

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Herstellung und Testung von mpg- C_3N_4 Komposit-Katalysatoren im Abbau von Ibuprofen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Stephan Wöhlbrandt, geb. am 25.05.1992 in Malchin

Rostock, 22.9.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2016 bis September 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 benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 22.9.2016

.....
Stephan Wöhlbrandt

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.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene eigens synthetisierte Metallvanadate (Kupfer, Eisen, Bismuth) sowie Bismuthoxychlorid sowohl allein als auch in Verbindung mit Silbervanadat und mesoporösem graphitischem Carbonitrid (Synthese ausgehend von Melamin) auf ihre photokatalytische Aktivität getestet. Dazu wurde der Abbau von niedrig konzentrierten verschiedenen Modellverunreinigungen wie Ibuprofen, Zimtsäure und Amidotrizoesäure (hoch stabiles Röntgenkontrastmittel) durch photometrische Absorptionsmessungen verfolgt. Die Experimente wurden unter sinnvollen Bedingungen wie geringer Katalysator- und Verunreinigungskonzentration, geringer Strahlungsintensität und sonnenlichtäquivalenter, sichtbarer und UV-Strahlung. Darüber hinaus wurden Untersuchungen zu den beteiligten reaktiven Spezies (Elektronenlöcher, Hydroxyl- und Hyperoxid-Radikale) über den Zusatz von Scavengern angestellt. Weiterhin wurden Vergleiche mit Aeroxide P25 aufgeführt, dem bisher aktivsten Photokatalysator.

BiOCl ist unter UV-Licht der aktivste Katalysator, unter Licht im sichtbaren Bereich ist es allerdings nicht aktiv. Andere Katalysatoren waren etwas weniger bzw. kaum bis nicht aktiv unter den verwendeten Reaktionsbedingungen.

Summary

In this thesis, various metal vanadates (copper, iron, bismuth) as well as bismuth oxychloride were synthesized and, alone or in combination with silver vanadate and mesoporous graphitic carbon nitride (synthesis starting from melamin), tested for their photocatalytic activity. For this purpose, the degradation of low concentrated model pollutants like ibuprofen, cinnamic acid and diatrizoic acid (highly stable x-ray contrast agent) was monitored by photometric absorption measurements. The experiments were carried out under reliable conditions like low pollutant and catalyst concentrations, low irradiation intensity and use of sunlight equivalent UV and visible light. In addition, research towards the involved reactive species (electron holes, hydroxyl and superoxide radicals) was carried out by adding scavengers. Further, the results are compared to Aeroxide P25, the most active photocatalyst to date.

BiOCl is the most active catalyst under UV-light, but not active under visible light. Other catalysts were distinctly less or hardly to not active under the applied experimental conditions.

Inhalt

Vom SI-System abweichende Einheiten.....	IX
1 Zielsetzung.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Verunreinigung von Wasser durch organische Inhaltsstoffe.....	2
2.2 Halbleiter.....	4
2.3 Photokatalytischer Schadstoffabbau mit Festkörper-Halbleitern.....	9
2.4.1 Halbleiterkomposite mit Carbonitrid.....	13
2.5 Modellverunreinigungen.....	16
2.5.1 Ibuprofen.....	16
2.5.2 Zimtsäure.....	17
2.5.3 Amidotrizoesäure.....	17
2.5.4 Farbstoffe.....	19
2.5.4.1 Methylenblau.....	19
2.5.4.2 Rhodamin B.....	20
2.5.5 Eignung als Modellverunreinigung.....	21
2.6 UV-vis-Absorptionsspektroskopie.....	22
3 Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1 Bismuthoxychlorid als Photokatalysator.....	24
3.1.1 Bismuthoxychlorid in verschiedenen Mengen.....	24
3.1.2 Abbau von anderen Modellverunreinigungen mit BiOCl.....	25
3.1.3 Auswirkungen des pH-Werts bei der Synthese.....	26
3.1.4 Abbau von Phenol durch BiOCl (Charge 2).....	29
3.2 Trägerkatalysator AgVO ₃ /BiOCl.....	30
3.3 Bismuthoxychlorid mit C ₃ N ₄	32
3.4 Bismuthoxychlorid mit Silbervanadat und C ₃ N ₄	33
3.5 Verschiedene BiOCl-Katalysatoren mit unterschiedlichen Modellverunreinigungen.....	35
3.5.1 Zimtsäure.....	35
3.5.2 Amidotrizoesäure.....	36
3.6 Verschiedene BiOCl-Katalysatoren unter sichtbarem Licht.....	37
3.7 Scavenger-Messungen.....	38
3.7.1 Zugabe von Scavengern zum Katalysatorsystem 1%AgVO ₃ /BiOCl.....	38
3.7.2 Zugabe von Scavengern zur Charge 2 BiOCl.....	39
3.7.3 Zugabe von Scavengern zu einer erhöhten Menge BiOCl.....	40
3.7.4 Auswertung der Scavenger-Experimente.....	41

3.8 Vanadate und Carbonitrid.....	44
3.8.1 Reinkatalysatoren	44
3.8.2 FeVO ₄ /C ₃ N ₄	46
3.8.3 FeVO ₄ /C ₃ N ₄ unter sichtbarem Licht	48
3.8.4 BiVO ₄ /C ₃ N ₄	49
3.8.5 CuVO ₃ /C ₃ N ₄	50
3.8.6 Erhöhte Menge an Katalysator	51
3.9 P25-Messung	52
3.10 Vergleich	53
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	56
5 Anhang	58
5.1 Photokatalytische Experimente	58
5.2 Analytik.....	59
5.2.1 Zusätzliche Spektren	60
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	62
5.3.1 Eisenvanadat.....	62
5.3.2 Bismuthvanadat	62
5.3.3 Kupfervanadat	63
5.3.4 Bismuthoxychlorid	63
5.3.5 Bismuthoxychlorid/Silbervanadat (1%/5%)	63
5.3.6 mpg-Carbonitrid	64
6. Quellen.....	66

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Konzentration	ppm	Parts per million	$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l} = 10^{-3} \text{ g} / 10^{-3} \text{ m}^3$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von verschiedenen Metallvanadaten und anderen photokatalytisch aktiven Verbindungen. Diese sollten sowohl für sich alleine, als auch in Verbindung mit Carbonitrid auf ihre Eignung als Photokatalysator in der Oxidation von Modellverunreinigungen zum Zweck der Trinkwasserreinigung getestet werden.

Zu diesem Zweck sollten zunächst - basierend auf den guten Ergebnissen des $\text{AgVO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ -Komposits - andere, preiswertere Metallvanadate hergestellt und auf ihre Aktivität geprüft werden.

Anschließend sollte das in der Literatur als photokatalytisch aktiv beschriebene Bismuthoxychlorid hergestellt und sowohl allein als auch in Verbindung mit Carbonitrid unter milderer Bedingungen auf dessen Aktivität getestet werden.

Abschließend sollten die Photokatalysatoren, die sich bis hierhin als besonders aktiv herausgestellt haben, mit weiteren Modellverunreinigungen getestet und durch den Zusatz von Scavengern Informationen über ihren Abbaumechanismus gewonnen werden.

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit ist es, ein besseres Verständnis der Funktionsweise und des Mechanismus der Photokatalyse zu gewinnen. Ebenso soll diese Arbeit einen Beitrag zur unmittelbaren Vergleichbarkeit der verschiedenen Katalysatoren liefern, da in der Literatur große Unterschiede bezüglich des Versuchsaufbaus und der verwendeten Mengen an Katalysator und Modellverunreinigung bestehen.

2 Einleitung

2.1 Verunreinigung von Wasser durch organische Inhaltsstoffe

Der Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt über Abwässer verschiedenster Natur ist nach wie vor ein aktuelles Thema und stellt ein noch lange nicht gelöstes Problem dar. Dieser Eintrag von Schadstoffen erfolgt hauptsächlich durch Industrieabwässer, ein großer Teil davon durch die chemische Industrie. Großen Schaden verursachen organische Abfallstoffe, z.B. Lacke und Harze, Lösungsmittel oder Farbstoffe, aber auch Pharmazeutika wie Antiphlogistika, Antibiotika, Hormone und Röntgenkontrastmittel. Immer wieder wird von Spurenkonzentrationen an Medikamenten in Seen, Flüssen und Trinkwasser rund um die Welt berichtet, darunter Italien^[1-3], Japan^[4], USA^[5], Deutschland^[6,7], Spanien^[8,9], Kanada^[10], Schweden^[1,11], England^[12] und Wales^[13-15].

Medikamente haben die Aufgabe, eine biologische Antwort im Körper hervorzurufen; sie sind ausnahmslos biologisch aktiv und können nicht abschätzbare negative Folgen in der Umwelt hervorrufen. Daher sollten selbst Spurenkonzentrationen in unseren Gewässern unbedingt vermieden werden. Der Eintrag von Medikamenten in die Umwelt kann jedoch nicht nur über die Abwässer der chemischen bzw. Pharmaindustrie erfolgen, sondern auch über den Menschen selbst. Dies liegt daran, dass eingenommene Medikamente vom menschlichen Körper nur teilweise metabolisiert und somit zum Teil unverändert wieder ausgeschieden werden. Dieser Sachverhalt sorgt für eine hohe Belastung der Abwässer durch Krankenhäuser^[16], aber auch Privathaushalte können für eine solche Kontamination verantwortlich sein. Dies liegt am steigenden Medikamentenverbrauch in den Industrieländern, verursacht durch eine älter werdende Bevölkerung und ein steigendes Angebot sowie erhöhter Konsum an frei verfügbaren, d.h. verschreibungsfreien Medikamenten. Zusätzlich werden nicht mehr benötigte oder abgelaufene Medikamente in Privathaushalten auch über die Toilette entsorgt.

Konventionelle Kläranlagen sind meist nicht in der Lage, Spurenkonzentrationen an Medikamenten aus dem Wasser zu entfernen^[17]. In ihnen wird das Wasser meist nur mechanisch und biologisch gereinigt, chemische Methoden beschränken sich meist auf die Fällung von Phosphaten als schwerlösliche Salze. Mögliche Methoden wären hier Ozonierung oder UV-Bestrahlung. Sie eignen sich jedoch nur mäßig, da sie recht kosten- und aufwandsintensiv sind. Ferner handelt es sich bei Ozon um ein hochreaktives und giftiges

Gas. Deswegen verfügen die wenigsten Kläranlagen über solche Methoden, weswegen die Pharmaka dann meist in den Wasserkreisläufen enden können.

In den Organismen, die in den kontaminierten Gewässern leben, können sich durch Bioakkumulation die freigesetzten Medikamente anreichern; je höher die entsprechende Tierart in der Nahrungskette steht, desto höher kann die Pharmakonkonzentration im Gewebe sein. Dies sorgt für eine Reihe an schädlichen Auswirkungen^[18-24], beispielsweise sind Inhaltsstoffe aus hormonellen Kontrazeptiva dafür bekannt, eine Verweiblichung bzw. Unfruchtbarkeit bei Fischen hervorrufen zu können^[25].

Weiterhin können die Medikamente über Grund- und Trinkwasser sowie durch den Verzehr entsprechend kontaminierter Fische wieder vom Menschen aufgenommen werden, wo sie möglicherweise gesundheitliche Schäden verursachen könnten. Es wurde bereits nachgewiesen, dass ein Mix aus Medikamenten in niedriger Konzentration das Wachstum von menschlichen Embryozellen behindern kann^[26].

Untersuchungen zu den Auswirkungen auf einen erwachsenen menschlichen Organismus wurden ebenfalls angestellt, ein negativer Effekt konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden^[26].

Aus diesen Sachverhalten ergibt sich die Notwendigkeit nach einer schonenden, aber effizienten und umfassenden Abwasserreinigung, die auch die Entfernung von Spurenkonzentrationen an Pharmaka garantiert. Industrie- und Kläranlagenabwässer könnten so in die Umwelt entlassen werden, ohne dass sich die darin vorhandene Biosphäre mit vom Menschen geschaffenen bioaktiven Molekülen anreichert. Hierzu kann die Photokatalyse einen besonderen Beitrag leisten; dies betrifft vor allem den Abbau gering konzentrierter, aber dennoch gefährlicher Schadstoffe.

In den folgenden Kapiteln sollen die chemischen Grundlagen für eine photokatalytische Oxidation von organischen Molekülen durch Halbleitermaterialien dargelegt werden, die die Basis für eine Technik bilden, die das Potenzial hat, eine Lösung für das hier beschriebene Problem darzustellen.

2.2 Halbleiter

Halbleiter können definiert werden als Stoffe, die sowohl Charakteristika von Leitern als auch Nichtleitern (Isolatoren) besitzen. Welche der Charakteristika zum Tragen kommt, ist abhängig von Material, Temperatur und angelegter Spannung sowie Stromstärke. Diese Eigenschaft basiert auf einer besonderen elektronischen Struktur, die für den Abbau von organischen Schadstoff in Wasser verwendet werden kann. Dieses Kapitel behandelt die Grundlagen, die für das Verständnis der elektronischen Struktur von Halbleitern und deren Verwendung in der Photokatalyse wichtig sind.

Nach der Quantentheorie nimmt ein angeregtes Elektron in einem Atom nur diskrete Energiezustände ein. Nähern sich zwei Atome an, so spalten sich ihre Atomorbitale in ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital auf, die Entartung der Atomorbitale wird aufgehoben. Das bindende ist zu einem niedrigeren, das antibindende zu einem höheren Energieniveau verschoben. Nähert man nun ein drittes Atom an, so erhält man drei Molekülorbitale; ein bindendes, ein antibindendes und ein nichtbindendes. Das Energieniveau des nichtbindenden Molekülorbitals bleibt gegenüber dem Atomorbital unverändert. Fügt man nun immer mehr Atome zum Molekül dazu, so bleiben die Energieniveaus zwar getrennt, der Abstand untereinander verringert sich jedoch.

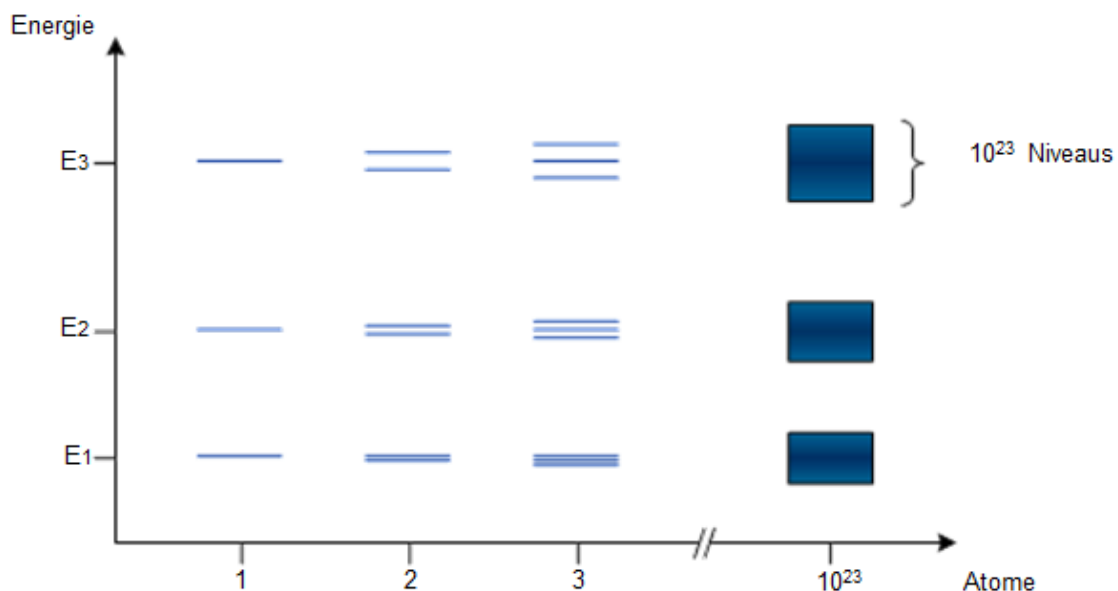


Abbildung 1: Aufspaltung von Energieniveaus durch Wechselwirkung von Atomen^[27]

In einem Kristall tragen theoretisch unendlich viele Atomorbitale zu den Molekülorbitalen bei, weshalb der von den Atomorbitalen überdeckte Bereich als Band angesehen werden kann. Vollständig besetzte Bänder werden als Valenzband bezeichnet, teilweise oder nicht

besetzte Bänder als Leitungsband. Elektronenleitung kann nur in teilweise besetzten Bändern stattfinden.

In Leitern wie z.B. Metallen liegt das Leitungsband energetisch direkt über dem Valenzband, sodass ohne äußere Anregung Elektronen in das Leitungsband wechseln und so Elektronenleitung stattfinden kann. In Isolatoren ist das leere Leitungsband durch eine große energetische Lücke vom Valenzband getrennt, die so genannte Bandlücke ($\geq 5\text{eV}$). Elektronen können diese Lücke nicht überwinden, Elektronenleitung kann nicht stattfinden. Bei Halbleitern sind Valenz- und Leitungsband nur durch eine kleine Lücke voneinander getrennt ($0,5\text{-}4\text{eV}$)^[28], sodass durch energetische Anregung von außen Elektronen die Bandlücke überwinden können. Diese Anregung kann erfolgen durch Hitze oder Photonen der entsprechenden Wellenlänge (für gewöhnlich im Bereich der UV-vis-Strahlung). Wird ein Elektron aus dem Valenz- ins Leitungsband gehoben, so bleibt ein positiv geladenes „Loch“ h^+ zurück, ein sogenanntes Elektronen-Loch-Paar e^-h^+ ist entstanden. Oft findet nun eine Rekombination von Elektron und Loch statt, die Freisetzung der Energie kann unter Aussendung von Licht (Lumineszenz) oder unter Aussendung von Wärme erfolgen. Die Lebenszeit von Elektronen-Loch-Paaren liegt für gewöhnlich im Bereich von Nanosekunden^[29].

