

# Universität Rostock



Traditio et Innovatio

Präparation von Brookit und photokatalytische Testung im  
Schadstoffabbau

Preparation of brookite and photocatalytic testing in the degradation  
of pollutants

## Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Bachelor of Science (B.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Nico Grotkopp, geb. am 11.07.1993 in Ribnitz-Damgarten

Rostock, den 16.08.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2016 bis August 2016 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. habil. Hendrik 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, 16. August 2016

---

Nico Grotkopp

## Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei meinem Betreuer **Dr. Farooq Ibad** für die gute Betreuung, die Geduld bei der Beantwortung zahlreicher Fragen und die Aufnahme der analytischen Daten, ganz besonders bedanken.

Ich bedanke mich recht herzlich bei **Professor Dr. Axel Schulz** für die Aufnahme in den Arbeitskreis, sowie der Übernahme des Erstgutachtens.

Ebenfalls recht herzlich möchte ich mich bei **Dr. habil. Hendrik Kosslick** für die Einführung in das Thema, der Hilfe in Bezug auf die Auswertung einiger Ergebnisse, den zahlreichen Vorschlägen zum Anfertigen einer wissenschaftlichen Arbeit und der Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Frau **Dr. Tran Thi Thuong Huyen** hat für mich einige analytische Daten aufgenommen und war bei der Synthese von Brookit eine große Hilfe, wofür ich mich sehr bedanken möchte.

Ebenso besonders möchte ich mich bei meinem Laborkollegen **Stephan Wöhlbrandt** bedanken, der für zahlreiche Fragen immer präsent war und mir bei der thematischen Einarbeitung sehr geholfen hat.

Der größte Dank gilt meiner **Familie** und dabei ganz besonders meinen **Eltern**, ohne deren Unterstützung dieses Studium gar nicht erst möglich wäre.

Vielen Dank!

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Brookit unterschiedlicher Reinheit (69 %, 89 %, 100 %), sowie graphitisches Carbonitrid (nicht kalziniert, kalziniert bei 550 °C) und Komposite bestehend aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hergestellt, um deren Effizienz hinsichtlich des photokatalytischen Abbaus von wasserverschmutzenden Schadstoffen, wie Ibuprofen, zu untersuchen. Die Untersuchungen führten zu den Ergebnissen, dass die Mischung aus Brookit (89 %) und Rutil (11 %) die höchste photokatalytische Aktivität zeigte und nach 5 h über 90 % des Ibuprofens zersetzt. Die Testungen der Komposite aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigen im Vergleich zu Brookit (89 %) eine deutlich geringere photokatalytische Aktivität.

Mit dem Einsatz von Radikalfängern wurden die an der Zersetzung des Schadstoffes beteiligten Spezies (Superoxidradikale, Hydroxylradikale und Elektronenlöcher) ermittelt. Anhand des UV/VIS-Spektrums des Abbaus von Benzochinon wurde vermutet, dass Benzochinon direkt durch die, in das Leitungsband, angeregten Elektronen reduziert wird und dadurch den Abbau inhibiert. Benzochinon würde damit direkt als Elektronenfänger funktionieren.

Die photokatalytischen Tests wurden im Batch-Reaktor unter möglichst anwendungsnahen Bedingungen, mit geringer Schadstoffkonzentration, sowie geringer Sonnenlicht ähnlicher UV-Strahlung durchgeführt. Die Messung des Schadstoffabbaus erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie anhand der Abnahme der Intensität der Aromatenbanden.

## Summary

Within the scope of this thesis, brookite different purities (69 %, 89 %, 100 %), grafitic carbonitride (not calcined, calcined at 550 °C) and composites consisting of brookite (89 %) and grafitic carbonitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) were prepared to investigate their photocatalytic potential, concerning the photocatalytic degradation of water-polluting contaminations like ibuprofen. Therefor the composite brookite (89 %) / rutil (11 %) shows the highest photocatalytic activity and is able to degrade over 90 % of ibuprofen after 5 h. The Mixtures of brookite (89 %) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are leading to a major decrease of the photocatalytic efficiency in comparison to brookite (89 %). The Effect of the active photocatalytic species concerning the degradation is examined due to the use of different scavengers (EDTA for holes, benzoquinone for superoxide radicals and tert-butanol for hydroxyl radicals). The UV/VIS-spectra of the degradation of benzoquinone let assume that benzoquinone is directly reduced by the excited electrons of the conduction band. This process inhibits the degradation and benzoquinone is assumed to act directly as an electron scavenger. The photocatalytic measurements are running under application-oriented conditions. UV/VIS-spectroscopy is used to comprehend the photocatalytic destruction of the pollutant due to the decrease of the intensity of the aromatic system.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	IX
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	IX
1 Zielsetzung .....	1
2 Einleitung .....	2
2.1 Heterogene Photokatalyse .....	4
2.2 Der Katalysator.....	5
2.3 Komposite .....	8
2.4 Schadstoffmoleküle .....	9
2.5 Aktive Spezies.....	11
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 Charakterisierung des Katalysators .....	14
3.1.1 Beschreibung des Katalysators.....	14
3.1.2 Analyse zur Charakterisierung des Katalysators durch Röntgendiffraktometrie .....	17
3.2 Photokatalytische Untersuchungen .....	19
3.2.1 Photokatalytischer Abbau von Testsubstanzen durch TiO <sub>2</sub> P25 von Evonik.....	21
3.2.2 Photokatalytische Testung mit Brookit (69 % Brookit / 31 % Rutil).....	22
3.2.2.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger.....	22
3.2.2.2 Abbau von Zimtsäure durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger .....	24
3.2.2.3 Abbau von Amidotrizoesäure durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger .....	26
3.2.3 Photokatalytische Testung mit Brookit (89 % Brookit / 11 % Rutil).....	28
3.2.3.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger.....	28
3.2.3.2 Abbau von Zimtsäure durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger .....	30
3.2.3.3 Abbau von Amidotrizoesäure durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger.....	32
3.2.4 Photokatalytische Testung mit Brookit (100 %) .....	34
3.2.4.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (100 %), Testung mit Scavenger.....	34
3.2.5 Photokatalytische Testung mit g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	36
3.2.5.1 Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen durch g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nicht kalziniert) .....	36
3.2.5.2 Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen durch g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C) .....	37
3.2.6 Photokatalytische Testung mit Kompositen aus Brookit (89 %) und g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	39
3.2.6.1 Abbau von Ibuprofen durch Komposite aus Brookit (89 %) und g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nicht kalziniert) .....	39
3.2.6.2 Abbau von Ibuprofen durch Komposite aus Brookit (89 %) und g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C) .....	40
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	42
5 Anhang .....	44

5.1 Synthesen.....	44
5.1.1 Synthese von Brookit .....	44
5.1.2 Synthese von g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	45
5.1.3 Kalzinierung von g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	45
5.1.4 Herstellung der Brookit (89 %) / g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Komposite .....	45
5.2 Photokatalytische Testung.....	46
5.2.1 Herstellung der Schadstofflösungen.....	46
5.2.2 Testung .....	46
5.2.3 Testung mit Scavenger .....	46
5.3 Analysierung der Proben durch das UV/VIS - Spektrometer.....	47
6 Literaturverzeichnis.....	49

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>z. B.</b>	zum Beispiel
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	graphitische Carbonitride
<b>BQ</b>	Benzochinon
<b>EDTA</b>	Ethylendiamintetraessigsäure
<b>tBuOH</b>	tert-Butanol
<b>ca.</b>	circa
<b>dest.</b>	destilliert
<b>bidest.</b>	bidestilliert
<b>VB</b>	Valenzband
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>RT</b>	Raumtemperatur

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Masse	ng	Nanogramm	1 ng = $1 \cdot 10^{-12}$ kg
Masse	mg	Milligramm	1 mg = $1 \cdot 10^{-3}$ kg
Volumen	l	Liter	1 l = $1 \cdot 10^{-3}$ m <sup>3</sup>
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = $1 \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup>
Volumen	µl	Mirkoliter	1 µl = $1 \cdot 10^{-9}$ m <sup>3</sup>
Leistung	W	Watt	1 W = $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Energie	eV	Elektronenvolt	1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	θ (°C) = T (K) - 273,15
Zeit	min	Minute	1 min = 60 s
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
Konzentration	ppm	parts per million	1 ppm = $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m <sup>3</sup>
Konzentration	ppb	parts per billion	1 ppb = $1 \cdot 10^{-6}$ kg/m <sup>3</sup>
Konzentration	ppt	parts per trillion	1 ppt = $1 \cdot 10^{-9}$ kg/m <sup>3</sup>
Länge	mm	Millimeter	1 mm = $1 \cdot 10^{-3}$ m

## 1. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Aufreinigung von Trink- und Oberflächengewässer mittels heterogener Photokatalyse unter Verwendung von Festkörper-Halbleiter Photokatalysatoren, wie Titandioxid.  $\text{TiO}_2$  existiert in drei verschiedenen Modifikationen, Anatas, Rutil und Brookit. Zu dem Letzteren ist in Bezug auf die Photokatalyse wenig bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Potential von Brookit-Katalysatoren für den photokatalytischen Abbau von schwer abbaubaren, wasserverschmutzenden Pharmazeutika untersucht. Dazu wurden Brookit synthetisiert und Brookit / Carbonitrid( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) - Komposite präpariert und anschließend deren photokatalytische Aktivität im Abbau von Ibuprofen, Zimtsäure und Amidotrizoesäure getestet. Die Simulation der Aufreinigung von Trink- und Oberflächengewässer wird mit anwendungsnaher Forschung durchgeführt. Dafür wird der photokatalytische Abbau, mittels Sonnenlicht-ähnlicher UV-Strahlungsquelle, von geringen Kontaminationen im ppm-Bereich untersucht.

Die Identifizierung, der für den Abbau der organischen Moleküle, verantwortlichen aktiven Spezies (Superoxid- und Hydroxyl-Radikale, Elektronenlöcher) erfolgte mit Hilfe von Scavengern (Radikalfänger).

## 2. Einleitung

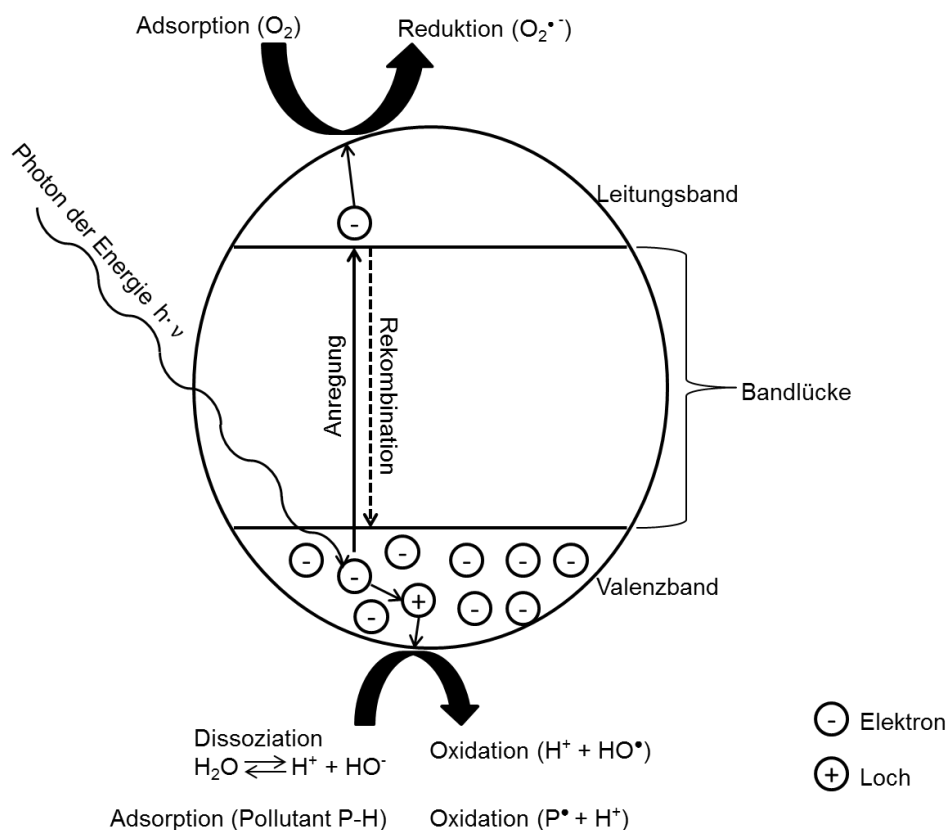
Seit vielen Jahren zählt die Pharmaindustrie zu den global umsatzstärksten Industriesektoren. Laut einer Statistik von 2015 liegen die Ausgaben für Arzneimittel der führenden Länder zwischen 430 (USA) und 12,1 (Indien) Milliarden US-Dollar. <sup>[1]</sup> Aus der jährlichen Produktion und dem anschließenden Konsum dieser enormen Mengen an Medikamenten geht ein globales Problem - die Verschmutzung des Wassers durch Pharmazeutika - hervor, dessen negative Auswirkungen immer deutlicher werden. Die Qualität des Wassers ist eine entscheidende Größe, von der besonders Menschen und Tiere abhängig sind. Trinkwasser kann aus Quellen an der Oberfläche und aus dem Grundwasser gewonnen werden. Beide Vorkommen können durch den Ablauf einer Abwasserreinigungsanlage, welcher in den nächstgelegenen Fluss mündet, mit nicht vollständig abgebauten Schadstoffen verunreinigt werden. Dies sind vor allem Wirkstoffe in Pharmazeutika, wie Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin oder Ethinylestradiol. Viele Arzneimittel werden nach der Aufnahme direkt ausgeschieden und gelangen ins Abwasser, wodurch Kommunale- und Krankenhausabwässer besonders belastet werden. <sup>[2]</sup> Synthesereste und Testversuche der Wirkstoffe landen im Abwasser der Industrie. Trinkwasserquellen werden außerdem durch nicht fachgerechte Entsorgungen, von Pharmazeutika, zusätzlich belastet. Eine herkömmliche dreistufige Kläranlage mit einer mechanischen, biologischen und chemischen Reinigungsstufe ist meist nicht darauf ausgelegt, diese Schadstoffe vollständig zu entfernen. Die Stoffe sind vorwiegend gelöst und werden von dem Belebtschlamm (Bakterien, Hefen) der Anlage nicht angegriffen. Damit entfallen die ersten zwei Stufen für die Beseitigung. Bei der chemischen Reinigungsstufe werden hauptsächlich Phosphate, aber auch Sulfate und Nitrate, durch Fällungsreaktionen entfernt. <sup>[3], [4]</sup> Derzeit werden die Wirkstoffe der Pharmaindustrie durch die Behandlung mit Ozon (Ozonierung) abgebaut. Dies ist ein finanziell aufwendiger Prozess, welcher bis zu 20 % der Betriebskosten einer Kläranlage erreichen kann. <sup>[5]</sup> Ozon greift besonders Aminogruppen und Doppelbindungen, aber auch aromatische Systeme an. Während Ozon bei Diclofenac (Angriff an Aminogruppe) und Carbamazepin (Angriff an Doppelbindung) einen schnellen und nahezu vollständigen Abbau gewährleistet, erfolgt die Reaktion mit Ibuprofen (aromatisch stabiles System) eher langsam und erfordert größere Mengen an Ozon. <sup>[2]</sup> Außerdem erfolgt der Abbau von Ibuprofen durch Ozon nicht vollständig, sodass sich geringe Mengen im ppb-Bereich im Wasser anreichern. Die durch die Akkumulation, sich über die Zeit, stetig erhöhende Konzentration an nicht vollständig abbaubaren Schadstoffen, verursacht eine permanente Verunreinigung von Grund- und Oberflächengewässer. Neben der Persistenz ist die hohe biologische Wirksamkeit, selbst bei

geringen Konzentrationen dieser Stoffe, eine Bedrohung für die Umwelt. Besonders gefährlich ist der Wirkstoff der Antibabypille (Ethinylestradiol), welcher die Zeugungsfähigkeit von Menschen und Tieren negativ beeinflusst und die Wahrscheinlichkeit bestimmter Arten von Krebs, die durch hormonelle Störungen verursacht werden, erhöht. Auch die Beeinträchtigung des Hormonsystems und dem daraus resultierenden Rückgang der Fortpflanzung einiger Fischarten (Verweiblichung männlicher Fische) konnte bereits durch einige Studien festgestellt werden. <sup>[2], [6]</sup>

Die Gefährdung befindet sich gegenwärtig in einem Zustand der noch kontrollierbar scheint, da die Kontaminationen der Gewässer im ppt-Bereich (ng/L) liegen. Die unvollständige Entfernung verursacht eine Bioakkumulation der persistenten Schadstoffe und kann diesen Zustand im Laufe der nächsten Jahre wesentlich verschlechtern. Eine für die Zukunft effiziente Methode, Kontaminationen im ppt- und ppb-Bereich zu eliminieren, stellt die heterogene Photokatalyse dar. Halbleiter-Katalysatoren, z. B.  $\text{TiO}_2$  haben im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, wie der Ozonierung entscheidende Vorteile.  $\text{TiO}_2$  ist ungiftig, wiederverwertbar, leicht abtrennbar und gut verfügbar. Graphitische polymere Carbonitride haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie bei Bedarf im großen Maßstab preiswert hergestellt werden können. Daher werden in dieser Arbeit Brookit und Brookit/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  - Komposite synthetisiert und hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht. Um ein Kontaminationsproblem dieser Art zu lösen, finden die Untersuchungen bei anwendungsnahen Bedingung, nämlich einer geringen Kontamination mit dem Schadstoff und die Bestrahlung durch eine Lichtquelle deren Energiedichte der Sonne ähnlich ist, statt. Die photokatalytischen aktiven Spezies, welche für den photokatalytischen Abbau verantwortlich sind, werden durch den Einsatz von Radikalfängern (Scavenger) studiert. Dies ist von großem wissenschaftlichen Interesse, da die Einflüsse der aktiven Spezies, auf die photokatalytische Reaktion, noch nicht vollständig erforscht sind.

