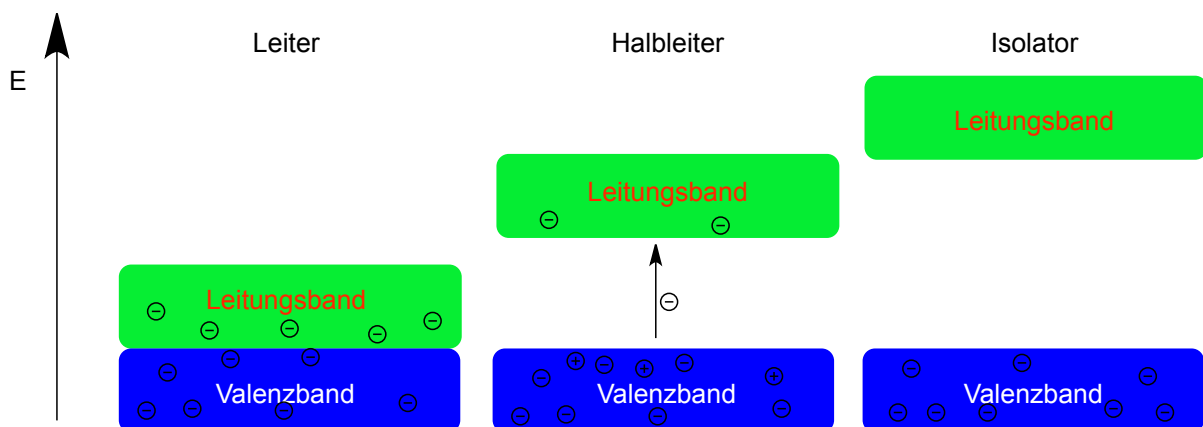


Abbildung 1. Veranschaulichung der drei Arten elektrischer Leitfähigkeit

Da die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und Leitungsband von Halbleitern variiert, sind 1 eV bzw. 5 eV als Grenze zwischen Leiter, Halbleiter und Isolator per Definition

festgelegt worden.

Die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und Leitungsband (= Bandlücke) im Festkörper kann mittels UV-Spektroskopie bestimmt werden.

2.5 Photokatalyse

Photokatalysatoren sind in der Lage, durch Einbringung von Energie in Form von Photonen, chemische Reaktionen in Gang zu setzen bzw. zu beschleunigen. Für die in der Arbeit durchgeführten photokatalytischen Abbaureaktionen wurden Festkörperhalbleiter als Katalysatoren verwendet. Es handelt sich um heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen die Katalysatoren in wässriger Lösung suspendiert waren. Die Zersetzungsreaktionen haben folglich an der Oberfläche der Katalysatorpartikel stattgefunden.

Als Photokatalysatoren wurden TiO_2 und graphitische polymere Carbonitride „g- C_3N_4 “ eingesetzt. Bei dem TiO_2 handelt es sich um das Aeroxide[®] TiO_2 P25 von Evonik, welches ein Gemisch aus Anatas und Rutil, zwei Modifikationen von TiO_2 , darstellt.

Die Photokatalyse läuft in drei wesentlichen Schritten ab. Zunächst wird durch Anregung mit einem Photon ein Exiton erzeugt (siehe Abb. 2 Punkte 1 und 2). Dadurch entsteht eine Elektronenfehlstelle im Valenzband (h^+), sowie eine negative Ladung (Elektron) im Leitungsband. Sowohl das Loch als auch das Elektron migrieren durch den Festkörper an die Oberfläche (siehe Abb. 4 Punkt 3), sodass eine Reaktion mit Molekülen in der wässrigen Phase stattfinden kann. Dieser Prozess wird Ladungstrennung und Migration genannt. Neben der Ladungstrennung ist ebenfalls eine Rekombination des Exitons in den Grundzustand möglich, sodass keine Reaktion erfolgen kann (siehe Abb. 2, gestrichelter Pfeil). Dies kann ebenfalls an der Oberfläche ablaufen (siehe Abb. 2 Punkt 2).

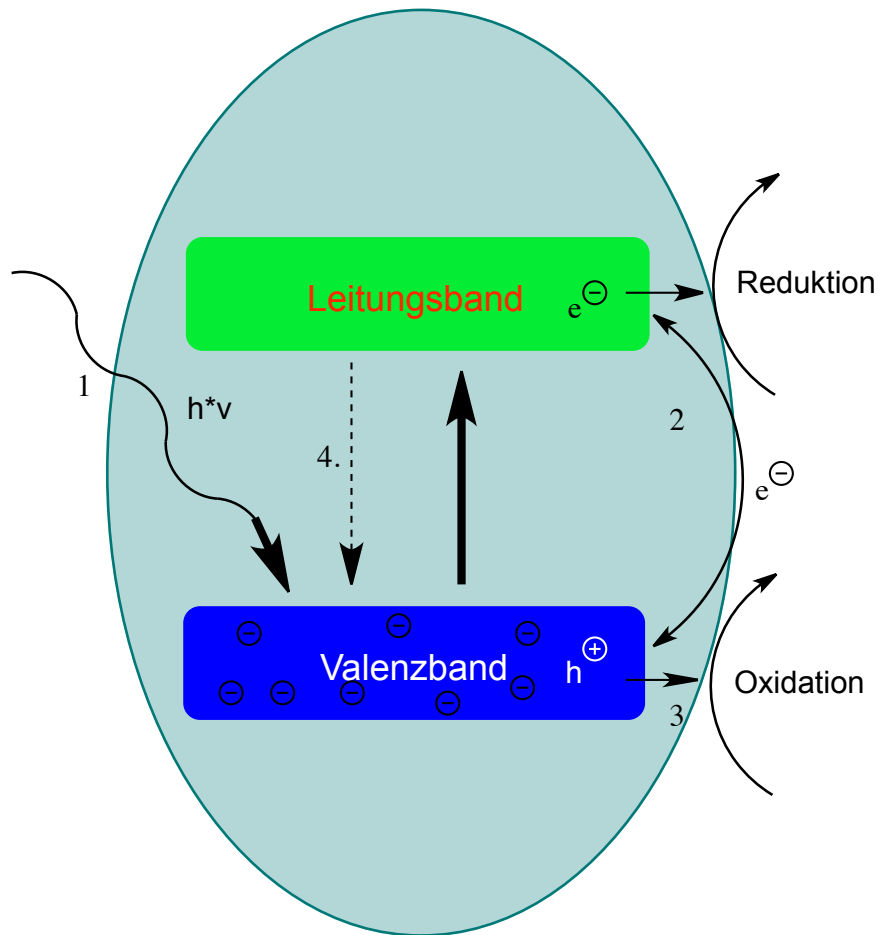
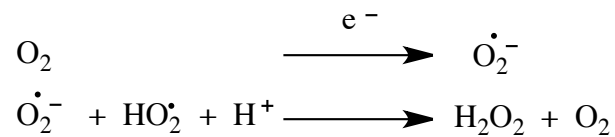


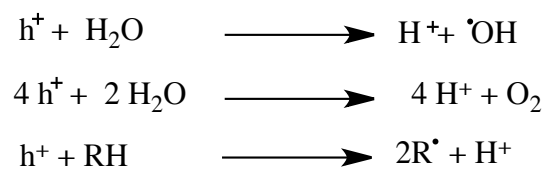
Abbildung 2. Schematische Darstellung der photoinduzierten Aktivierung des Katalysators

Reduktion:



Schema 1: Reaktionsgleichungen der am Leitungsband ablaufenden Reaktion

Oxidation:



Schema 2: Reaktionsgleichungen der am Valenzband ablaufenden Reaktion

2.6 Charakterisierung der Katalysatoren

Das kommerzielle Aeroxide TiO₂ P25 von Evonik ist ein Mischkatalysator basierend auf Titanoxiden. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus zwei der drei natürlich vorkommenden Modifikationen von Titan-(IV)-oxid: nämlich 80% Anatas und 20% Rutil. Die dritte Modifikation ist Brookit, welche jedoch nicht Bestandteil des Katalysators ist. Die unterschiedliche Struktur der Oxide ist folgend anhand der Gitterzellen gezeigt.

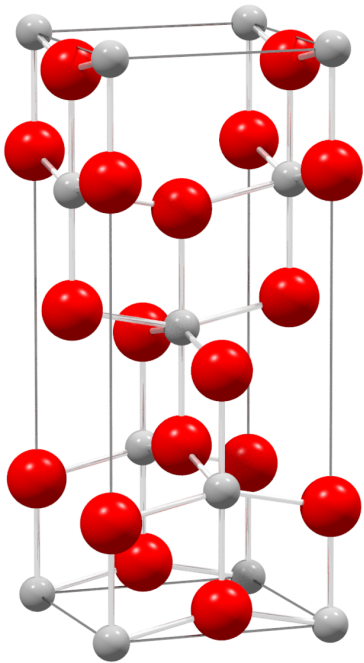


Abbildung 3. Struktur von Anatas, Sauerstoff rot, Titan grau⁵

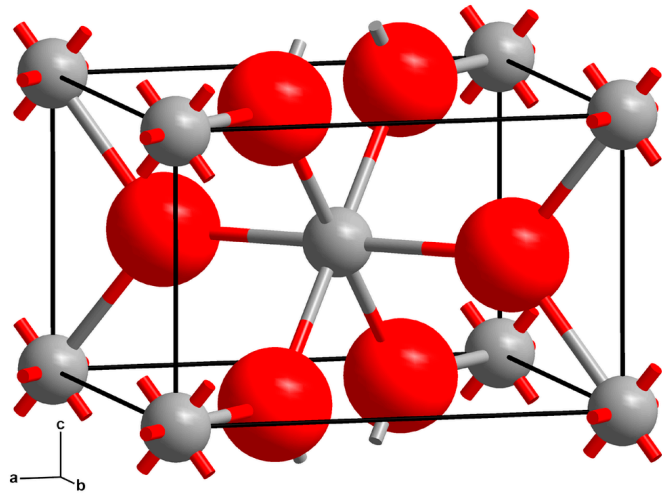


Abbildung 4. Struktur von Rutil, Sauerstoff rot, Titan grau⁴

Bei Anatas und Rutil handelt es sich um eine tetragonale Elementarzelle. Anatas hat die Raumgruppe I4₁/amd, Rutil hingegen hat die Raumgruppe P42/mnm. Das zentrale Titanatom ist jeweils oktaedrisch mit Sauerstoffatomen umgeben und weist eine Koordinationszahl von 6 auf. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich, abgesehen von der Raumgruppe, lediglich in der Verknüpfung der Oktaeder.

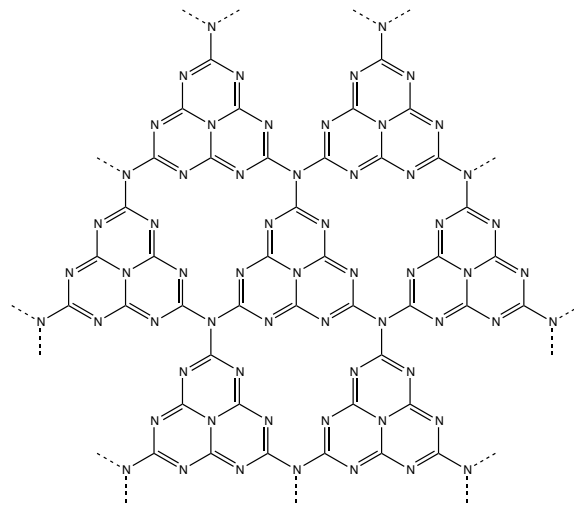
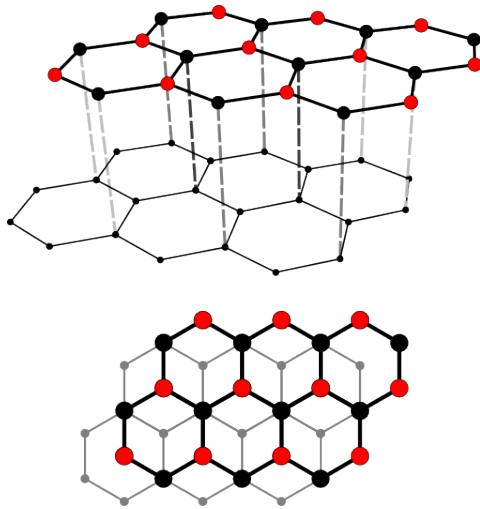


Abbildung 5. Struktur von Graphit⁶ **Abbildung 6.** Struktur von graphitischem polymeren Carbonitrid¹¹

Die Struktur der synthetisierten Carbonitridkatalysatoren ist vergleichbar mit der von Graphit (siehe Abb. 5), weswegen auch von graphitischen Carbonitriden (siehe Abb. 6) gesprochen wird. Es handelt sich um Schichtstrukturen die durch thermische Kondensation ausgehend von Melamin hergestellt wurden.

Die verwendeten Katalysatoren wurden mittels Röntgenbeugung und Stickstoff Adsorptionsmessung charakterisiert. Die folgenden Beugungsdiagramme und Adsorptionsmessungen wurden von Frau Tran Thi Thuong Huyen aufgenommen und zur Verfügung gestellt. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist folgend zu sehen:

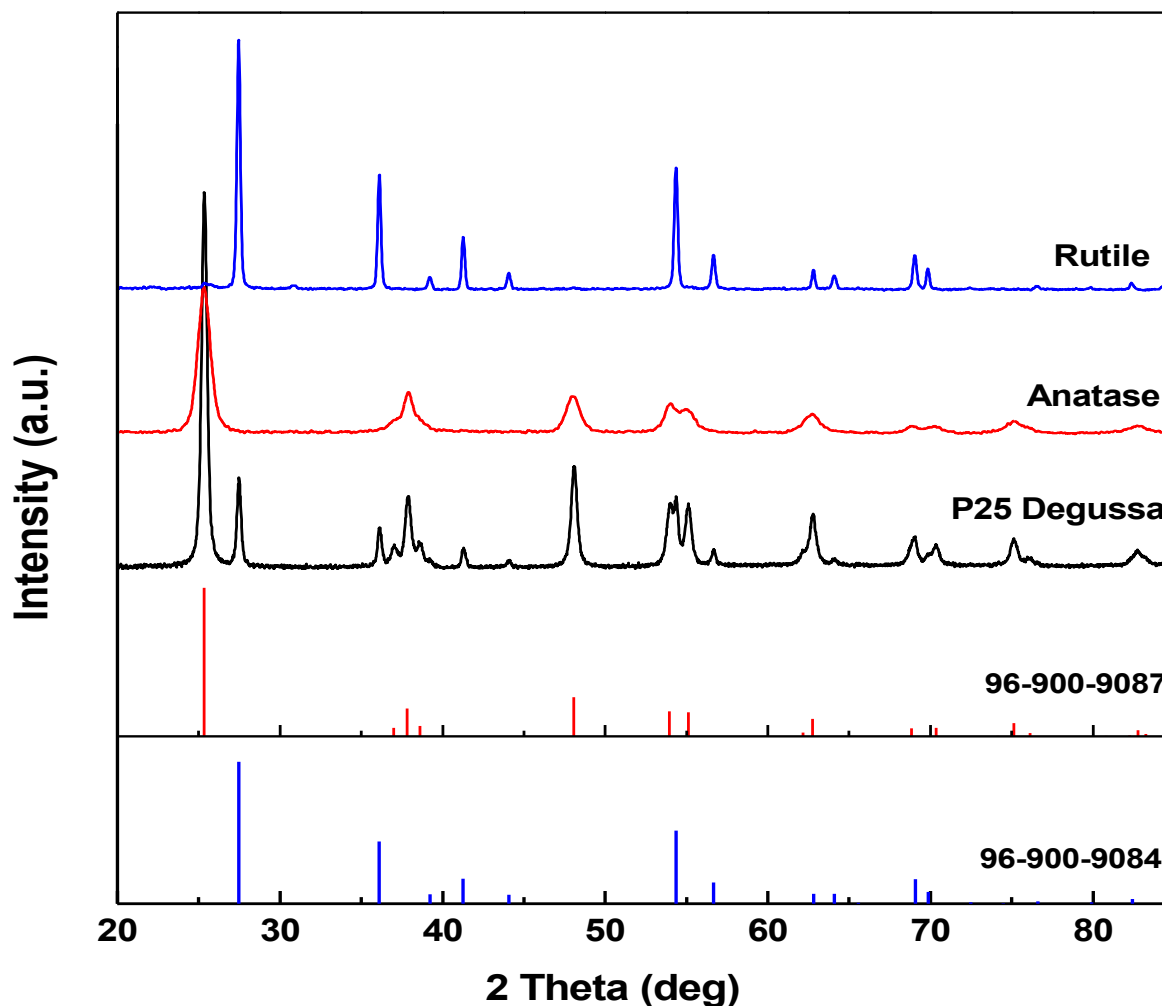


Abbildung 7. Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren bzw. deren Bestandteile und den berechneten Spektren von Anatas (-9087) und Rutil (-9084)

Die Röntgenbeugungsuntersuchung zeigt, dass es sich bei dem Photokatalysator P25 von Evonik um eine Mischung aus Anatas und Rutil handelt, wie die Übereinstimmung mit den berechneten Spektren zeigt. Das Verhältnis der Peakintensitäten bei einem 2 Theta-Wert von etwa 25 bestätigt ein Verhältnis von etwa 80:20.

Die spezifischen Oberflächen sowie die Porosität und die Porengröße der verwendeten Photokatalysatoren wurden nach Barrett-Joyner-Halenda bestimmt. Die Ergebnisse sind folgend tabellarisch aufgeführt:

Tabelle 1: Oberflächeneigenschaften der verwendeten Katalysatoren, bzw. deren Bestandteile

	Spez. Oberfläche [m²/g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm³/g]
TiO₂ P25 Evonik	46,019	12,6574	0,0771
Anatas	132,23	13,3104	0,4135
Rutil	12,691	14,0524	0,0265
g-C₃N₄⁷	185,4	6,9	0,5026

2.7 Testmoleküle

2.7.1 Pharmazeutika für den photokatalytischen Abbau

Für die Simulation der Verunreinigung im Trinkwasser wurde der Wirkstoff Ibuprofen, der Naturstoff Zimtsäure und des weiteren Benzochinon verwendet. Ibuprofen wirkt schmerzlindernd, entzündungshemmend und ist weitestgehend gut verträglich, wodurch es zu den bekanntesten und häufig verwendeten Medikamenten gehört. Dadurch ist es zunehmend in häuslichen Abwässern vorzufinden. Die Wirkung beruht auf der Hemmung der Enzyme COX1 und COX2, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen wird. Ibuprofen steht seit 1977 auf der Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation⁸.

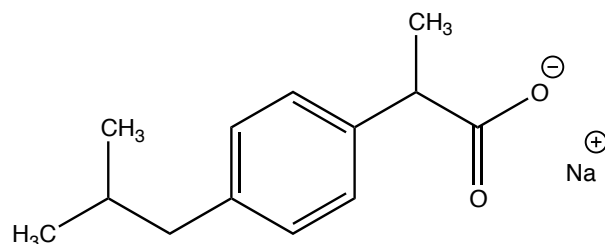


Abbildung 8. Ibuprofen Natriumsalz (Stereochemie nicht berücksichtigt)

Es handelt sich bei Ibuprofen um ein vergleichsweise einfaches Molekül. Die Grundstruktur besteht aus einem Isobutyl-isopropyl-substituierten Benzen, wobei der Isopropylrest eine Säurefunktion aufweist. Im Vergleich zu den zwei weiteren Testsubstanzen Zimtsäure und Benzochinon ist Ibuprofen das am schwersten zu mineralisierende Molekül, was sich in der längsten Reaktionszeit widerspiegelt.

Zimtsäure ist ein ungiftiger Naturstoff, der unter anderem in dem Gewürz Zimt vorkommt.

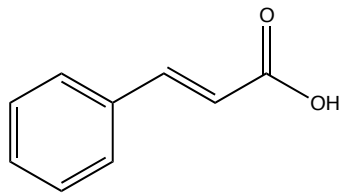


Abbildung 9. Zimtsäure

Die Grundstruktur der Zimtsäure besteht aus einem Propyl-2-en substituiertem Benzen, das eine Säurefunktion aufweist. Zusammen mit Benzochinon gehört es zu den, im Vergleich zu Ibuprofen, leichter mineralisierbaren Verbindungen.

Benzochinonderivate sind Metaboliten von Paracetamol, einem ebenfalls weitläufig bekanntem Arzneimittel. Auch dieses Pharmazeutikum steht seit 1977 auf der Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der WHO.⁸



Abbildung 10. Paracetamol

Die Grundstruktur von Paracetamol ist ein Phenolring, der in Parastellung eine Acetylaminofunktion aufweist. Die Testsubstanz Benzochinon, die Grundstruktur der Paracetamolmetaboliten, ist folgend aufgeführt:

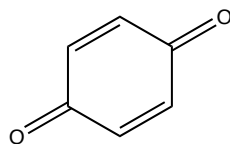


Abbildung 11. Benzochinon

Es handelt sich um das Diketon vom Benzen, wobei die Ketofunktionen in Parastellung zueinander stehen.

Neben der Verwendung als Testsubstanz ist Benzochinon als OOH-Radikal Scavenger eingesetzt worden.

2.7.2 Testmoleküle für die Identifizierung photokatalytisch aktiver Spezies

Die Testreaktionen dienen zur Aufklärung der an dem photokatalytischen Prozess des Schadstoffabbaus beteiligten aktiven Spezies.

Als OH-Radikal Scavenger wurde *tert*-Butanol verwendet.