Das Elektron-Loch-Paar kann aber auch an die Oberfläche des Halbleiters wandern und dort Reaktionen mit den dort befindlichen Stoffen eingehen:

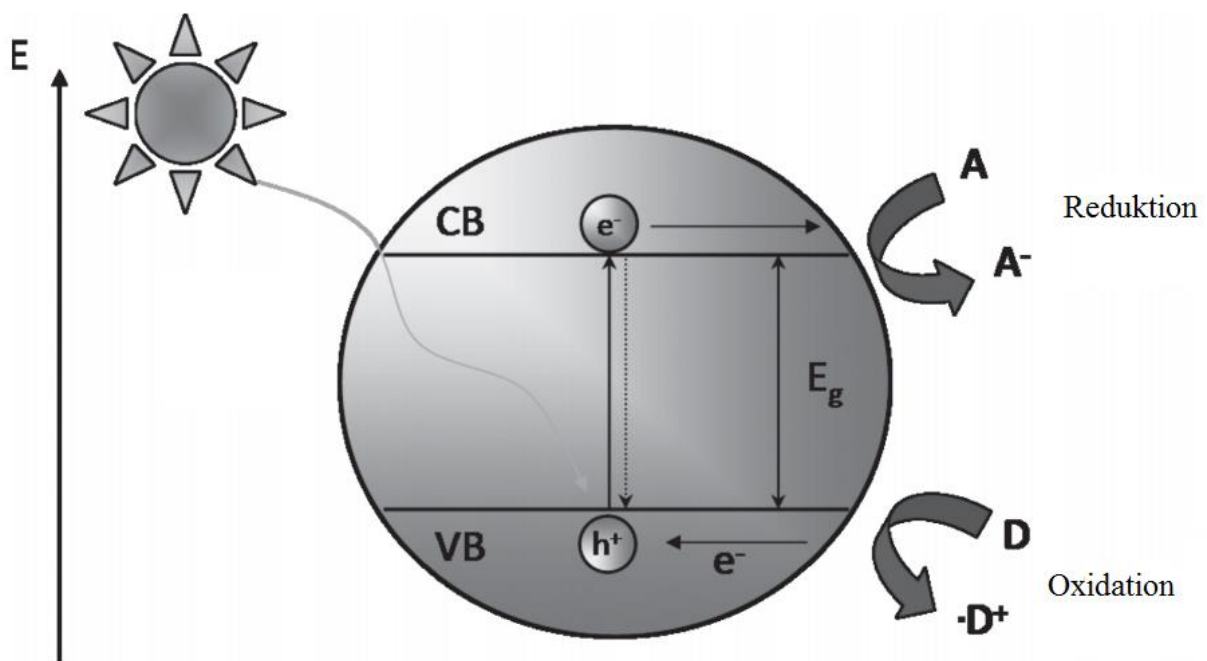


Abbildung 2: Ablaufende photokatalytische Prozesse im Halbleiter^[30]

Wie in der Abbildung dargestellt, stellen die ablaufenden Reaktionen Redoxreaktionen dar. Eine Redoxreaktion kann charakterisiert werden durch ihr Standardredoxpotential (E^0), während bei einem Halbleiter die obere Kante des Valenzbandes (E_V) und die untere Kante des Leitungsbandes (E_C) charakteristische Größen sind.

Kann der Halbleiter mit einem adsorbierten Elektrolyt reagieren, so fließen Elektronen aus dem Halbleiter ab. Durch den Austausch an Ladungsträgern an der Halbleiteroberfläche entsteht ein Überschuss an positiven Ladungsträgern im Halbleiter, es entsteht eine elektrochemische Doppelschicht (Helmholtzschicht). Solange kein Ladungsüberschuss auf einer Seite vorliegt, so verändern sich die Lagen der Bänder nicht, man spricht von Flachbandpotentialen. Sammeln sich die Elektronen an der Oberfläche des Halbleiters, spricht man von einer Anreicherungsschicht; die Bänder werden nach unten gebogen. Nun begeben sich die Elektronen von der Halbleiteroberfläche in die Elektrolytlösung, eine Barrierschicht entsteht und die Bänder werden nach oben gebogen. Sollten die Elektronen solange aus dem Halbleiter abfließen, bis sie an der Halbleiteroberfläche unter eine kritische Konzentration fallen, so kommt es zur Ausbildung einer Inversionsschicht^[31].

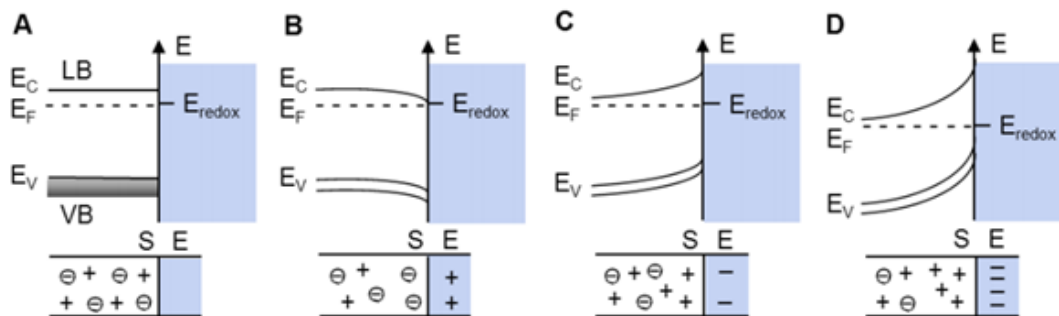


Abbildung 3: Darstellung der Wechselwirkung zwischen Halbleiter und Elektrolyt, A: Flachband, B: Akkumulationsschicht, C: Barrierschicht, D: Inversionsschicht^[32]

E_V und E_C sowie E^0 geben darüber Auskunft, ob ein Halbleiter in der Lage ist, mit einem bestimmten adsorbierten Redoxsystem zu reagieren. Für die Planung einer photokatalytischen Reaktion wäre die Kenntnis der genannten Größen also wünschenswert.

Für chemische Anwendungen von Halbleitern sollte die Anzahl der promovierten Elektronen möglichst hoch und die Anzahl der Rekombinationen möglichst gering sein. Dies kann mit der Quantenausbeute ausgedrückt werden:

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R}$$

mit ϕ =Quantenausbeute, k_{CT} =Rate der charge-transfer-Prozesse und k_R =Rekombinationsrate. Bei einer idealen chemischen Nutzung eines Halbleiters ist die Rekombinationsrate gleich Null und die Quantenausbeute damit gleich Eins.

Um die Rekombinationsrate zu unterdrücken, gibt es mehrere Wege. Eine Möglichkeit ist die Dotierung des Halbleiters mit Metallen oder Nichtmetallen. So zeigt z.B. der Halbleiter Titandioxyd mit den Metallen Ag, Pt, Au, Cu oder Ni eine erhöhte photokatalytische Aktivität, da die Metalle für beide Ladungsträger eine energetische Senke darstellen können und sie so räumlich voneinander trennt^[30].

Eine weitere Strategie, um die Rekombinationsrate der Elektron-Loch-Paare zu unterdrücken und damit die photokatalytische Aktivität von Halbleitern zu erhöhen, besteht in der Kombination von zwei (selten mehr) Halbleitern zu einem Halbleiterkomposit. Je nach Lage der entsprechenden Valenz- und Leitungsbänder können folgende Situationen entstehen:

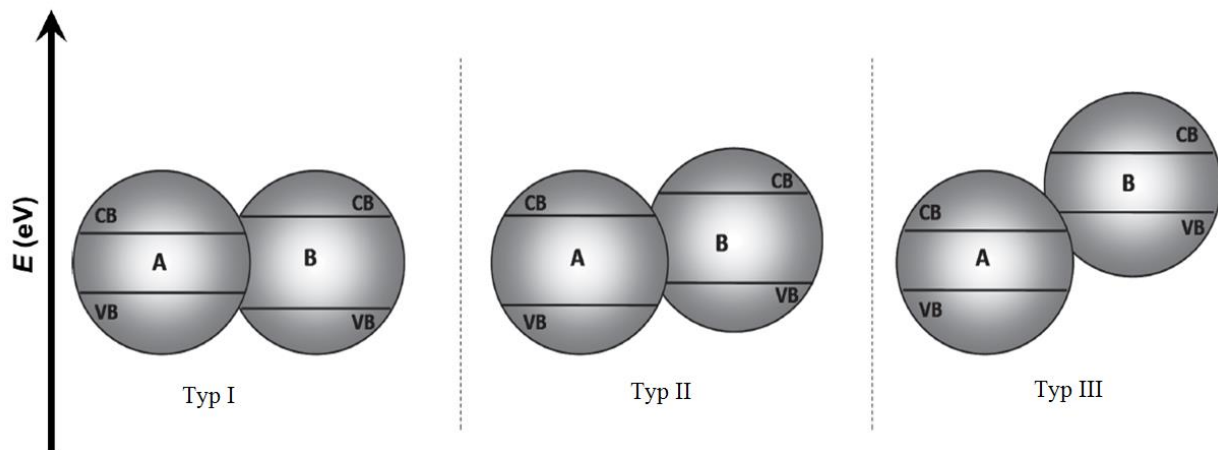


Abbildung 4: Typen von Halbleiterkompositen^[30]

Bei Typ I liegt das Leitungsband von Halbleiter A unter dem von Halbleiter B, das Valenzband von A über dem von B. Elektronen gewinnen Energie, indem sie sich auf das niedriger gelegene Leitungsband begeben; Löcher gewinnen Energie, indem sie sich auf das höher gelegene Valenzband begeben. Somit sind bei Typ I alle Löcher auf dem Valenzband von A und alle Elektronen auf dem Leitungsband von A; es findet keinerlei Trennung von Ladungsträgern statt, diese Situation hat keinen positiven Effekt auf die photokatalytische Aktivität.

Bei Typ II landen alle Löcher im Valenzband von B und alle Elektronen auf dem Leitungsband von A. Dies führt zu einer guten Trennung von Ladungsträgern und einer gesteigerten photokatalytischen Aktivität.

Bei Typ III liegt das Leitungsband von A unterhalb des Valenzbands von B. Dies wird als „broken gap“-Situation bezeichnet, im Hinblick auf die Trennung der Ladungsträger stellt diese Situation allerdings keinen Unterschied zu der vom Typ II dar.

2.3 Photokatalytischer Schadstoffabbau mit Festkörper-Halbleitern

Die Sonne versorgt die Erde mit einer gewaltigen Menge an Energie (~120000 TW), von der jedoch nur ein winziger Bruchteil zur Energieversorgung für unser tägliches Leben genutzt wird. Es ist also eine höhere Nutzung dieser Energie durch diverse Anwendungen anzustreben. Eine mögliche Anwendung stellt die Durchführung von chemischen Reaktionen über die Nutzung von Sonnen- oder allgemein Lichtenergie dar.

Im Fokus der Photokatalyse steht seit längerem die Degradierung und Zersetzung von organischen Substanzen in Wasser durch Halbleitermaterialien wie Bismuthoxychlorid im Fokus.

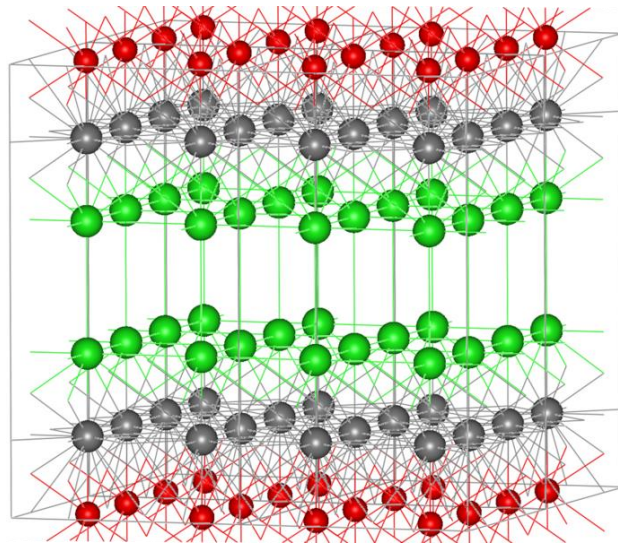


Abbildung 5: Struktur von Bismuthoxychlorid. Bismuth: grau, Sauerstoff: rot, Chlor: grün ^[33]

Dessen Struktur kann als Schichtstruktur beschrieben werden, in der die Einzelschichten aus Cl^- , Bi^{3+} - und O^{2-} -Ionen bestehen.

Als Halbleiter und damit Photokatalysator wird meistens jedoch eine Kombination aus Anatas und Rutil gewählt, zwei Modifikation des Titandioxyds:

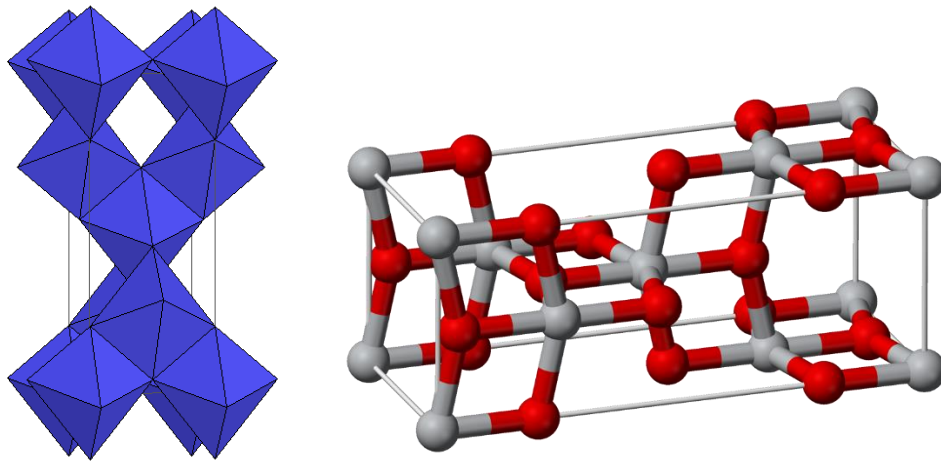


Abbildung 6: Anatas-Struktur. Sauerstoffatom: Rot, Titanatom: Grau ^[34,35]

Anatas kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierter Packung, in der das Titan oktaedrisch verzerrt von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Die einzelnen Oktaeder sind über vier Kanten miteinander verbunden.

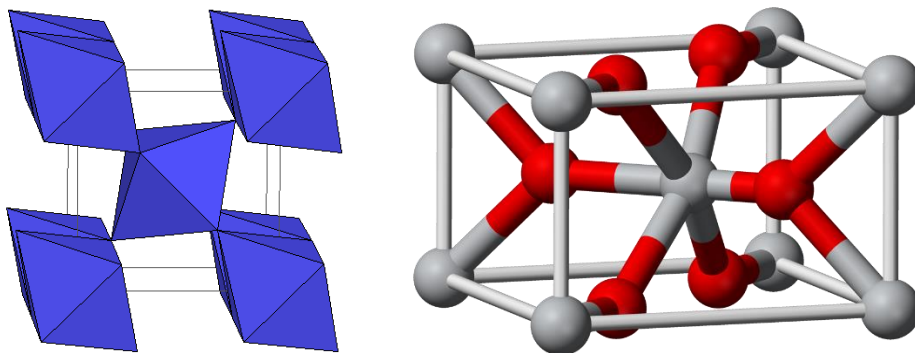


Abbildung 7: Rutil-Struktur. Sauerstoffatom: Rot, Titanatom: Grau ^[36,37]

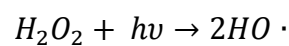
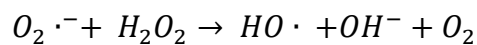
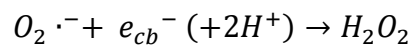
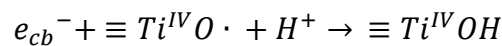
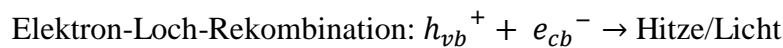
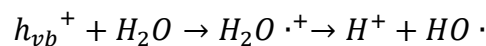
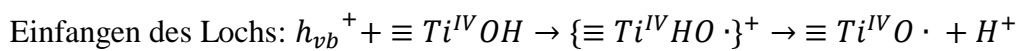
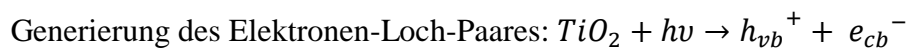
Rutil kristallisiert in einer tetragonalen Packung, die Sauerstoffatome sind hier ebenfalls verzerrt oktaedrisch um das Titanatom angeordnet. Die Oktaeder sind in einer Linie über die Kante und untereinander über die Ecken eines weiteren Oktaeders verknüpft.

Titandioxid als Photokatalysator wird unter dem Namen Aeroxide® P25 von Evonik verkauft und besteht aus ungefähr 80% Anatas und 20% Rutil. Aeroxide® P25 von Evonik ist der bis

heute aktivste Photokatalysator, mit dem jeder neu hergestellte Photokatalysator verglichen wird.

Soll ein Schadstoffabbau erreicht werden, so sollte die Energie der einfallenden Photonen größer als die Bandlücke sein, sodass die Elektronen in der Lage sind, vom Valenzband in das Leitungsband und damit in einen angeregten Zustand überzugehen. Dieser Vorgang erzeugt Elektronen-Loch-Paare, die nun an die Oberfläche des Katalysators gelangen und dort eine Reihe von Folgereaktionen mit den dort adsorbierten Stoffen eingehen können.

Wird, wie beschrieben, Titandioxid als Photokatalysator gewählt, sehen die Reaktionen aus wie folgt^[38]:



Der photokatalytisch aktive Anatas besitzt eine Bandlücke von 3,2 eV^[39] (die von Rutil beträgt 3,0 eV), somit ist nur Licht im UV-Bereich (<390 nm) in der Lage, die Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen. Damit Photokatalysatoren eine breitere Anwendung finden, ist es notwendig, dass die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren auch in sichtbarem Licht stattfindet. Im Falle des Anatas kann die Bandlücke über Dotierung mit anderen Materialien so manipuliert werden, dass er auch in sichtbarem Licht photokatalytische Aktivität zeigt. Anwendung findet dies in Wandfarben sowie Oberflächenbeschichtungen für Autospiegel und -scheiben, Fliesen, Dachziegeln und Fassaden, die durch die Oxidation von organischem Material wie Moosen, Flechten und Bakterien oder anderen Schadstoffen wie VOC's einen selbstreinigenden Effekt aufweisen^[40,41].