## 2.1 Heterogene Photokatalyse

Die heterogene Photokatalyse ist ein photochemischer Prozess, bei dem Energie in Form von Licht (Photonen) von einem Katalysator, meist feste Halbleitermaterialien, absorbiert wird und die dadurch generierten Ladungsträger (Elektronen-Loch-Paare) Reaktionen mit den, im wässrigen Medium, gelösten Stoffen eingehen können. Übersteigt die Energie der Photonen die Bandlücke des Halbleiters, können Elektronen in dessen Valenzband, in das Leitungsband angeregt werden. Folglich entstehen Elektronen-Loch-Paare die sich zur Oberfläche des Halbleiters bewegen. An der Oberfläche können diese mit den umliegenden und an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Stoffen wechselwirken. Findet eine Rekombination der Ladungsträger statt, erfolgt keine Reaktion. In einer wässrigen Lösung erfolgt durch die Elektronenlöcher, eine direkte Oxidation des Schadstoffes, dabei entstehen Schadstoffradikale. Außerdem dissoziiert  $\text{H}_2\text{O}$  in Protonen ( $\text{H}^+$ ) und Hydroxylanionen ( $\text{HO}^-$ ), wobei die Hydroxylanionen durch die Löcher zu Hydroxylradikalen ( $\text{HO}^\bullet$ ) oxidiert werden. Die angeregten Leitungsbandleitungen reduzieren den gelösten Sauerstoff zu Superoxidradikalen ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Alle entstandenen Radikale können zum Abbau des organischen Schadstoffes zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beitragen. Der Prozess ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. [7]

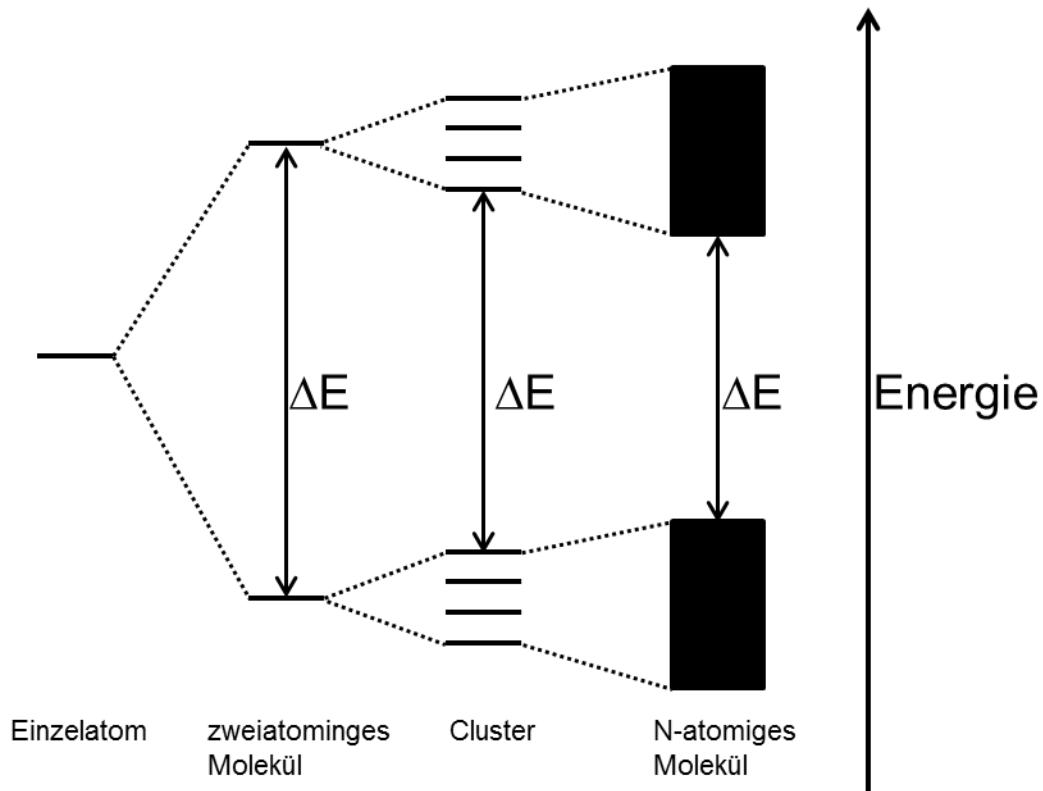


**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Photokatalyse. [7]

## 2.2 Der Katalysator

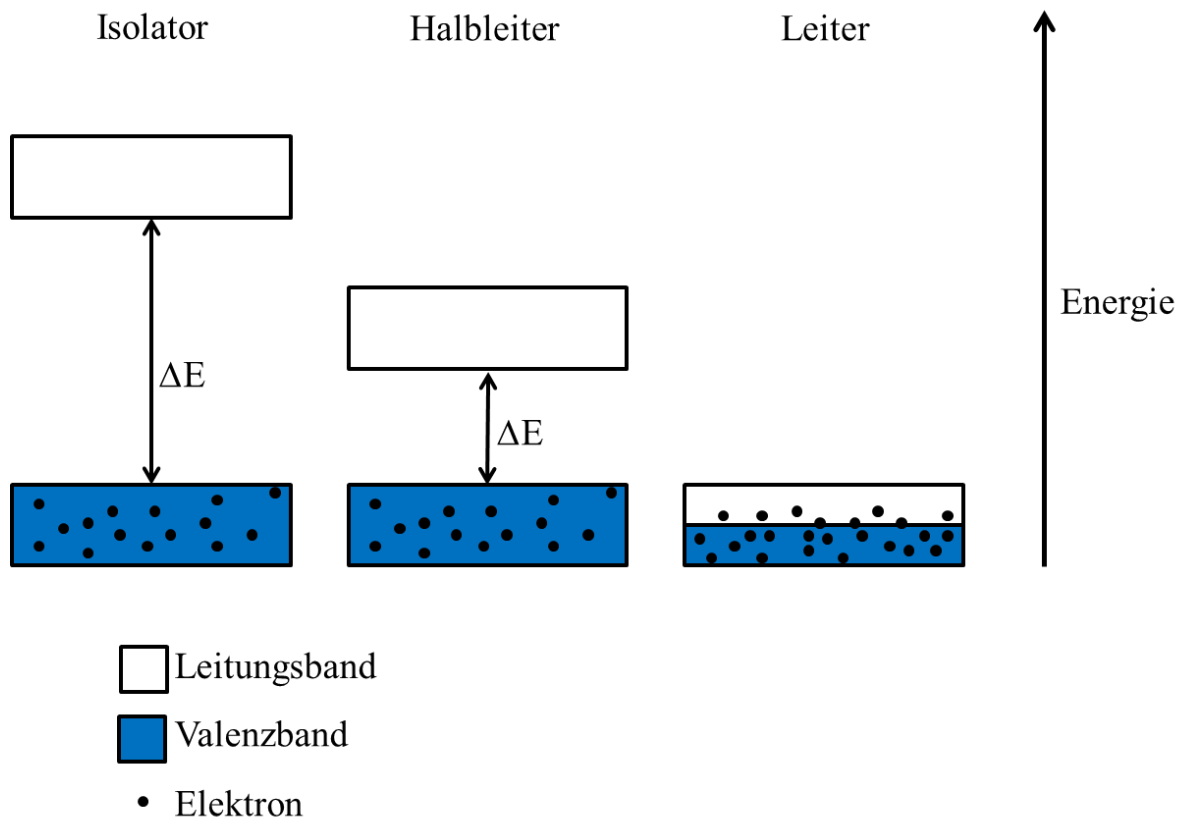
Im Prinzip findet auch ein Schadstoffabbau ohne Katalysator, durch Photolyse statt. Dieser ist jedoch wenig effizient. Die Photolyse ist eine chemische Reaktion, bei der eine Spaltung der chemischen Bindung des Moleküls, durch Absorption der Energie der Lichtquanten, erfolgt. In Bezug auf die meisten Schadstoffe sind hohe Energiedichten für eine Spaltung durch Photolyse nötig. Dieser Gedanke ist aus finanziellen Gründen nicht umsetzbar. Um unnötige Kosten einzusparen wäre die reine Nutzung von Sonnenlicht der Idealfall. In Bezug auf die reine Verwendung von Solarenergie, ist eine Spaltung der Schadstoffmoleküle nur mit UV-Strahlung möglich, da die alleinige Energie der Infrarotstrahlung und des sichtbaren Lichts der Sonne nicht ausreicht. Die UV-Strahlungsleistung der Sonne beträgt durchschnittlich etwa  $50 \text{ W/m}^2$  <sup>[8]</sup> und ist stark von Wetterbedingungen abhängig. In dem Fall bei dem nicht auf Solarenergie zurückgegriffen werden kann, ist der Betrieb einer UV-Lampe dieser Größenordnung denkbar.

Um eine Abbaureaktion unter diesen Bedingungen zu ermöglichen ist ein Katalysator nötig, welcher die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt und diese dadurch beschleunigt. Warum photokatalytische Reaktionen mit Halbleitermaterialien durchgeführt werden, kann durch das Bändermodell, welches 1928 von Felix Bloch <sup>[9]</sup> entwickelt wurde, erklärt werden. Es handelt sich dabei um ein Modell mit dem sich die elektronischen Energiezustände in Festkörpern beschreiben lassen. Durch Linearkombination der Atomorbitale im Festkörper bilden sich Valenz- und Leitungsbänder, in denen sich die Elektronen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aufhalten. Diese Energiebänder werden durch die sogenannte Bandlücke voneinander getrennt, deren Größe in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und Struktur des Festkörpers variiert.



**Abbildung 2:** Herleitung des Bändermodells.

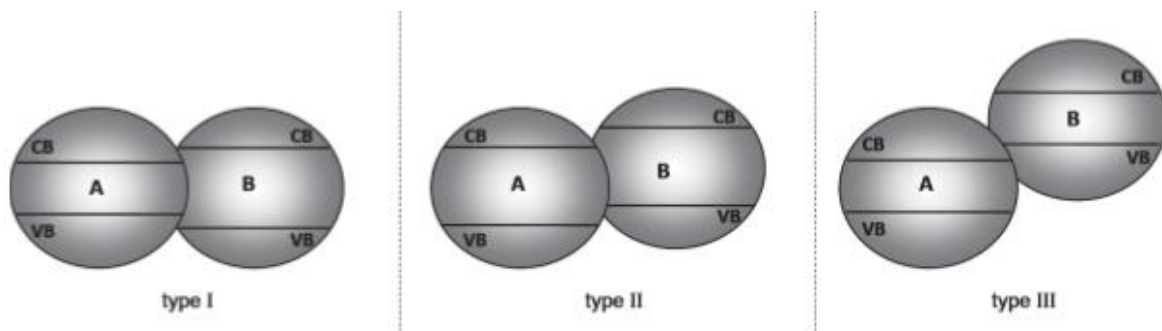
Aus dieser Theorie lassen sich Festkörper, hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, in drei unterschiedlichen Bandstrukturen (Isolator, Leiter und Halbleiter) einteilen (Abb. 3). Isolatoren besitzen eine große Bandlücke ( $>4$  eV), wodurch selbst bei hohen Temperaturen keine Elektronen oder nur sehr wenige vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden können und kein elektrischer Strom, beim Anlegen einer elektrischen Spannung, fließt. Die Bandlücke eines Leiters ist so gering ( $\approx 0$  eV), dass das Leitungsband direkt über dem vollständig besetzten Valenzband liegt und das Leitungsband dadurch dauerhaft mit Elektronen teilweise besetzt wird. In Bezug auf die Photokatalyse ist damit eine Ladungstrennung, bei gebildeten Elektronen-Loch-Paaren, nicht möglich. Ein Halbleiter zeichnet sich durch eine Bandlücke, deren Energiebereich zwischen 0,1 eV und 4 eV liegt, aus. Bei geringer Energiezufuhr, zum Beispiel durch die Absorption von Photonen, kann die Bandlücke überwunden werden und ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Die Elektronen können zur Oberfläche des Festkörpers migrieren. Dieser Prozess verursacht eine Lücke im Valenzband, die als Elektronenloch ( $h^+$ ) bezeichnet wird. In Bezug auf die Photokatalyse werden durch diese beweglichen Ladungsträger an der Oberfläche des Katalysators Redoxreaktionen verursacht, die für einen effizienten Abbau der Schadstoffe verantwortlich sind. <sup>[9], [10]</sup>



**Abbildung 3:** Allgemeine Bandstrukturen von Festkörpern.

## 2.3 Komposite

Ein Komposit ist, in Bezug auf Photokatalyse, eine Kombination aus zwei verschiedenen Halbleitermaterialien. Die Herstellung eines Komposits ist eine gängige Methode, um die Aktivität eines einzelnen Halbleiters zu steigern. Durch die Mischung zweier geeigneter Komponenten kann die Eigenschaft Licht zu absorbieren und Ladungsträger zu trennen verbessert werden. Es wird zwischen drei verschiedenen Modellen unterschieden.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der drei möglichen Modelltypen von Kompositen. <sup>[11]</sup>

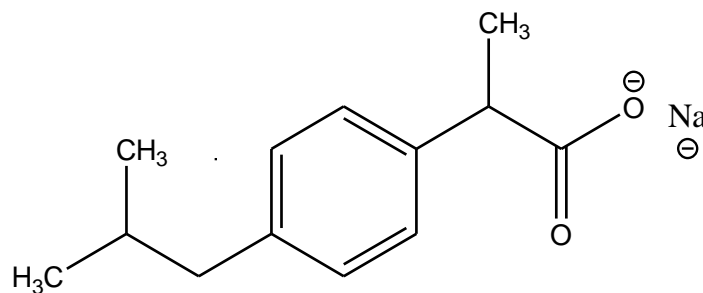
Im Modelltyp I liegt das Valenzband des Halbleiters A oberhalb dem Valenzband des Halbleiters B und das Leitungsband von A liegt unterhalb dem Leitungsband von B. Die Elektronen wandern vom Leitungsband (B) nach unten zum Leitungsband (A) und die Löcher wandern vom Valenzband (B) nach oben zum Valenzband (A). In diesem Modelltyp erfolgt keine Trennung der Elektron-Loch-Paare. Das Ziel einer Verminderung der Rekombinationsraten und der daraus resultierenden Steigerung der photokatalytischen Aktivität, durch eine möglichst vollständige Ladungstrennung, kann durch diesen Kompositstypen nicht erreicht werden.

Im Typ II liegt sowohl das Leitungsband, als auch das Valenzband des Halbleiters B über dem des Halbleiters A. Es findet der Übergang der Elektronen vom Leitungsband (B) in das Leitungsband (A) statt. Der Übergang der Löcher erfolgt vom Valenzband (A) zum Valenzband (B). Dieses Modell ist optimal für die Trennung der Ladungsträger und verringert zum einen die Rekombinationsraten, zum anderen wird durch die günstigere Lage des Leitungsbandes (A) die Lebenszeit der Elektronen erhöht.

Der Ladungstransfer von Modelltyp III und II ist identisch, sie unterscheiden sich hinsichtlich der Positionen der Bänder. Diese Art der Positionen der Bandlücken wird auch „broken-gap situations“ genannt. <sup>[11]</sup>

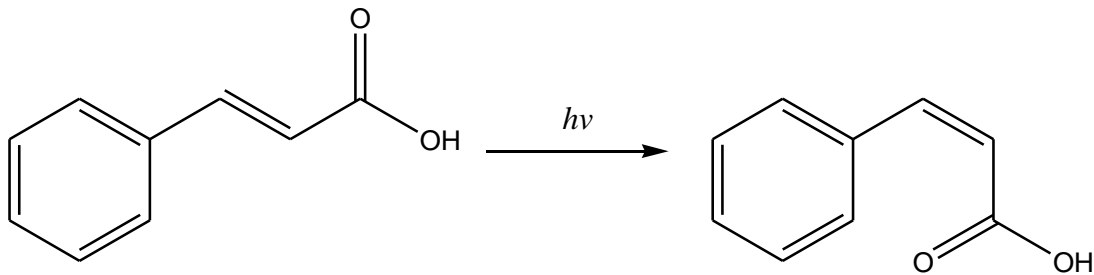
## 2.4 Schadstoffmoleküle

In dieser Arbeit wird der Abbau von Ibuprofen, Zimtsäure und Amidotrizoesäure durch Brookit und Brookit-Komposite untersucht. Aus einer Studie im Jahre 2014 geht hervor, dass unter den zehn meistverkauften, rezeptfreien Analgetika in Deutschland der Wirkstoff Ibuprofen vorwiegend enthalten ist.<sup>[12]</sup> Der Großteil der Abwasserverunreinigung durch den Wirkstoff Ibuprofen geht damit von den Haushalten aus. Dieser Arzneistoff weist eine schmerzstillende, entzündungshemmende und fiebersenkende Wirkung auf und findet seine Anwendung häufig gegen Kopfschmerzen. In Bezug auf den Menschen sind einige Nebenwirkungen wie Sodbrennen, Übelkeit und Magen-Darm-Beschwerden bekannt, welche besonders bei älteren Menschen und Kindern bedenklich sind. Durch die Abwasserverschmutzung ist dieser Stoff besonders für kleinere Lebewesen gefährlich, da aufgrund ihrer Körpergröße und ihr Gewicht geringe Mengen wirken. Ibuprofen ist ein, in para-Position, substituierter Benzenring mit einem Isobutyl- und einem Propionsäurerest. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit dem Natriumsalz des Ibuprofens durchgeführt.



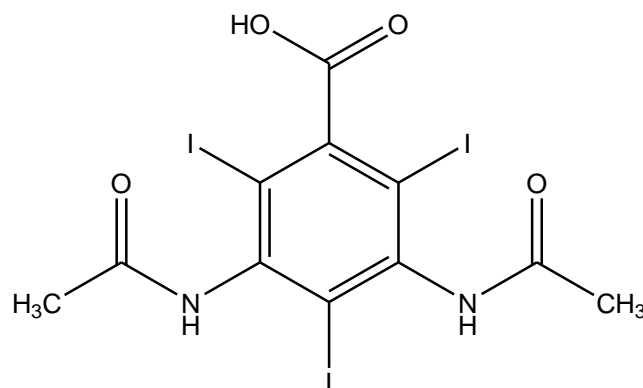
**Abbildung 5:** Natriumsalz des Ibuprofens

Zimtsäure ist ein in Pflanzen natürlich vorkommender Stoff, der vor allem aus dem Öl des Zimtbaumes gewonnen wird. Das Molekül besteht aus einem aromatischen Ring an den eine ungesättigte Carbonsäure (Propensäure) gebunden ist.<sup>[13]</sup> Dieses Testmolekül liegt als trans-Zimtsäure vor und wandelt sich nach der Bestrahlung mit UV-Licht direkt in das Isomer cis-Zimtsäure um. Im Vergleich zu Ibuprofen ist die Zimtsäure eine leicht zu mineralisierende Komponente.



**Abbildung 6:** Umwandlung der trans-Zimtsäure (links) in cis-Zimtsäure (rechts) durch UV-Strahlung.

Zu denen durch Photokatalyse oder Ozonierung schwerer abbaubaren Stoffen zählt die Amidotrizoesäure. Es handelt sich dabei um ein hochosmolares iodhaltiges Röntgenkontrastmittel, das in der Radiologie verwendet wird. Dieser Stoff wird als ungefährlich eingestuft und es existieren keine Sicherheitshinweise zum Umgang mit diesem Stoff. Jedoch wurde am 1. Juli 2000 vom Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte ein Widerruf gegen die Nutzung von ionischen Röntgenkontrastmitteln, wie Amidotrizoesäure, eingereicht. Dieser Vorgang wurde durch eine Studie von Katayama ausgelöst, welche die Nebenwirkungen von ionischen und nichtionischen Röntgenkontrastmitteln untersuchten und zu dem Entschluss kamen, dass ionische Kontrastmittel hinsichtlich ihrer chemotoxischen Wirkung, westlich bedenklicher als nicht-ionische sind.<sup>[14]</sup>

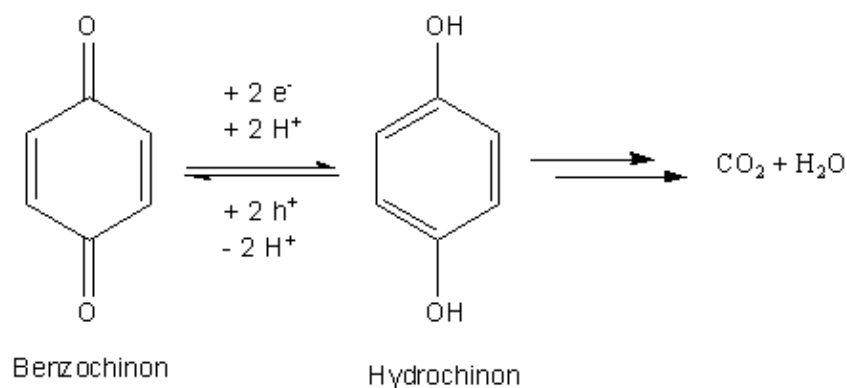


**Abbildung 7:** Amidotrizoesäure

## 2.5 Aktive Spezies

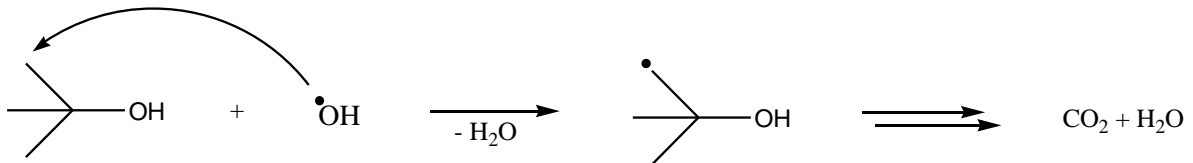
Sowohl die Elektronen-Loch-Paare, als auch die gebildeten reaktiven Sauerstoff-Spezies können für den Abbau der gelösten Schadstoffe verantwortlich sein. Dabei tragen nicht alle Radikale gleich viel zum Abbau des Schadstoffes bei. Um die für den Abbau verantwortlichen Radikale zu ermitteln, werden Radikalfänger eingesetzt. Radikalfänger, auch bekannt als Scavenger, sind Stoffe die schnell mit Radikalen reagieren und entfernen diese vor der Reaktion mit den abzubauenen Stoffen. Zu den aktive Spezies die für den Abbau verantwortlich sind, zählen Superoxidradikale ( $O_2^{\cdot-}$ ), Hydroxylradikale ( $OH^{\cdot}$ ) und Elektronenlöcher ( $h^+$ ). Im Folgenden werden Reaktionsvorschläge der Scavenger mit den Radikalen erläutert. Es ist zu beachten, dass es sich bei den möglichen Reaktionen nur um Vorschläge handelt, da die Mechanismen noch nicht hinreichend genau erforscht und bestätigt sind.