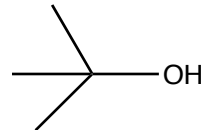
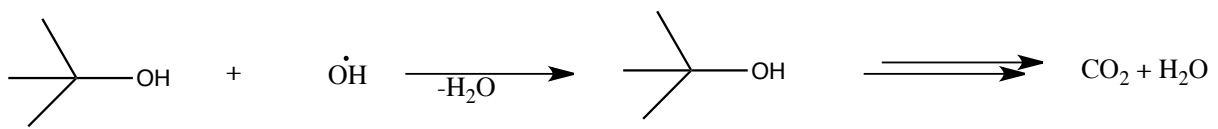


Abbildung 12. *tert*-Butanol

Die Wirkung als OH-Radikalscavenger könnte durch radikalische Substitution eines Wasserstoffatoms an den Methylgruppen erklärt werden. Dabei entsteht unter Bildung von Wasser ein *tert*. Butanolradikal, welches weiterhin abreagiert.



Schema 2: Möglicher Reaktionspfad von *tert*-Butanol als OH-Radikalscavenger

EDTA wurde als Elektronenloch (h^+) Scavenger eingesetzt.

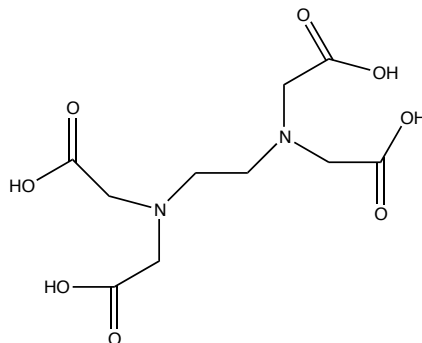


Abbildung 13. Ethylenediamintetraacetat

Die Wirkung von EDTA wird durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen hervorgerufen. Diese können mit einem Elektronenloch (h^+) an der Katalysatoroberfläche reagieren, wodurch die direkte Oxidation eines Testmoleküls inhibiert wird.

Dies führt zu einer Akzeptor-Donator Wechselwirkung bzw. einem Elektronenübergang, wodurch die Rekombination des Excitons inhibiert wird.

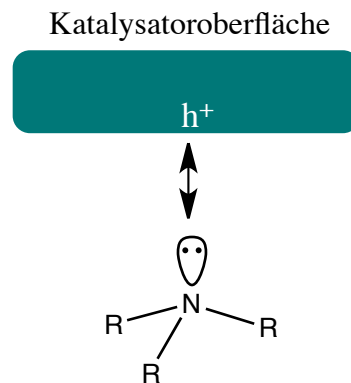


Abbildung 14. Donor-Akzeptor-Wechselwirkung

2.8 Testreaktionen auf aktive Spezies

Die Testreaktionen dienen zur Aufklärung der an dem photokatalytischen Prozess des Schadstoffabbaus beteiligten aktiven Spezies. Durch sogenannte Scavengermoleküle können die reaktiven Spezies der Katalysatoren, also die gebildeten OH- und OOH-Radikale sowie die sich an der Katalysatoroberfläche befindlichen Elektronen und Elektronenlöcher inhibiert werden. Dadurch stehen sie der Reaktion mit einem Schadstoffmolekül nicht zur Verfügung, was sich auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Diese Auswirkungen auf die Aktivität sind durch Analysemethoden wie UV/Vis Spektroskopie und TOC nachvollziehbar. Anhand der Auswertung der Aktivitätsänderung ist es möglich, einen Katalysator hinsichtlich seiner reaktiven Spezies zu charakterisieren.

3 Ergebnisse und Diskussion

Neben den selbst synthetisierten Carbonitriden wurden weitere Katalysatoren von Dr. Farooq Ibad synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

3.1 Aktivität der Katalysatoren im photokatalytischen Abbau von organischen Schadstoffen

Die Gegenüberstellung der Photokatalysatoren TiO_2 P25 von Evonik und $\text{g-C}_3\text{N}_4$ wurde anhand des photokatalytischen Abbaus von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon durchgeführt. In diesem Abschnitt soll allgemein die Aktivität der Katalysatoren untersucht und verglichen werden. Dazu wurden jeweils 10 mg der Katalysatoren in eine 10 ppm Lösung der Testsubstanz gegeben und unter UV Bestrahlung zur Reaktion gebracht. Die Ringöffnung des aromatischen Teils der Testmoleküle wurde dabei UV/Vis spektroskopisch verfolgt und grafisch als Funktion der Zeit dargestellt. Dazu wurden zusätzlich NPOC-TOC Messungen zur Überprüfung der Mineralisation gemacht.

3.1.1 Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25

Die folgende Grafik zeigt den Umsatz sowie die Mineralisation von Ibuprofen:

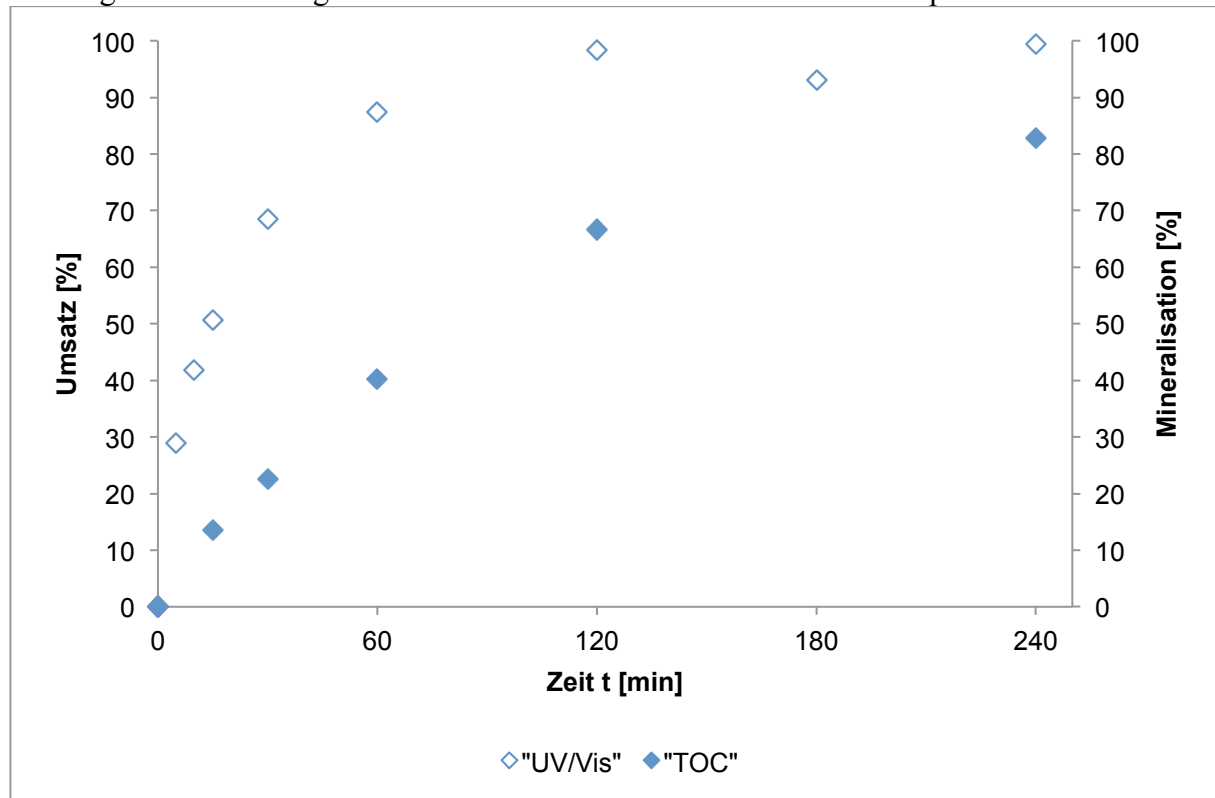


Abbildung 15. Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10,01 mg TiO_2 P25); TOC Messung von Ibuprofen über TiO_2 P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor: 2,5mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg TiO_2 P25)

Der Abbau des Ibuprofens steigt innerhalb der ersten 30 min zunächst stark bis auf etwa 70% Umsatz an, was auf die hohe Aktivität des Katalysators zurückzuführen ist. Das folgende Intervall zwischen 30 min und 120 min ist durch einen moderateren Abbau geprägt, wobei der Umsatz nach 120 min Reaktionszeit 98% beträgt, was auf den geringeren Ibuprofengehalt und den zunehmenden Gehalt an Nebenprodukten zurückzuführen ist. Dadurch verringert sich die Kontaktwahrscheinlichkeit eines Ibuprofenmoleküls mit dem Katalysator. Ab einer Reaktionszeit von 120 min stagniert der Umsatz zwischen 98% und 99%.

Ergänzend ist der Kohlenstoffgehalt der Reaktionslösung mit TOC gemessen worden und in Abb. 15 dargestellt.

Anhand der TOC Messung lässt sich die Mineralisation des Ibuprofens bzw. der Nebenprodukte bestimmen. Im Gegensatz zu der Abbaukurve verläuft die Mineralisation innerhalb der ersten 120 min nahezu linear bis zu einer Mineralisation von ca. 67%, was 2,15 mg/L entspricht. Die Mineralisation im Intervall von 120 min bis 240 min nimmt lediglich um weitere ca. 15% zu, bis zu einer Restkonzentration von 1,11 mg/L. Insgesamt wurden 82,8% mineralisiert. Zum Vergleich: die Kohlenstoffkonzentration im Quellwasser beträgt 1-2 mg/L, woraufhin der Reinheitsgrad des Wassers nach der vierstündigen photokatalytischen Behandlung mit TiO₂ P25 dem von Quellwasser entspricht.⁹

Die Bildung von Nebenprodukten wurde von J. Choina et. al mittels ESI-TOF-MS analysiert und ist auf der folgenden Seite dargestellt:

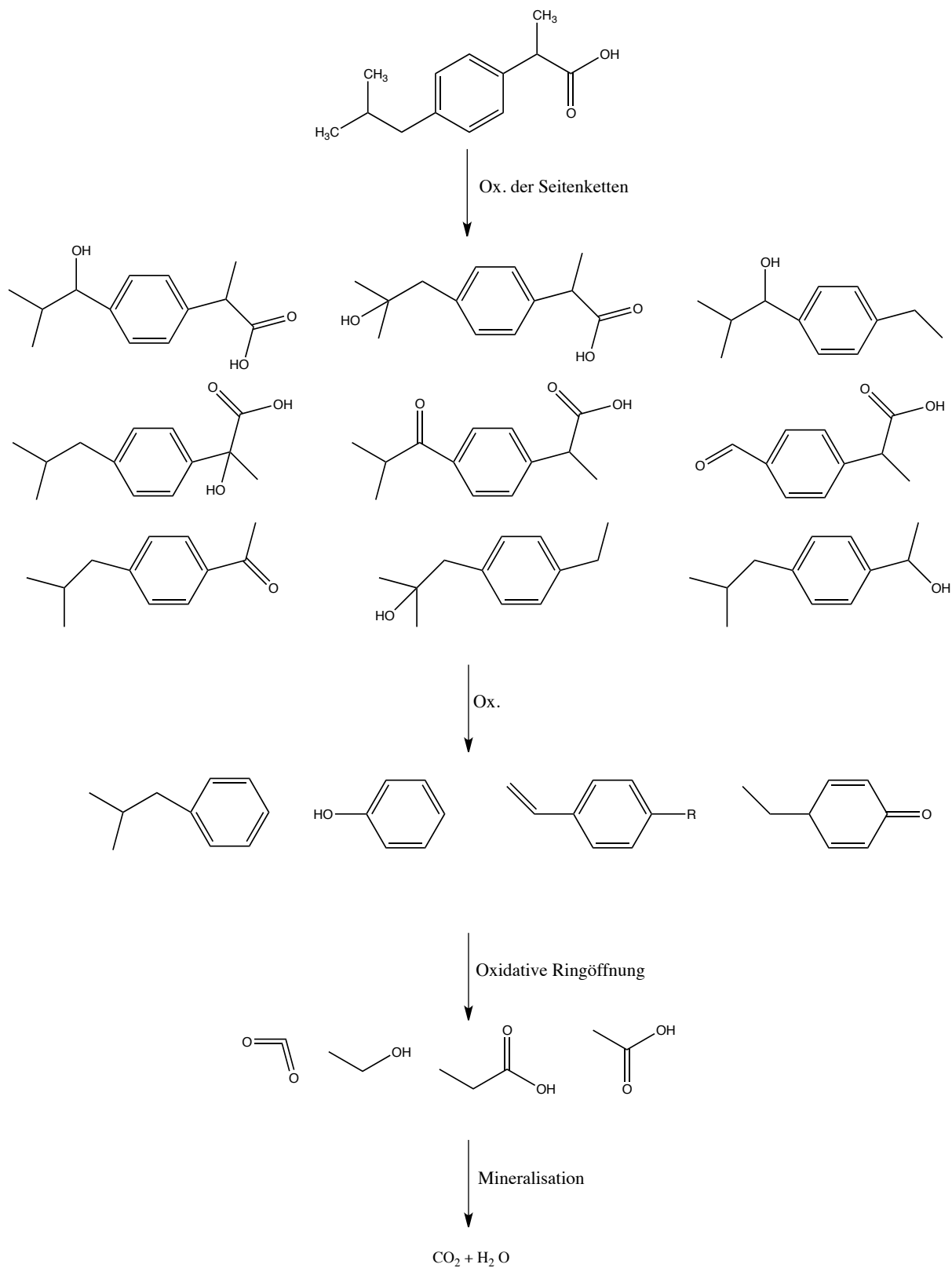


Abbildung 16: Nebenprodukte der photokatalytischen Zersetzung von Ibuprofen¹⁰

3.1.2 Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure über TiO₂ P25

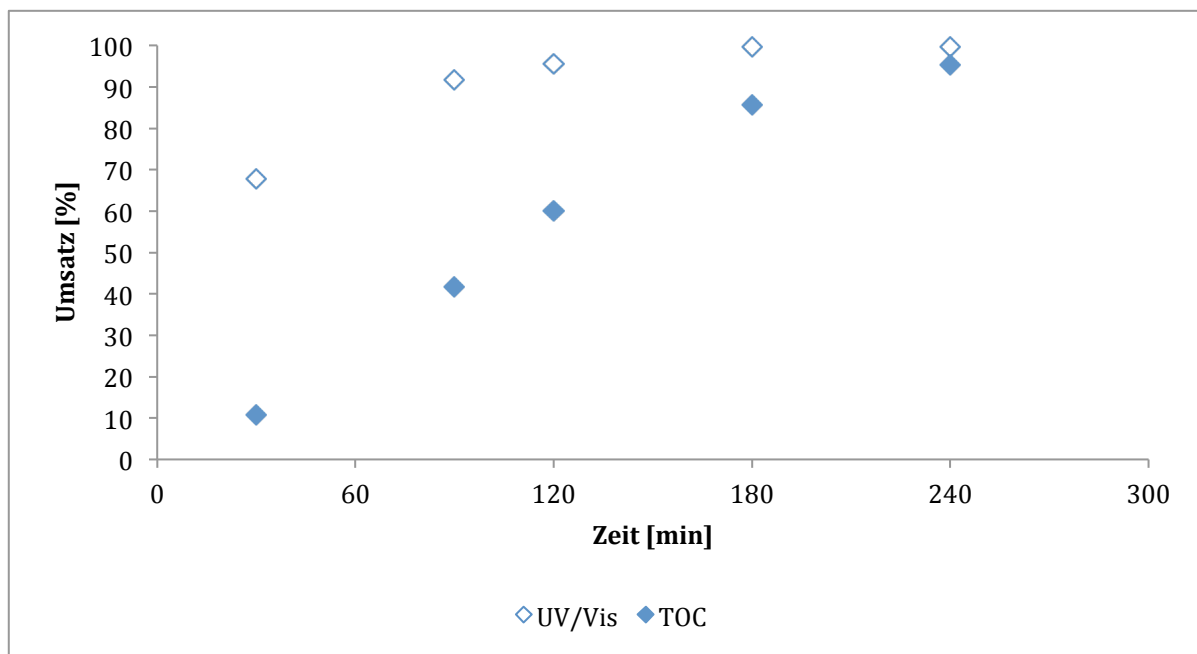


Abbildung 17. Abbau von Zimtsäure über TiO₂ P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Zimtsäure/250 mL H₂O; 10,01 mg TiO₂ P25); TOC Messung von Zimtsäure über TiO₂ P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor: 2,5mg Zimtsäure/250 mL H₂O; 10 mg TiO₂ P25)

Der Umsatz von Zimtsäure über TiO₂ P25 ist vergleichbar mit der Ibuprofenzersetzung. Der Umsatz steigt innerhalb der ersten 30 min auf etwa 70,5% an, was wiederum auf die hohe Aktivität des TiO₂ P25 zurückzuführen ist. Im folgenden Intervall von 30 min bis 60 min werden zusätzliche 15% Umsatz erzielt, wodurch der Umsatz nach 60 min Reaktionszeit 88,5% beträgt. In der folgenden Reaktionszeit von 2 Std. steigt der Umsatz auf ca. 99% an und stagniert. Der Umsatz nach einer Gesamtreaktionszeit von 3 Std. beträgt 99%. Die Mineralisation verläuft vergleichbar mit der des Ibuprofens, erreicht jedoch einen höheren Wert nach 4 Std. Reaktionszeit, was auf die leichtere Zersetzung von Zimtsäure zurückzuführen ist. Die Mineralisation verläuft innerhalb der ersten 3 Std. nahezu linear, bis zu einem Wert von ca. 86%, was einer Kohlenstoffkonzentration von 1,111 mg/L entspricht. Nach 4 Std. Reaktionszeit wird der Spitzenwert von 95% Mineralisation erreicht, was einer Kohlenstoffkonzentration von 0,36 mg/L entspricht. Damit entspricht die Reinheit des Wassers, gemessen am Kohlenstoffgehalt, der von Quellwasser.

3.1.3 Photokatalytischer Abbau von Benzochinon über TiO₂ P25

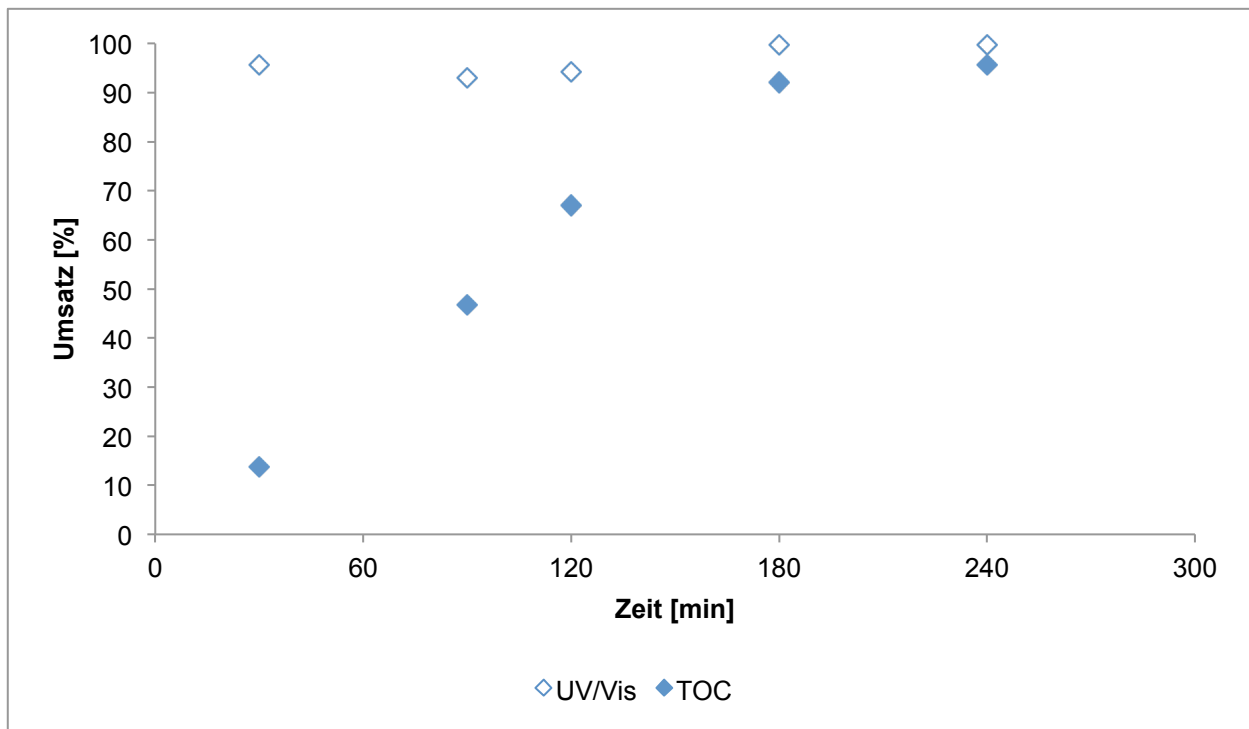


Abbildung 18. Abbau von Benzochinon über TiO₂ P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Benzochinon/250 mL H₂O; 10,01 mg TiO₂ P25); TOC Messung von Benzochinon über TiO₂ P25 als Funktion der Zeit (Batchreaktor: 2,5mg Benzochinon/250 mL H₂O; 10 mg TiO₂ P25)

Die photokatalytische Zersetzung von Benzochinon über TiO₂ P25 zeigt die enorme Aktivität des Katalysators. Bereits nach 30 min beträgt der Abbau des aromatischen Systems 95%, was verglichen mit Zimtsäure (70,5% nach 30 min) deutlich schneller ist. Innerhalb von weiteren 2,5 Std. steigt dieser auf nahezu 100% an. Die Mineralisation von Benzochinon verläuft hingegen ähnlich zu der von Zimtsäure und ist nur unwesentlich schneller. Sie verläuft bis zu einer Reaktionszeit von 3 Std. linear auf eine Mineralisation von 92%, was einer Konzentration von 0,552 mg/L organischem Kohlenstoff entspricht. Die maximale Mineralisation wird nach 4 Std. erreicht und beträgt ca. 96%, bzw. 0,306 mg/L. Auch hier kann von einer sehr guten Qualität des Wassers nach abgeschlossener Behandlung gesprochen werden.