Die Oxidation von organischem Material durch Photokatalyse kann, wie bereits erwähnt, auch in der Abwasserreinigung eingesetzt werden. Diverse Industriezweige belasten die Umwelt mit Abwässern, die trotz teilweise vorhandener Abwasserreinigungsanlagen immer noch zu viel Lösungsmittel, Farben, Medikamente oder Ähnliches enthalten. Die Reinigung von Abwässern mit häufig wiederverwendbaren Photokatalysatoren, die zum Arbeiten nur das Sonnenlicht benötigen, würde eine wertvolle und nützliche Technologie darstellen. Hier stößt der Einsatz von dotiertem Anatas allerdings an seine Grenzen. Industrielle Abwässer enthalten organisches Material oder anorganische Ionen, die das einfallende Licht absorbieren oder als Radikalscavenger fungieren können, was die Oxidationsleistung des Katalysators reduzieren kann. Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit, nach robusteren Katalysatoren mit größerer Oxidationsleistung zu suchen und ein besseres Verständnis ihrer Funktionsweise zu bieten.

2.4.1 Halbleiterkomposite mit Carbonitrid

Carbonitrid ist eines der ältesten synthetischen Polymere. Bereits Berzelius im Jahr 1830 und Justus Liebig 1834 berichteten von einem gelblichen Stoff, der nur aus Kohlenstoff und Stickstoff bestand und den sie „Melon“ nannten^[42]. Damals erhielten sie ihn aus der Zersetzung von $(CN)_2S$, mittlerweile gibt es, je nach gewünschten Eigenschaften und Anwendungsgebiet, diverse weitere Syntheserouten. Eine Möglichkeit ist das sukzessive Erhitzen von Cyanamid:

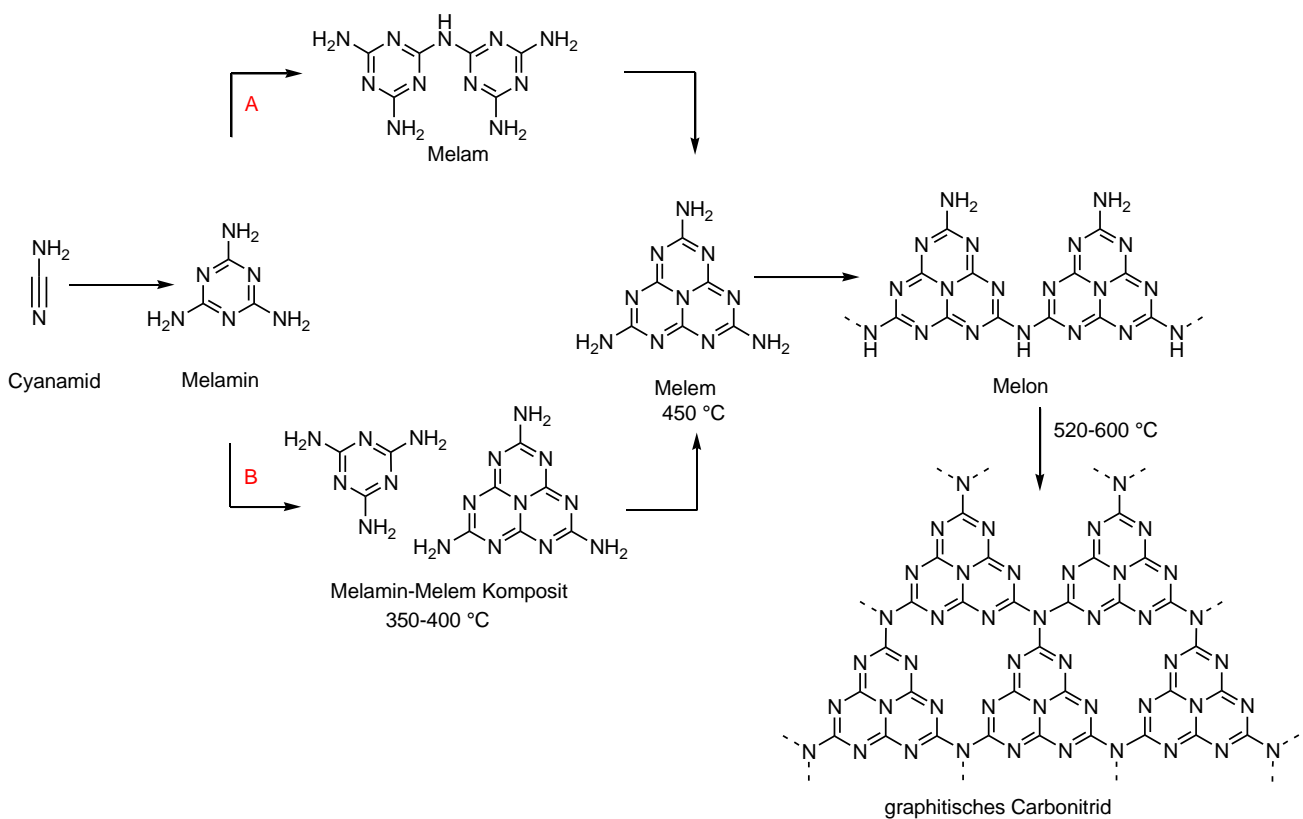


Abbildung 8: mögliche Syntheseroute für graphitisches Carbonitrid mit N-verbrückter Tri-s-triazin Einheit als monomerer Einheit^[81]

Es gibt mehrere Allotrope von Carbonitrid, zum Beispiel eines, wo die N-verbrückte S-Triazineinheit die monomere Einheit darstellt:

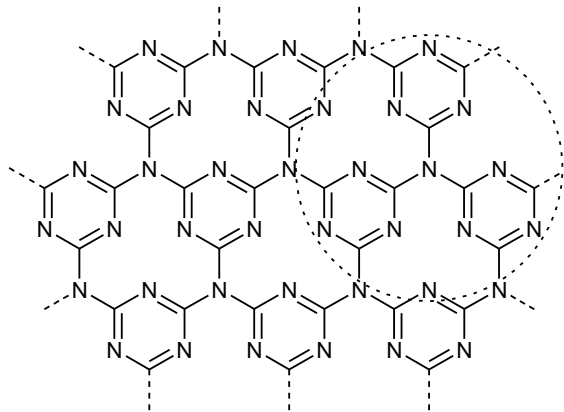


Abbildung 9: Allotrop von Carbonitrid. Die N-verbrückte S-Triazineinheit ist umkreist ^[81]

Dieses ist jedoch nicht photokatalytisch aktiv, weswegen das in der Photokatalyse eingesetzte Carbonitrid die N-verbrückte Tri-s-triazin-Einheit als monomere Einheit besitzt.

Alle Carbonitride formen Graphit-artige Schichten:

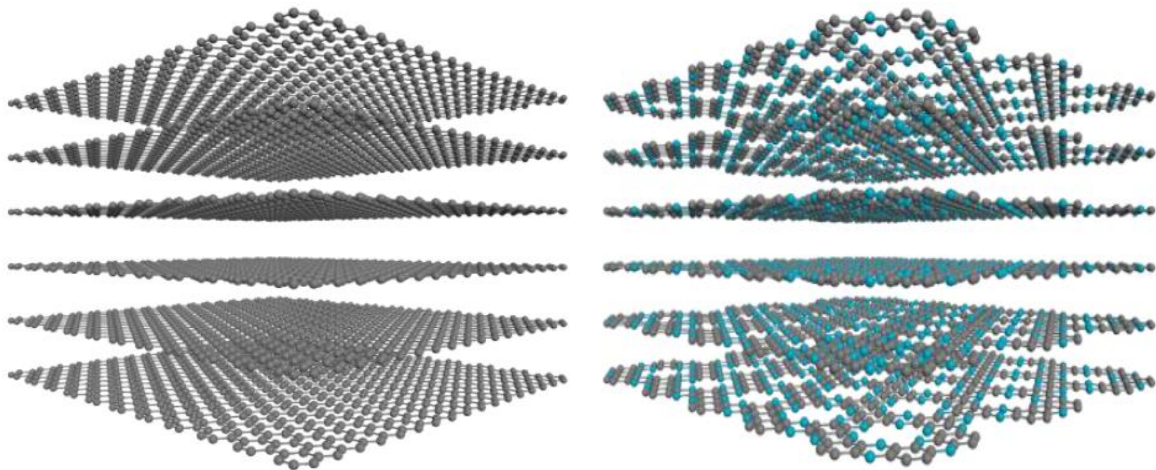


Abbildung 10: Links: Graphitschichten, rechts: C₂N-Schichten ^[86]

Carbonitrid hat eine relativ geringe Bandlücke (2,7 eV) und hohe bzw. niedrige Bandkanten (+1,4 bzw. -1,3 eV) in Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode. Dies macht es zu einem attraktiven Material, um damit Halbleiterkomposite herzustellen. Es wurde bereits mit diversen Materialien vermischt, darunter Ag₃PO₄^[43], Bi₂WO₆^[44,45], BiOBr^[46,47], CdS^[48,49], CuInS₂^[50], Fe₂O₃^[51], Fe₃O₄^[52], MoS₂^[53], SrTiO₃^[54, 55], WO₃^[56], ZnO^[57], und ZnWO₄^[58].

Bei allen führte dies zu einer erhöhten photokatalytischen Aktivität, verglichen mit der Aktivität der unvermischten Komponente.

Je nach Mischungsverhältnis von Halbleiter zu Carbonitrid sitzt das Carbonitrid entweder auf den Halbleiterpartikeln auf oder umhüllt sie ganz. Dies wird core-shell-Katalysator genannt. Ferner besitzt die Temperatur, bei der Carbonitrid nach der Synthese calciniert wird, einen großen Einfluss.

2.5 Modellverunreinigungen

Um die photokatalytische Aktivität eines Halbleiters zu testen, werden verschiedene Modellverunreinigungen in bekannter Konzentration verwendet. Der Abbau dieser Komponenten wird analytisch verfolgt und somit die Oxidationsleistung des Halbleiters quantifiziert. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Modellverunreinigungen kurz vorgestellt werden.

2.5.1 Ibuprofen

Ibuprofen wird zur Gruppe der nicht-steroidalen Antirheumatika (NSAR) gezählt und gewöhnlich zur Behandlung von Schmerzen, Fieber und Entzündungen angewendet. In Deutschland ist es bis zu einer Einzeldosis von 400 mg verschreibungsfrei erhältlich, in den USA beträgt die verschreibungsfreie Tagesdosis 1600 mg^[59].

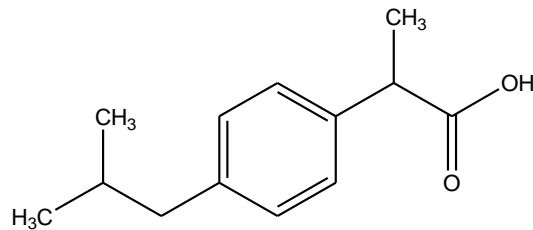


Abbildung 11: Ibuprofen

Ibuprofen wurde schon von mehreren Forschungsgruppen in Flüssen, Seen und Trinkwasser im Nanogrammbereich nachgewiesen^[60, 61].

Ibuprofen ist also in der Lage, den üblichen Abwasserreinigungsprozess unverändert zu durchlaufen und daher als Modellverunreinigung für photokatalytische Tests gut geeignet.

2.5.2 Zimtsäure

Zimtsäure ist neben Zimtaldehyd und Eugenol ein wichtiger Bestandteil des Zimtes. Zimtsäure selbst ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der in Geschmacksstoffen und einigen Pharmazeutika eingesetzt wird. Die Ester der Zimtsäure finden in der Parfumindustrie Anwendung.

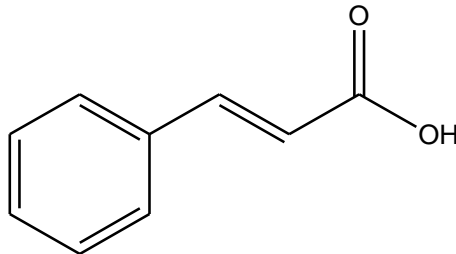


Abbildung 12: Zimtsäure

Zimtsäure kann photochemisch unter Bildung eines Cyclobutanringes dimerisieren, Lösungen von Zimtsäure müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden^[62].

2.5.3 Amidotrizesäure

Amidotrizesäure ist ein iodhaltiges Radiokontrastmittel, welches häufig zur Darstellung des Magen-Darm-Traktes sowie im Bereich der Urologie verwendet wird. In Deutschland wurde die Zulassung von Amidotrizesäure als Kontrastmittel zur intravasalen Applikation (d.h. Verabreichung in ein Blut- oder Lymphgefäß) im Jahr 2000 vom Bundesamt für Arzneimittel und Medizinprodukte widerrufen^[63].

Die orale und rektale Verabreichung ist allerdings weiterhin erlaubt.

Gegenüber der Verwendung von Bariumsulfat als Kontrastmittel hat Amidotrizesäure den Vorteil, dass es nicht zur chemischen Bauchfellentzündung kommen kann. Weiterhin wird es üblicherweise bei Patienten verwendet, die allergisch gegenüber Barium sind, oder wo die Gefahr besteht, dass das Bariumsulfat in die Bauchhöhle austritt. Aufgrund der Acetylaminogruppen besitzt Amidotrizesäure eine verminderte Lipophilie und damit eine geringe Tendenz zur Proteinbindung, was für eine möglichst geringe Interaktion mit dem Organismus sorgen soll. Amidotrizesäure wird so gut wie unmetabolisiert mit dem Harn ausgeschieden und so in die Abwässer eingetragen. Kläranlagen sind teilweise nicht in der

Lage, für den Abbau von iodhaltigen Kontrastmitteln zu sorgen, sodass diese schon in μg -Konzentrationen im Grundwasser^[64-66] und im Trinkwasser^[65,67,68] nachgewiesen wurden.

Trotz allem werden iodierte Kontrastmittel wie Amidotrizoesäure als ungefährlich für Mensch und Natur angesehen^[69,70].

Iodhaltige Kontrastmittel wie Amidotrizoesäure stellen allgemein sehr stabile Moleküle dar und sind deshalb auch photokatalytisch schwer abbaubar.

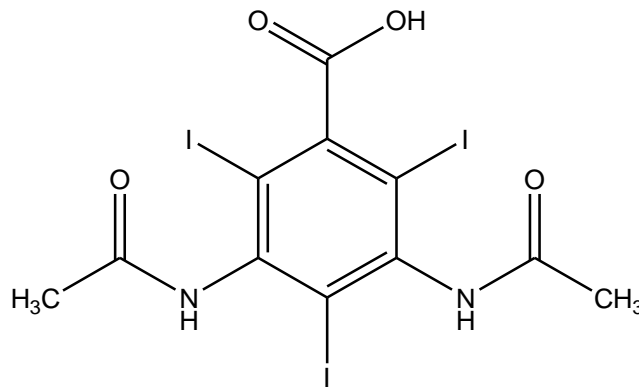


Abbildung 13: Amidotrizoesäure

2.5.4 Farbstoffe

2.5.4.1 Methylenblau

Methylenblau ist ein Farbstoff, der in der Chemie und der Medizin Anwendung findet. Methylenblau ist in der Lage, zwei Wasserstoffatome aufzunehmen, wobei es entfärbt wird. Dies ermöglicht dessen Einsatz als Redoxindikator. In der Medizin wird es zum Anfärben von bestimmten Zellarten benutzt, darunter Mikroorganismen und die graue Substanz des peripheren Nervensystems. Weiterhin kann es als Gegengift bei Nitrit- und Anilinvergiftungen eingesetzt werden, indem es das die Vergiftung verursachende Methämoglobin wieder zu Hämoglobin umwandelt.

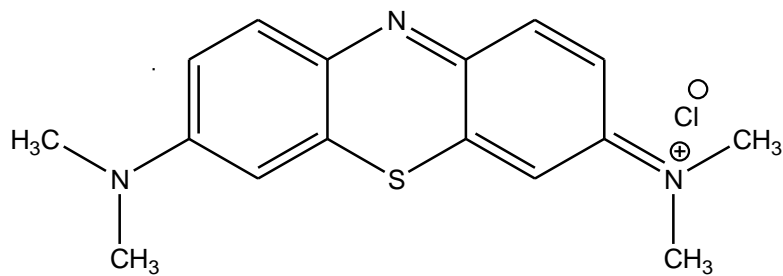


Abbildung 14: Methylenblau

2.5.4.2 Rhodamin B

Rhodamin B ist ein Xanthenfarbstoff, der ebenfalls für Färbeversuche sowie als Fluoreszenzmarker und in Farbstofflasern eingesetzt wird. Es wird als gefährlich für Mensch und Umwelt eingestuft. Bei Menschen kann es zu Irritationen von Haut, Augen und Atemwegen führen^[71], und bei Wasserorganismen wie Daphnien kann es bei Konzentrationen von 100mg/l akut toxisch wirken^[72]. Des Weiteren wurde die Kanzerogenität, Mutagenität, Neurotoxizität und chronische Toxizität von Rhodamin B gegenüber Mensch und Tier nachgewiesen^[73-79].