Als Scavenger für Superoxidradikale kommt Benzochinon zum Einsatz, welche durch die Reduktion des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs, durch Leitungsbandelektronen an der Katalysatoroberfläche gebildet werden. Das UV/VIS-Spektrum des reinen Benzochinon-Abbaus zeigte eine sofortige Reaktion, bei UV-Bestrahlung, des Benzochinons zu Nebenprodukten. Diese Nebenprodukte absorbieren im selben Wellenlängenbereich, welcher für Aromaten charakteristisch ist und es wird vermutet, das Benzochinon direkt durch die angeregten Leitungsbandelektronen zu Hydrochinon reduziert wird (genauer erklärt im Abschnitt: 3. Ergebnisse und Diskussionen). Dies erklärt auch, weshalb in einer Reihe von Fällen bei der Zugabe von Benzochinon der photokatalytische Abbau in der Anfangsphase fast vollständig gestoppt wurde.



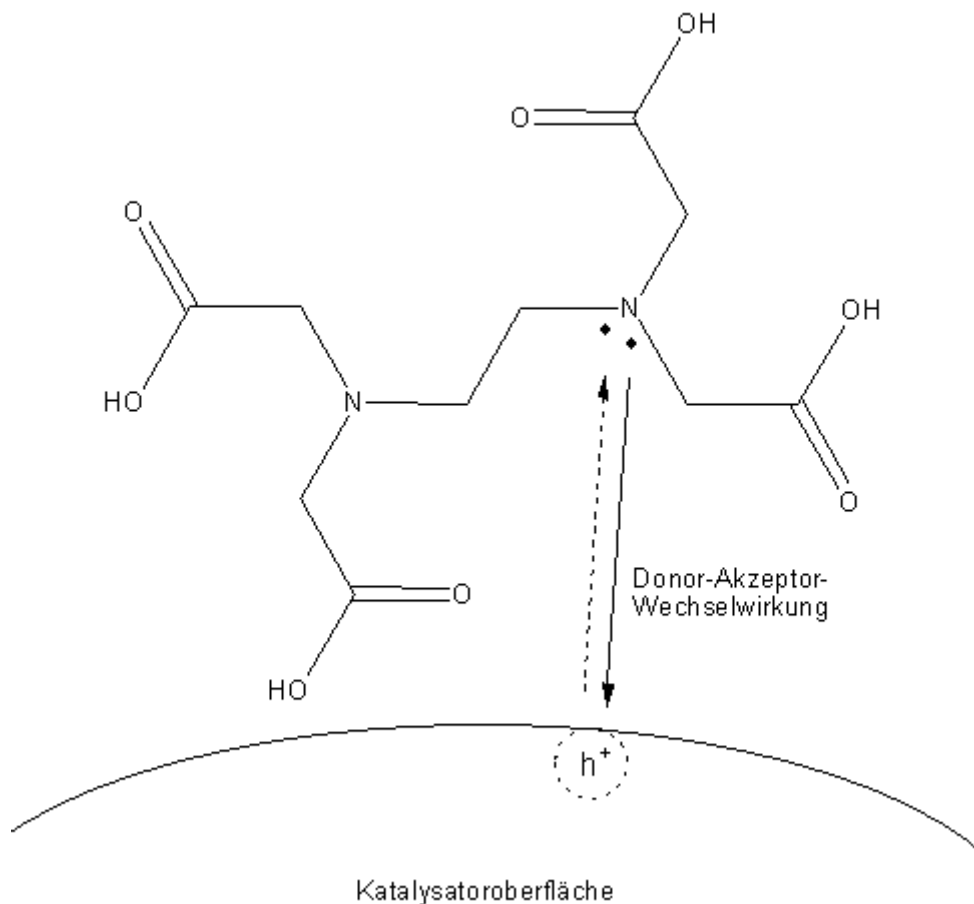
**Abbildung 8:** Möglicher Reaktionsweg des Superoxidradikalfängers Benzochinon.

Die Hydroxylradikale werden durch den Alkohol tert-Butanol „eingefangen“. Die Radikale reagieren mit den Protonen des Alkohols unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und tert-Butanol-Radikalen. Im Anschluss könnten die entstandenen tert-Butanol-Radikale zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  mineralisiert werden.



**Abbildung 9:** Möglicher Reaktionsweg des Hydroxylradikalfängers tert-Butanol.

Um die an der Katalysatoroberfläche befindlichen Elektronenlöcher ( $\text{h}^+$ ) zu blockieren, wird der Scavenger EDTA verwendet. Die an die Oberfläche des Katalysators migrierten Löcher können mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome von EDTA Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eingehen.



**Abbildung 10:** Wechselwirkung des Defektelektrons mit EDTA.

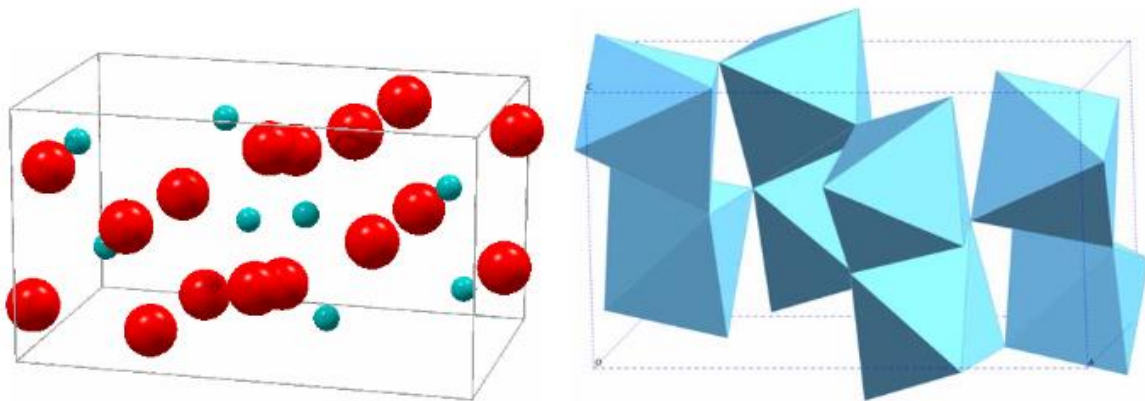
Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Zu Beginn erfolgt die Beschreibung der Katalysatoren und Katalysator-Komposite mit der anschließenden Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie. Desweiteren wird der photokatalytische Abbau der synthetisierten Katalysatoren analysiert und mit dem Abbau des zurzeit kommerziell führenden Photokatalysators TiO<sub>2</sub> P25 von Evonik verglichen. Der reine Abbau durch den Katalysator, sowie die Einflüsse auf diesen, durch die jeweiligen Scavenger sind graphisch dargestellt. Im Vorfeld der photokatalytischen Auswertung wird erklärt, warum Benzochinon möglicherweise als ein Scavenger für die Leitungsbandelektronen funktioniert. Es handelt sich dabei um eine Vermutung und nicht um eine eindeutige Bestätigung.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Charakterisierung des Katalysators

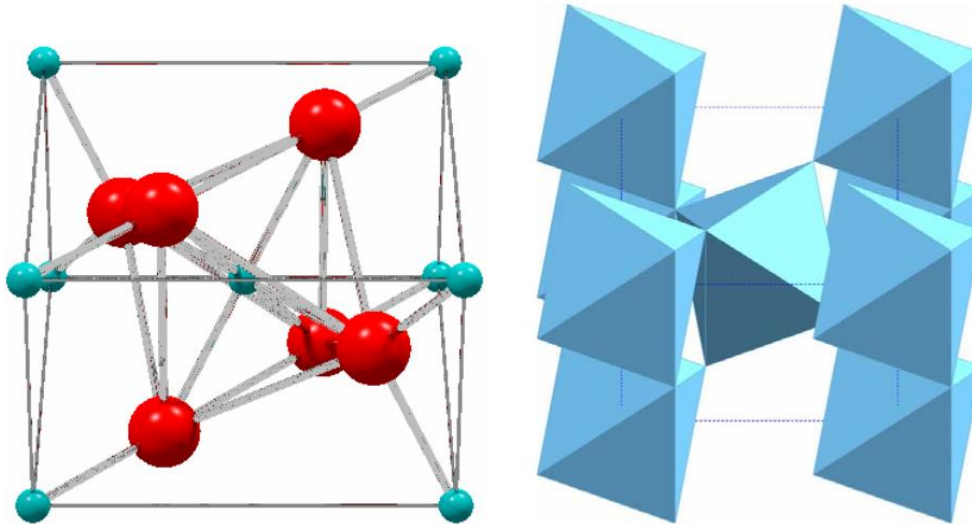
#### 3.1.1 Beschreibung des Katalysators

Die Synthese des  $\text{TiO}_2$ -Katalysators erfolgt aus amorphen  $\text{TiO}_2$ . Das erhaltene  $\text{TiO}_2$  kann in drei natürlichen Modifikationen (Rutil, Anatas und Brookit) vorkommen. Die in der Natur am wenigsten anzutreffende Titandioxid-Modifikation ist Brookit. Es kristallisiert orthorhombisch und gehört zu der Raumgruppe  $Pbc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 0,917$  nm,  $b = 0,545$  nm und  $c = 0,514$  nm. Die Elementarzelle beinhaltet acht  $\text{TiO}_2$ -Einheiten und ist in Abb. 11 gezeigt. <sup>[15]</sup>

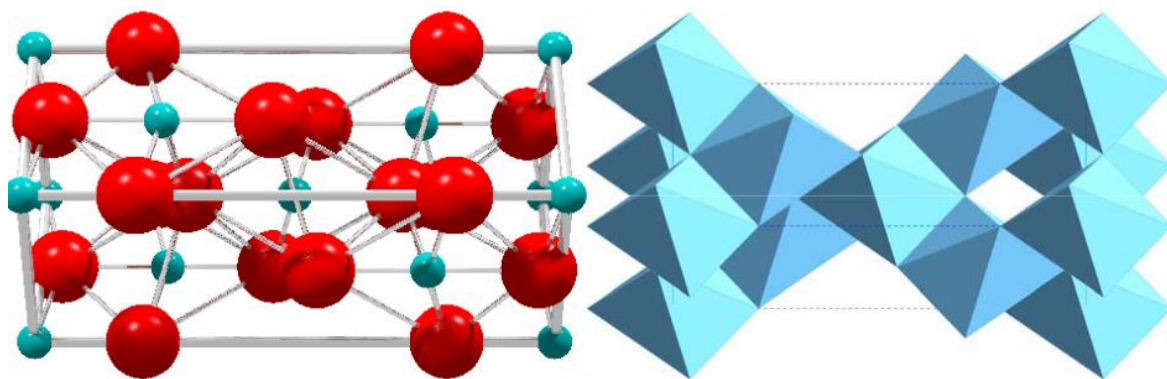


**Abbildung 11:** Links: Elementarzelle von Brookit, mit Sauerstoff als rote und Titan als blaue Kugeln. Rechts: oktaedrische Darstellung. <sup>[15]</sup>

Rutil kristallisiert tetragonal, wobei aus der Elementarzelle die Hauptstruktureinheit, ein Ti-Atom oktaedrisch umgeben von sechs O-Atomen, hervorgeht. Es befinden sich zwei  $\text{TiO}_2$ -Einheiten in einer Elementarzelle. Rutil ist die am häufigsten vorkommende Modifikation und kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit den Gitterkonstanten  $a = b = 0,459$  nm und  $c = 0,296$  nm. Anatas ist das am zweithäufigsten natürlich vorkommende Titandioxidmineral und kristallisiert ebenfalls tetragonal, jedoch in der Raumgruppe  $I4_1/amd$ , mit den Gitterkonstanten  $a = b = 0,379$  nm und  $c = 0,954$  nm. Die Hauptstruktureinheit ist wie bei Rutil der Sauerstoffoktaeder, in diesem Fall ist dieser ausschließlich über die Kanten mit den benachbarten Oktaedern verknüpft. Die Anatas-Elementarzelle besteht aus vier  $\text{TiO}_2$ -Einheiten.

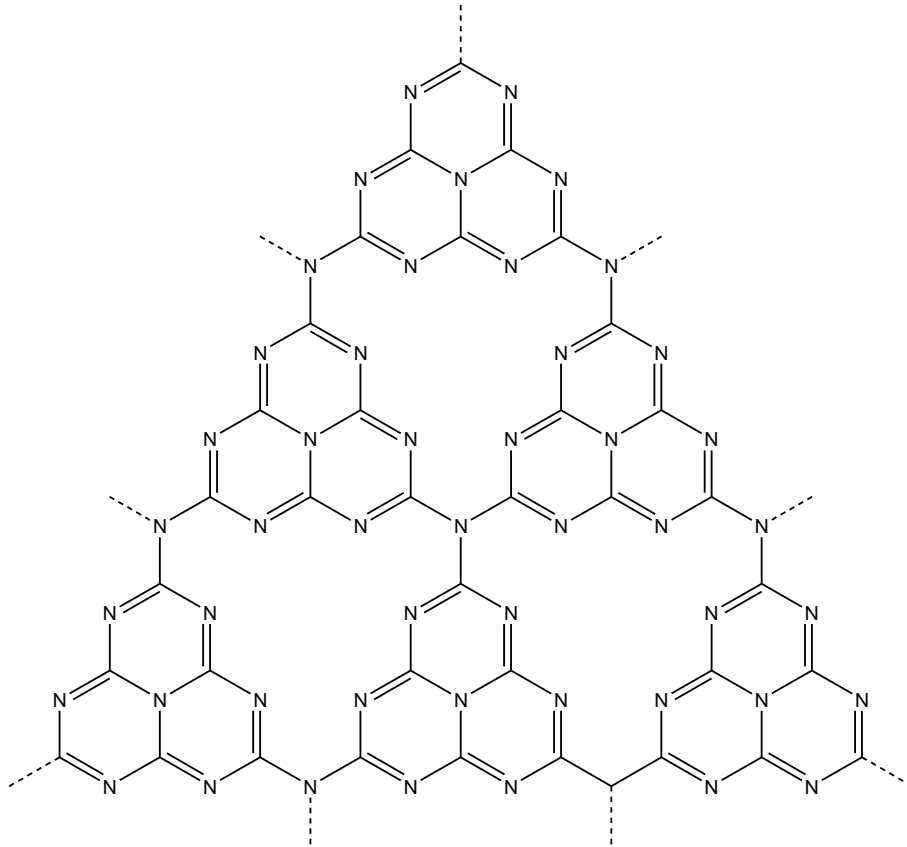


**Abbildung 12:** Links: Elementarzelle von Rutil, mit Sauerstoff als rote und Titan als blaue Kugeln. Rechts: oktaedrische Darstellung. <sup>[15]</sup>



**Abbildung 13:** Links: Elementarzelle von Anatas, mit Sauerstoff als rote und Titan als blaue Kugeln. Rechts: oktaedrische Darstellung. <sup>[15]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wird außerdem die katalytische Aktivität von Kompositen, bestehend aus graphitischem Carbonitrid (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) und Brookit untersucht. Die Struktur von graphitischem Carbonitrid ist der des graphitischen Kohlenstoffs ähnlich und besteht aus mehreren, gleich aufgebauten tri-*s*-Triazin-Schichten <sup>[16]</sup>, welche zur Namensgebung führten. Die Struktur einer solchen Schicht wird in Abb. 14 gezeigt.

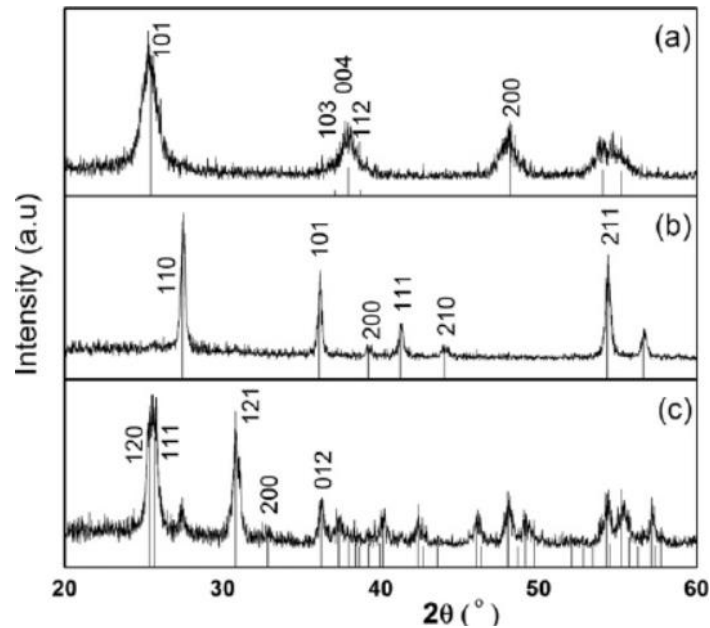


**Abbildung 14:** Struktur einer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Schicht.

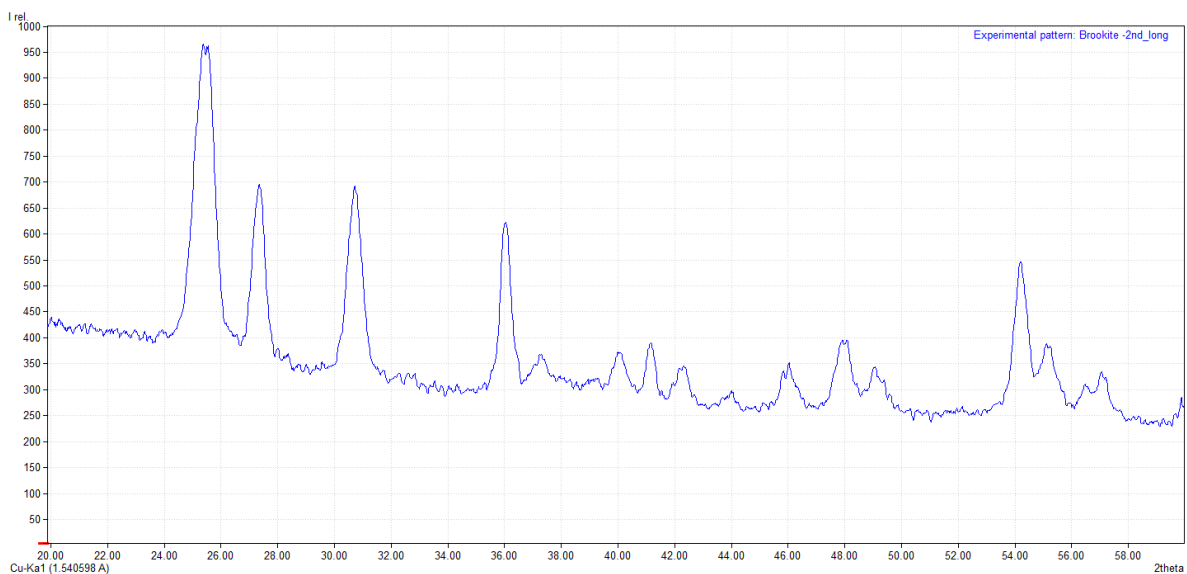
### 3.1.2 Analyse zur Charakterisierung des Katalysators durch Röntgendiffraktometrie

Die Analysen der synthetisierten Katalysatoren wurden von Frau Dr. Tran Thi Thuong Huyen und Herrn Dr. Farooq Ibad durchgeführt. Als Referenz für die Zuordnung und Überprüfung der charakteristischen Peaks von Brookit, dient das folgende Röntgendiffraktogramm.