Zusammenfassend zeigen die Experimente, dass TiO₂ P25 unabhängig von dem verwendeten Testmolekül eine durchweg hohe Aktivität aufweist. Der Spitzenwert des Umsatzes, bei Zimtsäure und Ibuprofen in beiden Fällen etwa 98%, bei Benzochinon sogar 100%, ist bei den Versuchen innerhalb von 2 Std. bzw. 3 Std. erreicht worden.

Die Mineralisation erreichte in allen Versuchen hohe Werte bzw. Restkohlenstoffgehalte die

in dem Bereich von Quellwasser (1-2 mg/L organischer Kohlenstoff) liegen. Die hohe Aktivität und Effizienz des Katalysators ist damit gezeigt.

3.1.4 Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ – kalziniert bei 550°C

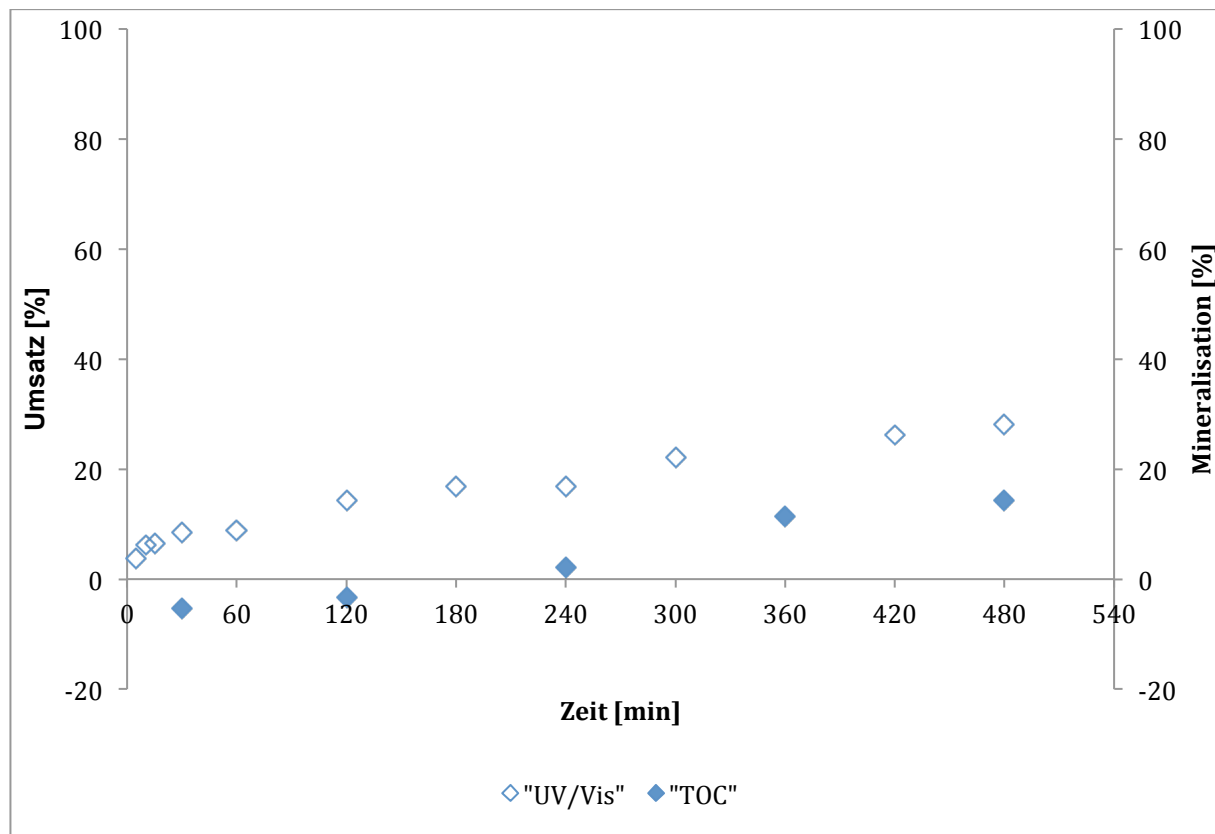


Abbildung 19. Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10,05 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$, kalziniert bei 550°C für 2 Std.); TOC Messung von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10,05 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$, kalziniert bei 550°C für 2 Std.)

Der Verlauf des photokatalytischen Abbaus von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist in Abb. 19 dargestellt.

Die oxidative Zersetzung von Ibuprofen an $g\text{-C}_3\text{N}_4$ verläuft deutlich moderater verglichen mit der von TiO_2 P25. Innerhalb der ersten 15 min steigt der Umsatz auf etwa 6,5% an, woraufhin dieser bis zu einer Reaktionszeit von 8 Std. nahezu linear bis auf ca. 28,1% ansteigt. Die TOC bestätigt die geringe Aktivität der Gestalt, dass bis zum Einsetzen der Mineralisation organische Verbindung aus der Umgebungsluft aufgenommen werden. Dies äußert sich in der zunächst negativ werdenden Mineralisation, welche erst ab einer Reaktionszeit von 4 Std. mit ca. 2% überschritten wird. In den folgenden 2 Std. steigt die Mineralisation mäßig stark auf

einen Wert von etwa 11,4% an, woraufhin in weiteren 2 Std. der Maximalwert von 14,24% erreicht wird. Dieser entspricht einer Kohlenstoffkonzentration von 4,415 mg/L, womit die Qualität des Wassers nicht dem von Quellwasser (zur Erinnerung: 1-2 mg/L) entspricht.

Das Experiment zeigt, dass die Aktivität von C_3N_4 zum einen bei der Zersetzung von Ibuprofen deutlich geringer verglichen mit TiO_2 P25 ist und zum anderen, dass die Katalysatoren in dem Versuchsaufbau signifikant höhere Mengen organischer Verbindungen zersetzen, als angenommen wird.

3.1.4 Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure über $g-C_3N_4$ – kalziniert bei $550^\circ C$

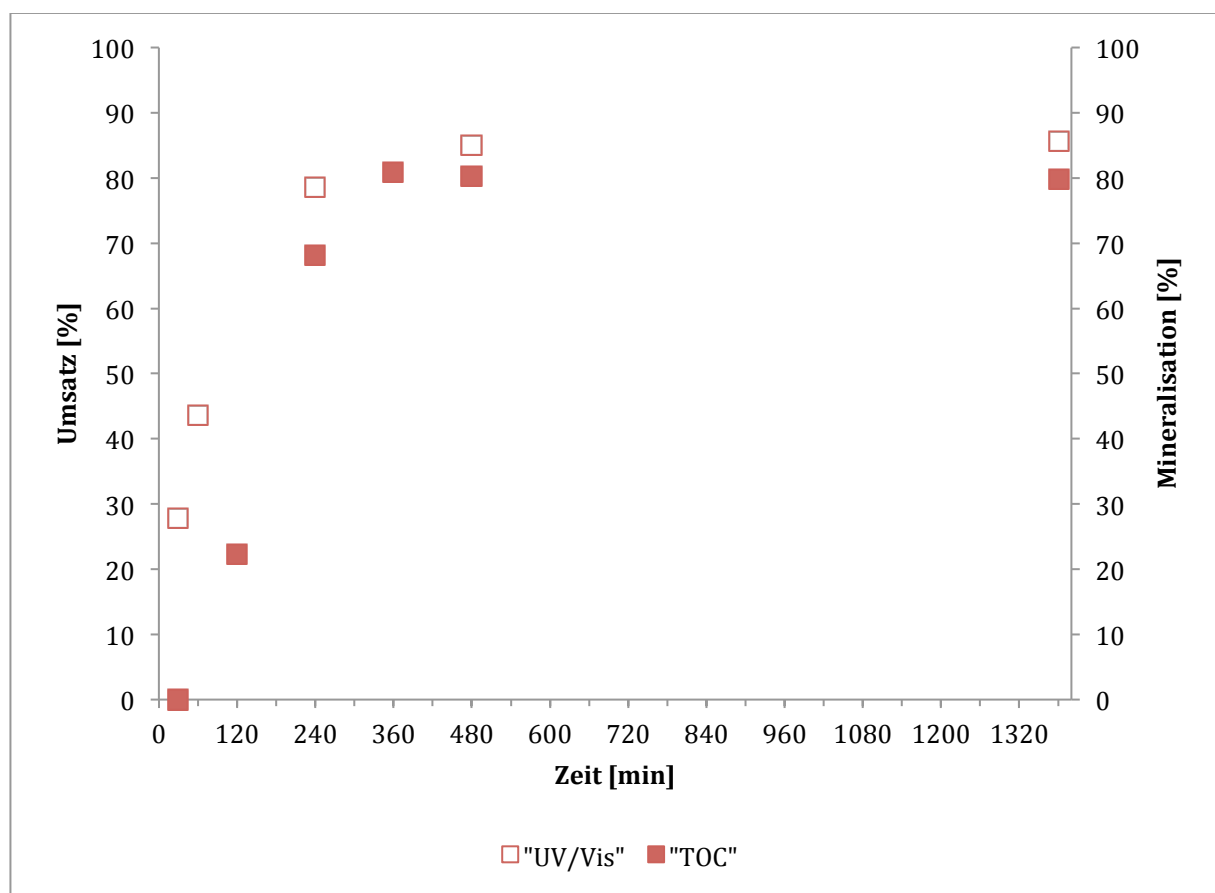


Abbildung 20. Abbau von Zimtsäure über $g-C_3N_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Zimtsäure/250 mL H_2O ; 10,06 mg $g-C_3N_4$, kalziniert bei $550^\circ C$ für 2 Std); TOC Messung von Zimtsäure über $g-C_3N_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor: 2,5mg Zimtsäure/250 mL H_2O ; 10,06 mg $g-C_3N_4$, kalziniert bei $550^\circ C$ für 2 Std)

Zum Vergleich wurde der Umsatz von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon unter gleichen Bedingungen über $g-C_3N_4$ untersucht.

Der Umsatz steigt innerhalb der ersten 30 min Reaktionszeit auf ca. 27,9%, innerhalb der ersten 60 min auf insgesamt auf etwa 43,6% an. Der Umsatz in den folgenden 3 Std. erhöht

sich um ca. 35% auf insgesamt 78,6%. Ab einer Reaktionszeit von 8 Std. hat sich ein Umsatz von 85% eingestellt, wobei nach weiteren 15 Std. Reaktionszeit keine signifikante Umsatzsteigerung erzielt wurde. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 23 Std. wurde ein maximaler Umsatz von 85,7% erzielt.

Die TOC Messung zeigt ähnliche Ergebnisse: Die Mineralisation verläuft zeitlich versetzt zur Umsetzung. Der erste Messpunkt nach 2 Std. Reaktionszeit zeigt 22% Mineralisation. Im weiteren Verlauf der Reaktion ergibt sich nach 2 Std. Reaktionszeit eine Mineralisation von 22% und nach 4 Std. bereits 68% Mineralisation. Nach einer Reaktionszeit von 6 Std. ist die maximale Mineralisation von knapp 81% erreicht, was 1,334 mg/L organischem Kohlenstoff entspricht, wobei analog zur Umsetzung keine weitere Änderung nach 23 Std. Reaktionszeit beobachtet werden konnte. Die erreichte Mineralisation entspricht auch hier der Qualität von Quellwasser.

Die leichtere Umsetzbarkeit und Mineralisation der Zimtsäure im Vergleich zu Ibuprofen konnte durch die UV/Vis und TOC Messungen bestätigt werden. Die schnelle Zersetzung der Zimtsäure im Gegensatz zum Ibuprofen ist durch die leichtere Angreifbarkeit der allylischen Doppelbindung mit Hilfe von OH- und OOH-Spezies zu erklären.

3.1.5 Photokatalytischer Abbau von Benzochinon über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ – kalziniert bei 550°C

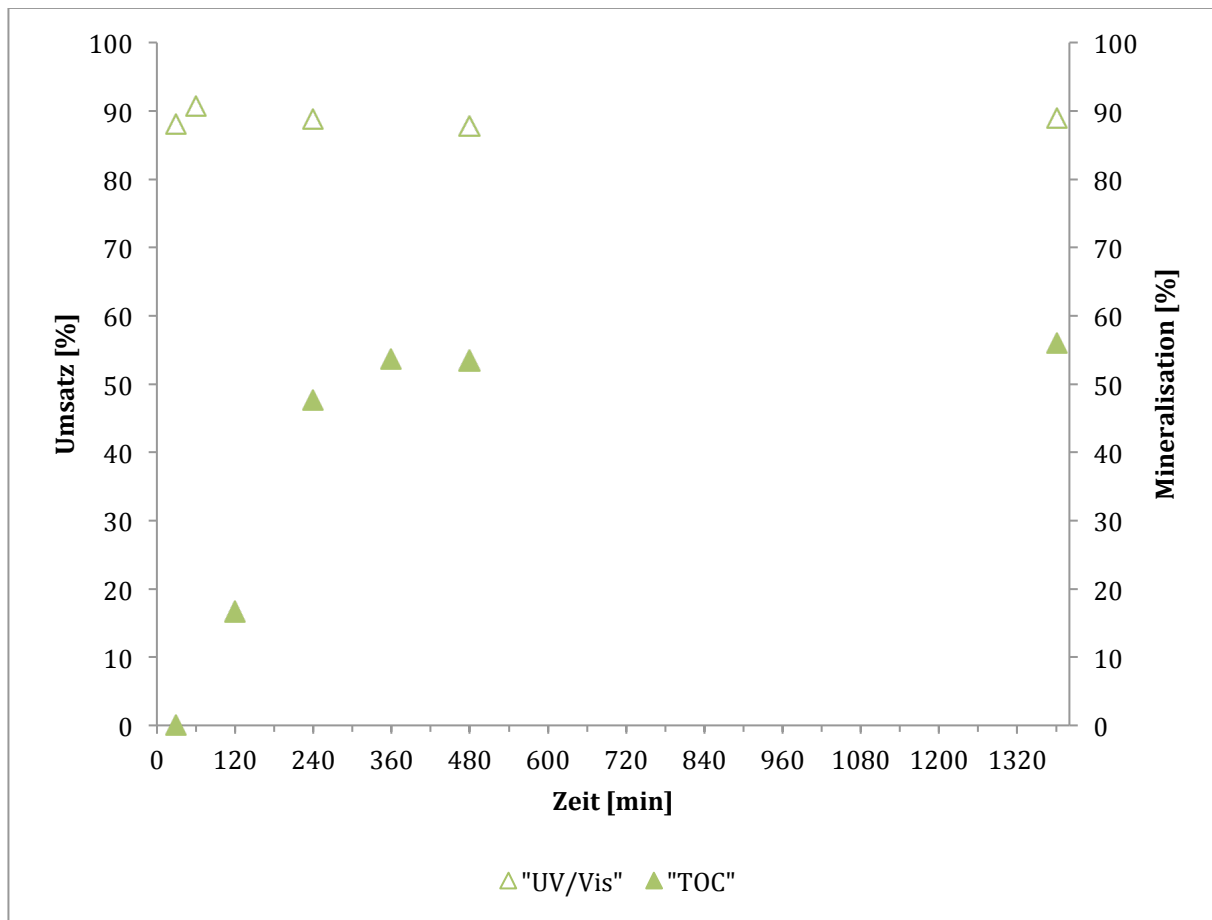


Abbildung 21. Abbau von Benzochinon über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,5 mg Benzochinon/250 mL H_2O ; 10,01 mg C_3N_4 , kalziniert bei 550°C für 2 Std); TOC Messung von Benzochinon über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit (Batchreaktor: 2,5 mg Benzochinon/250 mL H_2O ; 10,01 mg C_3N_4 , kalziniert bei 550°C für 2 Std)

Die Aktivität von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bei der Zersetzung von Benzochinon ist ausgesprochen hoch. Die UV/Vis Messung zeigt nach 30 min Reaktionszeit einen Umsatz von grob 88%, welcher innerhalb der ersten Std. auf 90% ansteigt und stagniert. Die Mineralisation verhält sich ähnlich: Innerhalb von 4 Std. wird eine Mineralisation von etwa 48% erreicht. Ab einer Reaktionszeit von 6 Std. stellt sich ein Wert von etwa 54% ein, welcher auch nach weiteren 15 Std. nahezu unverändert bleibt, was ein Hinweis auf eine Vergiftung des Katalysators ist. Die Stagnation des Umsatzes verstärkt die Vermutung. Der Kohlenstoffgehalt ab einer Reaktionszeit von 6 Std. beträgt 7,217 mg/L.

Zusammenfassend sind folgende Schlüsse zu ziehen:

Der Versuch mit Ibuprofen an $g\text{-C}_3\text{N}_4$ lässt eine geringe Aktivität des Katalysators vermuten, was jedoch durch die Experimente mit Benzochinon und Zimtsäure widerlegt wurde. Diese zeigen eine ebenfalls hohe Aktivität des Katalysators, sowie im Falle der Zimtsäure zusätzlich eine gute Mineralisation. So entspricht die Qualität des behandelten Wassers bei dem Experiment mit Zimtsäure der von Quellwasser. Das Benzochinonexperiment weist auf eine Vergiftung des Katalysators hin, wodurch die Mineralisation zum Erliegen kam. Dennoch belegt der Umsatz von etwa 90% die hohe Aktivität des Katalysators.

Das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ verfügt über eine hohe Aktivität sowie Effizienz, auch wenn die Aktivität im Vergleich zu TiO_2 P25 moderater ist, wie im Folgenden gezeigt wird.

3.1.6 Vergleich von TiO_2 P25 und $g\text{-C}_3\text{N}_4$

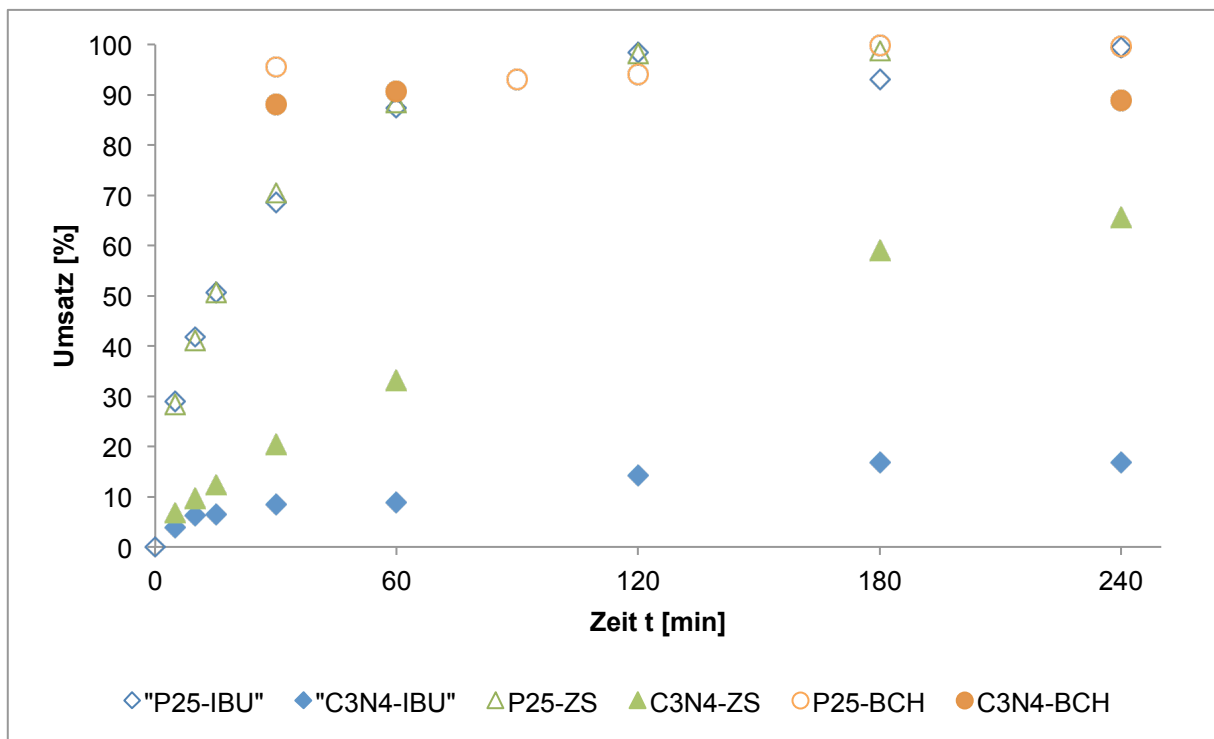


Abbildung 22. Vergleich des Umsatzes von Zimtsäure, Benzochinon und Ibuprofen als Funktion der Zeit über den untersuchten Katalysatoren TiO_2 P25 und $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Batchreaktor; 2,5 mg (Benzochinon/Ibuprofen/Zimtsäure)/250 mL H_2O ; 10 mg C_3N_4 , kalziniert bei 550°C für 2 Std; 10 mg TiO_2 P25)

Der Vergleich des Umsatzes von TiO_2 P25 und C_3N_4 offenbart signifikante Aktivitätsunterschiede bei der Zersetzung der Testmoleküle. Während bei den Versuchen an TiO_2 P25 keine Unterschiede hinsichtlich der Aktivität in Abhängigkeit der verwendeten

Testmoleküle zu beobachten sind und die Aktivität hoch ist (98%-99% Umsatz nach 2 Std. Reaktionszeit), sind bei den Versuchen an C_3N_4 deutliche Unterschiede der Aktivität in Abhängigkeit der verwendeten Testmoleküle zu erkennen. Die Zersetzung von Ibuprofen zeigt eine schwache Aktivität des Katalysators, die nach 4 Std. Reaktionszeit einen Umsatz von etwa 17% ergibt. Die Aktivität bei der Zersetzung von Zimtsäure ist deutlich höher und führt zu Umsätzen von ca. 66% nach 4 Std. Reaktionszeit. Für den direkten Vergleich der Katalysatoren wird der Umsatz nach 30 min Reaktionszeit ausgewertet. Die Übersicht ist folgend aufgeführt:

Tabelle 2: Vergleich des Umsatzes der Katalysatoren TiO_2 P25 und $g-C_3N_4$ nach 30 min und 4 Std. Reaktionszeit

	TiO_2 P25		$g-C_3N_4$	
	Umsatz [%]		Umsatz [%]	
	0,5 Std.	4 Std.	0,5 Std.	4 Std.
Ibuprofen	69	99	8	17
Zimtsäure	70	100	20	66
Benzochinon	96	100	88	88

Obwohl die Aktivität von $g-C_3N_4$ niedriger ist als die des TiO_2 P25, erreicht sie akzeptable Werte nach langen Reaktionszeiten. Die Aktivität von $g-C_3N_4$ entspricht ca. 60% der des TiO_2 P25. Da $g-C_3N_4$ über Melamin großtechnisch zugänglich ist, preiswert und in großen Mengen zur Verfügung steht, könnte es eine akzeptable Alternative zu TiO_2 P25 sein.