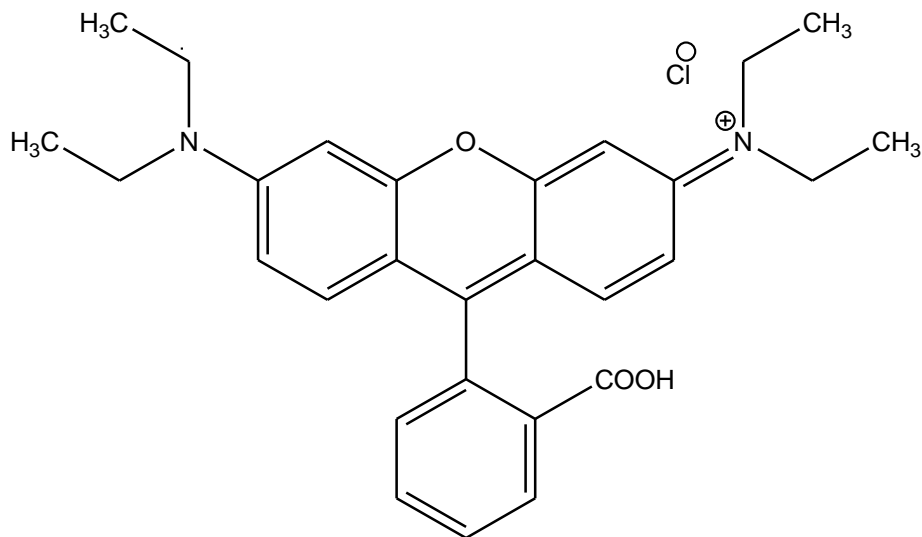


Abbildung 15: Rhodamin B

2.5.5 Eignung als Modellverunreinigung

Ibuprofen, Zimtsäure und Amidotrizoesäure sind als Modellverunreinigungen für photokatalytische Experimente sehr gut geeignet. Sie werden, wie in den einzelnen Kapiteln beschrieben, in die Abwassersysteme eingetragen, die genaue Auswirkung auf die Umwelt ist nur unzureichend bekannt. Trotzdem sollte als Vorsorge dafür Rechnung getragen werden, dass eine möglichst geringe Menge dieser Stoffe in die Umwelt gelangt. Für diesen Zweck werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Photokatalysatoren getestet.

Prinzipiell gilt dies auch für die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Farbstoffen. Jedoch sollte die Eignung eines Photokatalysators nicht alleine durch seine Abbauleistung von Farbstoffen wie Methylenblau und Rhodamin B beurteilt werden. Solche Farbstoffe verfügen über Eigenschaften, die die Messdaten für einen Abbau durch Photokatalyse verfälschen können. Ausführlich wird dies in einem Review von Malka Rochkind, Sagi Pasternak und Yaron Paz dargelegt^[80]. Als Schlussfolgerung halten sie fest, dass solche Farbstoffe zwar für eine erste Einstufung für die Leistung eines Photokatalysators geeignet sind, aber nicht die Grundlage für ganze Studien sein können.

Aus diesem Grund dienen die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit Methylenblau und Rhodamin B lediglich dem Vergleich mit der Literatur und sollen nur Zusatzinformationen zur Verfügung stellen.

2.6 UV-vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV-vis-Spektroskopie ist eine Analysemethode, die auf der Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen durch den Analyten beruht. Das Photometer verfügt über zwei Lampen, die den Wellenlängenbereich von 180 bis 800 nm abdecken. Über Monochromatoren, die in der Lage sind, nur die gewünschten Wellenlängen durchzulassen, kann dieser Wellenlängenbereich durchgescannt und die Absorption bzw. Transmission der Probe (im Verhältnis zu einer Referenz) aufgezeichnet werden. Die Absorption der Probe beruht auf der Wechselwirkung des Lichtes mit den Elektronen des Analyten. Besonders aromatische Systeme zeigen aufgrund der 6π -Elektronen eine starke Absorption, die im für Aromaten charakteristischen Bereich von 180-250nm liegt. Je nachdem, ob sich elektronenziehende oder -schiebende Substituenten am Aromaten befinden, kann sich dessen charakteristische Absorptionsbande zu höheren oder niedrigeren Wellenlängen verschieben. Die Konzentration des Analyten ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz direkt proportional zur Extinktion:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Mit E =Extinktion, I_0 =Absorption der Referenz, I =Absorption der Probe, ϵ =Extinktionskoeffizient (stoffspezifische Größe), d =Schichtdicke der Probe.

Die UV-vis-Spektroskopie kann zur Verfolgung von Reaktionen verwendet werden, falls die betreffende Komponente absorbiert. In diesem Fall kann der Verbrauch bzw. Zuwachs von Komponenten beobachtet werden. Im Fall der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktion, dem Abbau von absorbierenden Komponenten durch Halbleiterkomposite, kann im besten Fall der Abfall der Absorption beobachtet werden. Es ist allerdings auch möglich, dass durch Zwischenprodukte, die einen höheren Extinktionskoeffizienten besitzen, die Absorption und damit die scheinbare Konzentration steigt.

3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln soll der Abbau von Ibuprofen und weiteren Modellverunreinigungen durch verschiedene Photokatalysatoren dargelegt werden. In ersten Abschnitt wird der Abbau von Ibuprofen und anderen Modellverunreinigungen durch BiOCl, den Trägerkatalysator AgVO₃/BiOCl und das Komposit aus dem Trägerkatalysator AgVO₃/BiOCl und C₃N₄ dargestellt.

Anschließend folgt die Darstellung und Auswertung der Scavengerexperimente, in denen versucht wurde, durch Zusatz von Scavengern für bestimmte reaktive Spezies genauere Informationen über den Mechanismus des Abbaus durch BiOCl und dessen Komposite zu erhalten.

Schließlich wird der Abbau von Ibuprofen durch Metallvanadate und ihre Komposite mit C₃N₄ aufgezeigt. Abschließend folgt ein tiefergehender Vergleich der im Folgenden vorgestellten Katalysatoren.

3.1 Bismuthoxychlorid als Photokatalysator

3.1.1 Bismuthoxychlorid in verschiedenen Mengen

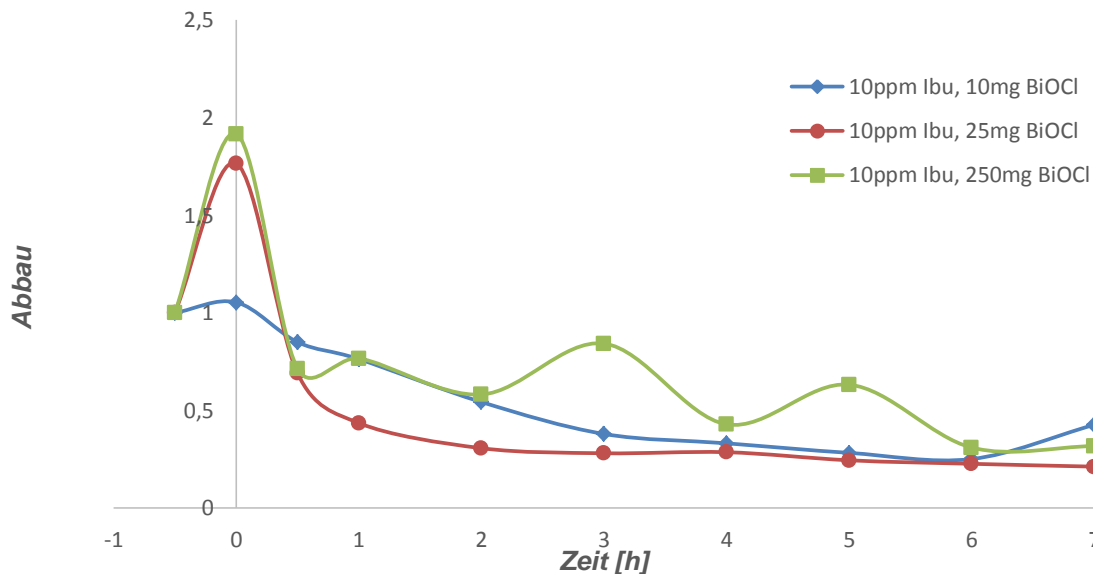


Abbildung 16: Abbau von Ibuprofen über verschiedenen Mengen (10/25/250 mg) BiOCl in 250 ml einer 10 ppm-Ibuprofenlösung (Zeit von -30 Minuten bis 0 Minuten: Rühren der Lösung im Dunkeln)

Mit jeder Konzentration BiOCl kann ein guter Abbau von Ibuprofen erreicht werden, der Abbau findet mit 25 mg BiOCl am schnellsten statt. Die Menge an zugegebenem Katalysator hat also einen Einfluss, dieser ist allerdings nicht sehr groß. Nach 7 Stunden landet man bei sämtlichen Katalysatorkonzentrationen bei fast derselben Ibuprofenkonzentration, was durchaus überraschend ist und ein neues, noch nicht literaturbekanntes Ergebnis darstellt.

Die Schwankungen der Kurve für 2,5 ppm Ibuprofen/250 mg BiOCl sind nicht durch handwerkliche oder Gerätefehler erklärbar, hier muss von tatsächlichen Schwankungen ausgegangen werden. Eine mögliche Erklärung liegt im Absorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Der Katalysator wurde hier in so großem Überschuss zugegeben, sodass sich im Laufe des Versuchs durchaus schwankende Mengen an Ibuprofen an den Katalysator adsorbiert und damit auch schwankende Mengen an Ibuprofen in der Lösung vorhanden sind. Als Fazit aus diesen Versuchen kann gezogen werden, dass die Zugabe von mehr Katalysator seine Leistung nicht unbedingt verbessert. Der Abbau läuft dann etwas schneller ab, aber die Endkonzentration bleibt ungefähr dieselbe.

3.1.2 Abbau von anderen Modellverunreinigungen mit BiOCl

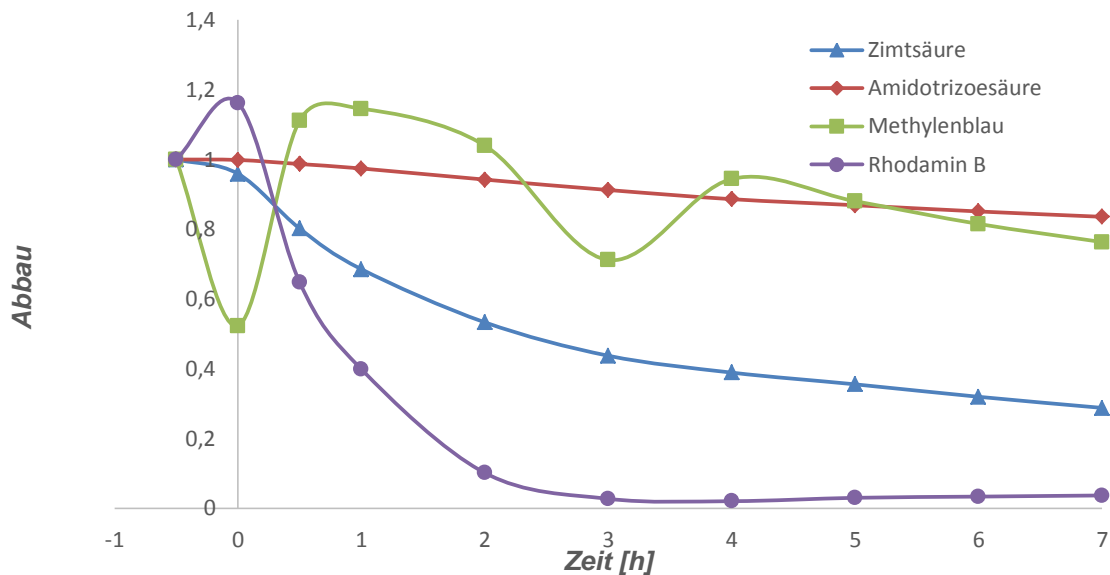


Abbildung 17: Abbau von verschiedenen Modellverunreinigungen über BiOCl. Je 250 ml 10 ppm Zimtsäure/10mg BiOCl, 10 ppm Amidotrizoesäure/ 10mg BiOCl, 10ppm Methylenblau/250 mg BiOCl, 10ppm Rhodamin B/ 250 mg BiOCl

Bismuthoxychlorid ist auch im Abbau von anderen Substanzen aktiv. Zimtsäure kann zu 72% abgebaut werden, Amidotrizoesäure zu 17%. Für ein hochstabiles Molekül die Amidotrizoesäure ist dies dennoch ein gutes Ergebnis.

Zu Methylenblau und Rhodamin B wurde eine erhöhte Menge (250 mg) BiOCl zugegeben, um Vergleichbarkeit mit der Literatur zu erreichen (der Vergleich wird im nächsten Kapitel angestellt). Der Abbau von Methylenblau zu 24% ist unerwartet gering, dafür ist allerdings der Abbau von Rhodamin B mit 99,7% fast vollständig.

3.1.3 Auswirkungen des pH-Werts bei der Synthese

Gegen Ende der praktischen Arbeiten wurde erneut eine BiOCl-Charge hergestellt, nun wurde aber, statt wie üblich, zum Ausfällen des BiOCl's der pH statt auf 2-3 auf 3 gebracht. Die scheint sich auf die Aktivität des BiOCl's ausgewirkt zu haben, wie in den nachfolgenden Diagrammen zu sehen ist.

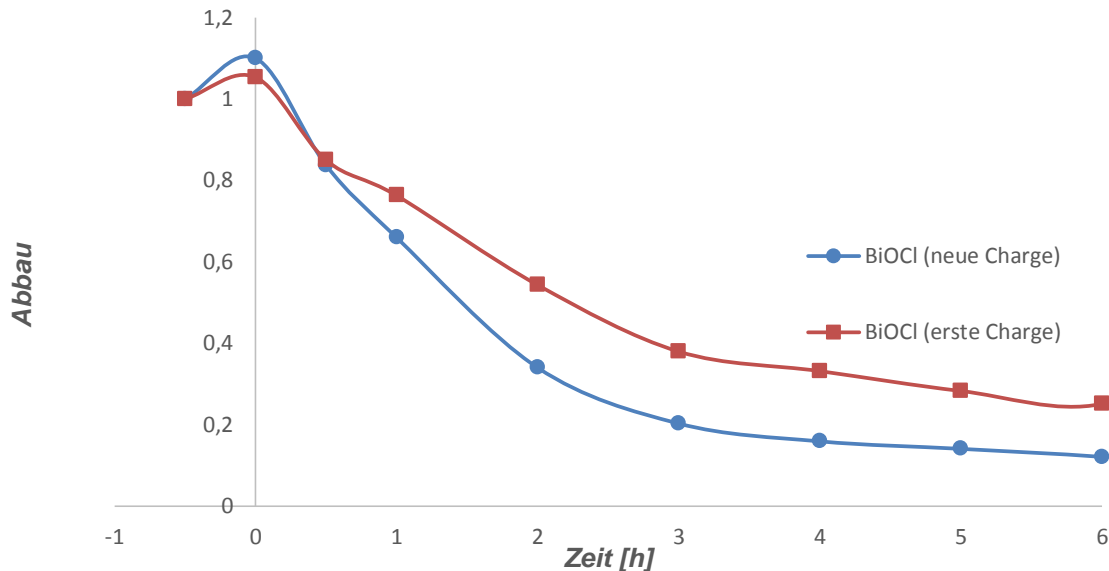


Abbildung 18: Vergleich der Chargen. Je 250ml 10ppm Ibuprofenlösung, 10mg BiOCl

Die höhere Aktivität der neuen Charge ist deutlich zu erkennen, reines BiOCl aus der neuen Charge zeigt hier die höchste Aktivität, die in dieser Arbeit gemessen wurde. Es schafft in 7 Stunden einen Abbau von über 90%.

Die photokatalytischen Aktivitäten eines Halbleiters hängen von vielen Faktoren ab. Hierzu zählen nicht nur, wie in der Einleitung erwähnt, Position und Größe der Bandlücke, sondern auch Oberfläche und Oberflächenstruktur, Kristallstruktur, Modifikation, Form und Größe der Partikel und weitere Eigenschaften. Ihr genauer Einfluss auf die photokatalytische Aktivität ist unbekannt, ebenso kann nicht gesagt werden, dass überhaupt alle beeinflussenden Faktoren bekannt sind. Die hier gefundene Chargenabhängigkeit der photokatalytischen Aktivität verdeutlicht, dass kleine Unterschiede in der Syntheseprozedur einen Effekt auf die die photokatalytische Aktivität beeinflussenden Faktoren haben können. Leider kann hier nicht mit Sicherheit gesagt werden, welcher Faktor es gewesen ist, der hier zu einer Aktivitätssteigerung geführt hat.

Der Abbau von Methylenblau und Rhodamin B wurde ebenfalls mit der neuen Charge wiederholt. In die Diagramme sind die Abbaukurven mit der 1. Charge zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls eingeblendet.

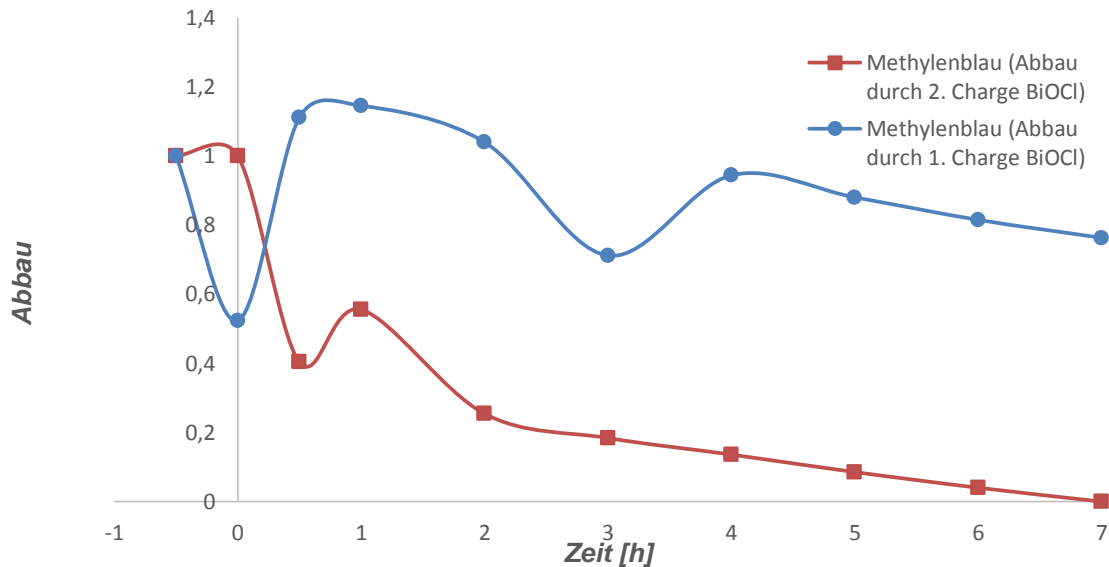


Abbildung 19: Abbau von Methylenblau durch verschiedene Chargen BiOCl. Je 250 ml 10 ppm Methylenblaulösung, 250 mg BiOCl

Auch Methylenblau wird zuverlässig vom BiOCl abgebaut. Hier ist allerdings anzumerken, dass für diesen Versuch zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur 2,5 ppm Methylenblau und 250 mg BiOCl verwendet wurden.