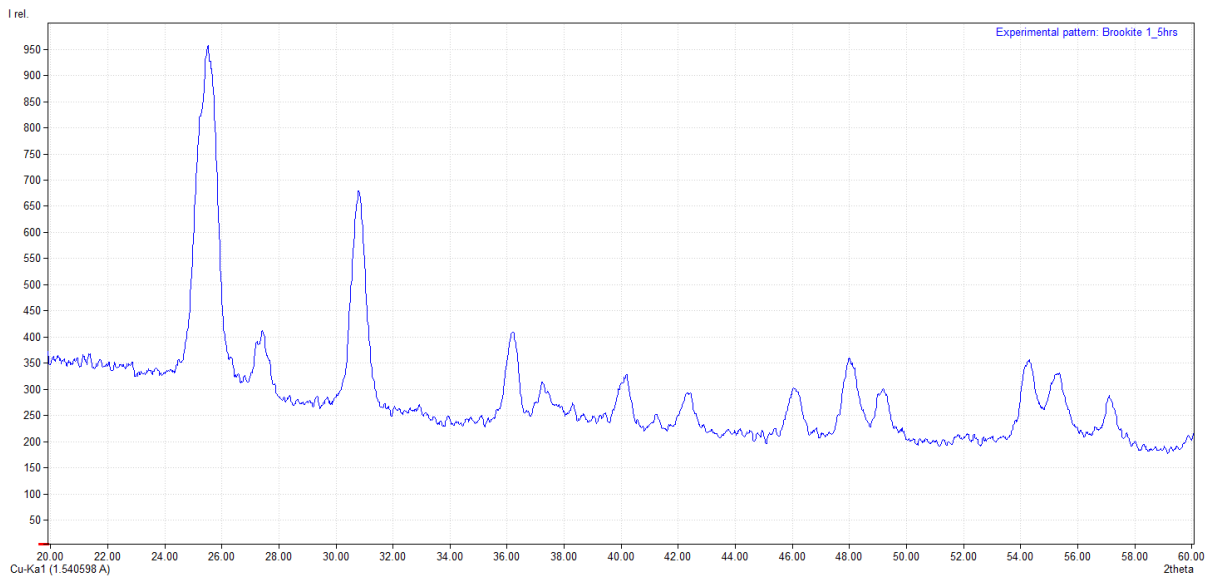
Die Diffraktogramme wurden mit der Software Match! 3 der Firma CRYSTAL IMPACT ausgewertet.



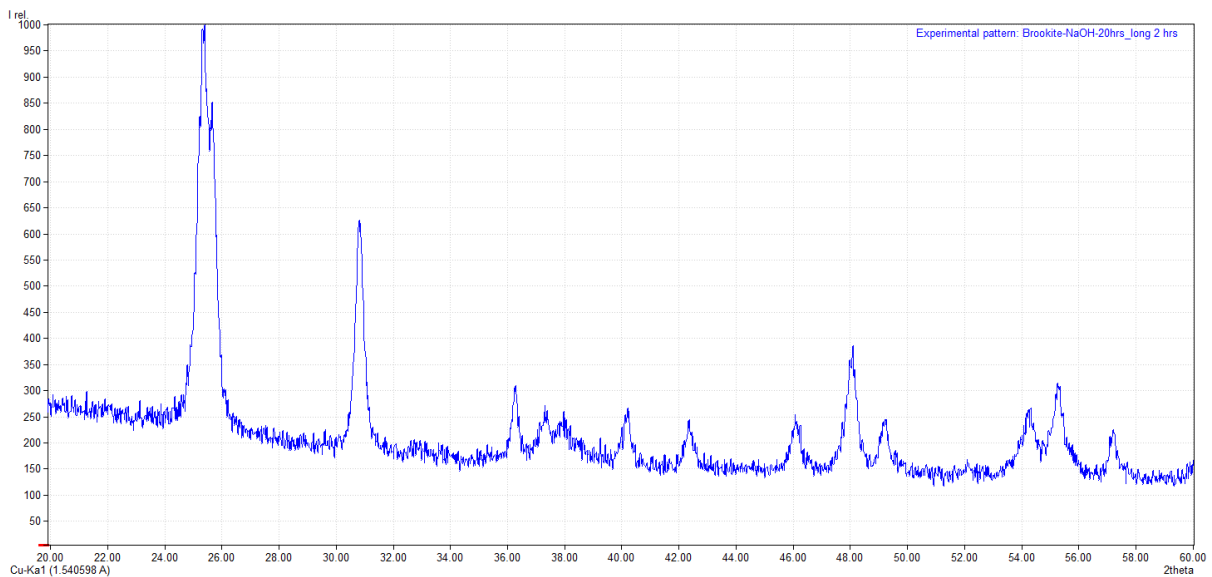
**Abbildung 15:** Röntgendiffraktogramm von Anatase (a), Rutil (b) und Brookit (c).<sup>[17]</sup>



**Abbildung 16:** Röntgendiffraktogramm des Komposits Brookit (69 %) / Rutil (31 %). 4 h Aufnahme.



**Abbildung 17:** Röntgendiffraktogramm des Komposits Brookit (89 %) / Rutil (11 %). 5 h Aufnahme.

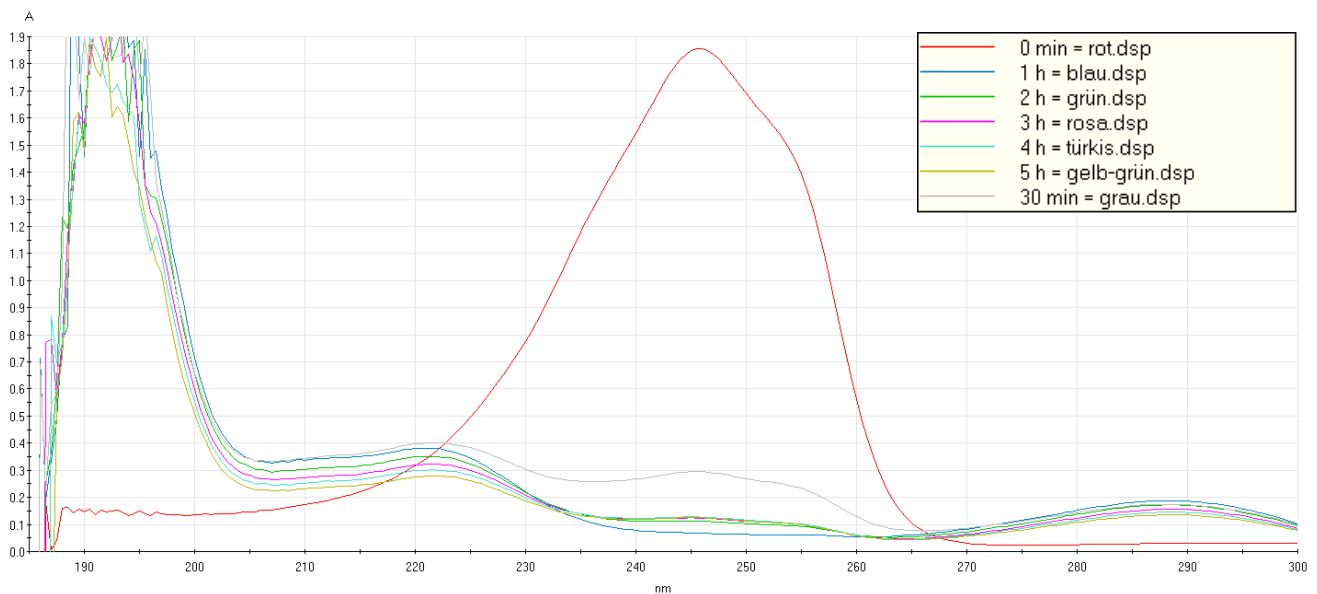


**Abbildung 18:** Röntgendiffraktogramm von Brookit (100 %). 3 h Aufnahme.

In allen Diffraktogrammen ist ein deutliches Signal bei ca.  $31^\circ$  ( $2\theta$ ) vorhanden, welches charakteristisch für Brookit ist. Damit kann Anatas, welches ein ähnliches Spektrum wie Brookit zeigt und sich mit diesem überlagern würde, als mögliche Modifikation ausgeschlossen werden. Das Signal bei ca.  $27,5^\circ$  ( $2\theta$ ) ist maßgebend für den Rutilgehalt und nimmt daher mit erhöhter Reinheit ab und ist bei Brookit (100 %) nicht mehr vorhanden. Die Reinheit wurde mit der Software Match! 3 berechnet.

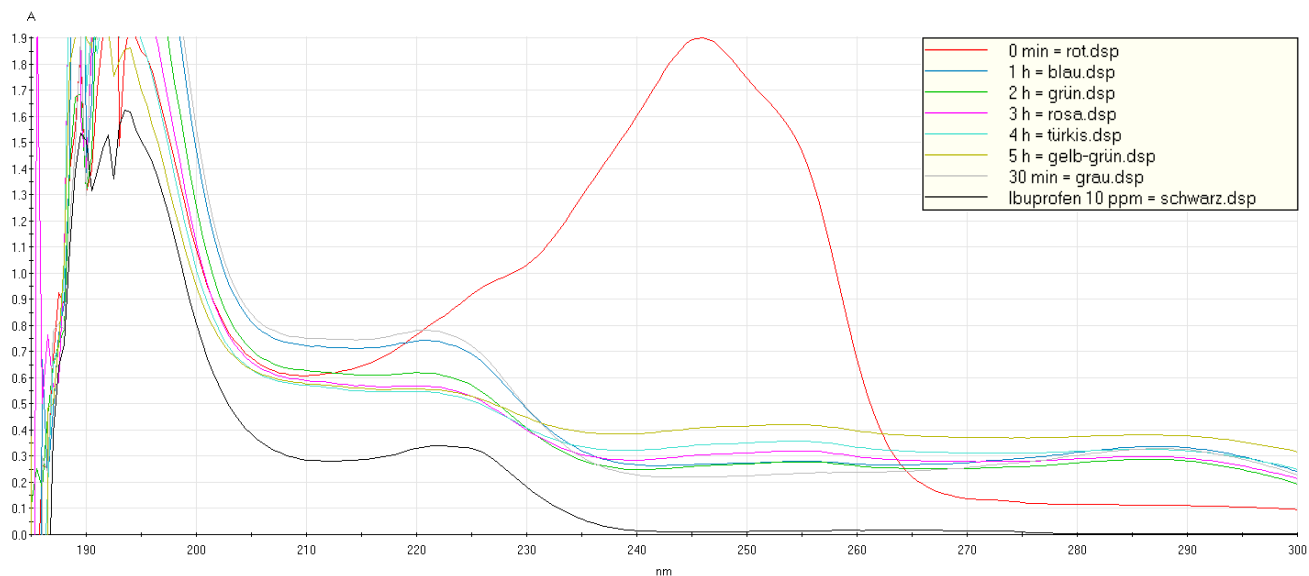
### 3.2 Photokatalytische Untersuchungen

Bei den Auswertungen der photokatalytischen Testungen muss im Vorfeld ein Problem erklärt werden. Es handelt sich dabei um die Messungen mit dem Scavenger Benzochinon. Benzochinon und dessen Nebenprodukte, die während des Abbaus entstehen absorbieren Licht im selben Wellenlängenbereich wie die Teststoffe und beeinflussen dadurch die Ergebnisse so, dass eine Korrektur nötig ist, um diese mit den Ergebnissen der anderen Scavenger vergleichen zu können. Der Abbau von Benzochinon kann dem folgenden UV/VIS-Spektrum entnommen werden.



**Abbildung 19:** UV/VIS-Spektrum: Abbau von Benzochinon (10 ppm = 2,5 mg in 250 ml). X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A. Abbau nach 0 min = rot, 30 min = grau, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis und 5 h = gelb-grün.

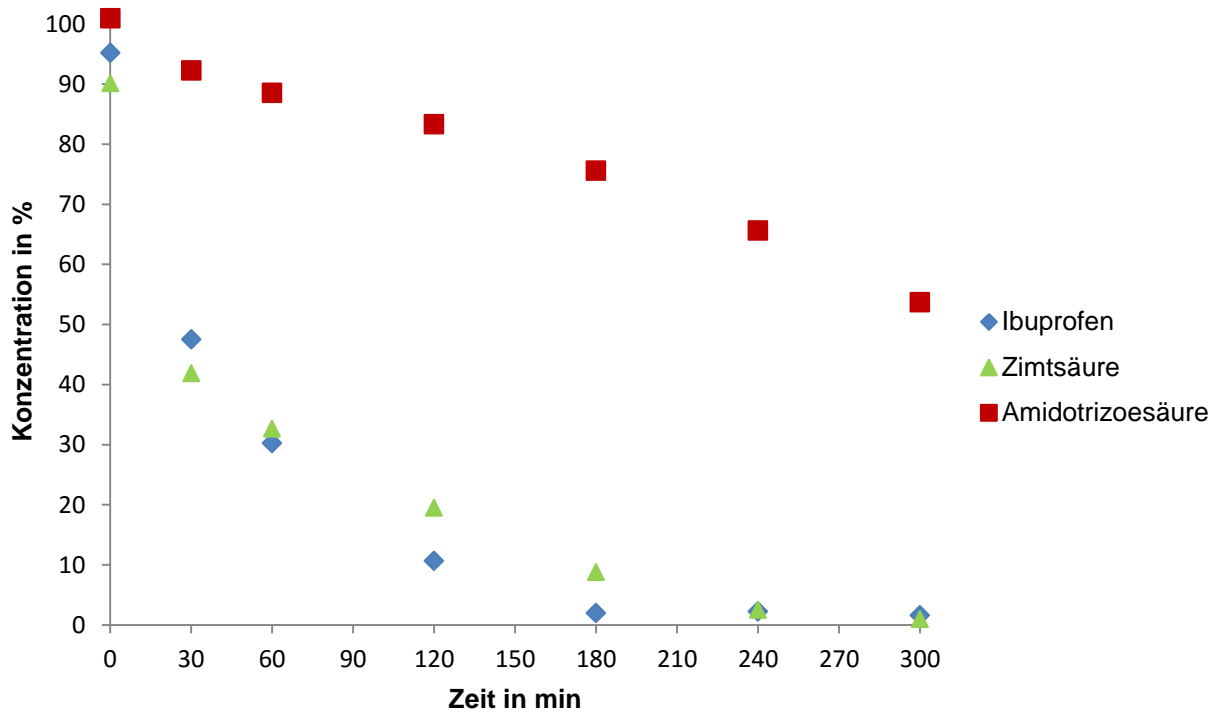
Abb. 19 beschreibt den photokatalytischen Abbau von Benzochinon, dabei spiegelt der 245,5 nm Peak den Abbau von Benzochinon wieder. Das reine Benzochinon-Spektrum ist die rote 0 min Linie und zeigt einen einzigen Peak bei 245,5 nm, das bedeutet dass die Peaks bei 288 und 221 Nebenprodukte sind, die während des photokatalytischen Abbaus entstehen.



**Abbildung 20:** UV/VIS-Spektrum: Scavenger-Messung: Abbau von Ibuprofen (10 ppm = 2,5 mg in 250 ml) unter Einfluss von Benzochinon (10 ppm = 2,5 mg in 250 ml). X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A. Abbau nach 0 min = rot, 30 min = grau, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis, 5 h = gelb-grün und Ibuprofen 10 ppm = schwarz.

Aus Abb. 20 ist ersichtlich, dass sich das UV/VIS-Spektrum von Ibuprofen durch den Scavenger Benzochinon zu höheren Intensitäten verschiebt. Aufgrund dessen ist eine Korrektur notwendig, da die Abbauraten sonst in dem Bereich um 200 % liegen würden und mit denen der anderen Scavenger nicht vergleichbar wären. Um dieses Problem zu lösen muss das gesamte Spektrum von Ibuprofen-Benzochinon der Grundlinie angepasst werden. Dazu wird für die Berechnungen der niedrigste Intensitätswert (30 min) des Ibuprofen-Benzochinon-Spektrums von der Intensität bei 221 nm abgezogen. Der Wert bei 0 min kann dafür und außerdem für die Berechnung des Abbaus nicht benutzt werden, da dies das alleinige Spektrum von Benzochinon ist. Daher wird für die Berechnungen das 30 min Spektrum bei der Ibuprofen-Benzochinon Scavenger-Messung als 10 ppm Ibuprofen Spektrum angesehen. Innerhalb der ersten 30 min geht der größte Teil der aktiven Spezies mit dem jeweiligen Scavenger eine Reaktion ein, wodurch der Abbau inhibiert wird. Damit ist der Fehler, dass bei der Scavenger-Messung mit Benzochinon nach 30 min immer 100 % Ibuprofen vorhanden sind, gering. Obwohl der Fehler wahrscheinlich gering ist, ist der Einfluss von Benzochinon auf den Abbau von Ibuprofen, durch die vorgenommene Korrektur, eine Abschätzung und keine exakte Aussage.