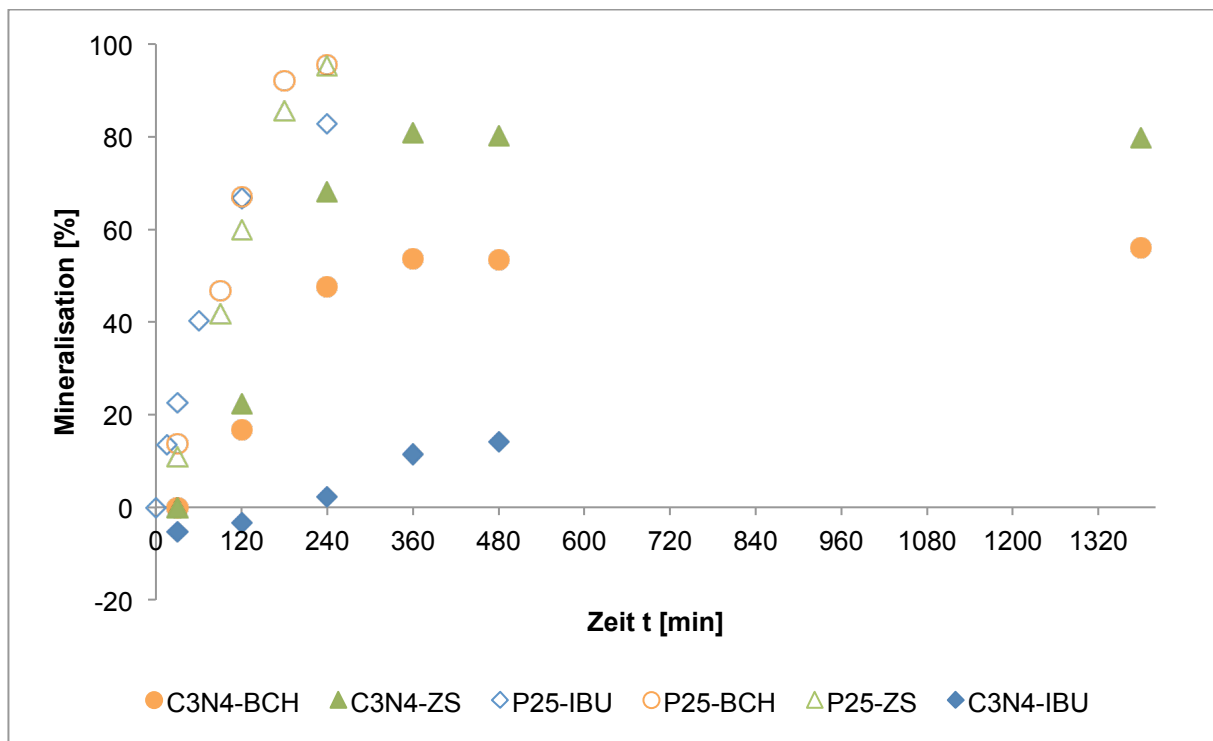


Abbildung 23. Vergleich der Mineralisation von Zimtsäure, Benzochinon und Ibuprofen als Funktion der Zeit an den untersuchten Katalysatoren (Batchreaktor; 2,5 mg (Benzochinon/Ibuprofen/Zimtsäure)/250 mL H₂O; 10 mg C₃N₄, kalziniert bei 550°C für 2 Std; 10 mg TiO₂ P25)

Auch der Vergleich der Mineralisationskurven der Katalysatoren zeigt deutliche Unterschiede auf. Während das TiO₂ P25 besonders in der Anfangsphase der Reaktionen eine rasche Entwicklung der Mineralisation zeigt, entwickelt das g-C₃N₄ besonders bei langen Reaktionszeiten sein Potential und führt ebenfalls zu brauchbaren Mineralisationswerten.

Tabelle 3: Vergleich der Mineralisation der Katalysatoren TiO₂ P25 und g-C₃N₄ nach 2 Std. und 4 Std. Reaktionszeit

	TiO ₂ P25		g-C ₃ N ₄	
	Mineralisation [%]		Mineralisation [%]	
	2 Std.	4 Std.	2 Std.	4 Std.
Ibuprofen	67	83	0	2
Zimtsäure	60	95	22	68
Benzochinon	67	95	17	48

Die Tabelle gibt einen Überblick über die Mineralisation nach 2 Std. bzw. 4 Std. Reaktionszeit. Es zeigt sich, dass zwischen den Katalysatoren TiO₂ P25 und g-C₃N₄, besonders bei dem schwer zu mineralisierenden Molekül Ibuprofen, deutliche Unterschiede sind. Jedoch zeigt sich, dass das g-C₃N₄ nach langen Reaktionszeiten in der Lage ist, gute Mineralisationen zu erzielen. Auch diese Experimente erweisen g-C₃N₄ als mögliche Alternative zu TiO₂ P25.

3.2 Identifikation der photokatalytisch aktiven Spezies

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der aufgeführten Scavengermoleküle auf den photokatalytischen Abbau von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon über TiO_2 P25 und $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

3.2.1 Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25 als Photokatalysator

3.2.1.1 Testreaktion mit *tert*-Butanol auf Hydroxyl-Radikale

Die Beteiligung von OH-Radikalen an dem photokatalytischen Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25 wurde mit *tert*-Butanol getestet. Es wurden Testreihen mit Zugabe von 0,1 mL, 0,2 mL und 0,3 mL durchgeführt, sowie einer Referenzprobe ohne Zusatz. Der Verlauf des Ibuprofenabbaus als Funktion der Zeit ist folgend zu sehen:

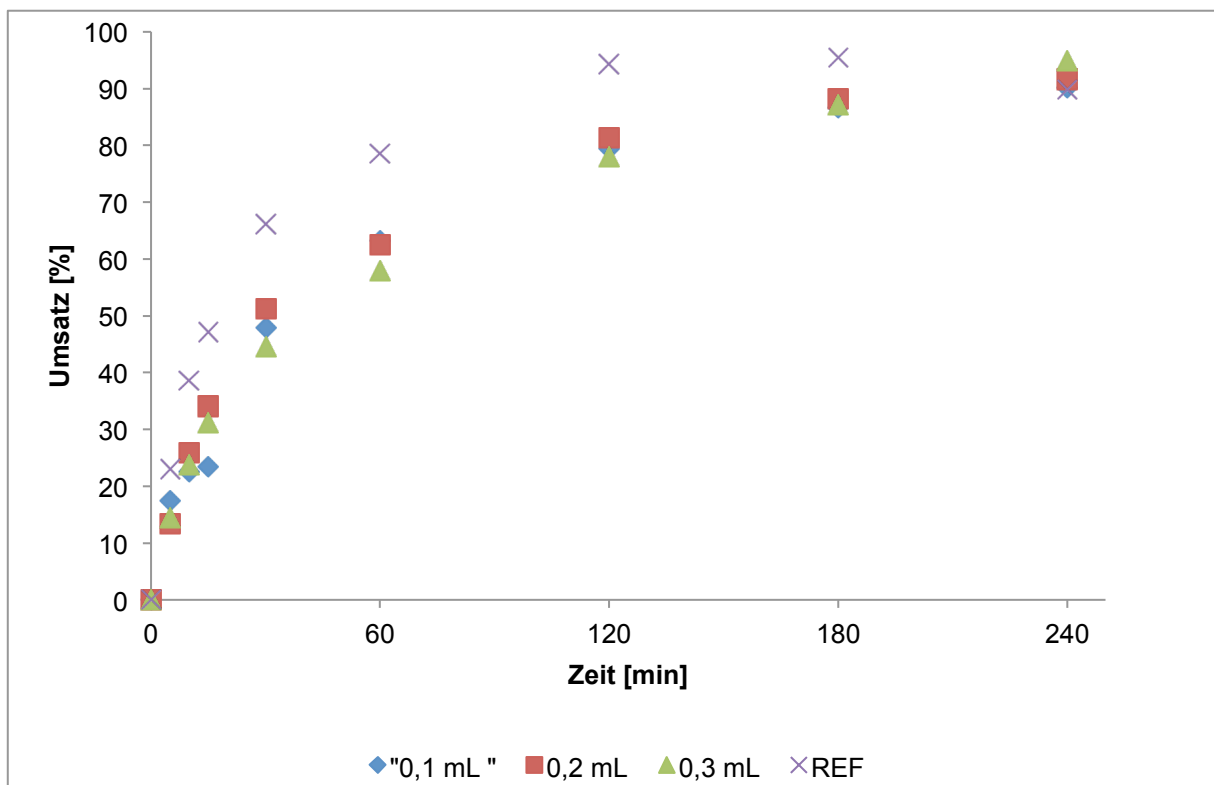


Abbildung 24. Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25 (Referenzkatalysator) als Funktion der Zeit unter Einfluss von *tert*-Butanol als Hydroxyl-Radikalscavenger (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg TiO_2 P25)

Die Referenzkurve ohne Zusatz von *tert*-Butanol liegt in guter Übereinstimmung mit der aus Abb. 15. Vergleicht man die Referenzkurve mit den Testreaktionen unter Zugabe von *tert*-Butanol ist bis zu einer Reaktionslaufzeit von 120 min ein Unterschied von ca. 20% gegenüber der Referenzkurve auszumachen. Der Abfall der Aktivität ist dabei unabhängig

von der zugesetzten Menge *tert*-Butanol ab 0,1 mL nahezu konstant. So führt der Zusatz von *tert*-Butanol zu einem signifikanten Rückgang des Abbaus von Ibuprofen von ca. 20% nach 30 min bzw. 25% nach 60 min Reaktionszeit. Die in dem System gebildeten OH-Radikale spielen folglich bei der Zersetzung von organischen Molekülen eine geringere Rolle als die gebildeten Elektronenlöcher (h^+). Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Aktivität des Katalysators, TiO₂ P25 von Evonik, maßgeblich über die oxidative Wirkung der Löcher im Valenzband bestimmt wird.

Die Nivellierung dieses Effekts nach vier Stunden ist darauf zurückzuführen, dass parallel zum Ibuprofen auch das *tert*-Butanol zersetzt wird.

3.2.1.2 Testreaktion mit EDTA als Elektronenlochscavenger an TiO₂ P25

Bei der Testung von TiO₂ P25 auf die Wirkung der Elektronenlöcher wurde EDTA verwendet. Es wurden Versuche mit EDTA Zusatz von 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 7 mL, 8 mL, 9 mL sowie einer Referenzmessung ohne EDTA Zusatz durchgeführt. Die Grafik ist folgend zu sehen:

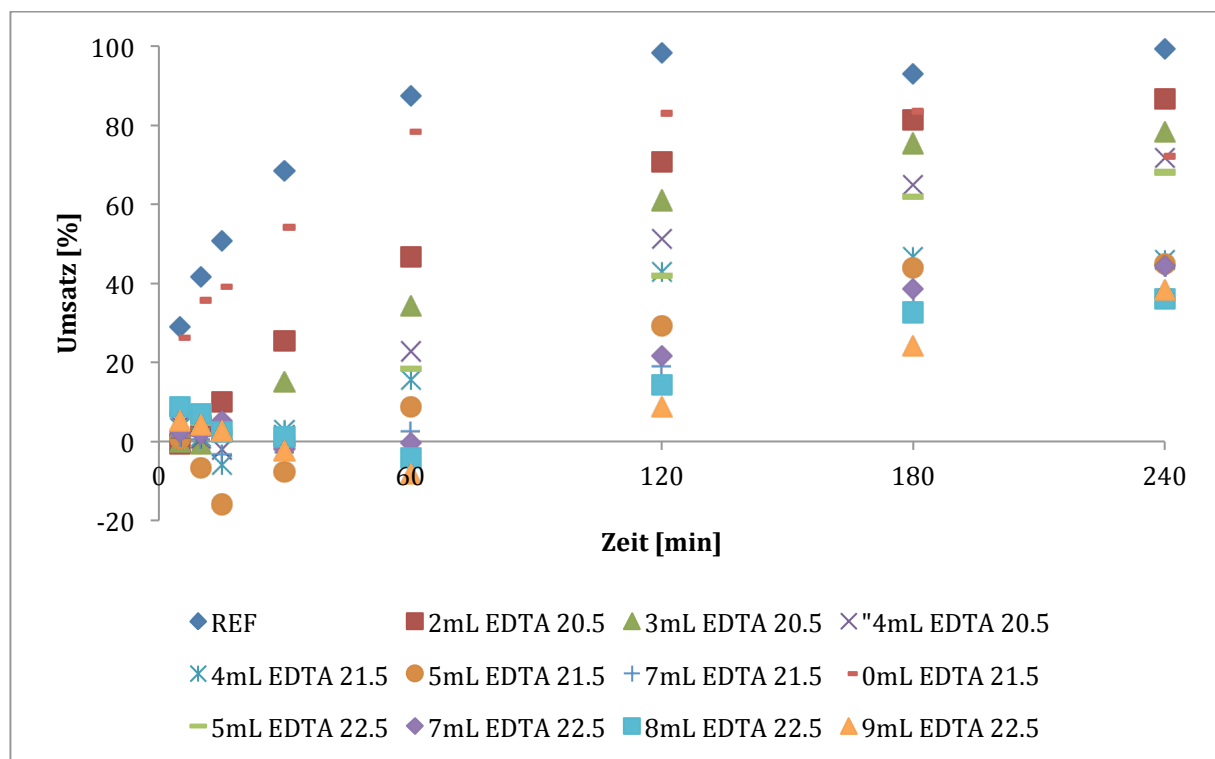


Abbildung 25. Abbau von Ibuprofen über TiO₂ P25 als Funktion der Zeit mit EDTA als Elektronenlochscavenger (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H₂O; 10 mg TiO₂ P25; 1,43mg(EDTA)/mL H₂O)

Um die Aussagekraft zu erhöhen, wurde der Abbau von Ibuprofen über TiO₂ P25 ohne Zusatz von Scavenger jeweils neu vermessen. Die so erhaltene Referenzkurve liegt auch bei diesem

Versuch in guter Übereinstimmung mit den vorhergegangenen Messungen (vgl. Abb. 15). Die Versuchsreihen mit EDTA zeigen, dass beim TiO_2 P25 die Löcher (h^+) eine große Rolle als aktive Zentren im photokatalytischen Abbau einnehmen. Die Zugabe von EDTA führt zu einer deutlichen Verminderung der Aktivität, wobei größere Mengen notwendig sind, um die katalytische Aktivität zum Erliegen zu bringen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass TiO_2 P25 sehr viele photokatalytisch aktive Löcher an der Katalysatoroberfläche unter UV Bestrahlung bildet.

3.2.1.3 Testreaktion mit Benzochinon auf Hydroperoxl-Radikale an TiO_2 P25

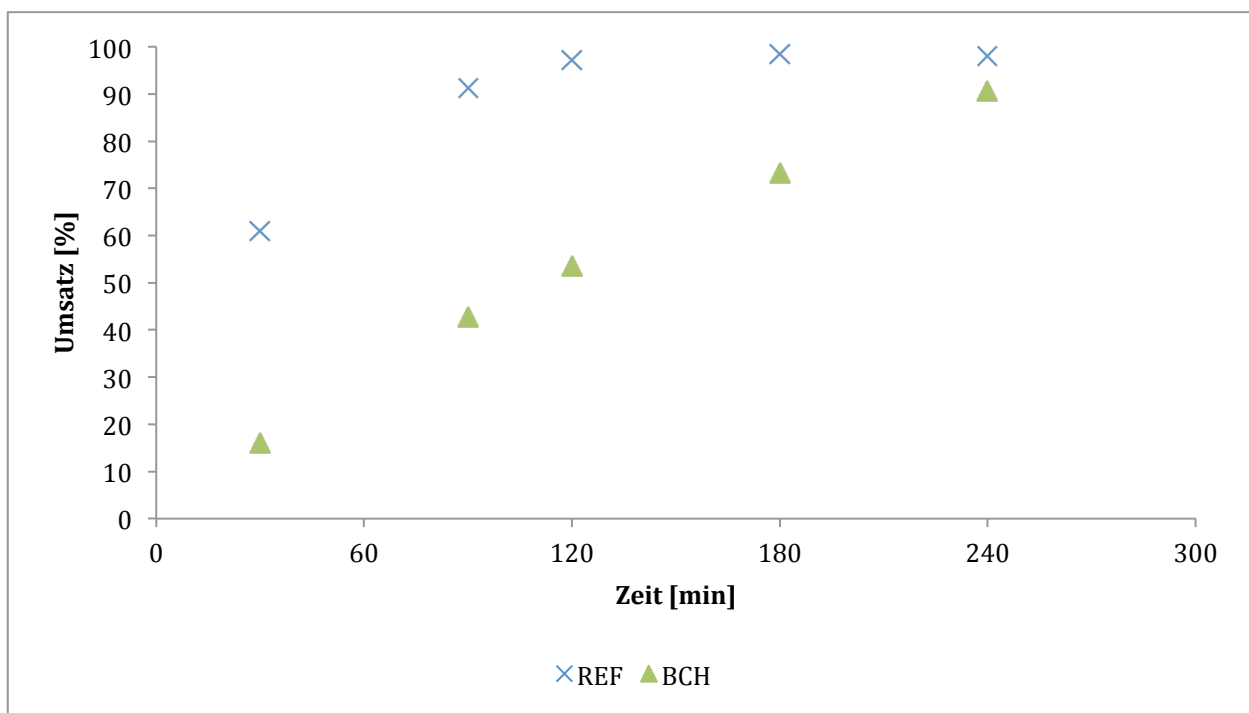


Abbildung 26. Abbau von Ibuprofen über TiO_2 P25 als Funktion der Zeit mit Benzochinon als Hydroperoxyradikalscavenger (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 9,97 mg TiO_2 P25; 2,705 mg(BCH)/mL H_2O)

Die Abbildung 26 zeigt den Einfluss von Benzochinon als Hydroperoxyalscavanger im Vergleich zu einer Referenzmessung. Die Zugabe von Benzochinon führt zu einer drastischen Reduzierung des Abbaus von Ibuprofen: Innerhalb der ersten 30 min erfolgt bei der Referenzmessung ein Umsatz von 61%, wohingegen unter Benzochinonzusatz lediglich 16% Umsatz erzielt worden sind. Nach 2 Std. Reaktionszeit wird der Umsatz von nahezu 100% auf 53% durch Benzochinonzusatz reduziert.

Zusammenfassend können folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Untersuchung zum photokatalytischen Abbau mit dem rekalzitranten Ibuprofen an TiO₂ P25 und des Einflusses unterschiedlicher Scavanger zeigen, dass sich dieser Katalysator durch eine hohe Effizienz in der Bildung von Elektronenlöchern und Hydroperoxyradikalen auszeichnet. Hieraus erklärt sich seine außergewöhnlich hohe photokatalytische Aktivität. Daneben werden auch OH-Radikale gebildet, wie der Einfluss von *tert*-Butanol auf den photokatalytischen katalytischen Abbau zeigt. Hieraus resultiert die hohe Effizienz in der Öffnung des aromatischen Ringes, die sich im schnellen Abbau der zugehörigen UV-Bande widerspiegelt. Die gebildeten intermediären Abbauprodukte werden vorrangig über Hydroxylradikale oxidativ abgebaut, wie die TOC Abbaukurven belegen. Die Diskrepanz zwischen den mittels UV Spektroskopie bestimmten Abbaukurven, die die aromatischen Ringe erfassen und der TOC Messung, die den verbleibenden Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt, zeigt dass die Mineralisation deutlich langsamer verläuft als die aromatische Ringöffnung.

3.2.2 Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Zimtsäure über TiO₂ P25 als Photokatalysator

Der Einfluss der Scavengermoleküle auf den photokatalytischen Abbau von Zimtsäure an TiO₂ P25 wird im Folgenden untersucht.