Unter sichtbarem Licht wird in der Literatur^[84] keine Aktivität für diesen Katalysator angegeben, unter UV-Licht ein vollständiger Abbau nach 70 Minuten. Die verwendete Strahlungsleistung beträgt allerdings 500 W aus einer Hochdruck-Quecksilberlampe, die somit eine mehr als 8mal höhere Strahlungsleistung als die in dieser Arbeit verwendete 60 W-Lampe besitzt. Es konnte also gezeigt werden, dass auch bei einer viel geringeren Strahlungsleistung Methylenblau vollständig abgebaut werden kann.

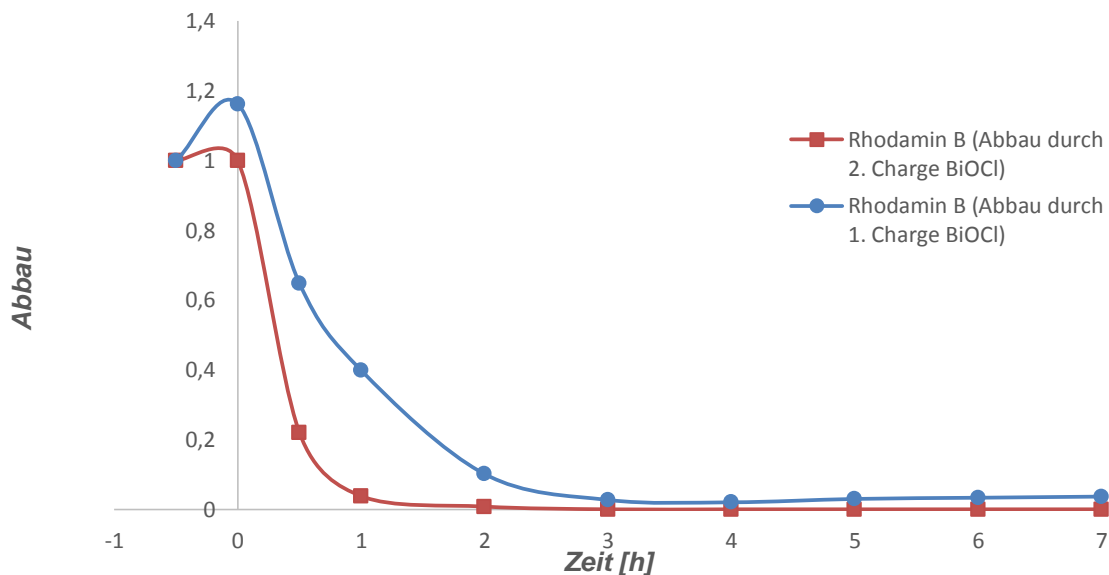


Abbildung 20: Abbau von Rhodamin B durch verschiedene Chargen BiOCl Je 250 ml 10 ppm Rhodamin B-Lösung, 250 mg BiOCl

Auch Rhodamin B kann sehr schnell mit BiOCl abgebaut werden, nach 2 Stunden ist nicht mal mehr 1% der ursprünglichen Menge vorhanden. Auch in der Literatur^[84] kann Rhodamin B sehr leicht mit BiOCl abgebaut werden, hier ist jedoch schon nach 40 Minuten keine Konzentration mehr zu beobachten. Jedoch wurde, wie bereits erwähnt, dort mit einer 500 W-Lampe gearbeitet. Besonders hier zeigt sich, dass solche hohen Strahlungsleistungen unnötig sind.

Rhodamin B scheint jedoch allgemein ein leicht abzubauenendes Molekül zu sein, da auch mit der Charge, die eher schlechtere Leistungen gezeigt hat, ein fast vollständiger Abbau erreicht werden kann. Dies weist allgemein darauf hin, dass Rhodamin B nicht als Modellverunreinigung für photokatalytische Experimente geeignet ist, da es äußerst leicht abgebaut werden kann und damit die Vergleichbarkeit der Katalysatoren untereinander stark eingeschränkt ist.

In den folgenden Kapiteln werden die Experimente mal mit der ersten, inaktiveren Charge, mal mit der zweiten, aktiveren Charge durchgeführt. Dies ergab sich simpel aus der zeitlichen Abfolge der Experimente. Der Einfachheit halber wird die erste, inaktivere Charge als Charge 1 und die zweite, aktivere Charge als Charge 2 bezeichnet.

3.1.4 Abbau von Phenol durch BiOCl (Charge 2)

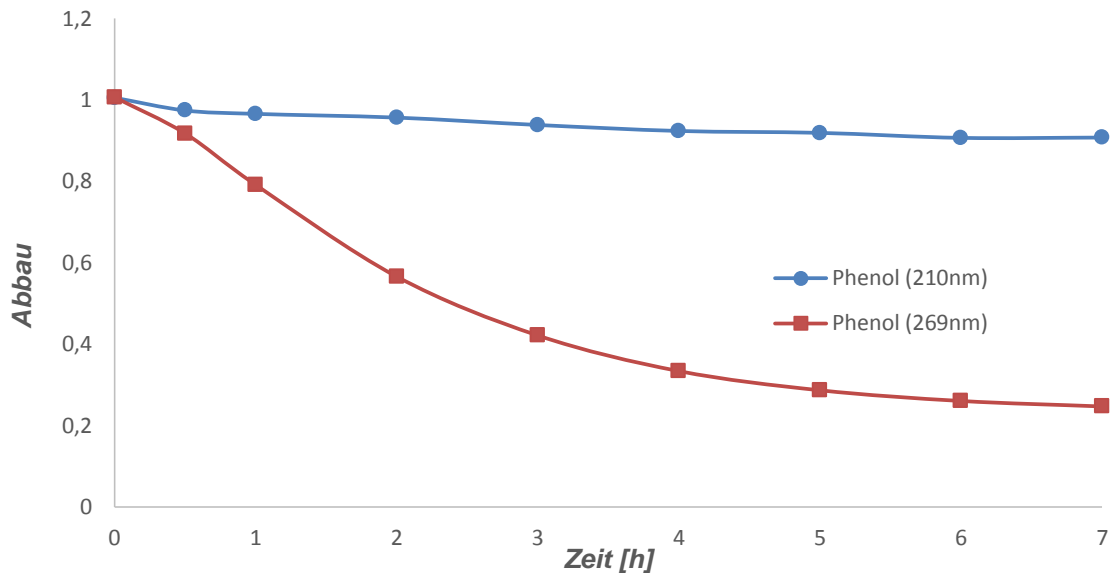


Abbildung 21: Abbau von Phenol durch BiOCl. 250 ml 10 ppm Phenol-Lösung, 10 mg BiOCl (auf das Rühren im Dunkeln für 30 Minuten wurde verzichtet)

Um die Leistung der Charge 2 BiOCl genauer einschätzen zu können, wurde der Abbau von Phenol gemessen. Nimmt man den Photoabsorptionspeak bei 269 Nanometern, so kann in 7 Stunden ein Abbau von fast 75% gemessen werden, wird der Peak bei 210 Nanometern zur Auswertung herangezogen, so ergibt sich ein Abbau von 10%. Dies liegt daran, dass sich beide Peaks unterschiedlich stark verringern. Zu sehen ist dies in den Absorptionsspektren, die in Kapitel 5.2.1 aufgeführt sind.

3.2 Trägerkatalysator $\text{AgVO}_3/\text{BiOCl}$

Hier wurde überprüft, ob womöglich geringe Mengen Silbervanadat oder ein Calciniierungsprozess positive Effekte auf die photokatalytische Aktivität von BiOCl haben. Im Fall von Charge 1 wurde tatsächlich mit dem Zusatz von 1% AgVO_3 eine Aktivitätssteigerung erreicht. Damit wurden sehr gute Abbauraten erreicht, nur noch 12% der ursprünglichen Ibuprofenmenge war nach 7h noch vorhanden.

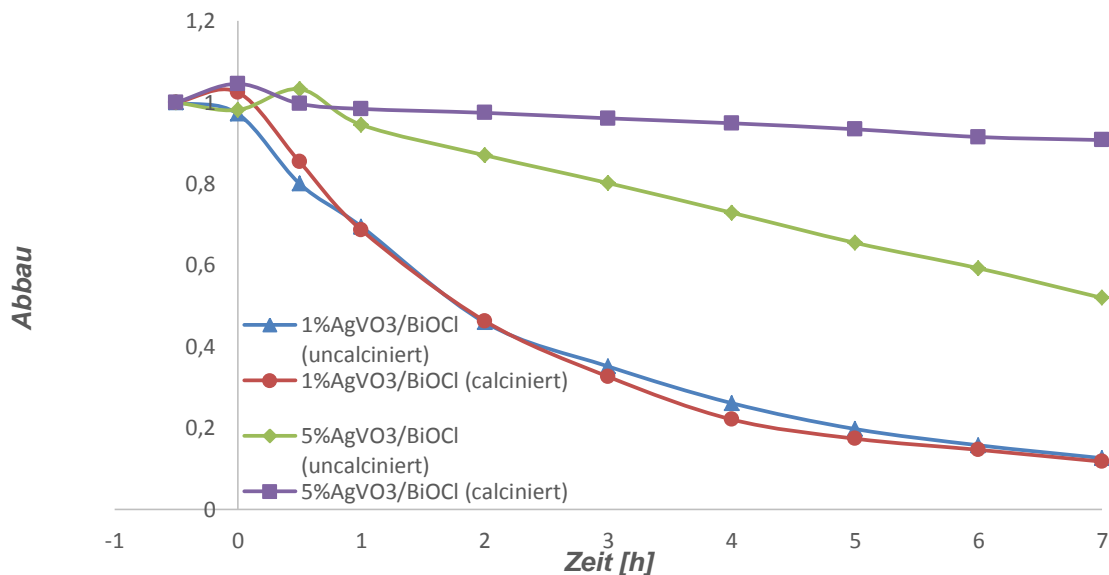


Abbildung 6: Abbau von Ibuprofen über BiOCl mit 1% bzw. 5% AgVO_3 (calciniert vs. uncalciniert). Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Der Zusatz von 5% AgVO_3 scheint das BiOCl inaktiver zu machen. Nach der Calciniierung von 5% $\text{AgVO}_3/\text{BiOCl}$ ist sogar so gut wie keine Aktivität mehr vorhanden, die nicht calcinierte Variante schafft einen Abbau von knapp 50%.

Die calcinierte Variante von 1% $\text{AgVO}_3/\text{BiOCl}$ weist sehr geringe Unterschiede zu der uncalcinierten Version auf, beide haben eine gleich hohe Aktivität. In der Folge wurde kein BiOCl -Katalysator mehr calciniert.

Auch BiOCl aus Charge 2 wurde mit 1% AgVO₃ und 2,5% AgVO₃ dotiert, um zu sehen, ob Silbervanadat auch in diesem Fall eine Aktivitätssteigerung verursacht.

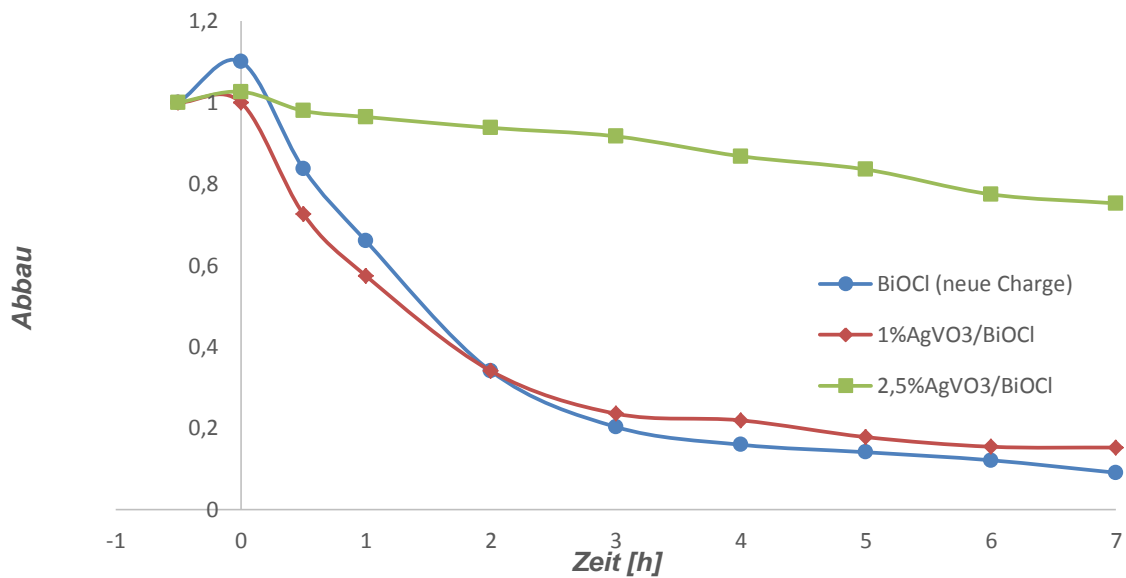


Abbildung 23: Abbau von Ibuprofen über der Charge 2 BiOCl und den mit Silbervanadat dotierten Varianten dieser Charge. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, sind beide Trägerkatalysatoren in diesem Fall allerdings inaktiver.

Zuerst ist der 1%AgVO₃-Katalysator zwar schneller, erreicht jedoch nicht ganz den Abbau, den das reine BiOCl schafft (85% vs. 90%). Beim Katalysator mit 2,5% AgVO₃ hingegen scheint der Zusatz von Silbervanadat - wie schon bei 5% AgVO₃ - das BiOCl inaktiver zu machen.

3.3 Bismuthoxychlorid mit C₃N₄

BiOCl aus Charge 1 wurde mit mesoporösem graphitischem Carbonitrid zu einem Komposit kombiniert, von dem sich eine höhere photokatalytische Aktivität erhofft wurde.

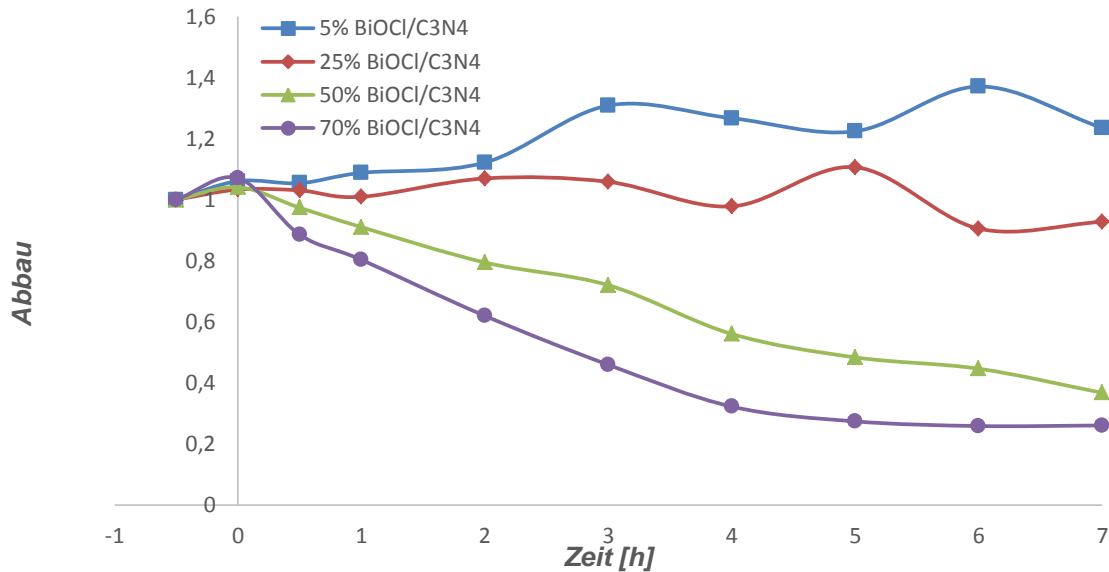


Abbildung 24: Abbau von Ibuprofen über dem System BiOCl/ C₃N₄ in verschiedenen Verhältnissen. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Die Verbindung von BiOCl mit Carbonitrid bringt offensichtlich keine Verbesserung. Die Verhältnisse 5% und 25% zeigen kaum bis keine Aktivität, während die Verhältnisse 50% und 70% zwar solide Abbauraten aufweisen, aber dennoch hinter denen von reinem BiOCl zurückbleiben. Generell kann gesagt werden, dass je mehr Carbonitrid zugemischt wurde, desto weniger Aktivität weist der Katalysator noch auf. Es findet also keine Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften durch die Kombination zweier Halbleiter statt, wie sie im Kapitel 2.2 beschrieben wurde. Stattdessen kann dieses System wohl tatsächlich als die Summe seiner Teile aufgefasst werden: Bei einem Anteil von 5% BiOCl ist der Anteil an BiOCl so gering, dass die Leistung dieses Komposits der von reinem Carbonitrid entspricht. Bei einem Anteil von 25% BiOCl negieren sich die Partialoxidation durch C₃N₄ und die Totaloxidation von BiOCl, die Gerade weist keinen Anstieg auf. Die Kurven für 50% und 70% BiOCl zeigen, gestaffelt nach ihrem Anteil an BiOCl, Totaloxidation, jedoch reichen diese Systeme nicht an die Leistung von reinem BiOCl heran.