### 3.2.1 Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen durch TiO<sub>2</sub> P25 von Evonik

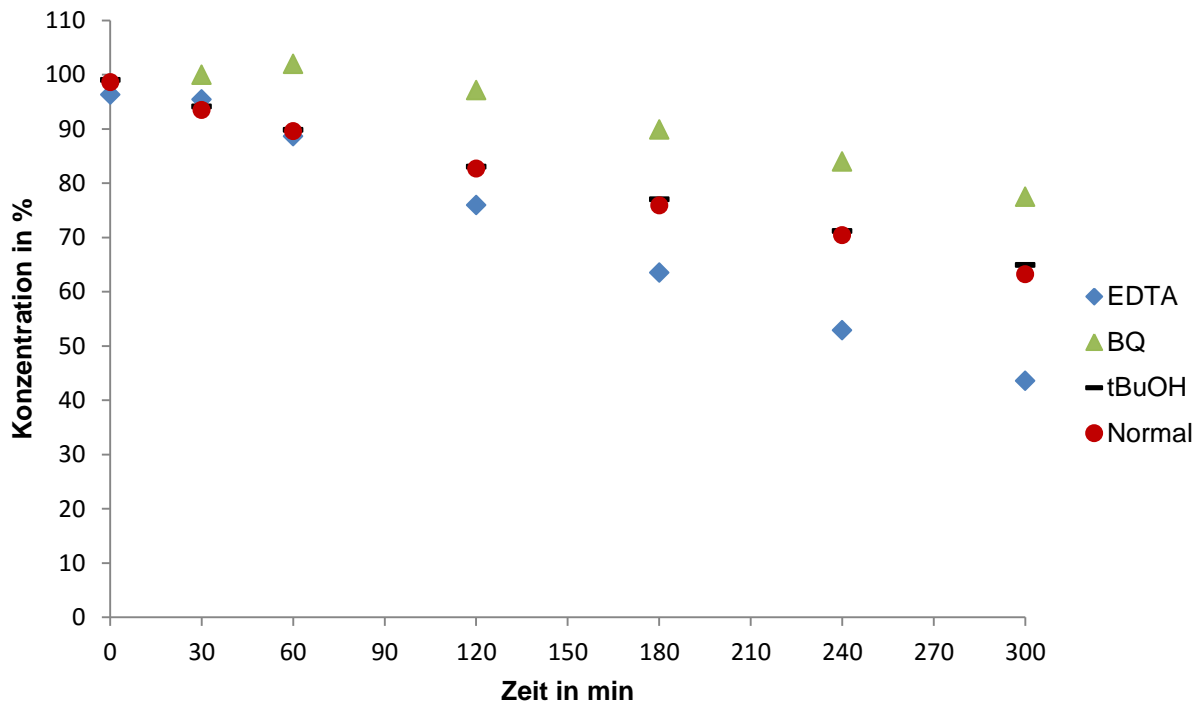


**Abbildung 21:** Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch TiO<sub>2</sub> P25. Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Testsubstanz auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln.

Der photokatalytische Abbau der Testsubstanzen durch den zurzeit kommerziell führenden Photokatalysator TiO<sub>2</sub> P25 von Evonik wird als Vergleich zu den nachfolgenden Messungen herangezogen.

### 3.2.2 Photokatalytische Testung mit Brookit (69 % Brookit / 31% Rutil)

#### 3.2.2.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger

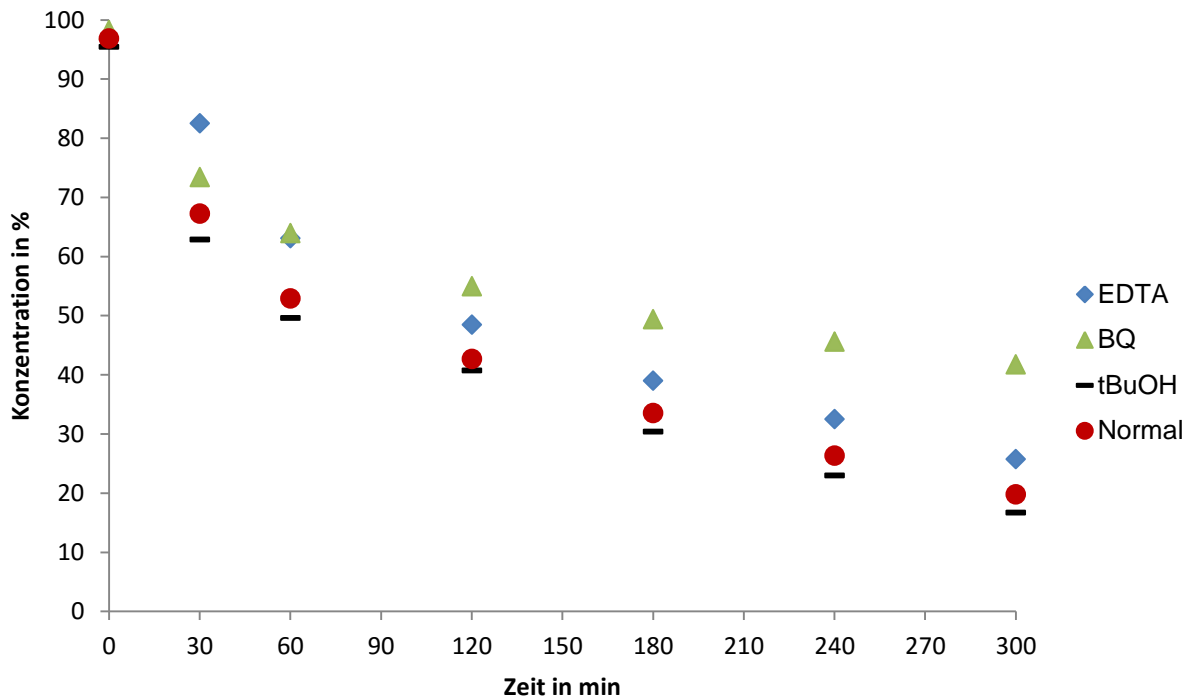


**Abbildung 22:** Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (69 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,474) mg EDTA; 2,5 (2,51) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Der photokatalytische Abbau von Ibuprofen durch Brookit (69 %) erfolgt mit gleichmäßiger Abbaugeschwindigkeit und zersetzt Ibuprofen zu ca. 36,8 %. In diesem und in den folgenden Graphiken wird deutlich, dass Benzochinon den größten Einfluss auf den Abbau hat. Es ist generell bekannt, dass die Superoxidradikale für den Großteil des Abbaus von organischen Molekülen verantwortlich sind, weshalb der Scavenger Benzochinon den Abbau am stärksten inhibiert. Wird jedoch das UV/VIS-Spektrum des Abbaus von Benzochinon (3. Ergebnisse und Diskussionen) herangezogen, wird deutlich, dass in den ersten 30 min mit eingeschalteter Lichtquelle Benzochinon fast vollständig zu einem Nebenprodukt umgesetzt wurde. Dieses Nebenprodukt absorbiert Licht im selben Wellenlängenbereich (221 nm) wie das aromatische System von Ibuprofen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Hydrochinon, das durch die

Reduktion von Benzochinon entsteht. Benzochinon ist damit nicht nur für den Einfang der Superoxidradikale zuständig, da durch das Spektrum vermutet werden kann, dass es direkt durch die vom VB ins LB angeregten Elektronen reduziert wird und damit, von Beginn an, die Bildung der Superoxidradikale verhindert. Das Einfangen der Hydroxylradikale übt nur einen sehr geringen Einfluss auf den Abbau von Ibuprofen aus. Hydroxylradikale reagieren vor allem mit den Protonen an den Seitenketten unter Bildung von  $H_2O$ . Die Bildung von Nebenprodukten des Ibuprofens ist dabei wahrscheinlicher, als eine vollständige Mineralisation zu  $CO_2$  und  $H_2O$ , da das Potential dieser Hydroxylradikale, das aromatische System von Ibuprofen zu spalten, geringer als das der Superoxidradikale ist. Der Einsatz von EDTA, als Scavenger für Elektronenlöcher zeigt ein, im Vergleich zu Brookit höherer Reinheit, deutlich verschiedenes Verhalten. Der Abbau wird hierbei durch den Zusatz von EDTA deutlich beschleunigt. Möglicherweise ist der höhere Anteil an Rutil für dieses Verhalten verantwortlich. EDTA wirkt entweder als Elektronenlochfänger und inhibiert damit den Abbau des zu zersetzenden Moleküls, oder fungiert als Elektronendonator und schiebt durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen Elektronen in das VB des Katalysators, womit die Anregung eines Elektrons vom VB ins LB wahrscheinlicher wird. Rutil besitzt im Vergleich zu Brookit eine geringere Bandlücke und es ist dadurch weniger Energie für eine Anregung nötig. Es werden mehr Elektronen ins VB angeregt, diese bilden an der Oberfläche Superoxidradikale die für den Abbau hauptsächlich verantwortlich sind.  $TiO_2$  P25 baut Ibuprofen nach 3 h fast vollständig zu 98 % ab (Abb. 21), während Brookit (69 %) nach derselben Zeit ca. 24,1 % des Ibuprofens zersetzt. Damit besitzt Brookit (69 %) eine deutlich geringere photokatalytische Aktivität als P25.

### 3.2.2.2 Abbau von Zimtsäure durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger



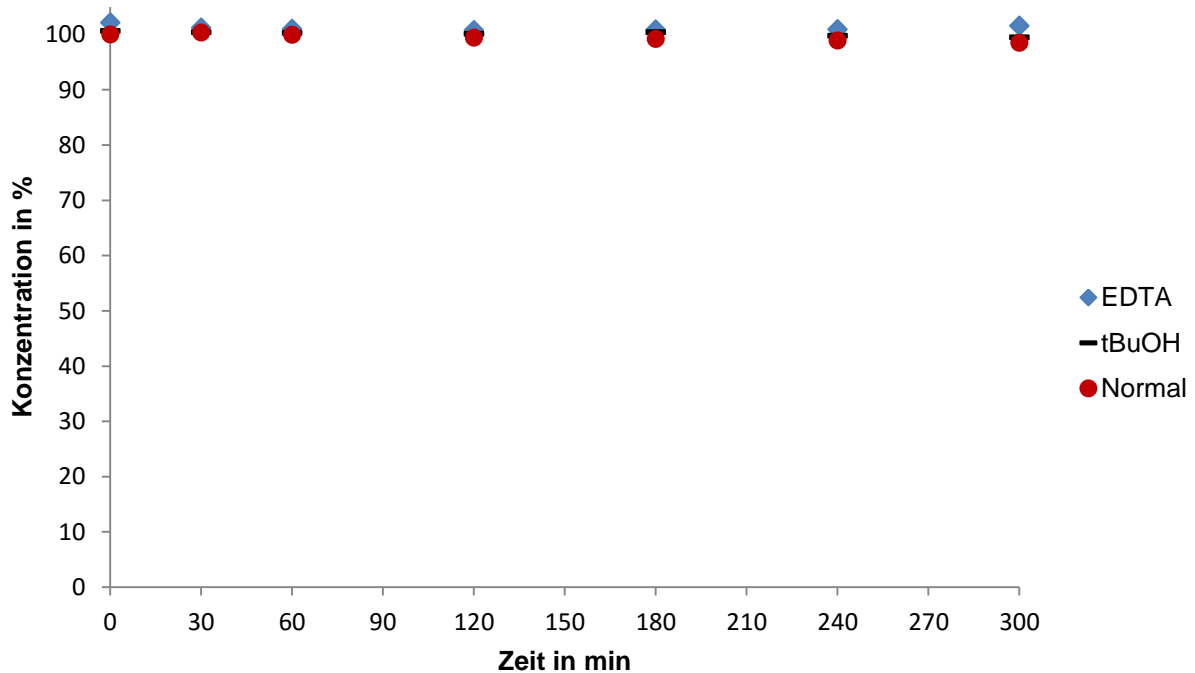
**Abbildung 23:** Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (69 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Zimtsäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,474) mg EDTA; 2,5 (2,47) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Die Mineralisation der Zimtsäure durch Brookit (69 %) erfolgt nach 5 h zu ca. 80 %. Innerhalb der ersten Stunde erfolgt ein schneller Abbau zu ca. 47,1 %, dieser nimmt im anschließenden Verlauf ab und erfolgt ab 2 h mit annähernd gleichbleibender Geschwindigkeit. Im Vergleich zum Abbau von Ibuprofen mit der Messung ohne Scavenger (Abb. 22, Normal), wird nach 5 h ca. 0,92 mg Ibuprofen und ca. 2 mg Zimtsäure abgebaut. Der Angriff auf die Doppelbindung der Seitenkette und der anschließenden Öffnung des aromatischen Systems erfolgt bei diesem Molekül wesentlich schneller. Der Einfluss der aktiven Spezies auf den Abbau der Zimtsäure ist dem des Ibuprofens ähnlich, wobei Benzochinon die Reaktion stark blockiert und tert-Butanol den geringsten Effekt aufweist. Tert-Butanol verursacht eine geringe Erhöhung des Abbaus um ca. 3 %. Möglicherweise entstehen durch die Hydroxylradikale stabilere Nebenprodukte der Zimtsäure, durch den Einfang der Hydroxylradikal würde somit der Abbau beschleunigt werden. Der Effekt ist sehr gering und es ist wahrscheinlich, dass die Konzentration der Zimtsäure in dem Becherglas

(Batch-Reaktor) mit tert-Butanol minimal geringer war. Anders als bei dem Abbau von Ibuprofen durch Brookit (69 %) inhibiert EDTA die Mineralisation der Zimtsäure. Die Elektronenlöcher werden durch die freien Elektronenpaar an den Stickstoffatomen von EDTA abgefangen, indem sie Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eingehen und nicht mehr mit der Zimtsäure reagieren.

Im Vergleich zu P25 welcher die Zimtsäure nach 4 h zu ca. 97,5 % und damit fast vollständig abgebaut hat, wird die Zimtsäure durch Brookit (69 %) nach 4 h zu ca. 73,6 % abgebaut. Brookit (69 %) kommt, bei diesem leicht zu zersetzenden Molekül, der Abbaurate von P25 sehr nahe und könnte damit für die Entfernung leichtabbaubarer Stoff eingesetzt werden.

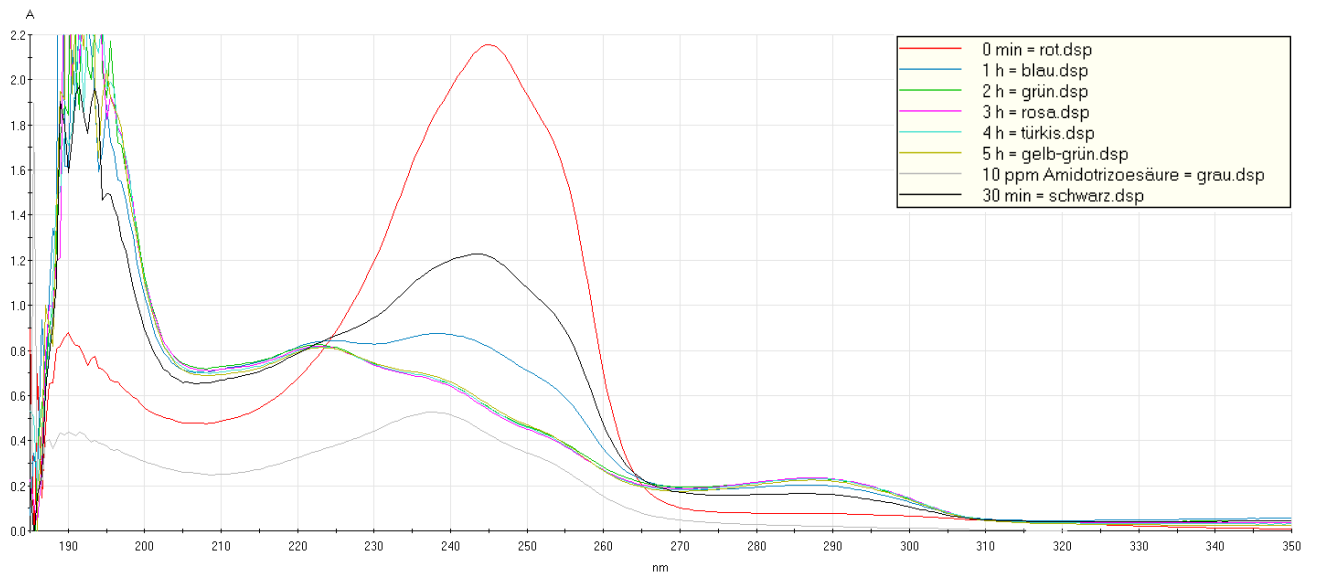
### 3.2.2.3 Abbau von Amidotrizoesäure durch Brookit (69 %), Testung mit Scavenger



**Abbildung 24:** Photokatalytischer Abbau von Amidotrizoesäure (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (69 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Amidotrizoesäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,459) mg EDTA und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Amidotrizoesäure ist ein schwer abbaubares Molekül und wird durch Brookit (69 %) zu ca. 1,5 % abgebaut. Das Abbaupotential dieser Katalysator Mischung (Brookit 69 % / Rutil 31 %) ist gering, wodurch Benzochinon nur langsam abgebaut wird. Amidotrizoesäure absorbiert im selben Wellenlängenbereich wie Benzochinon. In diesem Fall kann das UV/VIS-Spektrum für den Einfluss durch Benzochinon nicht ausgewertet werden, da Benzochinon erst nach 2 h hinreichend abgebaut wurde. Das UV/VIS-Spektrum der Benzochinon Scavenger-Messung von Amidotrizoesäure kann in Abb. 25 eingesehen werden. Weiterhin ist eine qualitative Aussage über den Einfluss der Scavenger auf den Abbau von Amidotrizoesäure, durch das geringe Abbaupotential des Katalysators, nicht möglich.

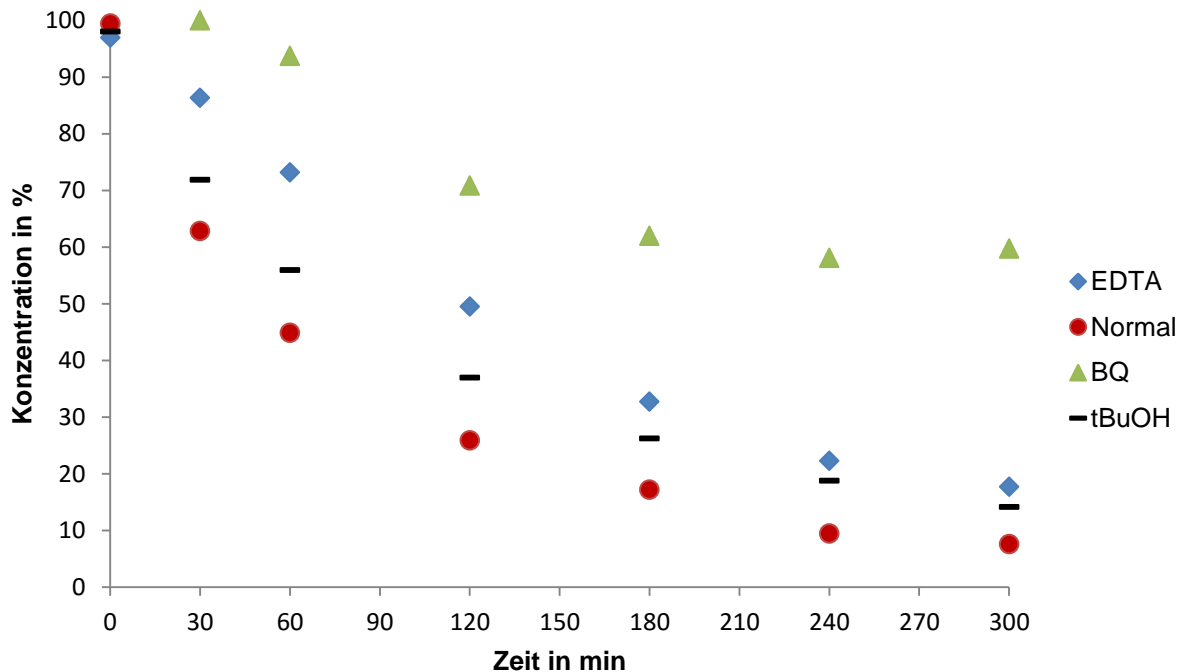
Amidotrizoesäure wird durch TiO<sub>2</sub> P25 nach 5 h zu ca. 46,3 % und damit fast zur Hälfte abgebaut. Der Abbau eines schwer entfernbaren Moleküls, wie Amidotrizoesäure, verdeutlicht den großen Unterschied hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität zwischen P25 und Brookit (69 %).