3.2.2.1 Testreaktion mit EDTA, *tert*-Butanol und BCH

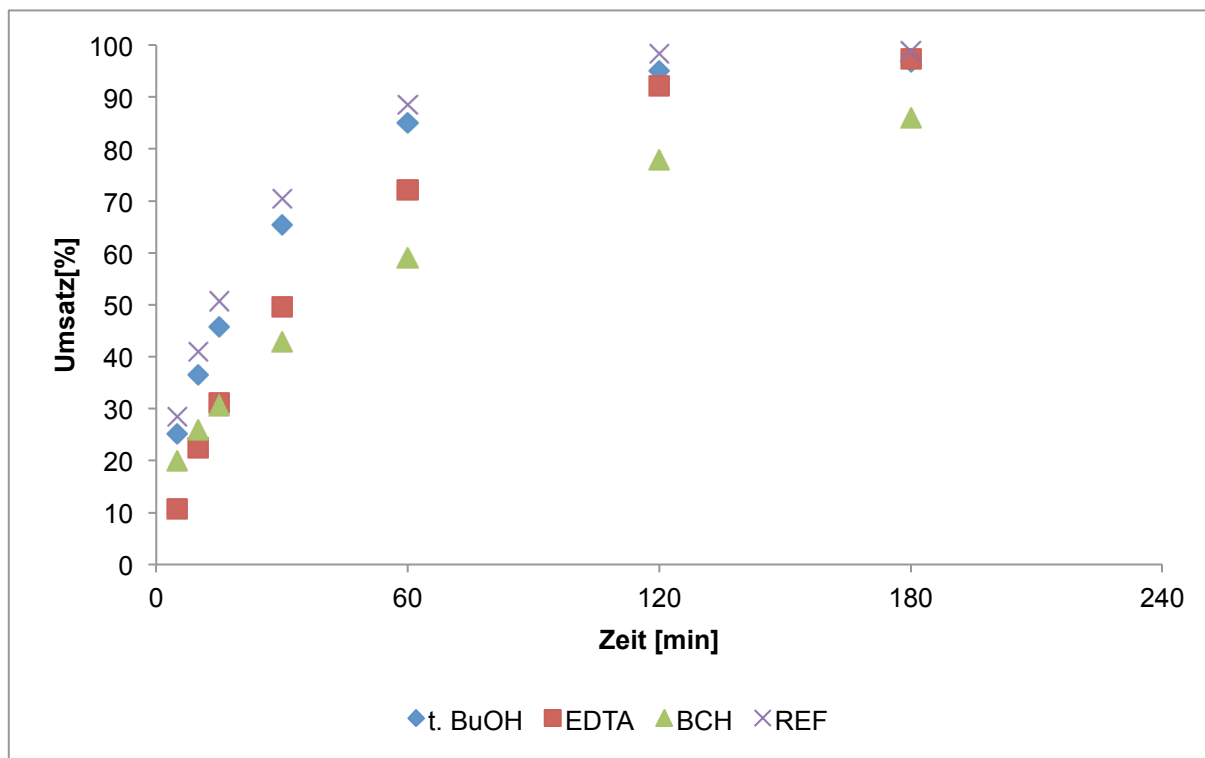


Abbildung 27. Abbau von Zimtsäure über TiO_2 P25 als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Zimtsäure/250 mL H_2O ; 10 mg TiO_2 P25; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O ; 2,705 mg (BCH)/250 mL H_2O)

Die photokatalytische Zersetzung von Zimtsäure mit TiO_2 P25 als Photokatalysator offenbart die enorme Aktivität des Katalysators, wie sie bereits bei dem Ibuprofenabbau beobachtet werden konnte. Dies äußert sich in der schnellen Öffnung des aromatischen Systems, welches nach 30 min Reaktionszeit zu ca. 70,5 % umgesetzt ist bzw. nach 60 min zu ca. 90%. Der Zusatz von Benzochinon als Hydroxylradikalscavenger führt zu einem Umsatz von ca. 43% nach 30 min, bzw. ca. 60% nach 60 min Reaktionszeit. Der Zusatz von EDTA führt zu ähnlich gravierenden Umsatzeinbußen: Nach 30 min beträgt der Umsatz 50%, nach 60 min 72%. Verglichen mit der Referenzmessung ergeben sich daher gravierende Unterschiede bei den Experimenten mit Scavengerzusatz. Der Zusatz von Benzochinon verringert den Umsatz um ca. 30%, der Zusatz von EDTA um 16%-20%. Die höhere Reaktivität, bzw. leichtere Zersetzbarkeit der Zimtsäure im Vergleich zu Ibuprofen führt zu den kürzeren Reaktionszeiten.

Die Testreaktionen an Zimtsäure über TiO_2 P25 unterstützen die Schlussfolgerungen der Ibuprofenexperimente. Die Experimente offenbaren die Elektronenlöcher und

Hydroperoxyradikale als hauptsächlich gebildete aktive Spezies im photokatalytischen Schadstoffabbau. Daneben kommen OH-Radikale zur Geltung, welche jedoch eine untergeordnete Rolle spielen. Der Vergleich der mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgten Öffnung des aromatischen Ringsystems und der mit Hilfe einer TOC gemessene Gesamtkohlenstoffgehalt zeigt auch hier eine zeitliche Verschiebung.

3.2.3 Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Photokatalysator – Kalziniert bei 550°C

3.2.3.1 Testreaktion mit *tert*-Butanol, EDTA und BCH

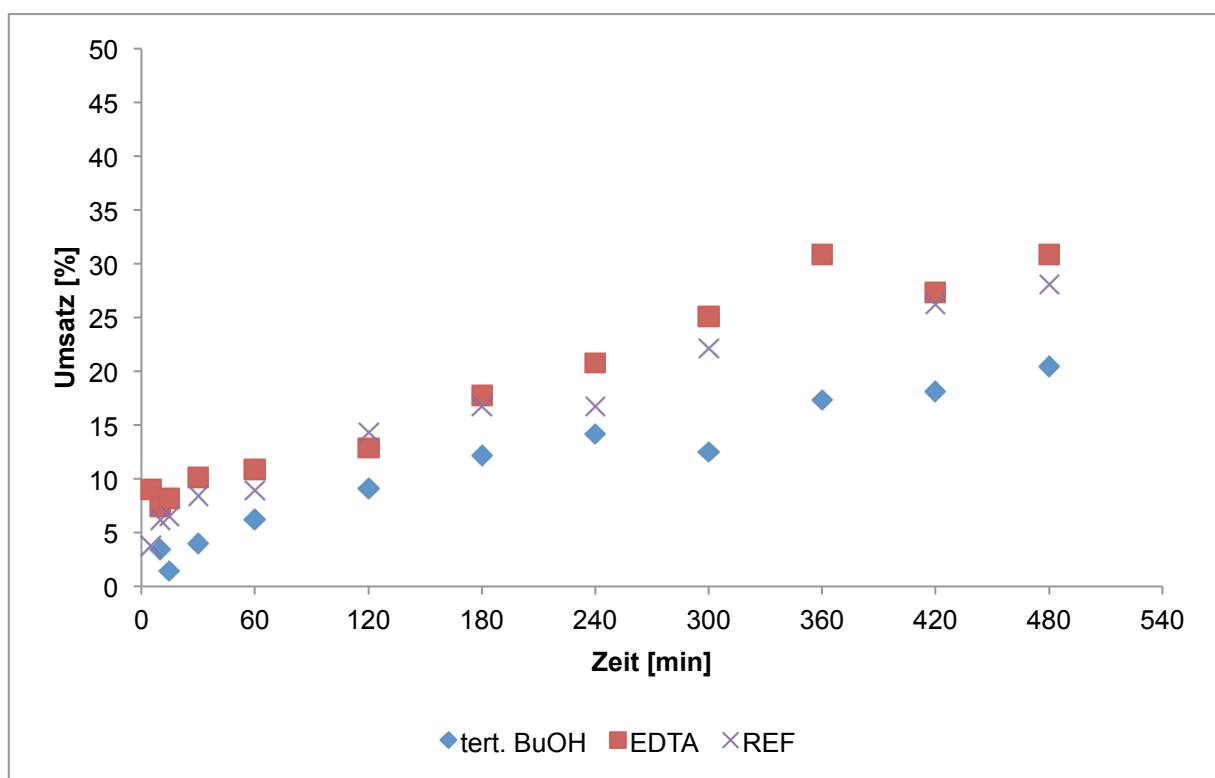


Abbildung 28. Abbau von Ibuprofen als Funktion der Zeit über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit Zusatz von *tert*-Butanol und EDTA (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg C_3N_4 kalziniert bei 550°C für 2 Std.; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O)

Die in Abb. 28 gezeigten Experimente geben erstaunliche Hinweise auf die von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ gebildeten aktiven Spezies.

Die durchgeführte Referenzmessung stimmt gut mit den vorhergegangenen Messungen überein. Die Aussagekraft ist folglich gegeben. Der Effekt von *tert*-Butanol ist besonders in der Anfangsphase der Reaktion bedeutend. Dort wird zum Teil durch Hinzugabe von *tert*-Butanol die Aktivität des Katalysators auf die Hälfte der Referenzaktivität reduziert. Nach langen Reaktionszeiten ist der Effekt nach wie vor vorhanden, pegelt sich jedoch auf eine Reduzierung der Aktivität von 30% ein. Der Zusatz von EDTA hingegen erhöht die Aktivität

von $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Die Aktivitätszunahme liegt in Bereichen einiger % (<5%). Dieses Verhalten könnte durch die Eigenschaft von EDTA erklärt werden, als Opferreagenz zu fungieren. Die Elektronenpaare am Stickstoff könnten mit den Elektronenlöchern im Valenzband eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche eingehen, wodurch die Rekombination des Exzitons inhibiert wird. Dadurch stehen alle erzeugten Elektronen im Leitungsband für die Bildung von Hydroperoxyradikalen zur Verfügung, woraufhin sich die Aktivität erhöht. EDTA könnte somit als Opferreagenz wirken. Aus der vorhandenen aber doch geringen Aktivitätssteigerung könnte ebenfalls abgeleitet werden, dass die Rekombinationsrate bei $g\text{-C}_3\text{N}_4$ relativ gering ist. Die Testreaktion mit Benzochinon lieferte unbrauchbare Ergebnisse, da die UV-Banden von Ibuprofen und Benzochinon zum Teil überlagern, wodurch keine aussagekräftigen Werte aus den Spektren entnommen werden konnten.

3.2.4 Testreaktion an Zimtsäure mit $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Photokatalysator

3.2.4.1 Testreaktion mit *tert*-Butanol, EDTA und BCH

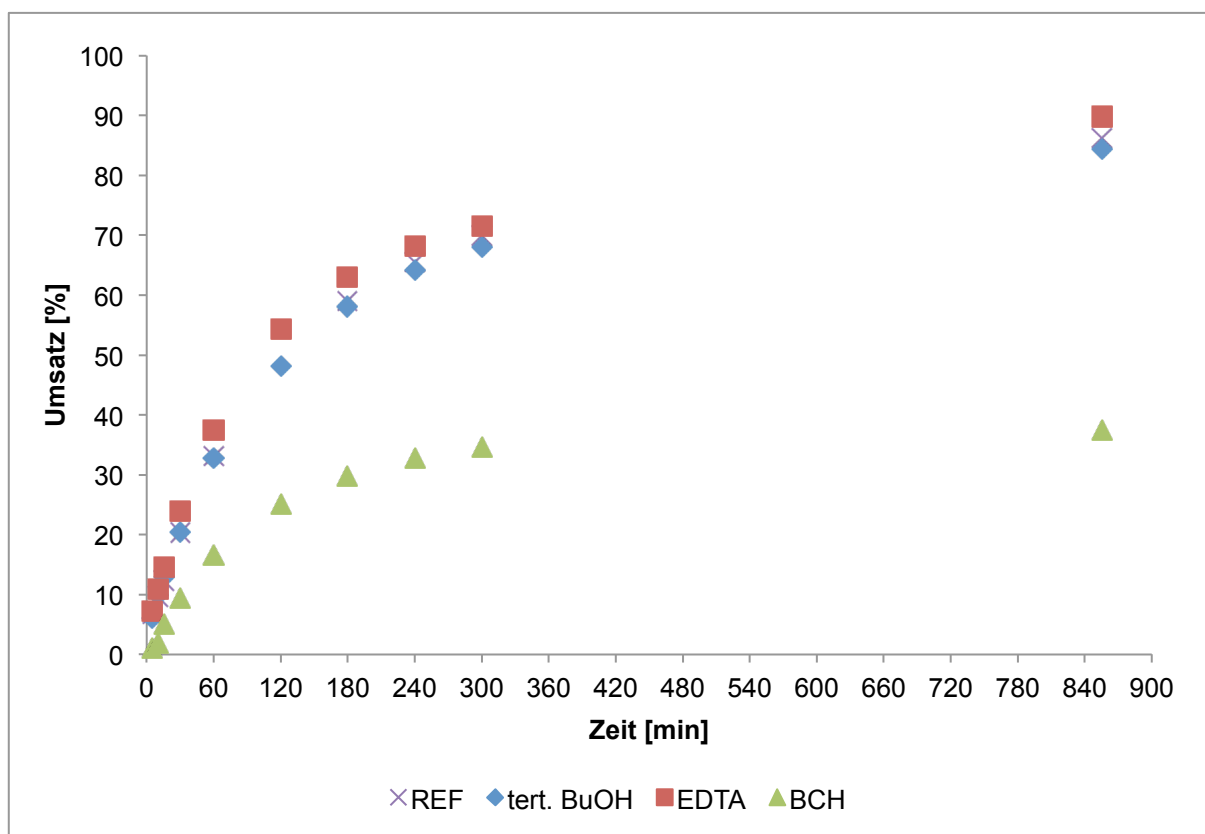


Abbildung 29. Zimtsäureabbau als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Zimtsäure/250 mL H₂O; 10 mg C₃N₄ kalziniert bei 550°C für 2 Std.; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H₂O, 1,43 mg EDTA/250 mL H₂O; 2,705 mg(BCH)/250 mL H₂O)

Die zuvor bei dem Abbau von Ibuprofen beobachtete Reduzierung der Aktivität bei Zusatz von *tert*-Butanol kann durch das Zimtsäureexperiment nicht verifiziert werden. Jedoch führt auch bei der Zimtsäurezersetzung die Zugabe von EDTA zu einer Aktivitätssteigerung, die ca. 5% beträgt. Die Vermutung einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche und der einhergehenden Rolle des EDTAs als Opferreagenz bestätigt sich. Neben dem beachtlichen Effekt des EDTAs, führt der Zusatz von Benzochinon zu einer massiven Abnahme der Aktivität. Die Aktivität bei Zusatz von Benzochinon verringert sich im Vergleich zu der Referenzmessung um >50%. Dadurch kann geschlossen werden, dass die Aktivität sowie Effizienz von g-C₃N₄ zu einem erheblichen Anteil auf der Bildung von Hydroperoxyradikalen basiert.

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse festgehalten werden: Die OH-Radikale spielen bei der Zersetzung von organischen Molekülen an g-C₃N₄ (kalziniert bei 550°C) eine untergeordnete Rolle. Sie werden jedoch gebildet. Ihre hohe Reaktivität kommt beim Abbau rekalzitranter (stabiler) Moleküle wie Ibuprofen zum Tragen. Die Bildung einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen EDTA und der Katalysatoroberfläche führt zu einer Aktivitätssteigerung in Bereichen einstelliger %-Werte. Das EDTA konnte auf Grund der reproduzierbaren Aktivitätssteigerung als Opferreagenz identifiziert werden. Der wesentliche Aspekt ist jedoch die Identifizierung von Hydroperoxyradikalen als aktive Spezies der g-C₃N₄-Katalysatoren bei der Zersetzung von organischen Molekülen.

3.3 Einfluss der postsynthetischen Temperung von g-C₃N₄ auf die photokatalytische Aktivität bei der Zersetzung von Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon

Die durch thermische Kondensation im Argonstrom synthetisierten Carbonitridkatalysatoren (g-C₃N₄-Ar-Ofen) wurden bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärenbedingungen kalziniert und mit Ibuprofen, Zimtsäure und Benzochinon unter UV Bestrahlung zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung wurde mittels UV/Vis Spektroskopie bestimmt, die Mineralisation mit Hilfe von TOC Messungen.

3.3.1 Auswirkung der Temperung bei der photokatalytischen Zersetzung von Ibuprofen über g-C₃N₄

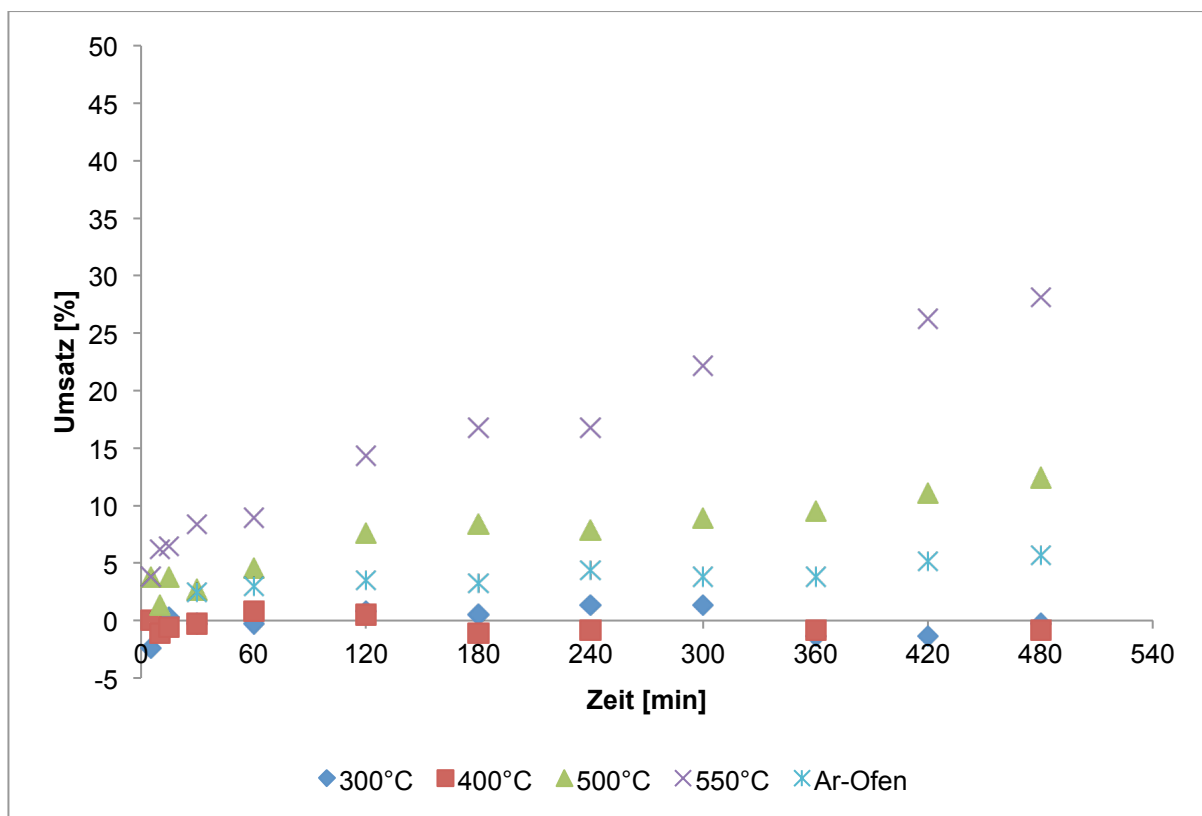


Abbildung 30. Abbau von Ibuprofen über g-C₃N₄ als Funktion der Zeit in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H₂O; 10 mg g-C₃N₄)

Das Experiment zeigt deutliche Unterschiede der Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität bezogen auf die Kalzinierungstemperatur. Die bei 300°C bzw. 400°C kalzinierten Katalysatoren zeigen nahezu keine Aktivität ($\leq 2,77\%$ Umsatz), was sich in der TOC Messung (siehe nächste Seite) bestätigt. Der bei 500°C kalzinierte Katalysator zeigt schwache Aktivität (max. 8,86% Umsatz). Lediglich der bei 550°C kalzinierte Katalysator zeigt mit 28,5% Umsatz (Tendenz steigend) die beste Aktivität der carbonitridbasierten Katalysatoren.

Der im Argonstrom durch thermische Kondensation erhaltene Katalysator (Ausgangsprobe) zeigt erstaunliche Aktivität, was sich in der deutlich höheren Aktivität gegenüber den bei 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren äußert.