3.4 Bismuthoxychlorid mit Silbervanadat und C₃N₄

Alle in diesem Kapitel aufgeführten Experimente wurden mit BiOCl aus Charge 1 durchgeführt.

Die uncalcinierten und die calcinierten Versionen der mit Silbervanadat dotierten BiOCl-Katalysatoren wurden mit Carbonitrid gemischt. In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen erbrachte das auch dieses Mal nur eine Verringerung der Aktivität.

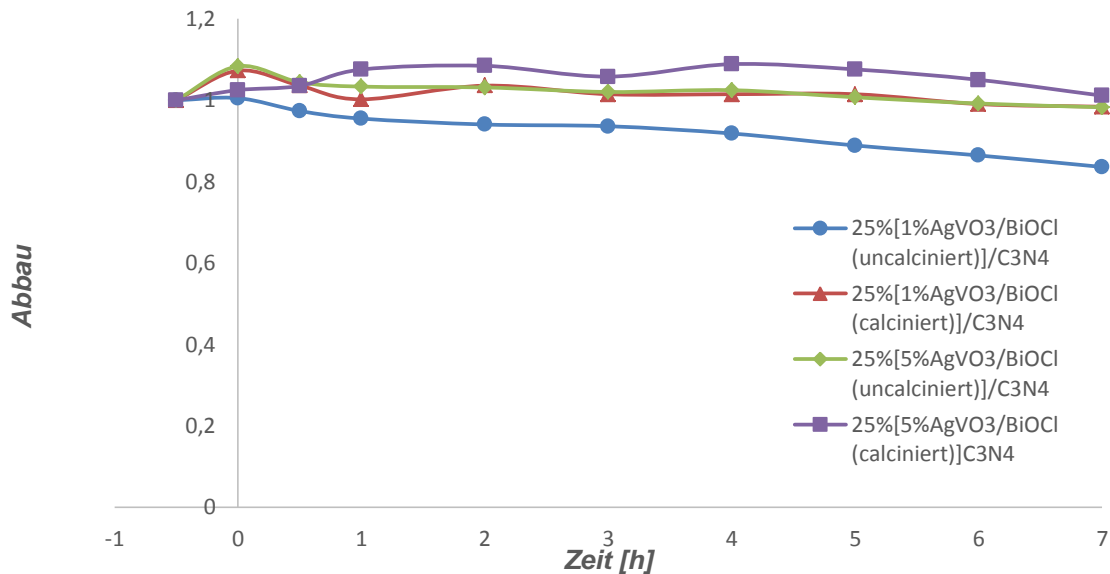


Abbildung 25: Abbau von Ibuprofen über dem ternären System AgVO₃/BiOCl/C₃N₄. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Die uncalcinierte Version von 1%AgVO₃/BiOCl, vermischt mit Carbonitrid, zeigt am meisten Aktivität. Dieser Katalysator schafft einen Abbau von 20% in 7 Stunden. Die anderen Katalysatoren hingegen zeigen kaum bis keine Aktivität.

Die uncalcinierte Version von 1%AgVO₃/BiOCl scheint also ein sehr aktives Katalysatorsystem darzustellen. In der Folge wurde nur dieser Katalysator mit Carbonitrid in verschiedenen Anteilen gemischt:

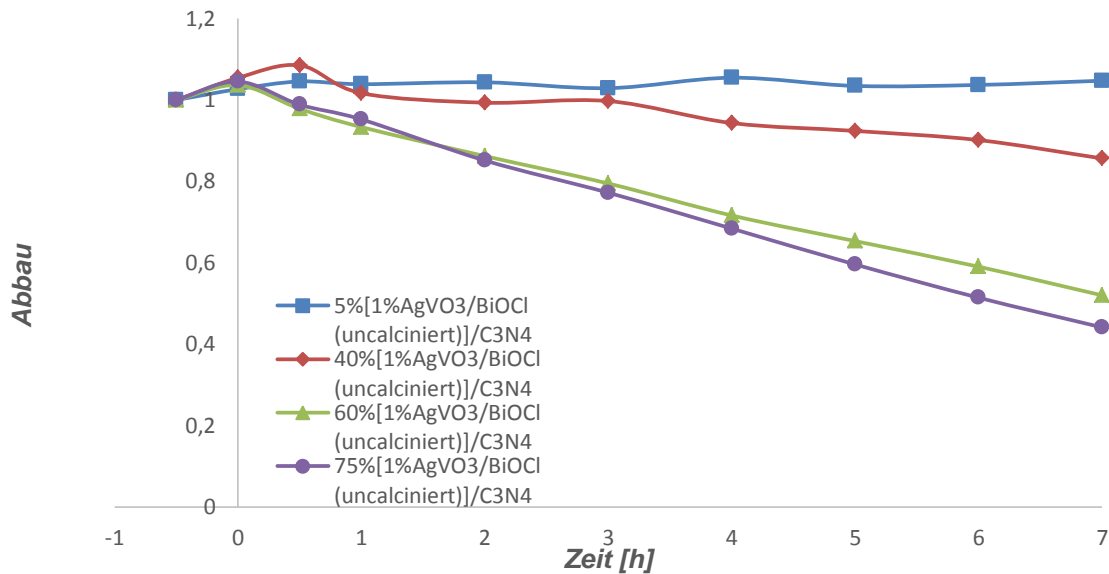


Abbildung 26: Abbau von Ibuprofen über dem System 1% AgVO₃/BiOCl mit C₃N₄ in verschiedenen Anteilen (je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10mg Katalysatorkomposit)

5% und 40% stellen fast inaktive Systeme dar. Ein geringer Anteil von 1% AgVO₃/BiOCl mit Carbonitrid scheint also keine gute Option für einen Photokatalysator zu sein.

60% und 75% hingegen zeigen gute Abbauraten mit einem Abbau bis knapp 45%. Jedoch erfolgt auch hier eine Aktivitätsminderung gegenüber dem reinen 1% AgVO₃/BiOCl.

Das bisher aktivste BiOCl-Katalysatorsystem wurde also in fast allen denkbaren Verhältnissen mit Carbonitrid gemischt. Das Fazit bleibt nach jedem Versuch derselbe: Carbonitrid verstärkt entgegen der Annahme und den in Kapitel 2.2 gemachten Aussagen die photokatalytische Aktivität nicht, sondern verringert sie anteilig.

3.5 Verschiedene BiOCl-Katalysatoren mit unterschiedlichen Modellverunreinigungen

Wie bereits erwähnt, wurden auch andere Modellverunreinigungen als Ibuprofen benutzt, um die photokatalytische Aktivität von BiOCl besser einschätzen zu können. Dieser Abgleich wurde ebenso mit dem Trägerkatalysator 1%AgVO₃/BiOCl und den beiden aktivsten Kompositkatalysatoren 60/75% BiOCl/C₃N₄ durchgeführt (in beiden Fällen stammt das BiOCl aus Charge 1). Ihre Abbaukurven werden in diesem Kapitel aufgelistet.

3.5.1 Zimtsäure

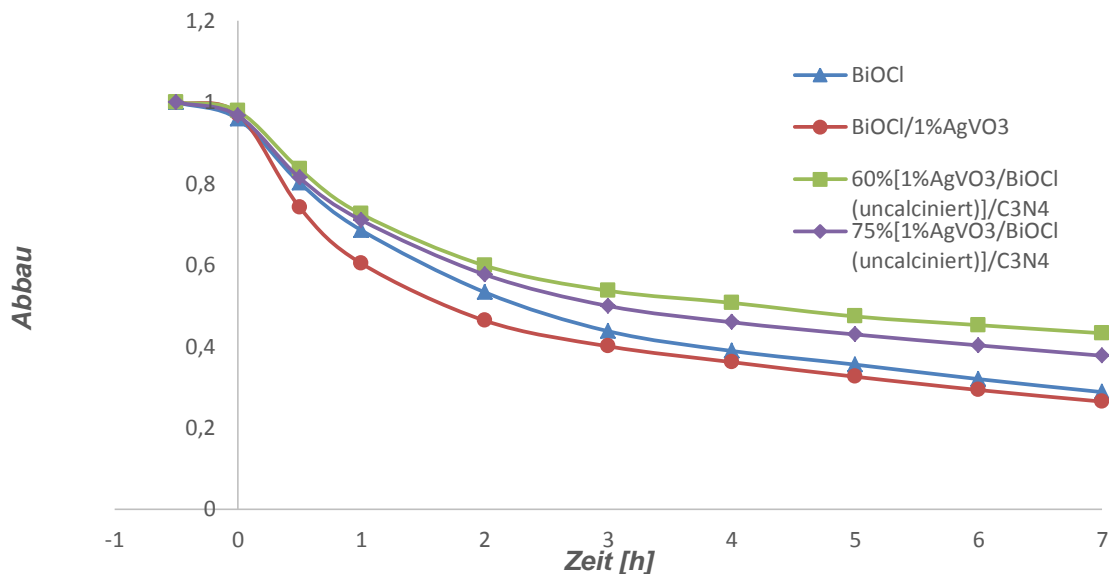


Abbildung 27: Abbau von Zimtsäure über den bisher aktivsten BiOCl-Systemen. Je 250 ml 10 ppm Zimtsäurelösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Auch beim Abbau der Zimtsäure zeigt der 1%AgVO₃/BiOCl-Katalysator die höchste Aktivität und den schnellsten Abbau. Mit ihm können fast 70% der Zimtsäure abgebaut werden.

Die Aktivität der Katalysatoren staffelt sich beim Abbau der Zimtsäure genauso wie beim Abbau von Ibuprofen, die relative Leistung der Katalysatoren untereinander konnte also bestätigt werden.

Wie sich auch schon beim photokatalytischen Abbau von Zimtsäure mit Rutil^[86] gezeigt hat, ist Zimtsäure ein wenig schwieriger abzubauen als Ibuprofen.

Interessant ist, dass schon nach 3 Stunden die Abbaurrate sinkt und kein linearer Abbau stattfindet, wie er häufiger beobachtet wurde.

3.5.2 Amidotrizoesäure

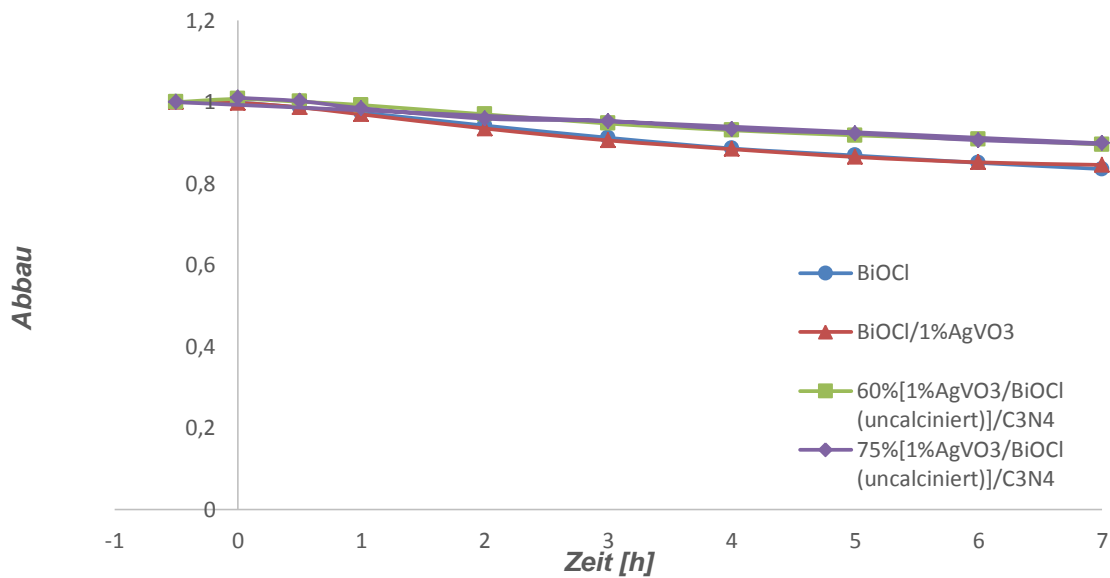


Abbildung 7: Abbau von Amidotrizoesäure über den bisher aktivsten BiOCl-Systemen. Je 250 ml 10 ppm Amidotrizoesäurelösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Das Diagramm zeigt deutlich, dass Amidotrizoesäure ein schwer abzubauenendes Molekül ist. BiOCl und 1%AgVO₃/BiOCl schaffen dennoch knapp 20% Abbau, während die Carbonitrid-Katalysatoren kaum 5% schaffen. Die Aktivität der Katalysatoren ist auch hier wie in den vorherigen Experimenten gestaffelt.

3.6 Verschiedene BiOCl-Katalysatoren unter sichtbarem Licht

Die bisher aktivsten Katalysatorsysteme mit BiOCl (BiOCl aus Charge 1) werden unter sichtbarem Licht auf ihre photokatalytische Aktivität getestet:

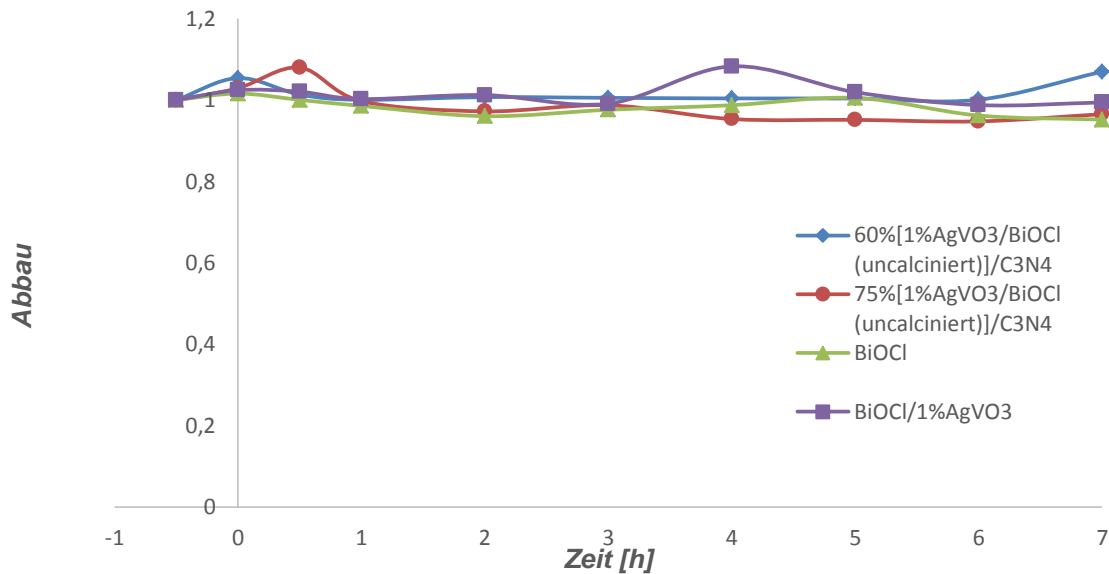


Abbildung 29: Abbau von Ibuprofen unter sichtbarem Licht mit den bisher aktivsten BiOCl-Systemen. Je 250 ml 10ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Wie zu sehen ist, zeigt keiner der Katalysatoren unter sichtbarem Licht Aktivität. Weder Partial- noch Totaloxidation ist zu beobachten. Möglicherweise liegt dies an der großen Bandlücke von BiOCl. Photonen im sichtbaren Spektrum sind anscheinend nicht in der Lage, Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband zu heben.

In der Literatur ist manchmal die Aussage zu finden, dass Bismuthoxychlorid auch unter sichtbarem Licht photokatalytische Aktivität aufweist. Auch in der Publikation, aus der die Synthesanleitung entnommen wurde, wird vom Abbau von Rhodamin B unter sichtbarem Licht berichtet. Die Diskrepanz zu dem in dieser Arbeit durchgeführtem Experiment unter sichtbarem Licht hat seine Ursache in der verwendeten Lichtquelle. In der Literatur wird meist eine Lichtquelle hoher Leistung verwendet (in diesem Fall eine 500W Xenon-Lampe), vor die ein UV-Filter montiert wird (in diesem Fall ein Glas-Filter). Dieser erlaubt noch Licht einer Wellenlänge von $\lambda=420\text{nm}$ zu passieren. Licht dieser Wellenlänge ist gerade noch in der Lage, Elektronen vom Valenzband des BiOCl in das Leitungsband zu heben. Die Bezeichnung von Licht dieser Wellenlänge als „sichtbares Licht“ ist kritisch zu betrachten.

3.7 Scavenger-Messungen

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, können Halbleiter unter Einfluss von Licht verschiedene reaktive Spezies generieren: Elektronenlöcher, Hydroxylradikale und Superoxidradikale. Für jede dieser Spezies gibt es Moleküle, sogenannte Scavenger, die sehr schnell mit ihnen reagieren können und sie so von weiteren Reaktionen abhalten. Für Elektronenlöcher ist dies EDTA, für OH-Radikale tert-Butanol und für O₂-Radikale Benzochinon.

Durch die Zugabe dieser Scavenger wurde bei den aktivsten Katalysatoren in dieser Arbeit geprüft, welche aktive Spezies den meisten Einfluss beim Abbau hat.

3.7.1 Zugabe von Scavengern zum Katalysatorsystem 1%AgVO₃/BiOCl

Das in diesem Experiment verwendete BiOCl stammt aus Charge 1.