**Abbildung 25:** UV/VIS-Spektrum: Scavenger-Messung: Abbau von Amidotrizoesäure (10 ppm = 2,5 mg in 250 ml) durch Brookit (69 %) unter Einfluss von Benzochinon (10 ppm = 2,5 mg in 250 ml). X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A Abbau nach 0 min = rot, 30 min = schwarz, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis, 5 h = gelb-grün und Ibuprofen 10 ppm = grau.

### 3.2.3 Photokatalytische Testung mit Brookit (89 % Brookit / 11 % Rutil)

#### 3.2.3.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger



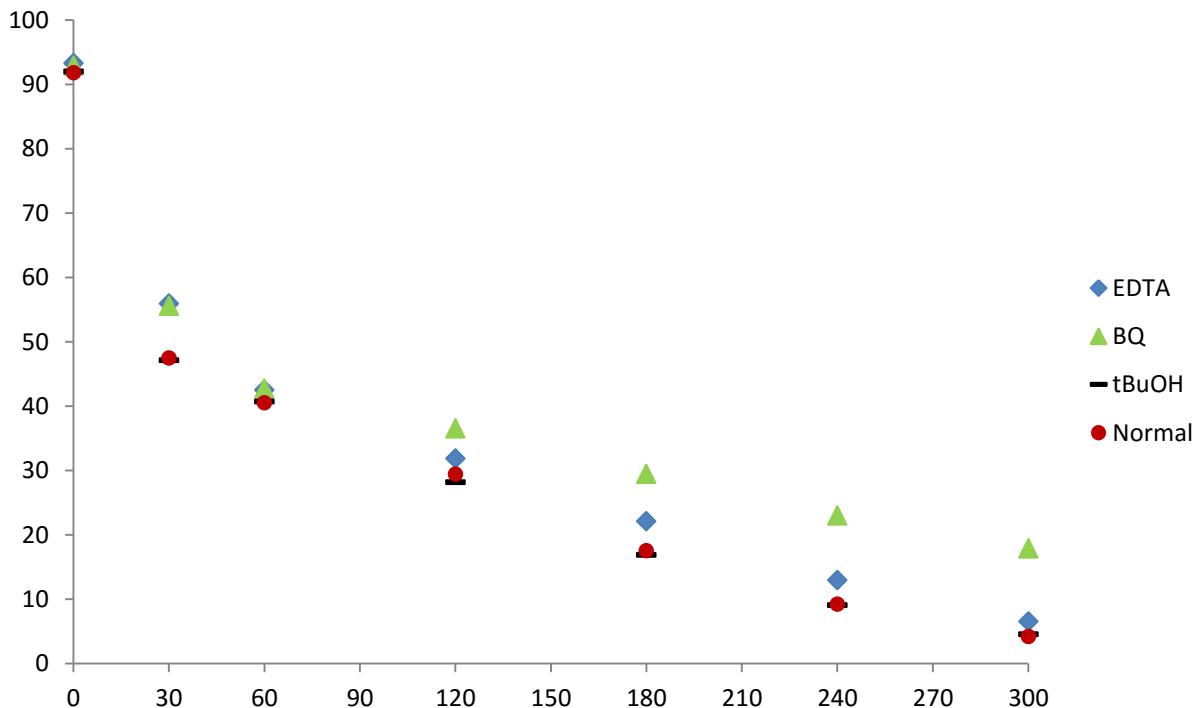
**Abbildung 26:** Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (89 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,463) mg EDTA; 2,5 (2,45) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Das Komposit aus 89 % Brookit und 11 % Rutil besitzt eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität, als das Komposit mit einem höheren Anteil an Rutil und baut Ibuprofen nach 5 h zu 92,4 % ab. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist durch die höhere Aktivität, besonders innerhalb der ersten Stunde, zu erkennen und es werden 55,1 % des Ibuprofens zersetzt. Im weiteren Verlauf des Abbaus nimmt die Geschwindigkeit leicht ab und erreicht nach 4 h ein Minimum, da zwischen 4 h und 5 h ca. 0,05 mg (2 %) Ibuprofen abgebaut werden. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Rutil die Modifikation von TiO<sub>2</sub> ist, welche die geringste photokatalytische Aktivität aufweist. Wie zuvor in Punkt 3.2.2.1 erwähnt übt Benzochinon, mit der Reduktion durch die Elektronen des LB und den Protonen durch das dissoziierten H<sub>2</sub>O zu Hydrochinon, den größten Einfluss auf den Abbau aus und inhibiert diesen nach der ersten Stunde um ca. 89 %. EDTA geht Donor-Akzeptor-

Wechselwirkungen mit den Elektronenlöchern ein und verhindert dadurch eine Oxidation von Ibuprofen. Nach der ersten Stunde wird durch EDTA der Abbau um ca. 49 % blockiert. Tert-Butanol hat den geringsten Einfluss und verhindert den Abbau nach der ersten Stunde zu ca. 20 %. Im Vergleich zu den vorherigen Abbauraten mit tert-Butanol liegt eine stärkere Inhibierung des Abbaus, durch den Einfang der Hydroxylradikale, vor. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist der höhere Anteil an Brookit. Brookit besitzt eine höhere Bandlücke (3,14 eV) als Rutil (3,02 eV) <sup>[19]</sup>, sodass bei einem Komposit mit einem höheren Anteil an Brookit mehr Energie benötigt wird, um Elektronen-Loch-Paare zu bilden. Dem entsprechend sind Energie und Lebenszeit der freien Ladungsträger höher und die Bildung von Hydroxylradikalen, welche von beiden gebildet werden können, wahrscheinlicher. Die erhöhte Menge an Hydroxylradikalen begünstigt den Abbau von Ibuprofen, welcher durch den Einsatz des Scavengers verlangsamt wird.

Der Vergleich zu P25 zeigt, dass Brookit (89 %) ca. zwei weitere Stunden benötigt um die photokatalytische Effizienz von P25 zu erreichen. Damit ist Brookit (89 %) wesentlich aktiver als Brookit (69 %) und beseitigt nach 3 h 82,8 % des Ibuprofens.

### 3.2.3.2 Abbau von Zimtsäure durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger



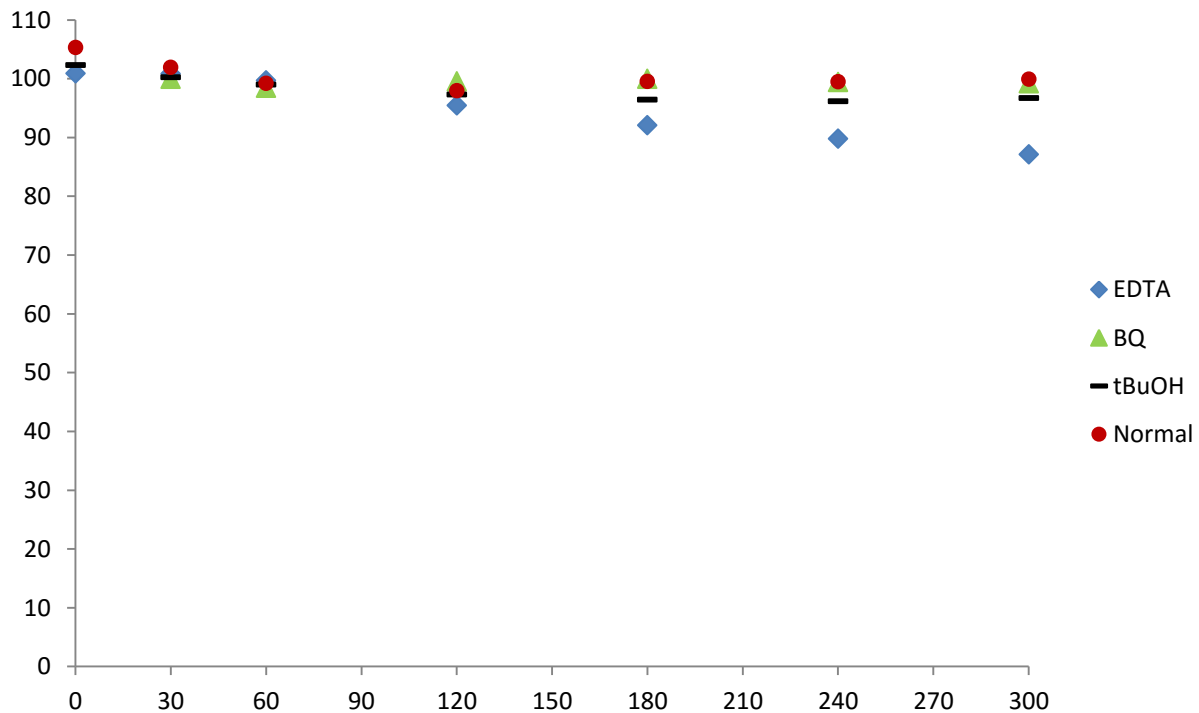
**Abbildung 27:** Photokatalytischer Abbau von Zimtsäure (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (89 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Zimtsäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,465) mg EDTA; 2,5 (2,47) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Mit Brookit (89 %) erfolgt nach 5 h ein Abbau von ca. 87,6 % der Zimtsäure. In der ersten halben Stunde werden bereits 44,3 % des Moleküls zersetzt. Bis 3 h folgt ein stetiger Abbau mit verminderter Geschwindigkeit, die sich im weiteren Verlauf geringfügig verringert. Aufgrund der Doppelbindung an der Seitenkette ist Zimtsäure ein leicht abbaubares Molekül und wird besonders zu Beginn des photokatalytischen Abbaus schnell zersetzt. Verglichen mit Ibuprofen ist für den photokatalytischen Abbau eine geringere Menge an aktiver Spezies notwendig. Aufgrund dessen fällt der Effekt der Scavenger, auf die photokatalytische Zersetzung, geringer aus. Der Einfluss der Scavenger und damit die Tendenz, den photokatalytischen Abbau zu inhibieren BQ > EDTA > tBuOH, bleibt gleich.

In Bezug auf den photokatalytischen Abbau von Zimtsäure erreicht Brookit 89 % nach 5 h annähernd die Effektivität von P25. Außerdem ist auffällig, dass der Abbau von Zimtsäure durch diese, im Vergleich zu Brookit (69 %), photokatalytisch aktiveren Katalysatoren nur innerhalb der ersten halben Stunde der photokatalytischen Reaktion ein schneller Abbau

erfolgt. Der wahrscheinliche Grund für dieses Verhalten ist die leicht abbaubare Seitenkette der Zimtsäure.

### 3.2.3.3 Abbau von Amidotrizoesäure durch Brookit (89 %), Testung mit Scavenger



**Abbildung 28:** Photokatalytischer Abbau von Amidotrizoesäure (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (89 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Amidotrizoesäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,465) mg EDTA; 2,5 (2,56) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

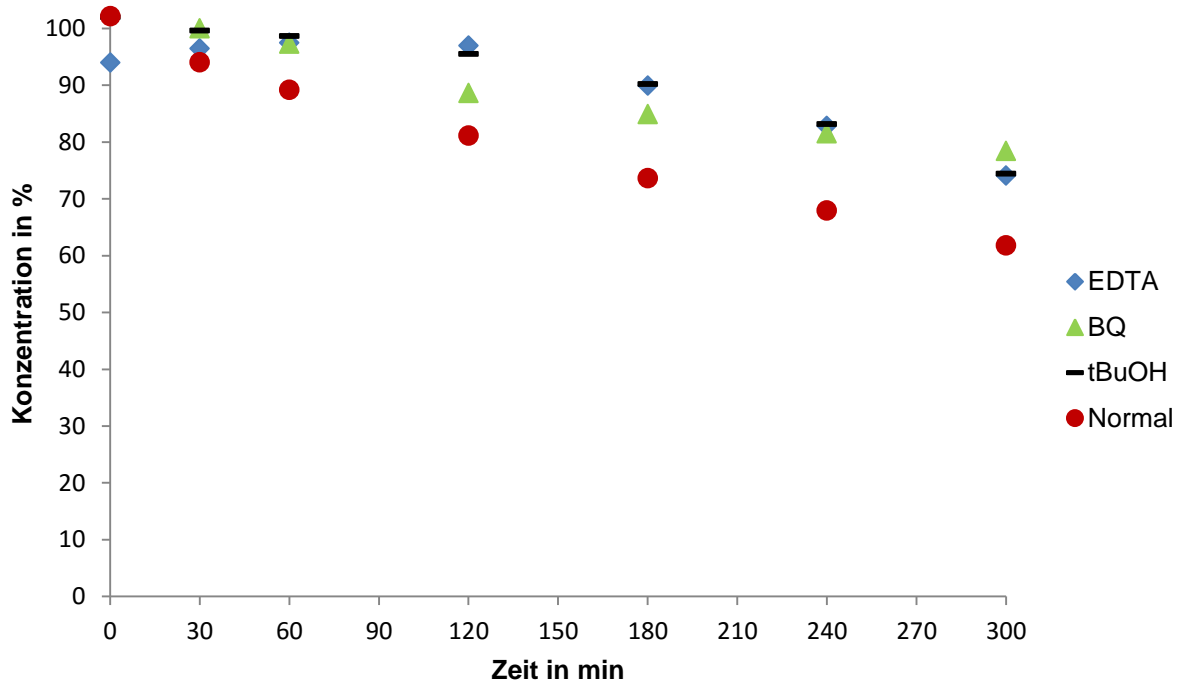
Die Verwendung des, im Vergleich zum 69 % - Brookit - Katalysators, deutlich aktiveren 89 % - Brookit - Katalysators erzielt bei der Zersetzung der schwer abbaubaren Amidotrizoesäure einen geringen Fortschritt. Die Probennahme der Adsorptionsphase (0 min = 30 min Rühren im Dunkeln) der Messung ohne Scavenger zeigt, dass die Konzentration des Schadstoffes bei ca. 105 % liegt und entspricht damit ca. 2,63 ppm. Nach zwei Stunden erfolgt ein Abbau von 7 %, allerdings steigt der Abbau im folgenden Zeitverlauf auf ca. 100 % an. Der Grund für eine ansteigende Abbaurate ist die Partialoxidation des Schadstoffes zu Nebenprodukten, welche einen höheren Extinktionskoeffizienten aufweisen. Die Aktivität des Katalysators ist in Bezug auf den Abbau von Amidotrizoesäure so gering, dass eine qualitative Aussage über den Effekt der Scavenger tert-Butanol und Benzochinon nicht möglich ist. Die Abbaurate der EDTA-Messung zeigt, dass der Scavenger die photokatalytische Reaktion am stärksten beeinflusst. Es erfolgt keine Reaktion mit der aktiven Spezies, um diese aus der Lösung zu entfernen und damit den Abbau zu inhibieren,

stattdessen wird der Abbau durch den Scavenger beschleunigt. In Punkt 3.2.2.1 wird erklärt, dass EDTA sowohl als Scavenger und als Elektronendonator agieren kann. Durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen können nach der Adsorption Elektronen in das Valenzband des Katalysators geschoben werden, wodurch eine Anregung dieser wahrscheinlicher und der Abbau beschleunigt wird.

Im Vergleich zu Brookit (69 %) wird durch Brookit (89 %) eine höhere Abbaurate mit anschließender Partialoxidation erzielt. Die Aktivität dieser Mischung ist in Bezug auf P25 gering, da dieses Molekül zu ca. 46,3 % von P25 photokatalytisch zersetzt wird.

### 3.2.4 Photokatalytische Testung mit Brookit (100 %)

#### 3.2.4.1 Abbau von Ibuprofen durch Brookit (100 %), Testung mit Scavenger



**Abbildung 29:** Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch Brookit (100 %). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Scavengeranteil des jeweiligen Batch-Reaktors mit der tatsächlich abgewogenen Menge in Klammern: 1,46 (1,472) mg EDTA; 2,5 (2,50) mg Benzochinon (BQ) und 0,1 ml tert-Butanol (tBuOH). Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Normal = Messung ohne Scavenger.

Der photokatalytische Abbau von Ibuprofen durch reines Brookit erfolgt nach 5 h zu ca. 38,2 %. Der Katalysator baut den Schadstoff mit annähernd gleichbleibender Geschwindigkeit stetig ab. Innerhalb der ersten Stunde verläuft der Abbau geringfügig schneller, als in den darauffolgenden Stunden. Alle Scavenger-Messungen zeigen, dass der Einfang der beteiligten aktiven Spezies die Reaktion inhibiert. Die Abschätzung des relativen Einflusses der verschiedenen Spezies ist durch die niedrige Aktivität des Photokatalysators und den daraus folgenden geringen Unterschieden, zwischen den Scavengern, erschwert.

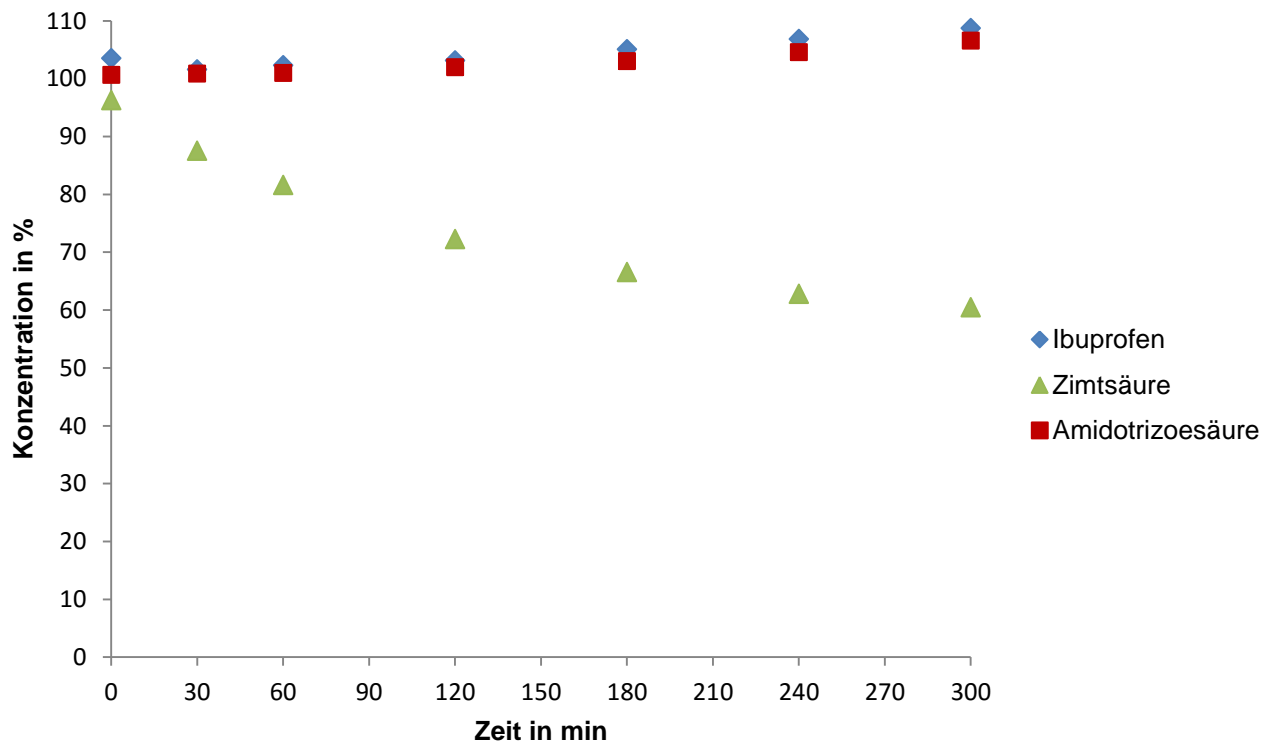
Das Brookit (100 %) wurde durch eine hydrothermale Behandlung unter basischen Bedingungen synthetisiert. Dazu wurde 1 g amorphes TiO<sub>2</sub> mit einer NaOH-Lösung versetzt bis PH 10 (0,2 g NaOH auf 50 ml dest. H<sub>2</sub>O) erreicht wurde und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Suspension bei 200 °C für 20 h in den Trockenschrank gestellt. Es

wurde versucht das Produkt durch den Peptisationsschritt weiter zu reinigen, um mögliches Rutil zu entfernen. Der Feststoff setzte sich komplett bei 7000 u/min ab und es konnte keine überstehende Lösung, die Brookit-Nanopartikel enthält, abdekantiert werden. Möglicherweise können durch diese hydrothermale Behandlung keine Nanopartikel hergestellt werden. Im Vergleich zu P25 oder dem hergestellten Brookit (89 %) suspendiert das Brookit (100 %) nicht in Wasser. Einerseits ist der Grund dafür wahrscheinlich die Partikelgröße und es wurden keine Nanopartikel hergestellt. Andererseits ist es denkbar, dass im Gegensatz zur sauren Behandlung, durch die basische Behandlung die Wasserstoffatome an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  deprotoniert wurden und sich die Oberflächeneigenschaften, in Bezug auf die Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}$ , verändert haben. Diese Faktoren führen zu einer Verminderung der photokatalytischen Aktivität des Katalysators. Die Tatsache das Brookit (100 %) kein Komposit, wie eine Mischung aus Brookit und Rutil ist, führt ebenfalls zu einer Abnahme der photokatalytischen Leistung. Da keine Trennung der Ladungsträger, bei einem reinen Festkörper-Halbleiter erfolgt, sind die Rekombinationsraten höher und die Lebenszeit geringer. Die Auswirkung der Abnahme der photokatalytischen Effizienz des Katalysators kann bei einem Vergleich zwischen reinem Brookit und den Kompositen aus Rutil und Brookit realisiert werden.