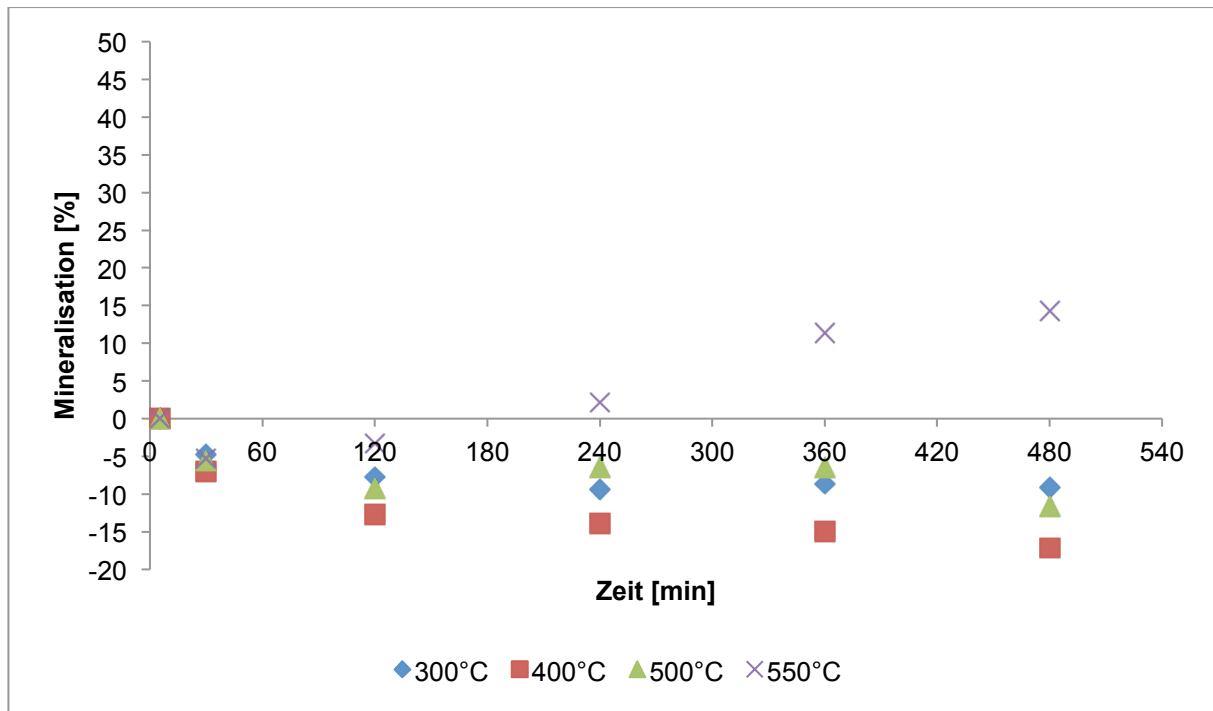


Abbildung 31. Mineralisation von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg C_3N_4)

Die geringe Aktivität der Katalysatoren bei dem Ibuprofenabbau spiegelt sich in der TOC Messung wider. Die negativen Mineralisationswerte werden durch Katalysatorpartikel verursacht, die durch unzureichende Abtrennung in der Probenlösung verblieben sind. Da es sich um kohlenstoffbasierte Katalysatoren handelt verfälschen diese bei der TOC Messung das Messergebnis. Weiterhin können die negativen Werte als Beleg für zusätzlich in die Reaktionslösung eingetragene organische Stoffe aus der Laboratmosphäre gewertet werden, die für eine verstärkte Belastung der Katalysatoren sorgen. Die größte Unsicherheit wird jedoch durch die nicht vollständig abgetrennten Katalysatorpartikel verursacht, womit die vollständige Abtrennung der Partikel eine anspruchsvolle Aufgabe ist.

Die bei 300°C, 400°C und 500°C kalzinierten Katalysatoren verfügen nicht über die Aktivität, diese zusätzliche Belastung zu zersetzen, was sich in den dauerhaft negativen Mineralisationswerten zeigt. Die Kurven für die 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren zeigen sogar eine weiter absinkende Tendenz. Lediglich der bei 550°C kalzinierte Katalysator weist eine ausreichend hohe Aktivität auf, sodass nach 4 Std. Reaktionszeit erstmalig positive, also tatsächlich stattfindende Mineralisation auftritt. Diese erreicht ihren Spitzenwert von ca. 14% nach 8 Std. Reaktionszeit.

3.3.2 Auswirkung der Temperatur bei der photokatalytischen Zersetzung von Zimtsäure über g-C₃N₄

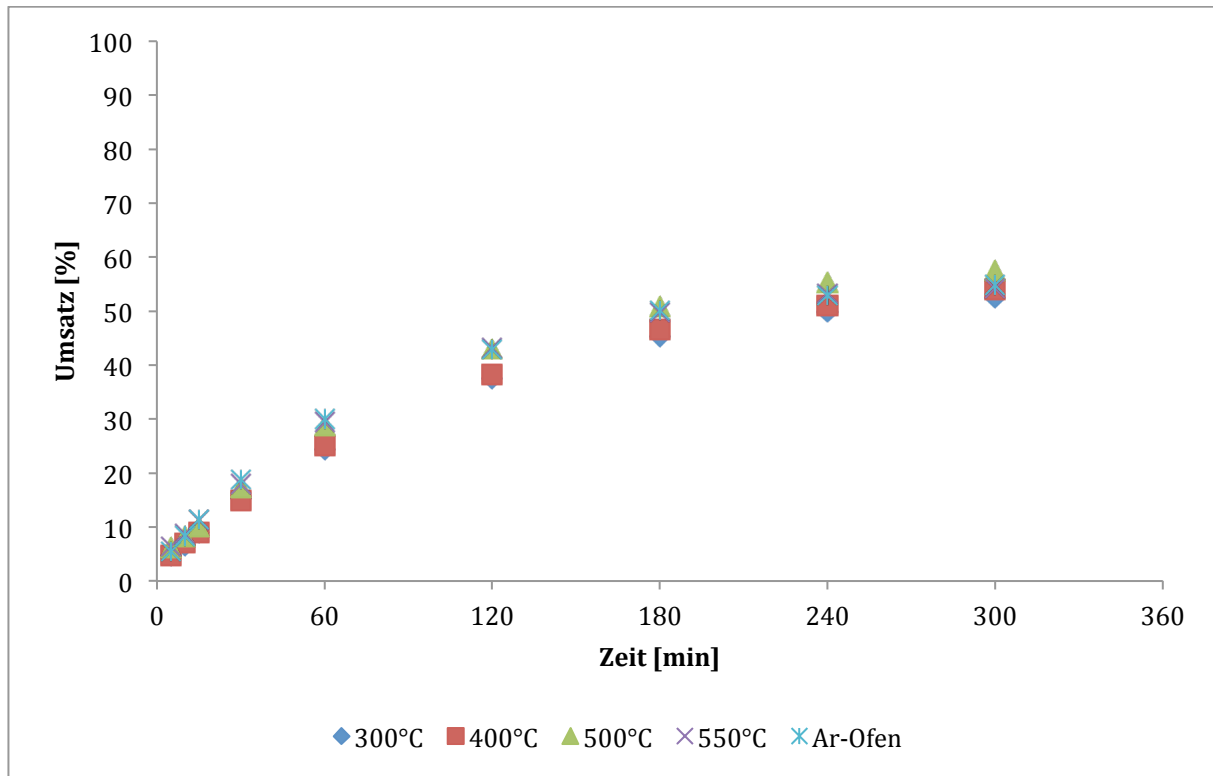


Abbildung 32. Abbau von Zimtsäure über g-C₃N₄ als Funktion der Zeit in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (Batchreaktor; 2,5 mg Zimtsäure/250 mL H₂O; 10 mg C₃N₄)

Im Gegensatz zu den gravierenden Unterschieden zwischen den Katalysatoren, die sich an der Zersetzung von Ibuprofen gezeigt haben, kann in dem Zimtsäureexperiment grundsätzlich von einer hohen Aktivität der Katalysatoren gesprochen werden. Auffällig ist die gestaffelte Aktivität der Katalysatoren: die bei 300°C und 400°C kalzinierten Partikel zeigen gleiche Aktivitäten, ebenso wie die im Argonstrom und die bei 500°C bzw. 550°C kalzinierten Partikel. Die Partikel mit einer postsynthetischen Behandlung von 300°C und 400°C weisen nach 1 Std. Reaktionszeit einen Umsatz von 25% gegenüber 30% bei den mit höherer Temperatur kalzinierten Partikeln auf. Nach 2 Std. Reaktionszeit werden Umsätze von 38% bzw. 43% erzielt. Bei langen Reaktionszeiten (>3 Std.) verblassen die Unterschiede der Aktivitäten und erreichen einen Umsatz von ca. 45%-50%.

3.3.3 Auswirkung der Temperatur bei der photokatalytischen Zersetzung von Benzochinon über g-C₃N₄

Die Carbonitridkatalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und die Aktivität ermittelt. Die Grafik ist folgend zu sehen:

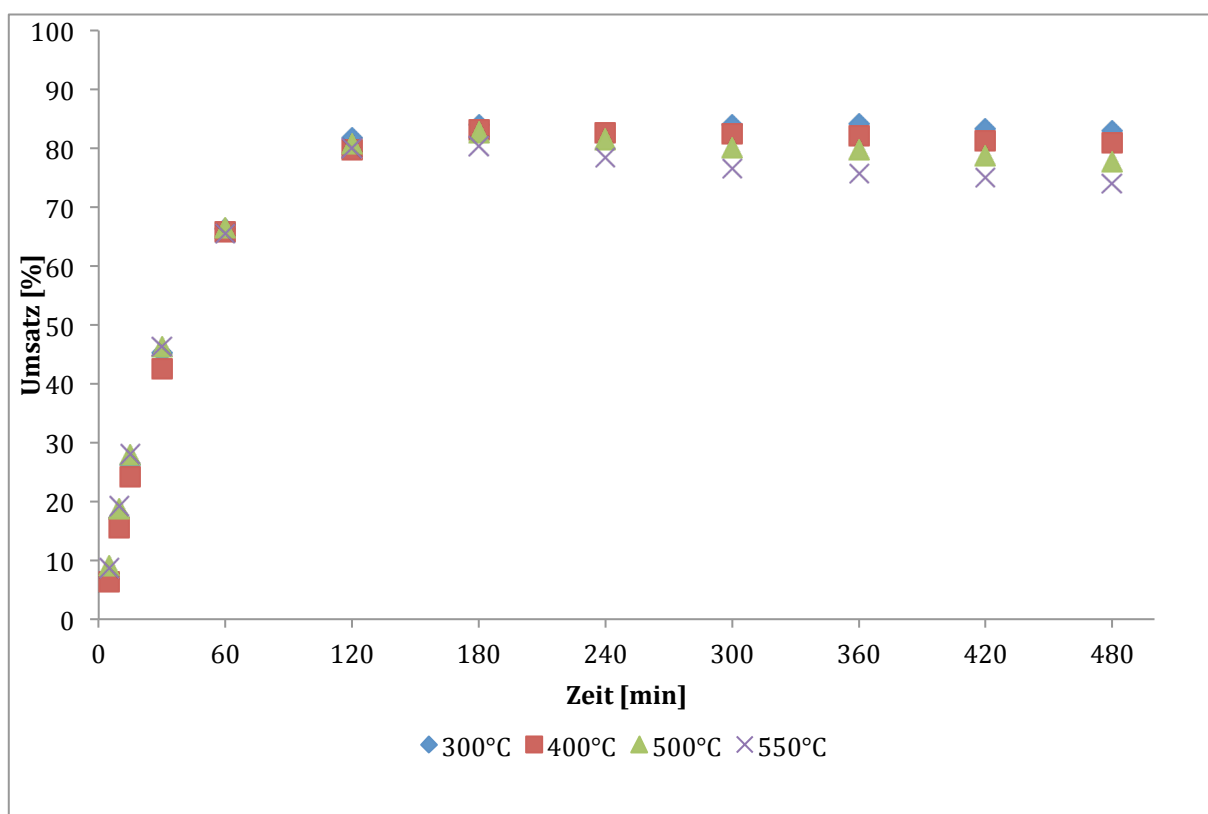


Abbildung 33. Abbau von Benzochinon über g-C₃N₄ als Funktion der Zeit (Batchreaktor; 2,705 mg Benzochinon/250 mL H₂O; 10 mg g-C₃N₄)

Im Gegensatz zu dem Ibuprofen- und Zimtsäureexperiment ist bei der Zersetzung von Benzochinon kein Unterschied zwischen den Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität im Bezug auf die Kalzinierungstemperatur zu erkennen. Innerhalb der ersten zwei Stunden steigt der Umsatz annähernd linear auf 80%, woraufhin die Umsetzung in den folgenden 6 Std. stagniert.

Zusammenfassend zeigt das Experiment, dass sich durch die Kalzinierung offensichtlich die Oberflächeneigenschaften bzw. die Kristallinität bedeutend verändern, sodass die Aktivität signifikant beeinflusst wird. Dieser Einfluss der Temperatur auf die Kristallinität ist allerdings

nur bei der Zersetzung von Ibuprofen deutlich geworden. Bei den Versuchsreihen mit Zimtsäure und Benzochinon konnte durchweg eine hohe Aktivität der Katalysatoren im Allgemeinen und speziell die Unabhängigkeit der Aktivität von der Temperatur festgestellt werden. Die Aktivität der g-C₃N₄ erreicht bei der Zersetzung von Benzochinon und Zimtsäure ca. 90% der des TiO₂ P25. Die anfangs festgestellten bedeutenden Unterschiede in der Aktivität konnten widerlegt werden.

3.4 Auswirkung der Temperatur von g-C₃N₄ auf die Bildung der aktiven Spezies

Nachdem die Experimente mit den getemperten Carbonitriden zum Teil erhebliche Unterschiede bezüglich der Aktivität gezeigt haben, wurde untersucht, ob es ähnliche Ergebnisse im Bezug auf die, bei der photokatalytischen Zersetzung von organischen Molekülen, aktiven Spezies gibt.

Die Testreaktionen wurden mit den Scavengern an verschiedenen getemperten g-C₃N₄ durchgeführt.

3.4.1 Auswirkung der gebildeten aktiven Spezies bei der Ibuprofenzersetzung

Die Testreaktionen mit Benzochinon wurden durchgeführt, lieferten jedoch wegen der bereits angesprochenen Überlagerung der UV-Banden zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Die Diagramme enthalten daher nur die Kurven der Testreaktionen mit *tert*-Butanol und EDTA.

3.4.1.1 300°C

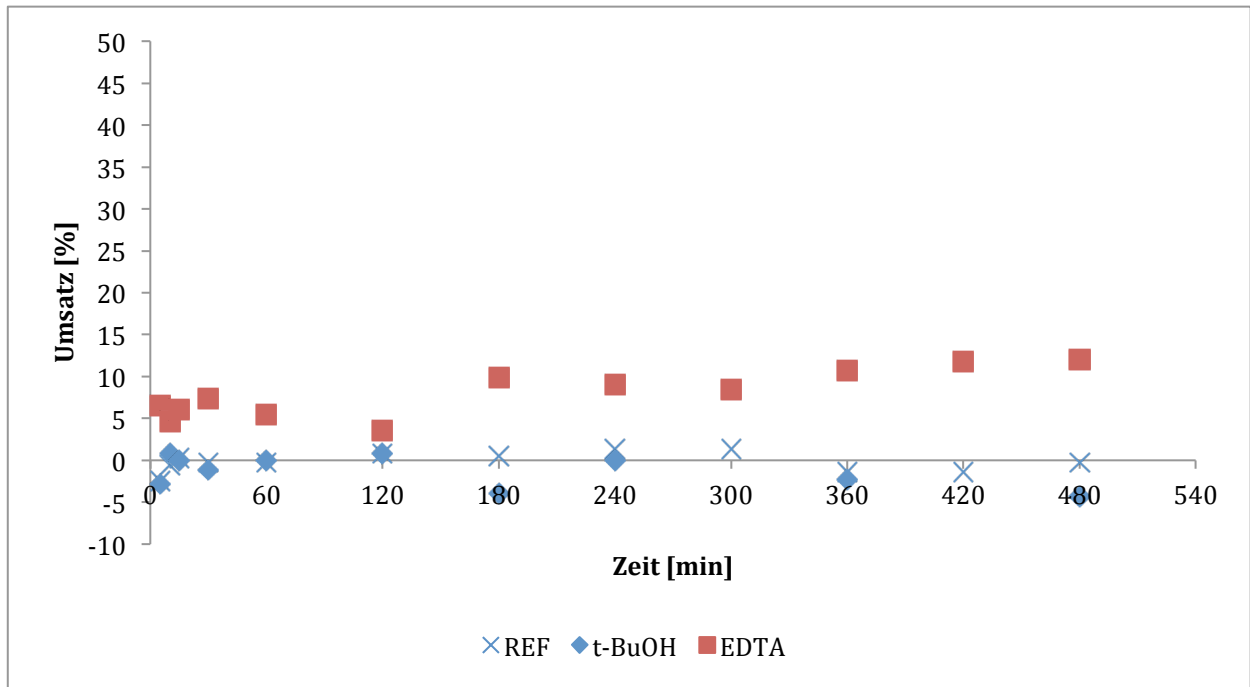


Abbildung 34. Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kalziniert bei 300°C für 2 Std.; 0,1 mL *tert*. Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O)

Vergleicht man die Abbaukurven der Testreaktionen mit der Referenzkurve fällt auf, dass auch hier mit Hilfe von EDTA eine enorme Aktivitätssteigerung erzielt werden kann. Das zuvor nicht aktive bei 300°C getemperte $g\text{-C}_3\text{N}_4$ erzielt mit Zusatz von EDTA Umsätze von durchschnittlich 10% bis 12%. Die Erhöhung der Aktivität durch EDTA ist im Vergleich zu den Experimenten des bei 550°C getemperten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Umsatzerhöhung von <5%, siehe Abb. 26) um ein vielfaches höher. Der Zusatz von *tert*-Butanol hat keinen Einfluss auf die Aktivität sowie den Umsatz.

3.4.1.2 400°C

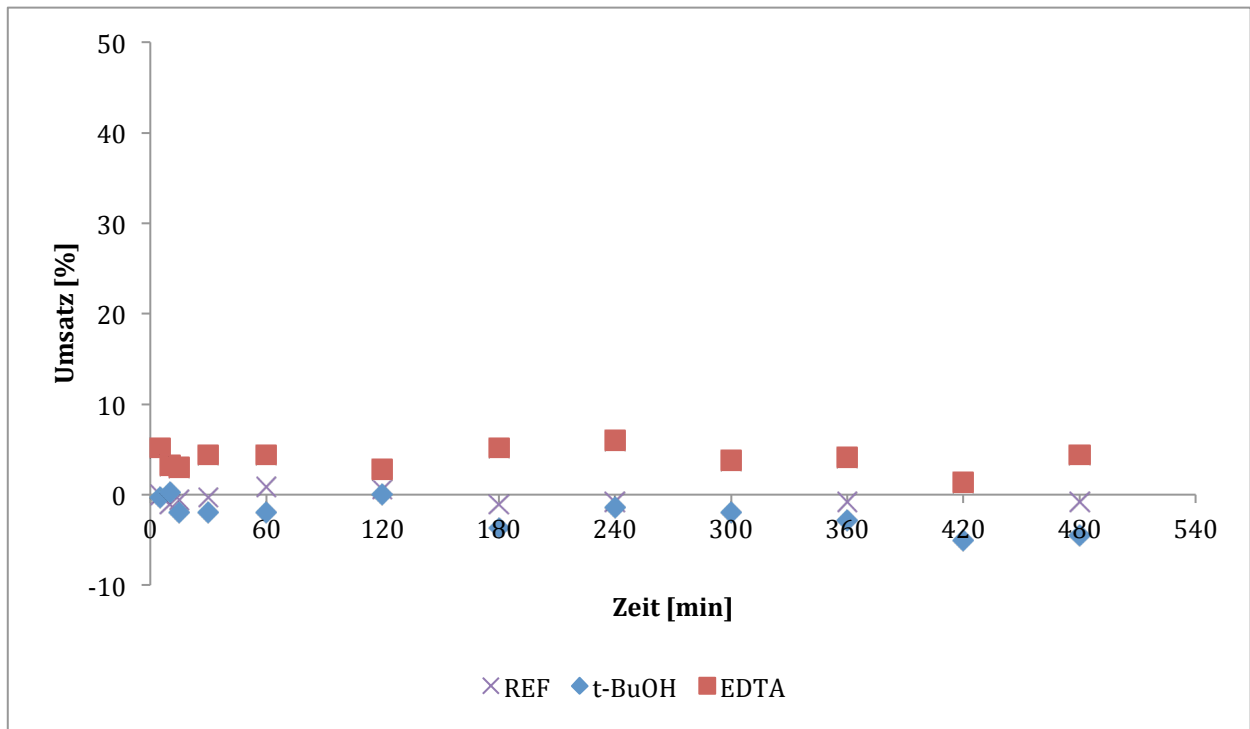


Abbildung 35. Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg C_3N_4 kalziniert bei 400°C für 2 Std.; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O)

Das Verhalten des bei 400°C kalzinierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist vergleichbar mit dem des bei 300°C kalzinierten Katalysators. Die Referenzmessung zeigt auch hier keine Aktivität, jedoch wirkt sich der Zusatz von EDTA in diesem Experiment nicht so erheblich auf den Umsatz aus, wie in dem vorgegangenen Experiment. Diesbezüglich liegt die Umsatzsteigerung bei lediglich 5%. Der Zusatz von *tert*-Butanol hat keinerlei Einfluss auf die Aktivität bzw. den Umsatz.