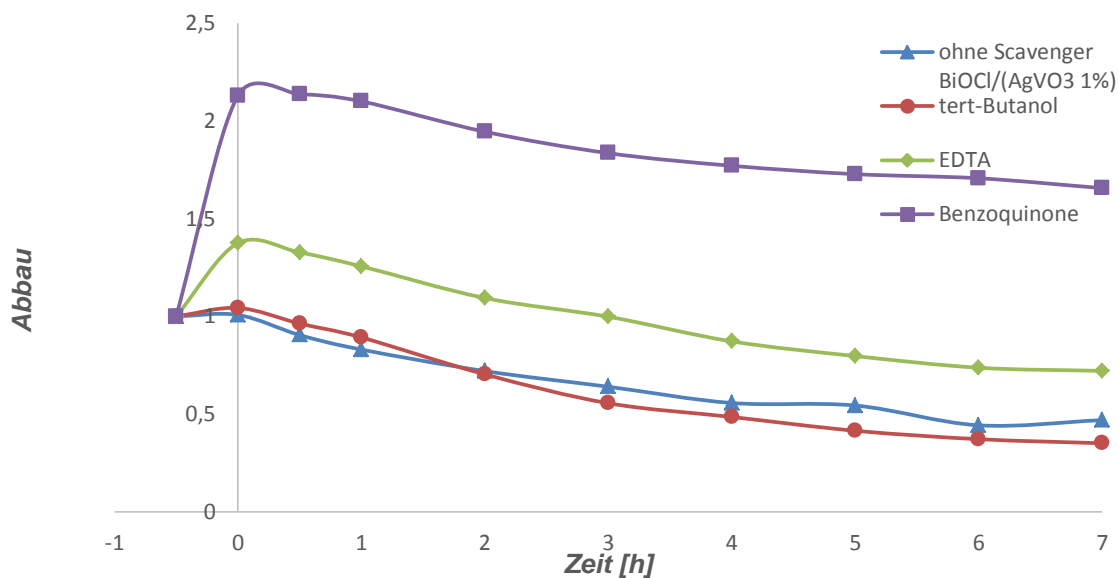


Abbildung 30: Abbau von Ibuprofen mit Zusatz von Scavengern. Katalysator: 1% AgVO₃/BiOCl (uncalciniert). Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit; zusätzlich Zugabe von 1 ml tert-Butanol bzw. 1,47 mg EDTA bzw. 2,5 mg Benzoquinon

Zu Anfang ähneln sich die Kurvenverläufe des Experiments ohne Scavenger und desjenigen mit tert-Butanol sehr. Nach 7 Stunden ist mit tert-Butanol jedoch mehr Ibuprofen abgebaut worden als ohne. Mit EDTA nimmt die Kurve denselben Verlauf, startet aber oberhalb der EDTA- und der „ohne Scavenger“-Kurve.

Die Kurve für Benzochinon startet sehr weit überhalb der Konzentration der verwendeten Ibuprofenlösung. Dies liegt daran, dass sich das Spektrum für Benzochinon mit dem des Ibuprofens überlagert und so für ein höheres Signal sorgt. Wie die Benzochinon-Kurve genau auszuwerten ist, wird in einem späteren Kapitel erläutert, hier soll lediglich noch angemerkt werden, dass die Abbaurrate bei Zusatz von Benzochinon der Rate der Rate für keinen Zusatz von Scavengern sehr ähnelt.

3.7.2 Zugabe von Scavengern zur Charge 2 BiOCl

Die aktivste Charge BiOCl wurde ebenfalls mit Scavengern überprüft:

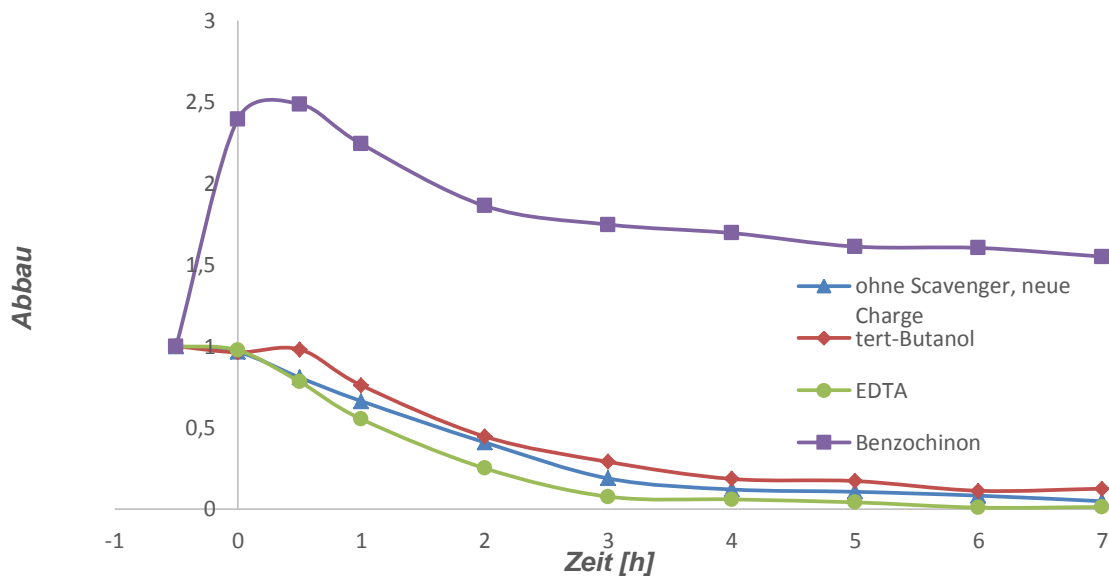


Abbildung 31: Test von Charge 2 BiOCl mit Scavengern. Je 250ml 10ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit; zusätzlich Zugabe von 1 ml tert-Butanol bzw. 1,47 mg EDTA bzw. 2,5 mg Benzochinon

Die Zugabe von EDTA führt zu einem schnelleren, vollständigen Abbau, die Zugabe von tert-Butanol verzögert hier die Oxidation. Die Zugabe von Benzochinon bewirkt hier wieder den scheinbaren Anstieg der Konzentration durch Überlagerung der Spektren von Ibuprofen und Benzochinon, trotzdem ähnelt sie den anderen Kurven.

3.7.3 Zugabe von Scavengern zu einer erhöhten Menge BiOCl

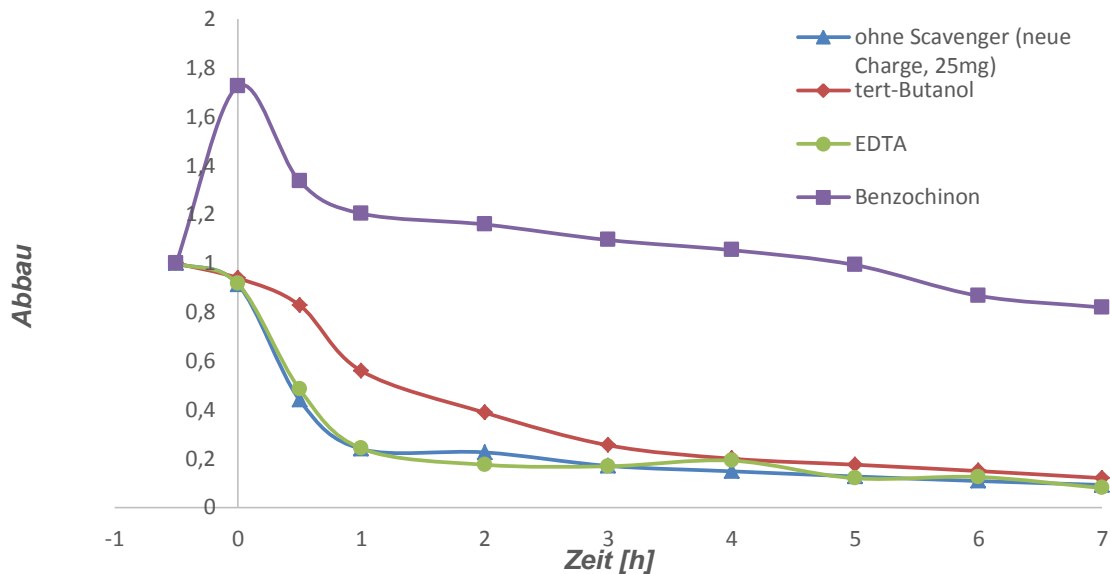


Abbildung 32: Test von Charge 2 BiOCl unter Verwendung von 25mg Katalysator mit Scavengern. Je 250ml 10ppm Ibuprofenlösung, 10mg Katalysatorkomposit; zusätzlich Zugabe von 1ml tert-Butanol bzw. 1,47mg EDTA bzw. 2,5mg Benzochinon

Durch die Zugabe von mehr BiOCl verschwindet der Unterschied zwischen den Abbaukurven von „ohne Scavenger“ und EDTA. Hier kann jedoch deutlich eine Verlangsamung des Abbaus durch tert-Butanol in den ersten Stunden beobachtet werden. Die Kurve für den Zusatz von Benzochinon ist wegen der Addition der Spektren wieder oberhalb der anderen Kurven, folgt aber auch wieder deren Verlauf.

3.7.4 Auswertung der Scavenger-Experimente

Die Kurve für tert-Butanol verläuft im ersten Scavenger-Experiment unterhalb der Normalkurve, im zweiten auf fast derselben Linie und im dritten in den ersten Stunden überhalb der Normalkurve, um sich am Ende wieder mit der Normalkurve zu vereinigen. Dies bedeutet, dass die Löcher keinen bzw. kaum Einfluss auf den Abbau von Ibuprofen haben.

Die Kurven für EDTA verlaufen entweder überhalb, unterhalb oder genau gleich zur Normalkurve. Der erste Kurvenverlauf, überhalb der Normalkurve, kann darauf zurückzuführen sein, dass EDTA in der Lage ist, Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters abzugeben und so seine photokatalytische Leistung zu erhöhen.

Nichtsdestotrotz ist EDTA ein Scavenger für Elektronenlöcher, die Löcher sollten definitiv einen Einfluss auf den Abbau haben. Keiner der aufgenommenen Kurven bestätigt dies jedoch. Die Löcher müssen also eine große Stabilität besitzen. Diese Stabilität könnte durch das Redoxpaar $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ erklärt werden. Die durch die Einstrahlung von Licht entstandenen Elektronenlöcher im Valenzband werden möglicherweise dazu verwendet, die Bi^{3+} -Ionen zu Bi^{5+} -Ionen zu reduzieren. Formal gesehen wären nun immer noch Elektronenlöcher im Kristallgitter vorhanden, nur hätten diese eine größere Stabilität und EDTA wäre nicht mehr in der Lage, diese Löcher abzufangen. Dies ist jedoch nur eine Theorie, warum genau die Löcher so stabil sind, kann nicht genau gesagt werden.

Die Benzochinon-Kurven verlaufen immer weit oberhalb der Normalkurve. Dies liegt daran, dass Benzochinon - wie auch dessen erstes Abbauprodukt, Hydrochinon - ebenfalls über eine Photoabsorption verfügt und sich somit die Photoabsorption von Ibuprofen und die von Benzochinon aufaddiert, was natürlich zu einer höheren Absorption als der von Ibuprofen alleine führt. (Benzochinon ist damit kein idealer Scavenger für O_2 -Radikale, aber der einzige, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden kann.) Aufgrund der Addition der Absorptionen kann hier nicht der genaue Kurvenverlauf erläutert, wohl aber grobe Tendenzen besprochen werden.

Auffallend ist, dass die Benzochinon-Kurve dem Kurvenverlauf bei keinem Scavengerzusatz sehr ähnelt. Der Benzochinonzusatz scheint also zumindest keine Verlangsamung des Abbaus zu bewirken.

Hieraus ergibt sich zunächst ein Problem. Wenn, wie besprochen, die Elektronen kaum Abbau bewirken und die Löcher kaum für den gesamten Abbau zuständig sein können, so muss Benzochinon als O_2 -Scavenger eigentlich eine Verlangsamung des Abbaus bewirken können. Dies ist jedoch anscheinend nicht der Fall. Der Grund dafür liegt im photokatalytischen

Abbau von Benzochinon. Benzochinon kann ebenso photokatalytisch abgebaut werden wie Ibuprofen, aufgrund seiner Scavengereigenschaften wird jedoch zuerst das Benzochinon abgebaut. Dieses wird zunächst zu Hydrochinon und in der Folge zu weiteren Abbauprodukten reduziert.

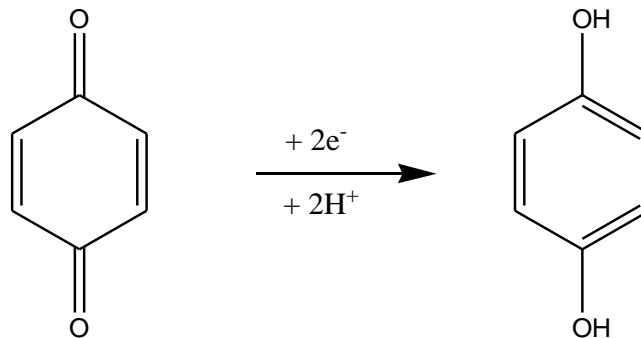


Abbildung 33: Reduktion von Benzochinon zu Hydrochinon

Der Abbau von Benzochinon zu Hydrochinon verläuft sehr schnell. Das folgende Diagramm zeigt den Abbau von Benzochinon durch BiOCl ohne den Zusatz von Ibuprofen. Das Benzochinon kann in diesem Experiment somit als Modellverunreinigung angesehen werden.

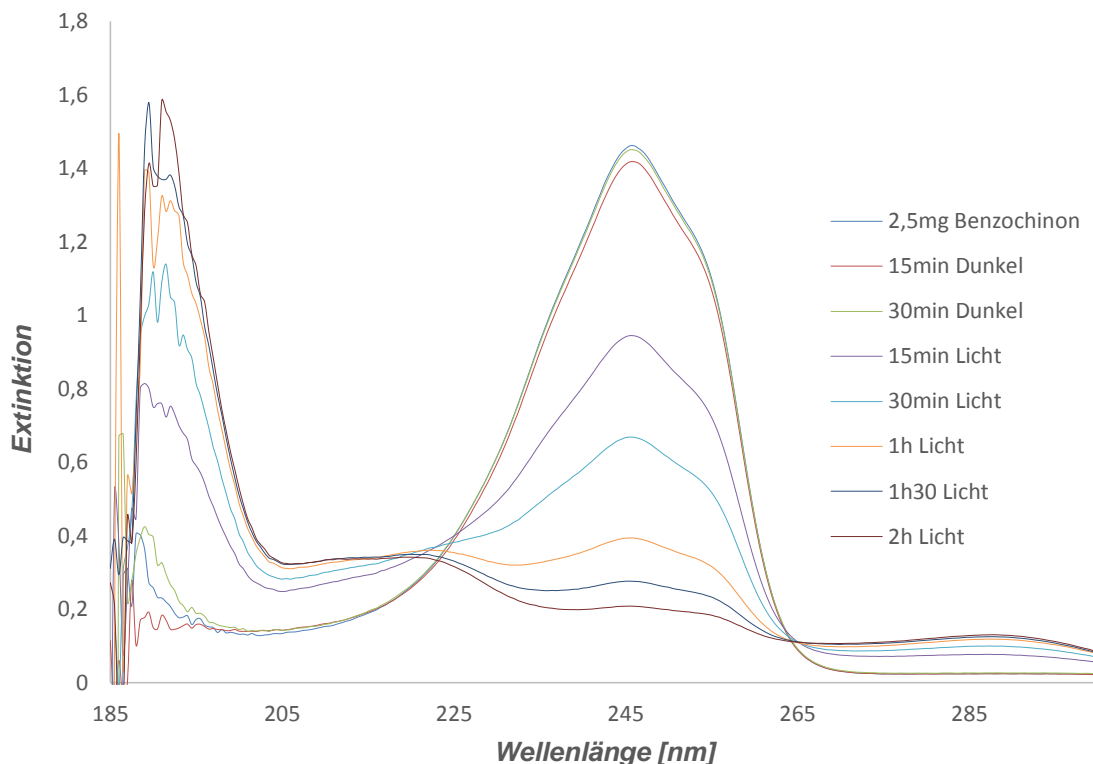


Abbildung 34: Abbau von 2,5 mg Benzochinon in 250 ml bidest. H₂O durch 10 mg BiOCl (Charge 2)
Zu sehen ist, dass Benzochinon eine charakteristische Absorptionsbande bei ca. 245 nm besitzt. Diese nimmt innerhalb kürzester Zeit ab, während die Absorption im aromatischen

Bereich bei ca. 195 nm immer weiter zunimmt. Dies kann als Reduktion von Benzochinon zu Hydrochinon gedeutet werden, was tatsächlich ein aromatisches System besitzt.

Für den Abbau von Ibuprofen mit Zusatz von Benzochinon ergibt sich also, dass innerhalb der ersten halben Stunde Benzochinon zu einem großen Teil zu Hydrochinon reduziert wird. Da der Peak bei 221 nm zur Auswertung herangezogen wird, bewirkt dies schon ein Abfallen der Kurve. Nun wird das Ibuprofen abgebaut, was für den weiteren Abfall der Kurve verantwortlich ist. Die Addition der Absorptionen von Ibuprofen, Benzochinon und deren Abbauprodukte sagt jedoch für einen Kurvenverlauf oberhalb dem Verlauf der Normalkurve. Aus diesem Gedankengang ergibt sich eine weitere Konsequenz. Da Benzochinon in diesem System hauptsächlich zu Hydrochinon und dann weiter reduziert wird, fungiert es in diesem System nicht als O_2 -Radikalscavenger, sondern als Elektronenfänger.

Insgesamt lassen sich aus den Scavenger-Experimenten keine fundierten Aussagen über die vorherrschenden reaktiven Spezies treffen, in denen die photokatalytische Aktivität von $BiOCl$ begründet liegt. Da hierzu allerdings auch kaum Literaturinformationen vorliegen, kann geschlossen werden, dass nicht nur in dieser Arbeit die erwähnten Probleme auftraten.