### 3.2.5 Photokatalytische Testung mit g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

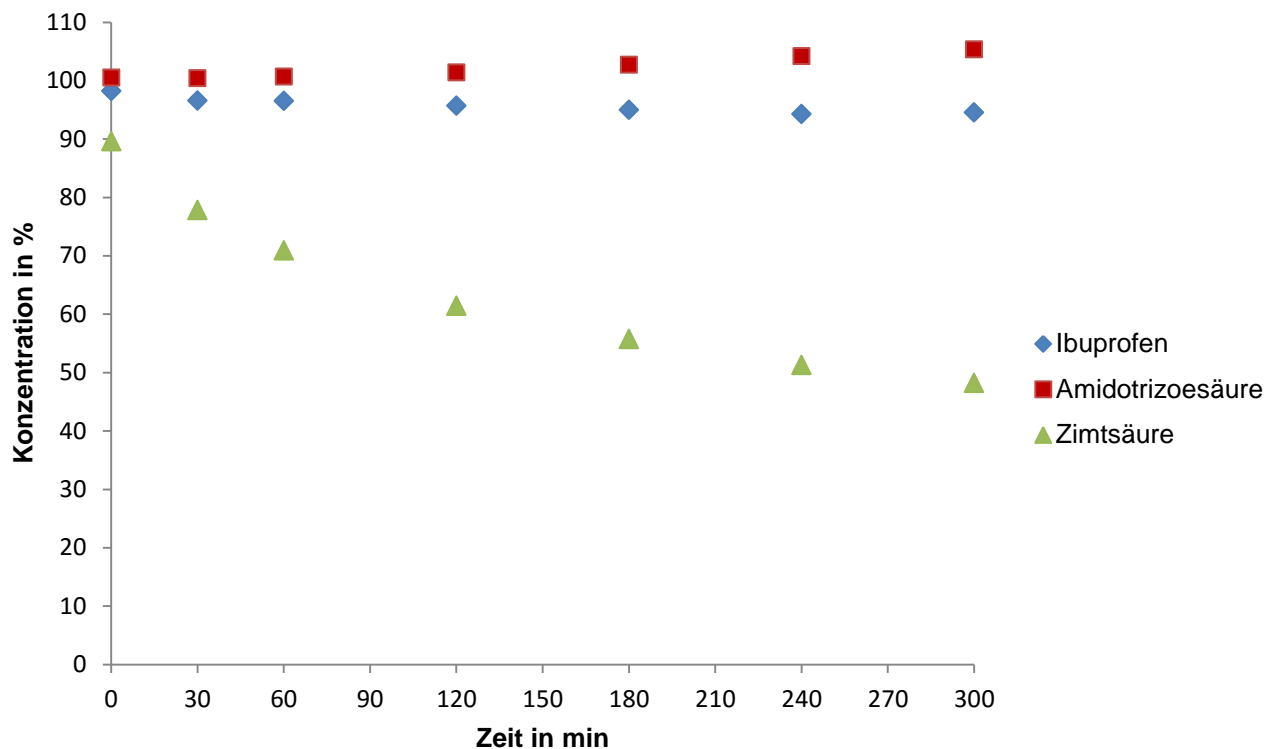
Die Graphiken aus diesem Abschnitt werden in einem zusammenhängenden Text ausgewertet.

#### 3.2.5.1 Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen durch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nicht kalziniert)



**Abbildung 30:** Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nicht kalziniert). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Testsubstanz auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln.

### 3.2.5.2 Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen durch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C)



**Abbildung 31:** Photokatalytischer Abbau der Testsubstanzen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Testsubstanz auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln.

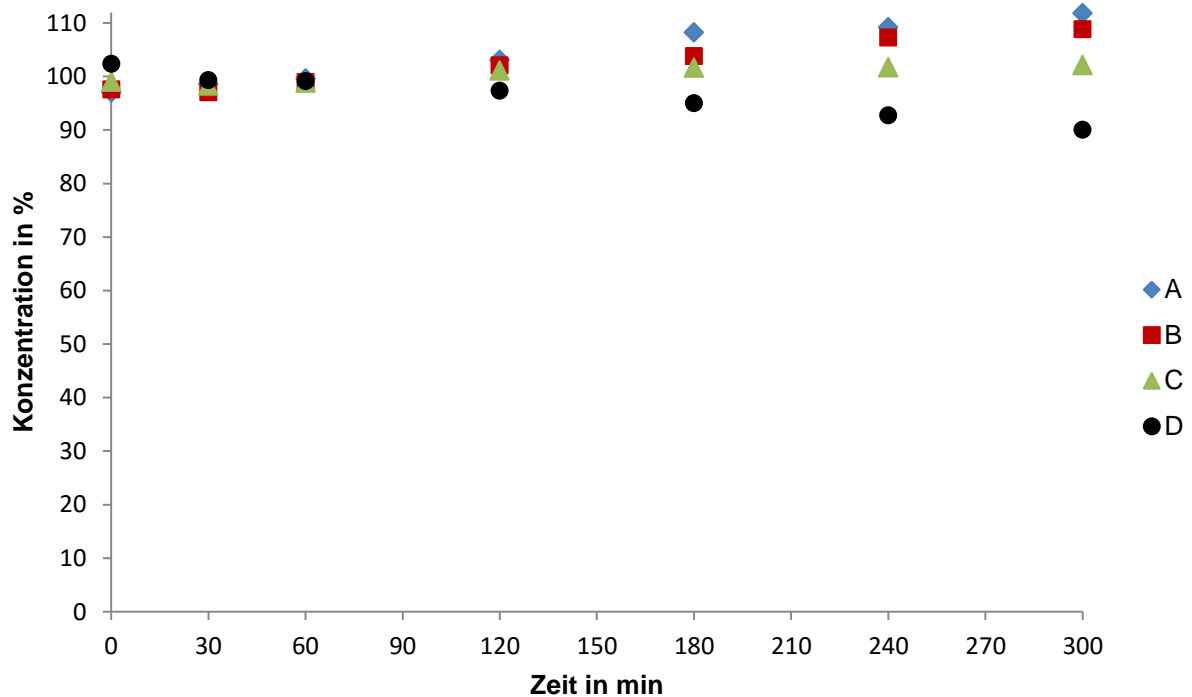
Vor der eigentlichen Herstellung der Brookit - g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Komposite wird die photokatalytische Effizienz der Carbonitride überprüft. Der photokatalytische Abbau von Amidotrizoesäure durch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> führt sowohl bei der kalzinierten, als auch bei der nicht kalzinierten Variante zu einem Anstieg des Abbaus. Dieses Verhalten kann durch Partialoxidation zu Nebenprodukten, welche einen höheren Extinktionskoeffizienten, als die 10 ppm Amidotrizoesäure-Lösung besitzen, erklärt werden. Die photokatalytische Aktivität graphitischer Carbonitride lässt sich durch einen Kalzinierungsprozess steigern. Während nach 5 h bei dem nicht kalzinierten g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine Partialoxidation des Ibuprofens von 5,2 % stattfindet, erfolgt durch die kalzinierte Version ein Abbau von 3,7 %. Zimtsäure wird nach 5 h durch das nicht kalzinierte Carbonitrid zu 35,8 % und durch das kalzinierte zu 41,4 % abgebaut. Anhand dieser Daten wird deutlich, dass graphitische Carbonitride nicht das Abbaupotential der TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren erreicht. Das Potential könnte durch einen längeren Kalzinierungsprozess erhöht werden, da bei diesem Schritt mit hohen Ausbeuteverlusten zu rechnen ist, wurde nur

für 1 h bei 550 °C kalziniert. Der große Vorteil von graphitischen Carbonitriden liegt im Herstellungsprozess. Sie werden durch Melamin synthetisiert und können auf Anfrage preiswert, in großtechnischen Maßstäben produziert werden. Außerdem beträgt die Bandlücke von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 2,7 eV <sup>[16]</sup> und ist damit in der Lage einen Teil des sichtbaren Lichts zu absorbieren. Komposite vom Typ 2 oder 3 mit einem reinen Halbleiter wären dabei besonders von photokatalytischem Interesse.

### 3.2.6 Photokatalytische Testung mit Kompositen aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

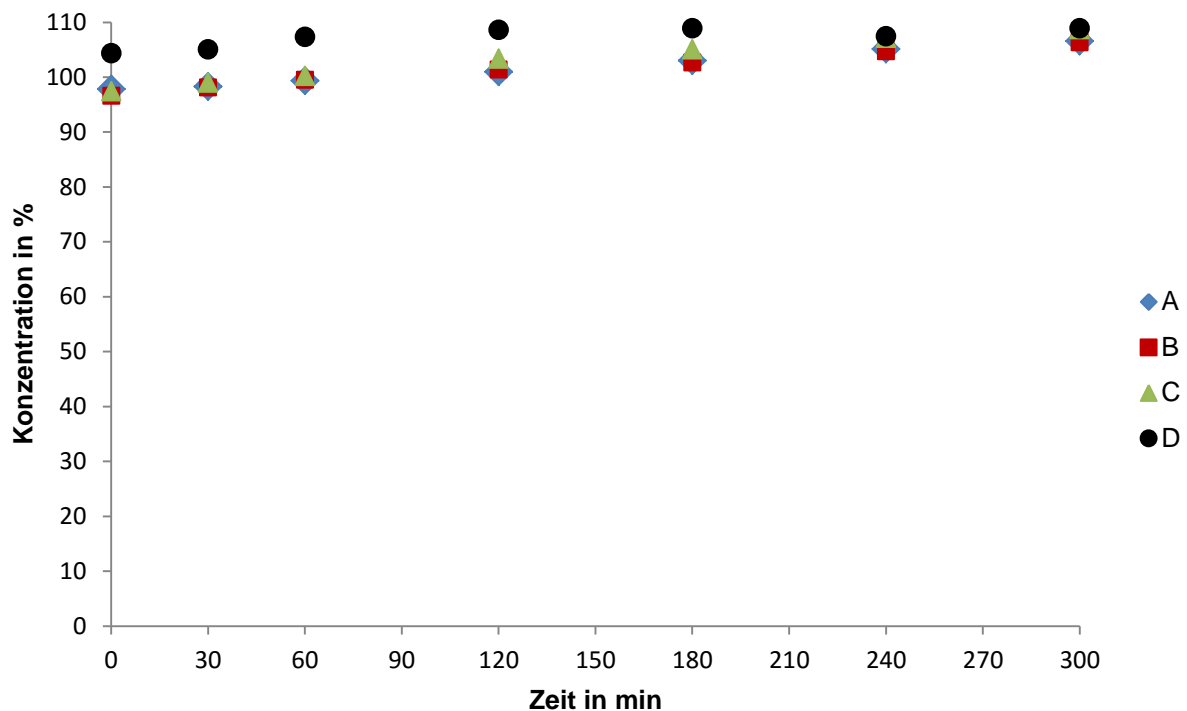
Die Graphiken aus diesem Abschnitt werden in einem zusammenhängenden Text ausgewertet.

#### 3.2.6.1 Abbau von Ibuprofen durch Komposite aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nicht kalziniert)



**Abbildung 32:** Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch verschiedene Komposite aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nicht kalziniert). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. A = 10% Brookit / 90% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B = 25% Brookit / 75% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C = 50% Brookit / 50% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, D = 75% Brookit / 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 3.2.6.2 Abbau von Ibuprofen durch Komposite aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C)



**Abbildung 33:** Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen (10 ppm) als Funktion der Zeit durch verschiedene Komposite aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kalziniert bei 550 °C). Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. A = 10% Brookit / 90% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B = 25% Brookit / 75% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C = 50% Brookit / 50% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, D = 75% Brookit / 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Beim Abbau von Ibuprofen durch Komposite verschiedener Anteile aus Brookit (89 %) und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erfolgt in allen Fällen eine Partialoxidation zu Nebenprodukten. Die einzige Mischung bei der ein Abbau beobachtet wird, ist das Komposit D mit nicht kalzinierten g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, welches Ibuprofen zu ca. 12,3 % zersetzt. Das Komposit D enthält den größten Anteil an der photokatalytisch aktiveren Komponente, nämlich 75 % Brookit (89 %), wodurch ein Abbau wahrscheinlicher wird. Es erfolgt jedoch nur ein Schadstoffabbau durch das Komposit D des nicht kalzinierten g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, welches eine geringere photokatalytische Aktivität, als die bei 550 °C kalzinierte Version, vorzeigt. Möglicherweise konnte sich während der Adsorptionsphase (30 min Rühren im Dunkeln) ein Teil des Brookits vom Komposit lösen und in der Lösung suspendieren, wodurch dieser Abbau ausgelöst wurde. Aus dem Vergleich der Abb. 32 und 33 mit dem Abbau von Ibuprofen durch Brookit (89 %) ist ersichtlich, dass der Zusatz von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu einer deutlichen Minderung der photokatalytischen Aktivität des

Komposits Brookit 89 % / Rutil 11 % führt. Aus den photokatalytischen Testungen der  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Abb. 30 und 31) geht hervor, dass deren photokatalytische Fähigkeit Schadstoffe abzubauen wesentlich geringer, als die von Brookit und Brookit-Rutil Kompositen ist. Brookit besitzt eine höhere Dichte als  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , wodurch selbst bei der Mischung aus 75 % Brookit und 25 %  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  das Carbonitrid den größeren Volumenanteil ausmacht. Es wird daher vermutet, dass das  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  die Brookit-Nanopartikel einschließt und das gesamte Licht absorbiert, sodass Brookit keine Wirkung auf den photokatalytischen Abbau ausüben kann.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 von Evonik ist zurzeit der kommerziell führende Photokatalysator, welcher mit der zu Verfügung gestellten Anlage, einen schnellen Abbau der wasserverschmutzende Schadstoffe gewährleistet. So wird Ibuprofen nach 3 h fast vollständig zersetzt und die schwer abbaubare Amidotrizoesäure wird nach 5 h zur Hälfte abgebaut. Die in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren können einen Abbau des Schadstoffmoleküls, in dieser Zeit, nicht gewährleisten und sind damit weniger Effizient als P25. Das Komposit aus Brookit 89 % und Rutil 11 % besitzt die höchste photokatalytische Aktivität, der in dieser Arbeit hergestellten Photokatalysatoren. Ibuprofen wird durch dieses Komposit nach 3 h zu ca. 83 % und nach 5 h zu ca. 92 % photokatalytisch abgebaut. Im Vergleich zu P25 zeigt das Brookit (89 %) - Komposit eine durchaus akzeptable Abbaurrate, welche durch einen geeigneten Herstellungsprozess hinreichend verbessert werden könnte. P25 ist ein Komposit bestehend aus ca. 80 % Anatas und 20 % Rutil<sup>[18]</sup>. Damit müsste zunächst eine Mischung mit geeignetem Verhältnis aus Brookit und Rutil gefunden werden, da das Brookit (89 %) - Komposit nicht zwangsläufig das größte photokatalytische Potential besitzt. Desweiteren hat die Oberflächenbeschaffenheit und die Größe der Partikel einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität des Katalysators, welche im Herstellungsprozess von P25 möglicherweise berücksichtigt wurden und bereits optimiert sind.

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit wird deutlich, dass das Abbaupotential von graphitischen Carbonitriden wesentlich geringer, als das der Brookit - Katalysatoren ist. Nach 5 h wurde Ibuprofen zu 5 % durch das bei 550 °C kalzinierte g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zersetzt. Da für die Experimente dieser Arbeit eine größere Menge an kalzinierten g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> benötigt wurde, ist das g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aufgrund der bekannten Ausbeuteverluste, nur für 1 h kalziniert worden. Der Kalzinierungsprozess von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei 550 °C würde mit einem höheren Zeitaufwand, zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität des g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> führen. G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> besitzt eine kleinere Dichte als Brookit, sodass darauf geachtet werden muss, wenig g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> einzusetzen (1-20 %), um die photokatalytisch aktivere Komponente nicht von der Lichtquelle abzuschirmen. Der Einsatz von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Katalysatoren wäre besonders für die Trinkwasseraufbereitung von großem Interesse, da dieses über Melamin preiswert und im großtechnischen Maßstab für die Industrie zugänglich ist. Um ein großes Spektrum für die Absorption der Lichtenergie zu nutzen, eignet sich ein Komposit aus einem Halbleiter, der das UV - Spektrum weitgehend abdeckt und g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, da es aufgrund seiner geringen Bandlücke einen Teil des sichtbaren Lichts absorbiert. Die Entwicklung von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Kompositkatalysatoren ist ein wichtiger Aspekt, welcher auch von ökologischer Bedeutung ist. Durch einen geeigneten

Photokatalysator könnte das Abwasser einer Abwasserreinigungsanlage, vor dem Auslauf in die nächstgelegenen Gewässer, von geringen Kontaminationen an persistenten Pharmazeutika befreit und die fortschreitende Bioakkumulation dieser Verunreinigungen gestoppt werden.

## 5. Anhang

### 5.1 Synthesen

#### 5.1.1 Synthese von Brookit

Die Herstellung von Brookit erfolgt durch drei wesentliche Schritte, die Präparation von amorphen  $\text{TiO}_2$ , gefolgt von der hydrothermalen Behandlung mit anschließender Peptisation. Die nachfolgende Vorschrift zur Herstellung von Brookit-Nanopartikel wurde der Quelle [17] entnommen.