3.4.1.3 500°C

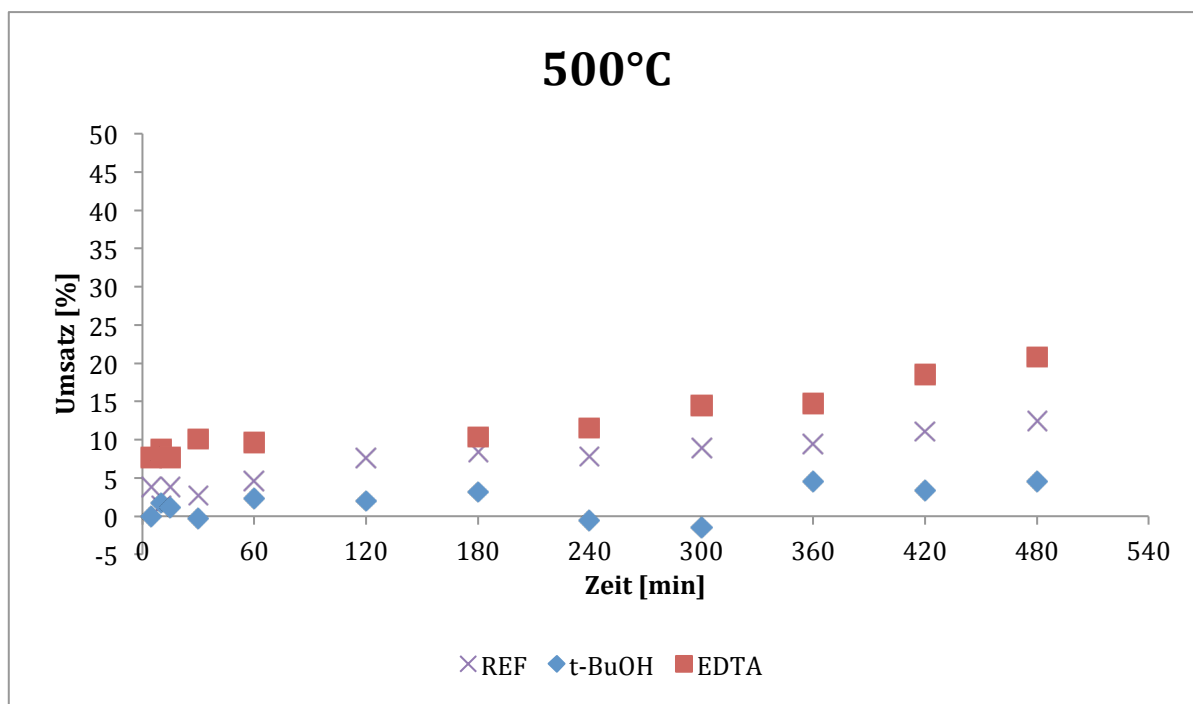


Abbildung 36. Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg C_3N_4 kalziniert bei 500°C für 2 Std.; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O)

Das Experiment mit dem bei 500°C kalzinierten Katalysator zeigt für die Referenzkurve ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 500°C) ohne EDTA-Zusatz eine moderatere Aktivität (Vergleiche der Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur siehe Abb. 28). Diese wird wie in den Experimenten zuvor durch die Zugabe von EDTA gesteigert. Die Steigerung beträgt zwischen 5% und 8%. Damit liegt sie zwischen den zuvor beschriebenen Experimenten der bei 400°C und 550°C kalzinierten Katalysatoren. Im Gegensatz zu den Experimenten aus Abb. 35 & Abb. 35 beeinflusst die Zugabe von *tert*-Butanol die Aktivität des Katalysators erheblich. Die Aktivität kommt nahezu zum Erliegen, was sich an den geringen Umsätzen zwischen 0 und ca. 4% widerspiegelt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Kalzinierung bei Temperaturen von $\geq 500^\circ\text{C}$ zu einer Veränderung der Struktur führt, die zur Bildung von OH-Radikalen an den Elektronenlöchern h^+ am Valenzband führt.

3.4.1.4 nicht kalziniert

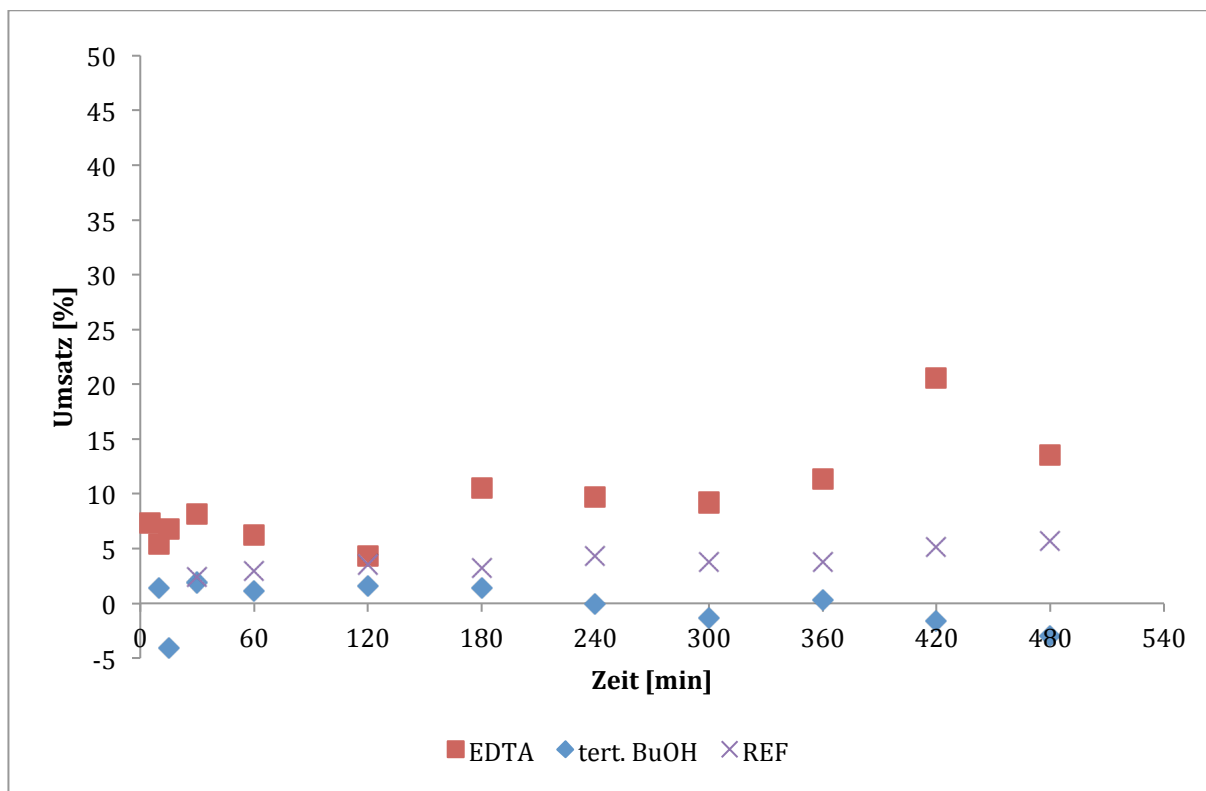


Abbildung 37. Abbau von Ibuprofen über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ keine Kalzinierung; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O)

Die Steigerung der Aktivität und des Umsatzes findet auch bei dem Katalysator ohne postsynthetische Temperung statt. Im Gegensatz zu den bei 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren zeigt dieser bereits ohne Zusatz von EDTA eine Aktivität. Diese schwankt um einen Umsatzwert von ca. 5%. Durch Zusatz von EDTA findet eine Steigerung um ca. 5% statt, sodass der Umsatz um die 10% schwankt und die Aktivität erhöht wird. Analog zu dem bei 500°C kalzinierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kann durch Zusatz von *tert*-Butanol die Aktivität des Katalysators minimiert werden bzw. zum Erliegen gebracht werden.

Die Experimente lassen folgende Schlussfolgerungen zu: Die durch die Kalzinierung hervorgerufene Modifikation der Oberfläche, die nicht näher bezeichnet werden kann, bringt verschiedene photokatalytisch aktive Spezies bzw. deren Anteil an der Zersetzung von Molekülen hervor. So verfügen die bei 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren über keinerlei Aktivität, können jedoch durch Zusatz von EDTA „aktiviert“ werden. Dem hingegen erfahren die bei 500°C, 550°C sowie der nicht postsynthetisch getemperte

Ausgangskatalysator eine zusätzlich zu der Aktivitäts- und Umsatzsteigernden eine deutliche Beeinträchtigung der Aktivität und des Umsatzes bei Zusatz von *tert*-Butanol.

Es ist gezeigt, dass durch Behandlung der Oberfläche mittels postsynthetischer Kalzinierung zum einen die Aktivität, zum anderen aber auch die Art der aktiven Spezies und deren Anteil an der Zersetzung von organischen Molekülen beeinflusst werden kann. Die genaue Aufklärung der Prozesse bei der Kalzinierung grenzt an das Gebiet der Oberflächen- bzw. Grenzflächenphysik und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beleuchtet.

3.4.2 Auswirkung der gebildeten aktiven Spezies bei der Zimtsäurezersetzung

3.4.2.1 nicht kalziniert

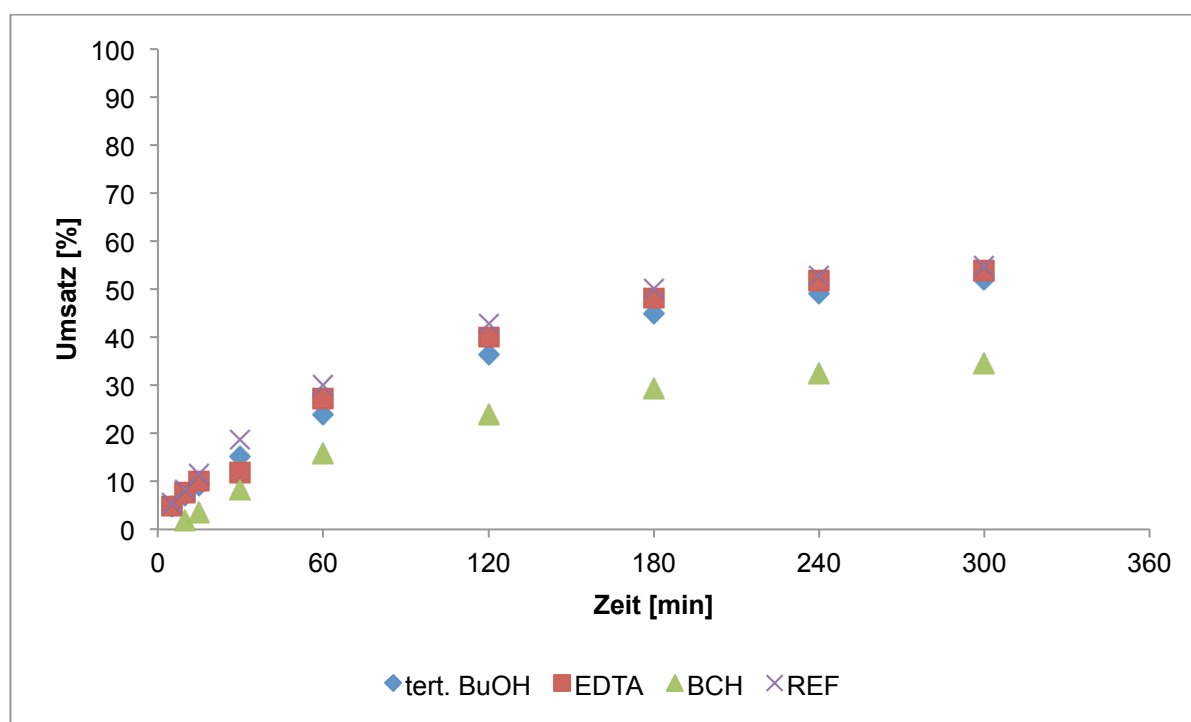


Abbildung 38. Abbau von Zimtsäure über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ keine Kalzinierung; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O ; 2,705 mg BCH/ 250 mL H_2O)

Die höhere Aktivität bei der Zimtsäurezersetzung im Vergleich zu der Zersetzung von Ibuprofen über dem nicht postsynthetisch behandelten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ wird beim Vergleich der Referenzkurve mit Abb. 37 deutlich. Weiterhin ist festzustellen, dass die Zugabe von EDTA und *tert*-Butanol die Aktivität kaum, bzw. minder stark beeinträchtigt. Der Zusatz von EDTA wirkt sich nicht Aktivitäts- bzw. Umsatzsteigernd aus. Die Benzochinonaddition hingegen führt zu einer erheblichen Reduzierung des Umsatzes und der Aktivität, wie es bereits das Experiment mit der bei 550°C kalzinierten Probe gezeigt hat.

3.4.2.2 300°C

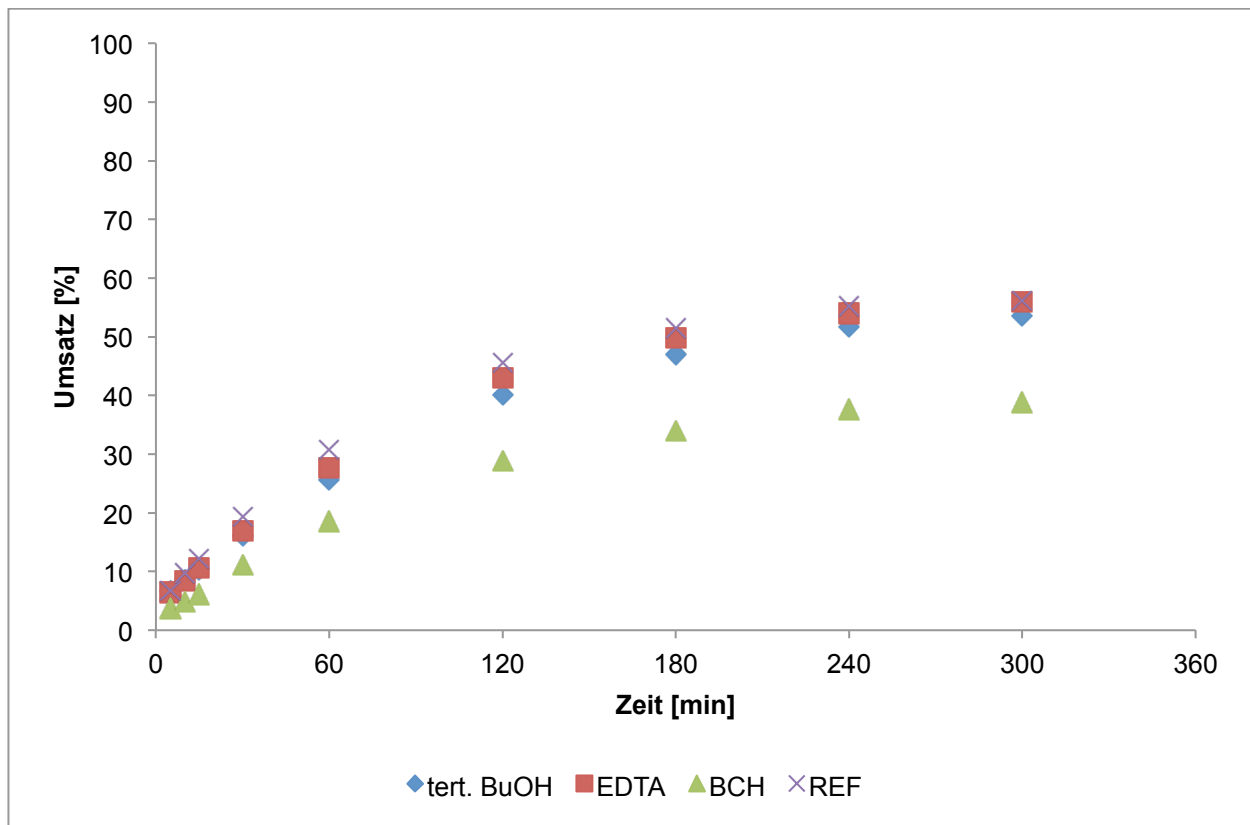


Abbildung 39. Abbau von Zimtsäure über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kalziniert bei 300°C; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O ; 2,705 mg BCH/ 250 mL H_2O)

Die Auswertung von Abb. 39 und Abb. 40 ist auf der folgenden Seite zusammengefasst, da diese Katalysatoren sehr ähnliche Ergebnisse zeigen.

3.4.2.3 400°C

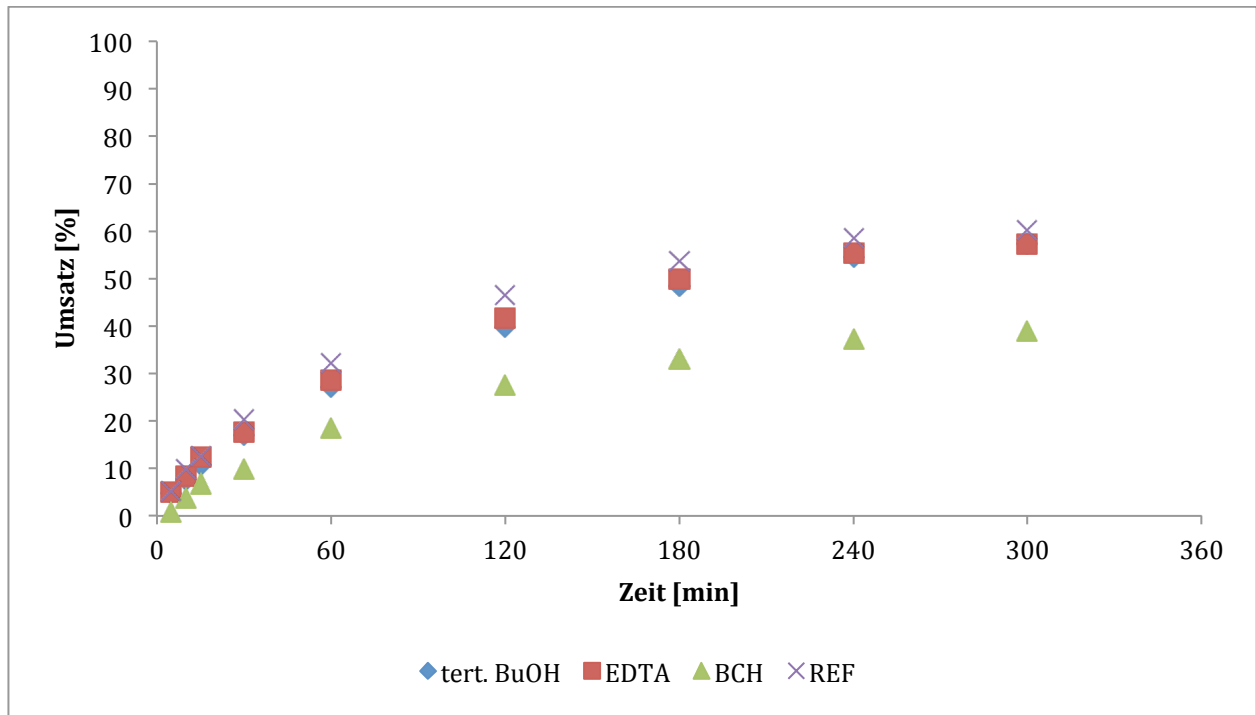


Abbildung 40. Abbau von Zimtsäure über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kalziniert bei 400°C; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O ; 2,705 mg BCH/ 250 mL H_2O)

Die bei 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren verhalten sich äquivalent. Der Zusatz von EDTA und *tert*-Butanol führt zu einer leichten Abnahme des Umsatzes, welche sich in Bereichen von <5% aufhält. Die Aktivität ist unverändert. Die Experimente mit Benzochinon haben gezeigt, dass auch bei diesen Partikeln die Bildung von Hydroperoxyradikalen den wesentlichen Teil der Aktivität der Katalysatoren ausmacht. Die äußert sich in Umsatzminimierungen von 1/3, was bei einem maximalen Umsatz von 60% ein erheblicher Anteil ist.

3.4.2.4 500°C

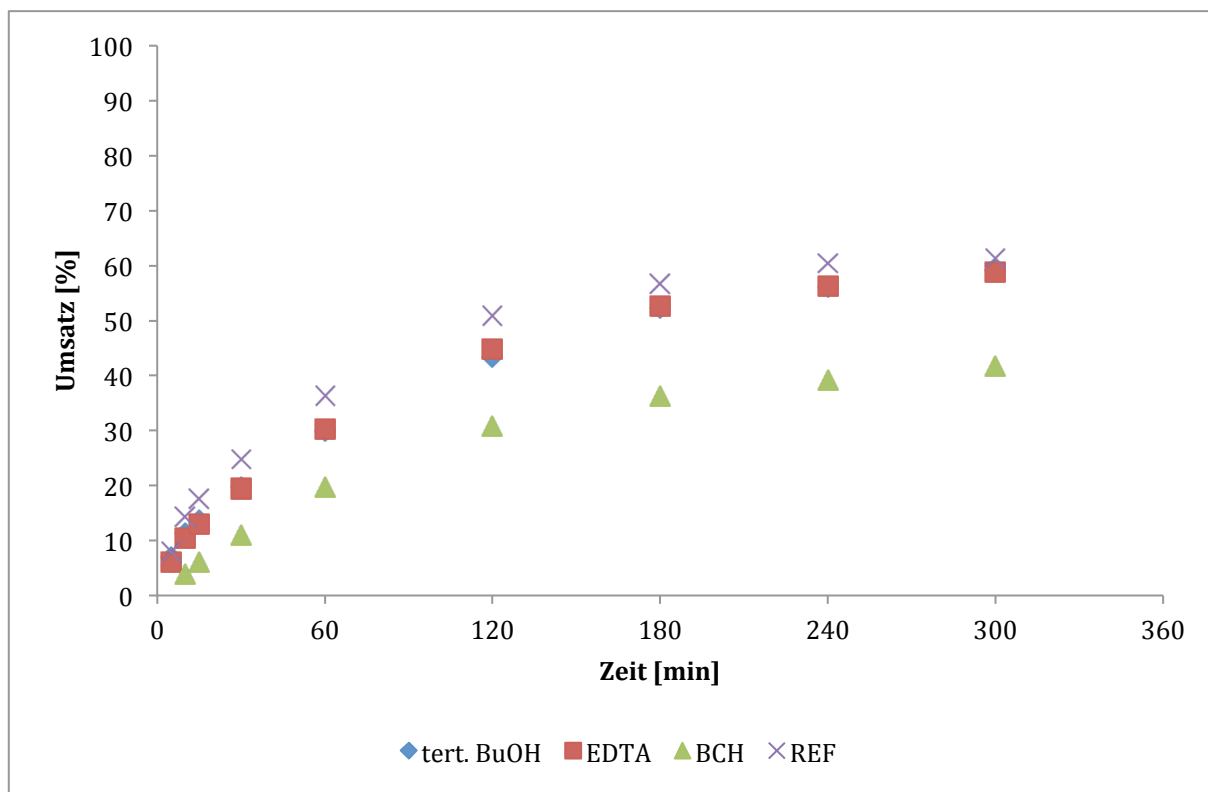


Abbildung 41. Abbau von Zimtsäure über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als Funktion der Zeit mit Zusatz von *tert*-Butanol, EDTA, Benzochinon und einer Referenzmessung (Batchreaktor; 2,5 mg Ibuprofen-Na/250 mL H_2O ; 10 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kalziniert bei 500°C; 0,1 mL *tert*-Butanol/250 mL H_2O , 1,43 mg EDTA/250 mL H_2O ; 2,705 mg BCH/ 250 mL H_2O)

Der bei 500°C kalzinierte Katalysator verhält sich grundsätzlich ähnlich zu dem nicht postsynthetisch behandelten Katalysator, jedoch gibt es Unterschiede im Bezug auf den Zusatz von Scavengern. So wird durch Zusatz von EDTA und *tert*-Butanol ein Abfall des Umsatzes um 5% festgestellt. Daraus ist zu schließen, dass dieser Katalysator Hydroxylradikale entwickelt. Die drastische Abnahme des Umsatzes durch Zusatz von Benzochinon ist auch in diesem Experiment gezeigt worden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Vergleiche haben folgendes ergeben: Zwischen den Photokatalysatoren TiO_2 P25 von Evonik und den synthetisierten graphitischen Carbonitriden $\text{g-C}_3\text{N}_4$ liegen Unterschiede hinsichtlich der Aktivität, des Umsatzes und der Mineralisation vor. Grundsätzlich weisen die graphitischen Carbonitride bei gleicher Reaktionszeit ca. 50% der Aktivität von TiO_2 P25 auf. Letzteres erzielt vor allem bei den leichter zu zersetzenden Molekülen (Zimtsäure und Benzochinon) Umsätze von ca. 100% sowie bei der Zersetzung von Ibuprofen Umsätze um die 90%. Die Carbonitride führen unter vergleichbaren Bedingungen bei Ibuprofen zu Umsätzen von ca. 30%, bei Zimtsäure bis zu 60% und bei der Benzochinonzersetzung ebenfalls 100%. Die Carbonitride verfügen folglich über eine relativ hohe Aktivität, jedoch ist die Effizienz im Vergleich zu TiO_2 P25 geringer, da für die Versuche mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$ deutlich längere Reaktionszeiten angewendet wurden.

Die Mineralisation führt sowohl bei TiO_2 P25 und $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zu guten Werten, sodass beide Photokatalysatoren in der Lage sind, das belastete Wasser soweit aufzureinigen, dass es der Qualität von Quellwasser entspricht. Für zukünftige Versuche sollte über eine verbesserte Methode der Abtrennung der Carbonitridpartikel von den für die TOC-Messung bestimmten Lösungen nachgedacht werden, um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die Carbonitride auf Grund ihrer guten Aktivität sowie Effizienz (Abbau von Nebenprodukten gemessen mit TOC und erzielter Gesamtumsatz) eine potentielle Alternative für TiO_2 P25 sind, da diese darüber hinaus großtechnisch preiswert aus Melamin (Direktsynthese aus Harnstoff) zugänglich sind. Die Herstellung der TiO_2 P25 Partikel ist preislich und technisch anspruchsvoller.

Die kommerzielle Anwendung der Carbonitride als abschließende Reinigungsstufe in Kläranlagen ist nach dem aktuellen Standpunkt noch nicht möglich, da die Reaktionszeiten hoch sind da nur ein geringer Teil des Sonnenlichtes nutzbar ist (UV-Bereich). Die Entwicklung von Kompositkatalysatoren, welche in der Lage sind das Spektrum des Lichtes effizienter zu nutzen, kann die Problematik der Verschmutzung des Wassers mit rekalcitranten Verbindungen ökologisch und technisch leicht realisierbar eindämmen.

Diese Arbeit ist als Teil der Entwicklung solcher Katalysatoren zu sehen.

5 Anhang

5.1 Geräte und Lösungen

5.1.1 Reaktor – photokatalytischer Batchreaktor

Als Reaktor wurde ein Gesichtsbräuner verwendet, der mit 4 Phillips Cleo Röhren bestückt war, die jeweils 15W Leistung hatten. Dieser war auf einem aus Edelstahlblechen gefertigten Quader montiert. An der Front des Quaders ermöglichte eine Klappe den Zugang zu den Probengefäßen. Der Reaktor stand auf 4 Magnetrührwerken, wodurch eine Durchmischung der Reaktionsgefäße ermöglicht wurde. Als Reaktionsgefäße dienten 4 250mL Bechergläser (=Batchreaktoren) die aus Borsilikatglas gefertigt waren.

5.1.2 Probenvermessung mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrometers

Die Messungen wurden an einem Perkin Elmer UV/Vis Lambda 19 Doppelstrahlgerät durchgeführt. Die Messzelle bestand aus 2 Glasküvetten mit jeweils 3 mL Probenvolumen, wobei eine Küvette als Referenzzelle diente. Als Referenz wurde frisch doppelt destilliertes Wasser verwendet, wie es auch zum Ansetzen der Probenlösungen verwendet wurde. Die Proben wurden unverdünnt bei Raumtemperatur vermessen.

5.1.3 Quarzröhrenofen

Für die thermolytische Synthese der Carbonitride wurde ein mit einem Bentrup TC 507 gesteuerter Quarzröhrenofen verwendet. Die getrocknete Melamin/F68 Mischung wurde vor der Behandlung 30min mit Argon umströmt, bevor der Prozess, ebenfalls unter Argonatmosphäre, gestartet wurde. Der Ofen durchlief dabei folgendes Temperaturprogramm:

5.1.4 Zentrifuge

Für die TOC Analyse mussten die gefilterten Proben zentrifugiert werden, da die Katalysatorpartikel nicht vollständig durch den Filter der Spritze abgetrennt werden konnten. Dazu wurde eine Eppendorf Centrifuge 5804R verwendet. Von besonderer Wichtigkeit war dies bei den Carbonitridversuchen, da diese das Ergebnis wesentlich verfälschen würde.

Die Proben wurden bei 23°C mit 9000 Umdrehungen min^{-1} 5 min lang in speziellen Teflonbehältern zentrifugiert.

5.1.5 TOC Analyse

Für die TOC Messungen wurde ein Shimadzu Gerät der TOC-L Serie verwendet. Von der Analytischen Abteilung wurde der NPOC-Wert (non-purgeable-organic-carbon) gemessen. Das Gerät war mit einem NDIR Sensor ausgestattet.

5.1.6 Wägen

Die Wägearbeiten im Milligrammbereich wurden mit Hilfe einer Kern ABT 100-5M Analysenwaage durchgeführt. Als Wägehilfe wurde Aluminiumfolie verwendet, da das Gewicht der Reaktionsgefäße den Belastungsbereich der Waage überschritten hat. Für Wägearbeiten im Grammbereich wurde eine Denver Instrument SI-403 Wage verwendet.

5.1.7 Ibuprofenlösung

Als Ausgangsstoff diente das Ibuprofen Natriumsalz von Fluka, woraus eine Stammlösung mit 1000 ppm angesetzt wurde. Dazu wurden 1000 mg Ibuprofen mit einer Analysenwaage abgewogen und in 1000 mL bidest. Wasser gelöst. Für die Herstellung der Reaktionslösung wurden 10 mL von der Stammlösung mit einer Einwegspritze abgenommen und mit bidest. Wasser auf 1000 mL verdünnt, wodurch eine 10 ppm Lösung hergestellt wurde. Diese wurde für die photokatalytischen Abbaureaktionen verwendet.

5.1.8 Zimtsäure Lösung

Als Ausgangsstoff diente Zimtsäure von Reachim, womit eine Stammlösung von 100 ppm angesetzt wurde. Dazu wurden 100mg mit einer Feinwaage abgewogen und in 1000 mL bidest. Wasser gelöst. Für die 10 ppm Reaktionslösung wurden 100 mL der Stammlösung mit einer Einwegspritze abgenommen und auf 1000 mL mit bidest. Wasser verdünnt.

5.1.9 Benzochinon Lösung

Als Ausgangsstoff diente synthetisiertes Benzochinon, womit eine Stammlösung von 500 ppm angesetzt wurde. Dazu wurden 500 mg mit einer Feinwaage abgewogen und in 500

mL bidest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde vor Licht geschützt aufbewahrt. Für die 10 ppm Reaktionslösung wurden 10 mL der 500 ppm Lösung abgenommen und auf 1000 mL mit bidest. Wasser verdünnt.

5.2 Präparation

5.2.1 Synthese des Carbonitrid Katalysators

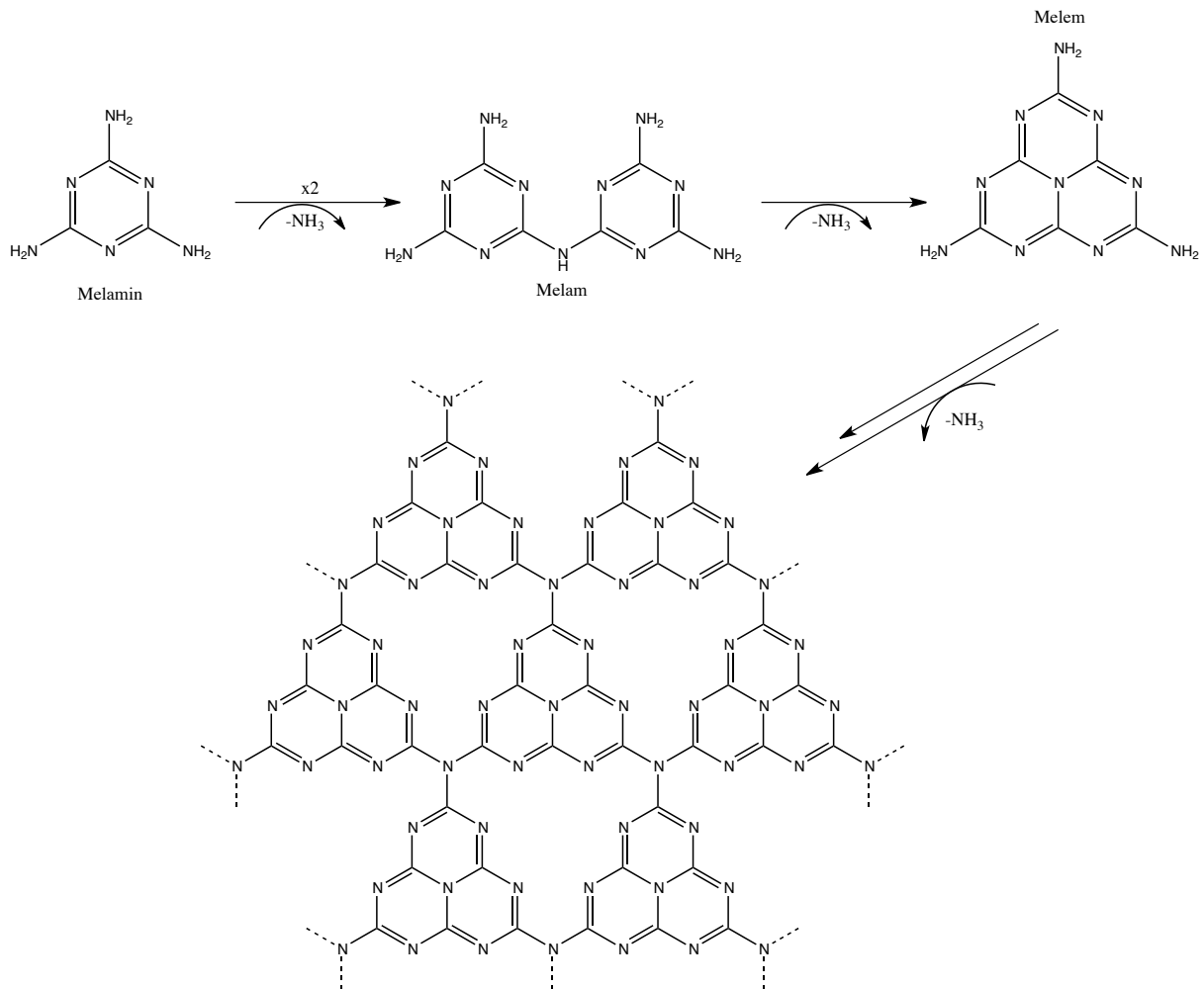
Es wurden 5 g Melamin und 1,5 g Pluronic® F-68 BioChemica mit einer Feinwaage abgewogen und in einen 2 Halsreaktionskolben gefüllt. Als Lösemittel wurden 150 mL bidestilliertes Wasser verwendet. Die Reaktionslösung wurde nach 1 Stunde rühren unter Rückfluss auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Templat-Melamin Substrat ausgefallen ist. Zur vollständigen Fällung wurde ein Gemisch bestehend aus 1,5 mL konz. Schwefelsäure und 1,5 mL bidest. Wasser dem Reaktionskolben hinzugefügt. Das Produkt wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe und einem Büchnertrichter mit Filterpapier abgesaugt und solange mit bidest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser eine neutrale Reaktion an Lackmuspapier zeigte. Anschließend wurde mit Ethanol gewaschen und weitere 10min an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Produkt wurde bei 80°C über Nacht im Ofen getrocknet. Nach der Trocknung wurde das Produkt in Glasboards gefüllt, mit Keramikboards bedeckt und in einem Quarzglasröhrenofen mit Argonstrom zum Carbonitrid umgesetzt. Die thermische Umsetzung erfolgte nach einem speziellen Temperaturprogramm, welches folgend aufgeführt ist: Zu Beginn wurde auf eine Temperatur von 380°C mit einer Heizrate von 5°C min⁻¹ geheizt. Anschließend wurde mit 1,5°C min⁻¹ auf 600°C erhöht und für 4 Std. gehalten. Es folgte die Abkühlung.

5.2.2 Postsynthetische thermische Behandlung

Das zuvor weiße Melamin F68 Gemisch hat nach der Umsetzung eine gelb-orangene Farbe. Das Carbonitrid wurde bei 300°C, 400°C, 500°C und 550°C im Muffelofen unter Atmosphärenbedingungen kalziniert, woraufhin sich deutliche Unterschiede in der Aktivität ergaben.

Das im Quarzröhrenofen synthetisierte Carbonitrid wurde nach Abkühlung über Nacht in einem Nabertherm Muffelofen mit S27 Controller kalziniert. Dabei wurde folgendes Temperaturprogramm durchlaufen: 1 Stunde aufheizen auf Betriebstemperatur, woraufhin diese 2 Stunden gehalten wurde. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Reaktionsgleichung der thermischen Kondensation von Melamin¹¹:



Schema 9: Reaktionsschema der Carbonitridsynthese

5.3 Photokatalytische Testung

5.3.1 Photokatalytische Abbaureaktionen

Von den untersuchten Katalysatoren (TiO₂ P25 und g-C₃N₄) wurden jeweils 10 mg mit einer Analysenwaage abgewogen und in einen penibel gereinigten 250 mL fassenden Batchreaktor überführt. In den Reaktor wurden weiterhin 250 mL einer 10 ppm Ibuprofen, Zimtsäure oder Benzochinon Lösung, mit einem Messkolben abgefüllt, hinzugefügt, wobei eine milchige kolloidale Lösung entstanden ist. Die Reaktionsgefäße wurden in einen eigens für die photokatalytischen Untersuchungen hergestellten Reaktor mit UV Bestrahlung gestellt und mit Hilfe eines Magnetrührwerkes gerührt. Die Probenentnahme bei TiO₂ erfolgte nach 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min sowie 240 min. Bei den Carbonitrid Versuchen wurde über einen Zeitraum von acht Stunden gemessen, wobei innerhalb der

ersten Stunde nach 5 min, 10 min, 15 min, 30 min und 60 min eine Probe entnommen wurde, woraufhin in den folgenden sieben Stunden stündlich eine Probe genommen wurde. Die Temperatur der Reaktionslösungen ist über den Zeitraum als Folge der Wärmeentwicklung der Lampen angestiegen. Die Proben für die UV/Vis Analyse wurden mit einer Spritze entnommen, die mit einem Filter versehen war, sodass die Katalysatorpartikel abgetrennt wurden. Bei der Probenentnahme wurde die Spritze und der Filter zunächst mit 1 mL Lösung gespült und anschließend zweimal mit Luft gespült. Sodann wurde die Probe von 4mL entnommen und in ein Vial überführt. Die Proben wurden mit einem Perkin-Elmer UV-Vis Spektrometer vermessen.

Die Samples (20 mL) für die TOC Analyse wurden zusätzlich zur Filterung mit einer Eppendorf Centrifuge 5804 R von den Partikeln abgetrennt, da diese zu fein für die Spritzenfilter sind und die TOC Messung demzufolge verfälschen.

5.3.2 Testreaktionen auf aktive Spezies

Die Testungsreaktionen verliefen analog der in 5.1.11 aufgeführten allgemeinen Durchführung, jedoch wurden den Reaktionslösungen zusätzlich genau definierte Mengen der Testsubstanzen (Scavengern) hinzugefügt.

Für die Testung der Bildung von OH-Radikalen an TiO₂ P25 wurde reines tertiäres Butanol verwendet. Für die Testung des Einflusses der Lochaktivität wurde EDTA verwendet, wobei grundsätzlich eine Lösung mit einer Konzentration an Scavenger von 1,43 mg/mL verwendet wurde. Für die Testung auf OOH-Radikale wurde Benzochinon eingesetzt, wobei stets 1 mL Aliquote einer 10,82 mg/L enthaltenden Lösung verwendet wurden.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 UV/Vis-Spektrometrie

Der Abbau der Testmoleküle wurde mit Hilfe eines UV/Vis Spektroskopes anhand der Veränderung der Intensitäten der jeweiligen UV-Bande verfolgt (221,5 nm für Ibuprofen; 245,5 nm für Benzochinon; 273 nm für Zimtsäure). Dazu wurden die entnommenen, gefilterten Proben in eine 4 mL fassende Glasküvette abgefüllt und in dem Spektrometer platziert. Die Referenzmessung sowie die Blankmessung wurden stets mit dem bidest. Wasser aus dem gleichen Batch durchgeführt, mit dem die Reaktionslösungen angesetzt wurden.

Das UV/Vis-Spektrum von Ibuprofen verfügt über 2 charakteristische Maxima bei ca. 190 nm und 221 nm. Da das Maximum bei 190 nm teilweise starke Schwankungen und Aufspaltungen zeigte, wurde das Maximum bei 221 nm als Grundlage für die Auswertung verwendet. Dieses lieferte konstantere Werte. Die Berechnung des Ibuprofenabbaus erfolgte anhand der Bandenintensitäten.

Die Veränderung der Intensität (I) der UV-Bande im Vergleich zur Ausgangskonzentration=Ausgangsintensität (I_0) wurde als Maßstab für den photokatalytischen Abbau des Schadstoffs und damit der photokatalytischen Aktivität des Photokatalysators genutzt. Es gilt:

$$Umsatz = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (1)$$

wobei c_0 der Startkonzentration, und c der jeweiligen Konzentration des Ibuprofens entspricht. Der berechnete Wert gibt an, wie viel Ibuprofen umgesetzt wurde. Die Auftragung von dem Umsatz gegen die Zeit t zeigt den Verlauf der photokatalytischen Zersetzungsreaktion über die Zeit. Analog wurde für die anderen Testmoleküle verfahren.

Bei der Bildung unbekannter Zwischenprodukte durch partielle Oxidation mit einem höheren Extinktionskoeffizienten im Vergleich zur Ausgangskonzentration kann der Umsatz negative Werte annehmen. Im Umkehrschluss zeigt dies qualitativ die Bildung von Intermediaten an, wodurch folglich von einer unvollständigen Zersetzung ausgegangen werden kann.

5.2.3 TOC

Die Mineralisation der Testsubstanzen wurde mit Hilfe von NPOC überprüft. NPOC steht für Non-Purgeable Organic Carbon, übersetzt nicht flüchtiger organischer Kohlenstoff. Von der gefilterten und zentrifugierten Probenlösung (20mL) wurden von dem Gerät automatisiert Aliquote angesäuert und mit einem Inertgasstrom flüchtige kohlenstoffhaltige Substanzen, z.B. Kohlensäure ausgeblasen. Nachteil dieser Methode ist, dass ebenfalls in der Probe erwünschte leichtflüchtige Substanzen ausgeblasen werden, wie beispielweise Kohlenwasserstoffe bei der Kraftstoffanalyse. Da die Menge leichtflüchtiger Substanzen bei den durchgeführten Experimenten sehr gering war, konnte mit dieser Methode sehr elegant das Carbonatproblem gelöst werden. Das angesäuerte, ausgegaste Aliquot wurde anschließend an einem Katalysator bei 680°C verbrannt und mit einem NDIR Sensor der

Gasstrom untersucht, woraus anhand des Kohlenoxidgehaltes die TOC Menge in der Probe berechnet wird.

6 Literaturverzeichnis

¹ <https://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4ranlage> (Stand 14.7.2015)

² http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/biol_analytik_toxizitaetstests/hormonelle_wirkungen/index.htm (Stand 1.6.2015)

³ Dissertation Frauke Hoffmann <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/hoffmann-frauke-2012-04-30/PDF/hoffmann.pdf> (Stand 1.6.2015)

⁴ https://de.wikipedia.org/wiki/Rutil#/media/File:Rutile_structure.png (Stand 18.6.2015)

⁵ <https://de.wikipedia.org/wiki/Anatas#/media/File:Anatas.png> (Stand 18.6.2015)

⁶ <https://de.wikipedia.org/wiki/Graphit#/media/File:GraphitGitter4.png> (Stand 18.6.2015)

⁷ Y. Wang et al. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 211, p. 182-191 (2015)

⁸ http://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_unentbehrlichen_Arzneimittel_der_Weltgesundheitsorganisation (Stand 4.6.2015)

⁹ http://de.wikipedia.org/wiki/Gesamter_organischer_Kohlenstoff (Stand 4.6.2015)

¹⁰ J. Choina et al. Applied Catalysis B-Environmental, Volume 129, p.589-598 (2013)

¹¹ Y. Wang et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 68 – 89