Zunächst werden 105 ml frisch abdestilliertes Isopropanol in einen 500 ml Rundkolben gegeben und mittels Eisbad unter Rühren auf 0 °C abgekühlt. Ist die Temperatur eingestellt werden 20 ml Titan(IV)-isopropoxid zugegeben, welches zuvor unter Argon gesetzt wurde, um eine vorzeitige Hydrolyse zu verhindern. In einem 250 ml Tropftrichter werden 105 ml Isopropanol und 1,15 ml bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt und anschließend langsam über einen Zeitraum von ungefähr 5 h zur 0 °C kalten Lösung getropft. Danach wird die milchig-weiße Lösung für 24 h bei RT gerührt, ohne das Reaktionsgefäß abzudecken. Nach den 24 h wird die Suspension bei 9000 u/min für 10 min mit einer Eppendorf Centrifuge 5804R zentrifugiert. Der weiße Niederschlag wird zweimal mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , einmal mit Ethanol gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Es wurden 1,3 g amorphes  $\text{TiO}_2$  (1) erhalten. Die abzentrifugierte klare Lösung wird mit 1000 ml dest. Wasser versetzt und 24 h gerührt. Die Lösung wurde drei Tage stehen gelassen, sodass sich der Feststoff absetzen konnte. Danach wurde die überschüssige Lösung abdekantiert und die verbliebene Suspension zentrifugiert. Der Feststoff wird zweimal mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , einmal mit Ethanol gewaschen und für 6 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Es wurden 5 g amorphes  $\text{TiO}_2$  (2) erhalten.

Es folgt der zweite Schritt, die Hydrothermale Behandlung. Dazu wird in einem 120 ml Teflongefäß 1 g amorphes  $\text{TiO}_2$  (2) mit 41,7 ml 3 M Salzsäure (25 ml 37 % HCl + 75 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) für 30 min bei RT gerührt. Das Gefäß wird fest in einem Autoklaven verschlossen und für 7 h bei 175 °C in den Trockenschrank gestellt. Vor der Peptisation wird der Autoklave zum Abkühlen über Nacht stehengelassen.

Die Suspension wird gleichmäßig in zwei Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und für 10 min bei 9000 u/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Feststoff wird jeweils mit 60 ml dest. Wasser aufgeschlämmt und gerührt. Um Brookit und Rutil zu trennen

wird bei 7000 u/min 10 min lang zentrifugiert und die überstehende Lösung, in der sich Brookit-Nanopartikel befinden wird aufbehalten. Der Feststoff wird ein zweites Mal mit 60 ml dest. H<sub>2</sub>O peptisiert und 10 min bei 7000 u/min zentrifugiert. Es wird eine zweite Lösung mit Brookit-Nanopartikeln erhalten. Beide Lösungen werden ein weiteres Mal 10 min bei 7000 u/min zentrifugiert, um restliches Rutil zu entfernen. Das Wasser wurde bei 40 °C mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt.

### **5.1.2 Synthese von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

In einen 250 ml Rundkolben werden 1,5 g Pluronic<sup>®</sup> F68 und 5 g Melamin mit 150 ml dest. H<sub>2</sub>O vermischt. Der Kolben wird unter Rückfluss und Rühren 1 h lang erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, werden 3 ml einer H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Lösung (1:1) zugefügt. Der ausgefallene Feststoff wird mit einer Fritte abgesaugt und für 3 h im Trockenstank bei 80 °C getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in einem Quarzröhrenofen bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Der Prozess erfolgt unter Argonstrom und beginnt mit der Erhitzung auf 380 °C mit 5 °C/min, danach auf 600 °C mit 1,5 °C/min. Es wurden 1,8 g erhalten.

### **5.1.3 Kalzinierung von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

1,54 g des gelben Feststoffes wird in einem Tiegel gegeben und im Muffelofen bei 550 °C kalzinert. Aufgrund der bekannten Verlusten wird das g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 1 h lang hochgeheizt, bis 550 °C erreicht sind, anschließend wird diese Temperatur für 1 h gehalten. Es wurden 0,67 g erhalten.

### **5.1.4 Herstellung der Brookit (89 %) / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Komposite**

Die jeweiligen Anteile der Komponenten werden mithilfe der ABT 100-5M KERN Analysenwaage in einen Mörser eingewogen. Es folgt eine zehnmünütige Vermischung der Stoffe durch einen Spatel. Anschließend werden die Komponenten durch einen Pistell 20 min kräftig verrieben. Mörser und Pistell wurde vor dem Beginn einer neuen Mischung gründlich mit konzentrierter HCl gereinigt.

## **5.2 Photokatalytische Testung**

### **5.2.1 Herstellung der Schadstofflösungen**

Um eine 10 ppm - Schadstofflösung herzustellen werden 10 mg des jeweiligen Stoffes mit einer ABT 100-5M KERN Analysenwaage abgewogen und in einem 1 l Maßkolben mit bidest. Wasser aufgefüllt.

### **5.2.2 Testung**

In je vier 250 ml Bechergläser werden 250 ml einer 10 ppm - Schadstofflösung gegeben und 10 mg des jeweiligen Katalysators eingewogen (ABT 100-5M KERN Analysenwaage). Die Bechergläser werden in eine, auf vier Rührwerken, stehende Metallbox gestellt. Auf dieser Box befindet sich ein Gesichtsbräuner von Phillips der mit vier UV-Röhren, deren Leistungsdichte  $17,3 \text{ W/m}^2$  beträgt, ausgestattet ist. Zunächst werden die Lösungen 30 min bei ausgeschalteter Lichtquelle gerührt, worauf die Probennahme (Probe: 0 min) folgt. Danach erfolgt eine Probennahme nach jeweils 30 min bei eingeschalteter Lichtquelle (Probe: 30 min, 1 h). Anschließend werden vier Proben nach jeweils 1 h genommen (Probe: 2 h, 3 h, 4 h, 5 h). Die Proben werden mithilfe eines UV/VIS - Spektrometers ausgewertet.

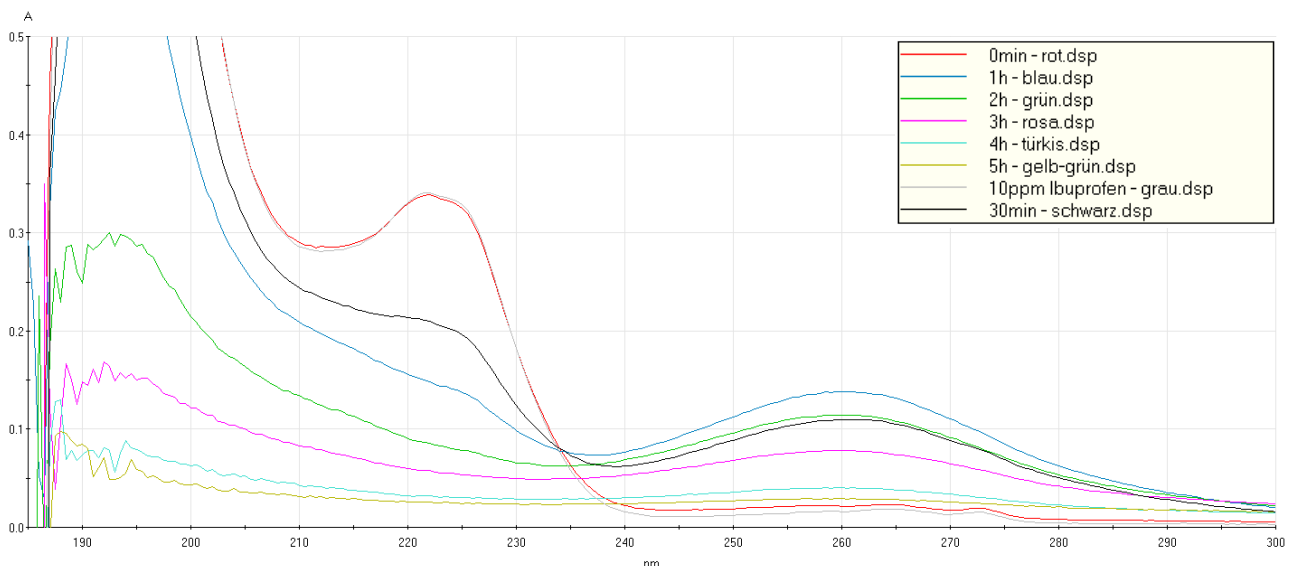
### **5.2.3 Testung mit Scavenger**

Die Probennahme der photokatalytischen Testung mit Scavenger erfolgt wie in Punkt 5.2.2 beschrieben. Der jeweilige Scavenger wird abgewogen und in ein Becherglas gegeben. Die Scavenger wurden immer mit der folgenden Masse abgewogen, EDTA (1,46 mg), tert-Butanol (0,1 ml) und Benzochinon (2,5 mg). Da EDTA in dieser geringen Menge schwer abzuwiegen ist, wurden 14,6 mg in 10 ml bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gelöst und für eine Messung wurde 1 ml dieser Lösung entnommen.

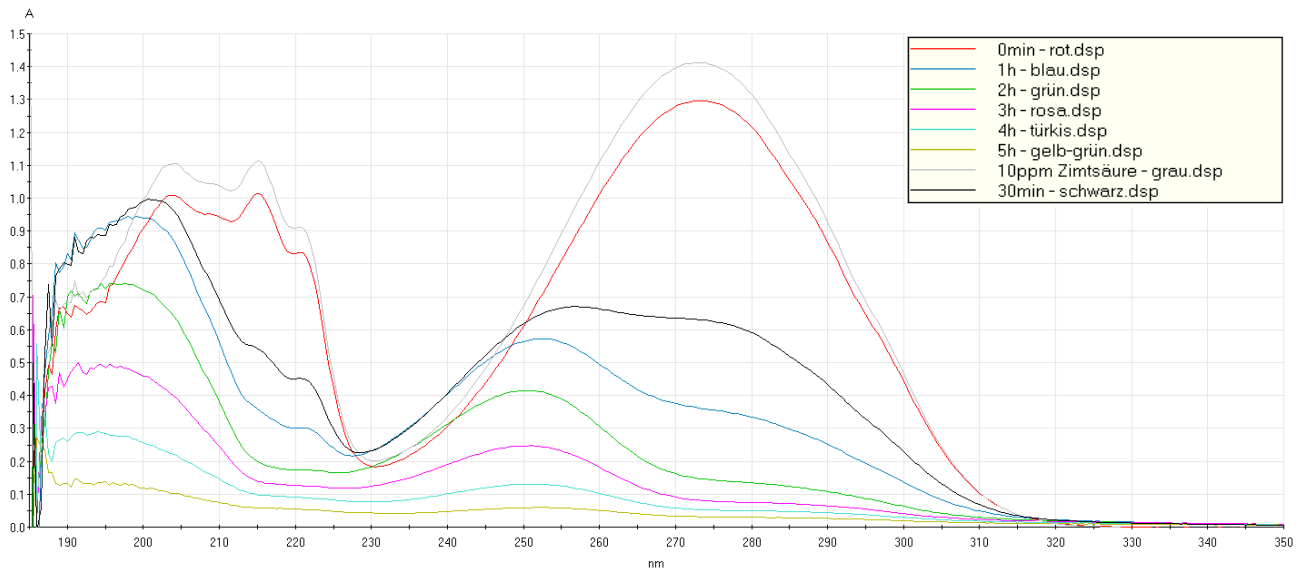
### 5.3 Analysierung der Proben durch das UV/VIS - Spektrometer

Zur Auswertung der photokatalytischen Messungen wird ein UV/VIS - Spektrum durch das PERKIN ELMER UV/VIS Spektrometer Lambda 19 aufgenommen. Nachdem das Gerät in Betrieb genommen wurde, müssen 30 min abgewartet werden, sodass die Lampe des Photometers genügend Intensität besitzt. Für die Aufnahmen des Spektrums werden die Probenlösungen in 4 ml Küvetten der Firma Starna GmbH gegeben. Diese Küvetten besitzen eine Schichtdicke von 10 mm. Zur Spektrenaufnahme erfolgt zunächst eine Blindwertmessung, dazu wird in beide Küvetten 4 ml bidest. H<sub>2</sub>O gegeben und die Messung gestartet. Daraufhin folgen die Messungen der einzelnen Proben, dabei bleibt eine Küvette mit bidest. H<sub>2</sub>O als Referenz im Spektrometer. Nach jeder Messung wird der Inhalt der Küvette gut herausgeschüttelt und es verbleiben nur wenige Mikroliter, die keinen großen Einfluss auf die nachfolgende Messung ausüben, da mit der Probe angefangen wird, die am wenigsten Schadstoff enthält (Probe: 5 h). Nachdem eine Probenreihe vermessen wurde, wird die Küvette vor der nächsten Messung mit bidest. H<sub>2</sub>O gereinigt. Die Messung im Photometer wird durch die Software Lambda SXP/P gesteuert, mit der auch die Spektren aufgerufen wurden.

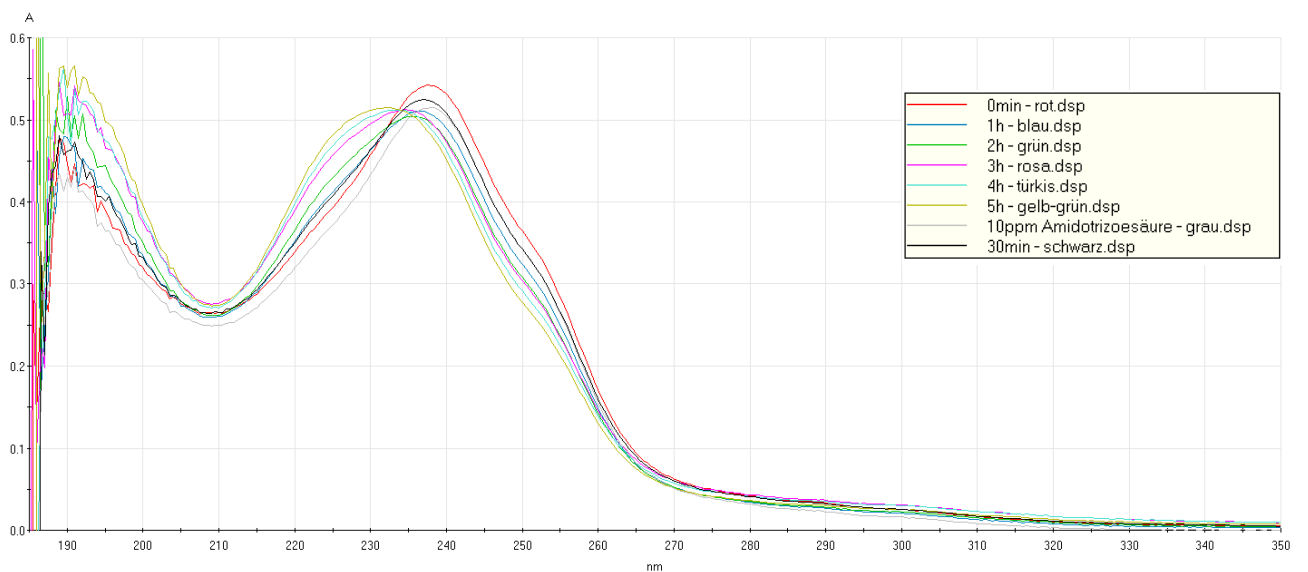
Im Anschluss folgen, als Beispiele, die UV/VIS-Spektren für den reinen Abbau der Testsubstanzen durch Brookit (89 %).



**Abbildung 34:** UV/VIS-Spektrum: Abbau von Ibuprofen durch Brookit (89 %) als Funktion der Wellenlänge. X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A. Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Ibuprofen auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probennahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Abbau nach 0 min = rot, 30 min = schwarz, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis und 5 h = gelb-grün, 10 ppm Ibuprofen = grau.



**Abbildung 35:** UV/VIS-Spektrum: Abbau von Zimtsäure durch Brookit (89 %) als Funktion der Wellenlänge. X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A. Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Zimtsäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Abbau nach 0 min = rot, 30 min = schwarz, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis und 5 h = gelb-grün. 10 ppm Zimtsäure = grau.



**Abbildung 36:** UV/VIS-Spektrum: Abbau von Amidotrizoesäure durch Brookit (89 %) als Funktion der Wellenlänge. X-Achse = Wellenlänge in nm und Y-Achse = Intensität in A. Batch-Reaktorinhalt: 10 mg Katalysator und 2,5 mg Amidotrizoesäure auf 250 ml bidest. H<sub>2</sub>O. Die Messung 0 min ist die Probenahme nach 30 min Rühren im Dunkeln. Abbau nach 0 min = rot, 30 min = schwarz, 1 h = blau, 2 h = grün, 3 h = rosa, 4 h = türkis und 5 h = gelb-grün. 10 ppm Amidotrizoesäure = grau.

## 6. Literaturverzeichnis

[1]

<http://de.statista.com/statistik/daten/studie/238070/umfrage/prognostizierte-arzneimittelausgaben-fuehrender-laender/>, abgerufen: 31.07.2016

[2]

<http://www.xylemwatersolutions.com/scs/germany/de-de/News-and-Events/broschueren-kataloge/Broschren/Ozon%20Abwasserbehandlung.pdf>, abgerufen: 16.07.2016

[3]

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4ranlage>, abgerufen: 16.07.2016

[4]

<https://www.bmlfuw.gv.at/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/klaeranlage.html>, abgerufen: 16.07.2016

[5]

[https://www.umweltfoerderung.at/fileadmin/user\\_upload/media/umweltfoerderung/Dokumente\\_Betriebe/Wasser\\_Betriebe/Studien\\_Wasserwirtschaft/Ozonierung\\_von\\_gereinigtem\\_Abwasser.pdf](https://www.umweltfoerderung.at/fileadmin/user_upload/media/umweltfoerderung/Dokumente_Betriebe/Wasser_Betriebe/Studien_Wasserwirtschaft/Ozonierung_von_gereinigtem_Abwasser.pdf), abgerufen: 16.07.2016

[6]

[http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/biol\\_analytik\\_toxizitaetstests/hormonelle\\_wirkungen/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/biol_analytik_toxizitaetstests/hormonelle_wirkungen/index.htm), abgerufen: 17.07.2016

[7]

N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 162, 317-322

[8]

<http://www.uni-kiel.de/med-klimatologie/uvinform.html>, abgerufen: 18.07.2016

[9]

<https://de.wikipedia.org/wiki/B%C3%A4ndermodell>, abgerufen: 23.07.2016

[10]

A. Eberhardt, *Herstellung und Charakterisierung von Halbleiterkatalysator-Systemen zur Photo(elektro)katalytischen Wasserspaltung*, Diss., Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III, Saarland, **2014**, 3-6

[11]

R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 2421-2440

[12]

<http://de.statista.com/statistik/daten/studie/436002/umfrage/top-10-der-meistverkauften-analgetika-in-deutschland/>, abgerufen: 28.07.2016

[13]

<http://haltenraum.com/article/zimtsure>, abgerufen: 28.07.2016

[14]

<http://www.bfarm.de/SharedDocs/Risikoinformationen/Pharmakovigilanz/DE/RI/2002minus/RI-asi-ion-roentgenkontrastm-widerruf.html>, abgerufen: 28.07.2016

[15]

D. Rosenthal, *Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)*, Diss., Freie Universität Berlin, **2007**, 16-21

[16] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4893-4908

[17]

D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 145605

[18]

<http://oil-additives.evonik.com/sites/lists/IM/Documents/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>, abgerufen: 08.08.2016

[19] K. Götz Gutbrod, *Photokatalytische Zersetzung organischer Substanzen mit Keramiken aus dem System Ti-Mo-O*, Diss., Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, **2014**, 9-10