Ein weiteres Fazit dieser Experimente ist, dass sich $BiOCl$ von Scavengern für reaktive Spezies kaum in seiner photokatalytischen Aktivität einschränken lässt. Die Abbauraten verlangsamt sich bestenfalls nur zu Anfang, nach 7 Stunden liegt meistens die gleiche Menge Ibuprofen vor. Als eines der großen Hindernisse für den Einsatz von photokatalytisch aktiven Materialien im Abbau von Schadstoffen in Abwässern, beispielsweise in Kläranlagen, besteht darin, dass unter den Schadstoffen natürlich auch Scavenger sein können, die den photokatalytischen Abbau behindern oder gar verhindern können. In dieser Arbeit wurde gefunden, dass die von $BiOCl$ erzeugten reaktiven Spezies aus den erläuterten Gründen resistent gegenüber bestimmten Scavengern sind und $BiOCl$ somit für den praktischen Einsatz besonders geeignet ist.

3.8 Vanadate und Carbonitrid

In dieser Arbeit sollten ebenso verschiedene Metallvanadate allein sowie ihre Kompositkatalysatoren mit Carbonitrid auf ihre photokatalytische Aktivität hin überprüft werden. Die Grundlage dafür bildet die Entdeckung, dass das Komposit 20% $\text{AgVO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ eine sehr hohe photokatalytische Aktivität aufweist^[81]. Die Motivation bestand darin, einen Ersatz für das teure Silbervanadat zu finden und einen systematischen Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von verschiedenen Metallvanadaten allein und in Verbindung mit Carbonitrid anzustellen.

3.8.1 Reinkatalysatoren

In folgendem Experiment wurde überprüft, ob die Bismuthvanadat, Eisenvanadat und das für diese Arbeit hergestellte Carbonitrid möglicherweise allein eine photokatalytische Aktivität aufweisen. Bismuthvanadat wurde hier auch in erhöhter Konzentration getestet.

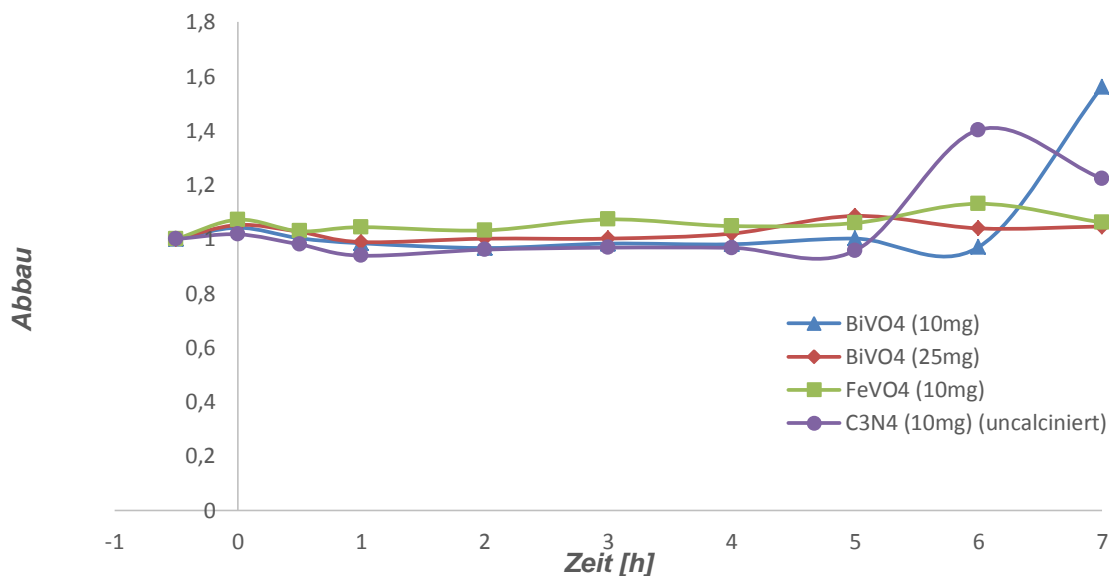


Abbildung 35: Abbau von Ibuprofen durch Carbonitrid und verschiedene Vanadate. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg bzw. 25 mg Katalysator

Die beiden letzten Datenpunkte für C_3N_4 und der letzte Datenpunkt von BiVO_3 (10 mg) werden als Ausreißer betrachtet und in der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt.

Alle in diesem Experiment getesteten Reinstoffe sind photokatalytisch nicht aktiv. Die Geraden zeigen weder einen Anstieg, der für Partialoxidation spricht, noch einen signifikanten Abfall, der einer Totaloxidation entspräche.

Die Ansätze wurden eine Woche lang stehen gelassen, dann erneut bestrahlt und gerührt:

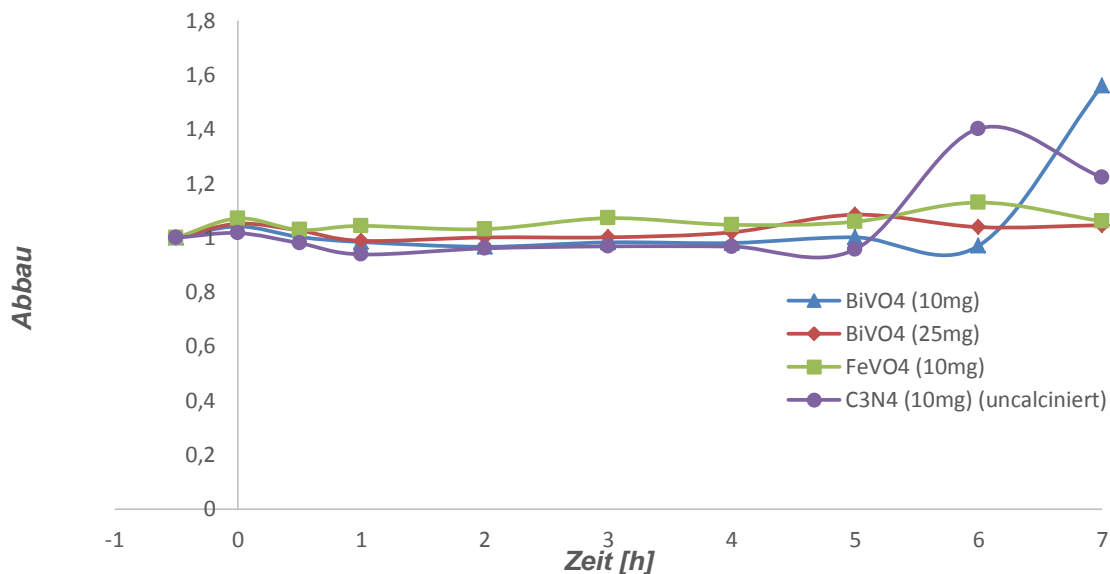


Abbildung 36: Abbau von Ibuprofen durch Carbonitrid und verschiedene Vanadate im anschließenden Durchlauf. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg bzw. 25 mg Katalysator

Anzumerken ist hier, dass die Kurven für BiVO₄ und C₃N₄ wieder unter denen von BiVO₄ und FeVO₄ starten, die Annahme der letzten Datenpunkte dieser Kurven als Ausreißer bestätigt sich hier. Während der ersten 7h findet also keine Oxidation statt, während in den zweiten 7 Stunden das Ibuprofen lediglich partial oxidiert wird. Diese Oxidationsprodukte scheinen einen höheren Extinktionskoeffizienten zu haben, weswegen die Geraden einen Anstieg aufweisen. FeVO₄ zeigt hier die höchste Leistung, während BiVO₄ (10 mg) die geringste Partialoxidation zeigt. C₃N₄ und 25mg BiVO₄ liegen in der Mitte.

3.8.2 FeVO₄/C₃N₄

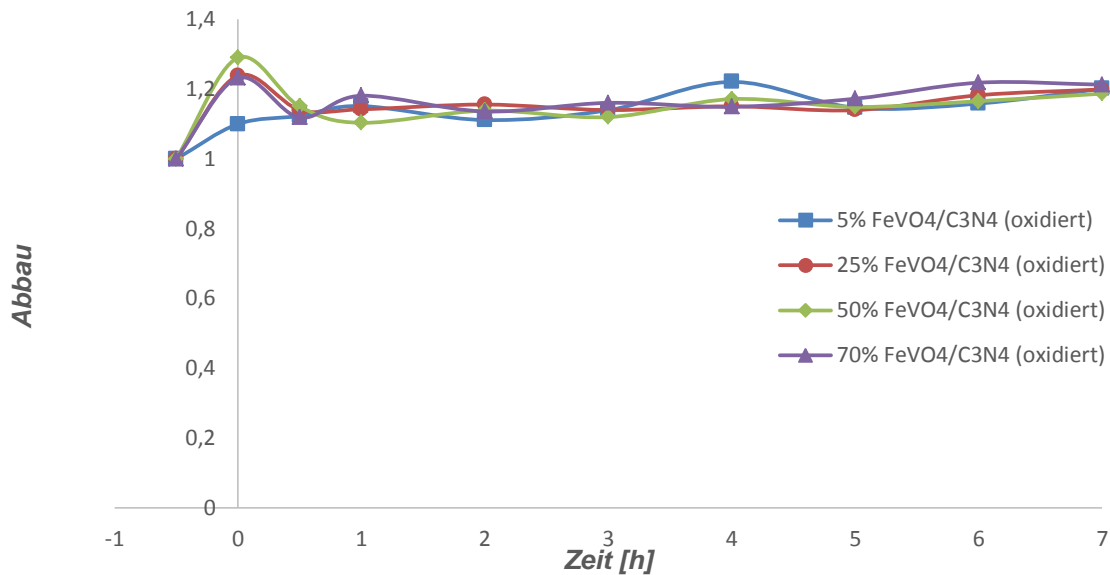


Abbildung 37: Abbau von Ibuprofen über dem oxidierten FeVO₄/C₃N₄-Katalysator. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Der Katalysator wurde bei zu hoher Temperatur im Ofen calciniert, sodass das C₃N₄ wahrscheinlich “verbrannt” wurde. Hinweise darauf lieferte der hohe Gewichtsverlust. Weiterhin stimmen die Kurven alle recht gut mit der Kurve für reines FeVO₄ überein. Die Messung wurde daher mit einer geringeren Calciniertemperatur wiederholt:

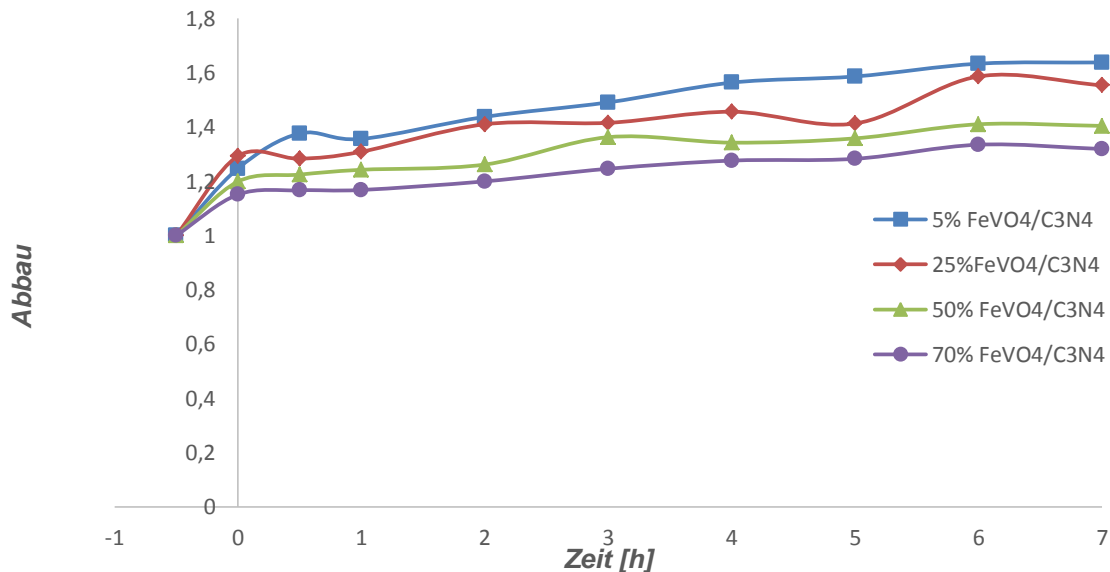


Abbildung 38: Abbau von Ibuprofen über nicht oxidiertem FeVO₄/C₃N₄-Katalysator. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Es zeigt sich eine gute Partialoxidationsleistung dieses Komposits. Das Experiment zeigt, dass sich die Oxidationsleistung erhöht, je geringer der Anteil des Eisenvanadats ist.

Die Verbindung von Carbonitrid mit Eisenvanadat ergibt also einen besseren Photokatalysator als die jeweiligen Einzelkomponenten, da dieser jedoch unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nur zu Partialoxidation in der Lage ist, stellt er im Vergleich kein gutes System dar.

3.8.3 FeVO₄/C₃N₄ unter sichtbarem Licht

Die Mischungsverhältnisse 25% und 70% wurden auch unter Licht im sichtbaren Bereich getestet:

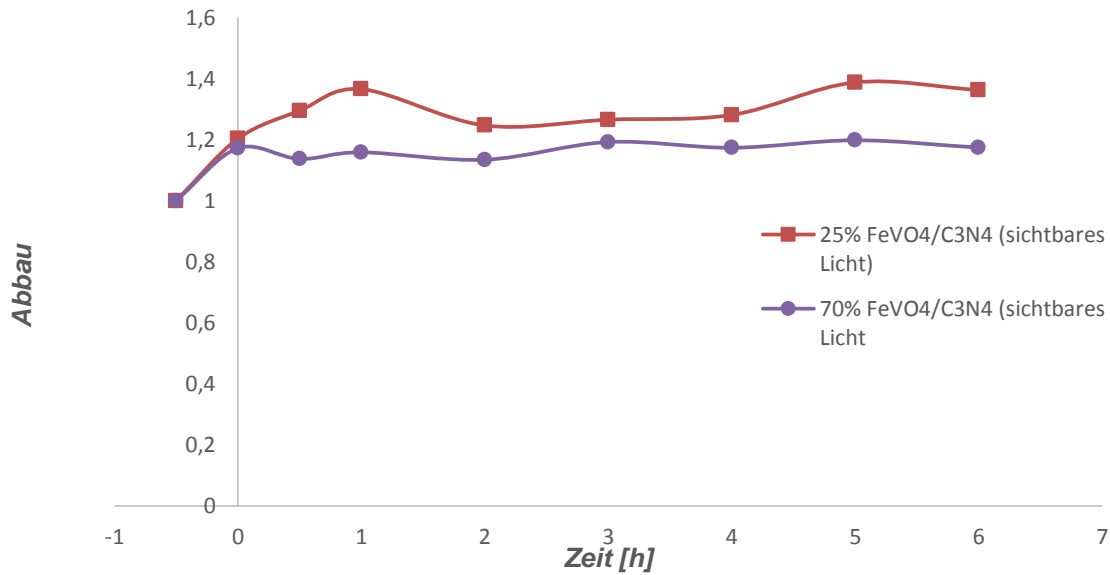


Abbildung 8: Abbau von Ibuprofen durch den FeVO₄/C₃N₄-Katalysator unter sichtbarem Licht. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Unter UV-Licht zeigt sich nur ein äußerst geringer Anstieg der Geraden. Es liegt also im Bereich des Möglichen, dass das Komposit auch unter sichtbarem Licht zu Partialoxidation imstande ist, der Anstieg ist aber so gering, dass er durch den Fehler des Geräts oder handwerkliche Fehler entstanden sein könnte.

3.8.4 BiVO₄/C₃N₄

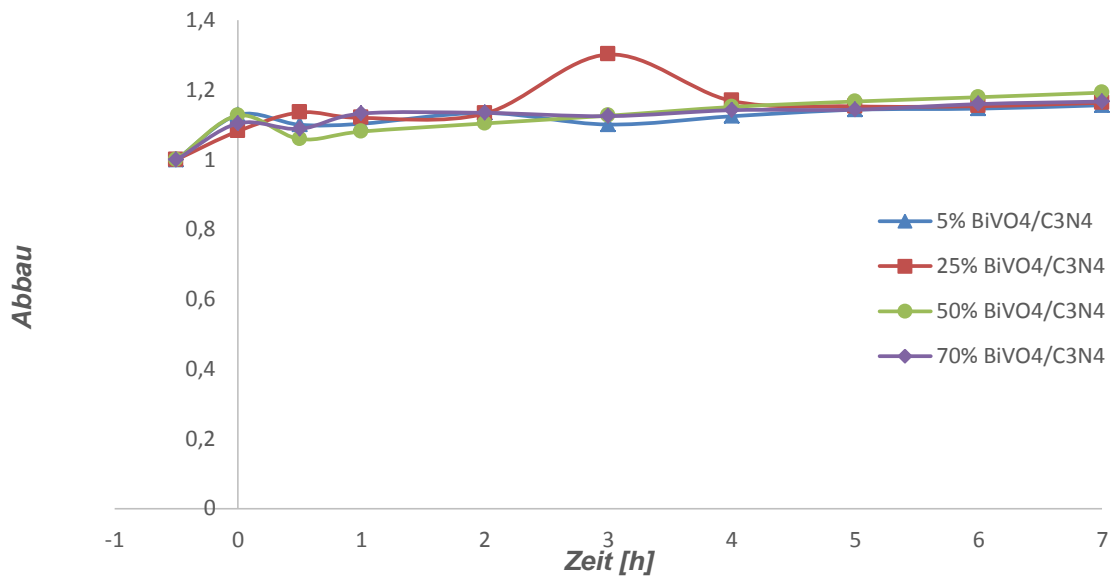


Abbildung 40: Abbau von Ibuprofen durch BiVO₄/C₃N₄. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Beim BiVO₄/C₃N₄-System weisen die Geraden ebenfalls sehr geringe Anstiege auf, im Gegensatz zum reinen BiVO₄ (10 mg) stellt dies jedoch eine Verbesserung dar. In diesem Fall ist es unwahrscheinlich, dass die Anstiege durch Gerätefehler u.ä. entstanden sind, der Anstieg ist aber so gering, dass es nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Trotz der Verbesserung der Aktivität von BiVO₄ durch Carbonitrid ist das BiVO₄/C₃N₄-System ein schlechter Photokatalysator.

3.8.5 CuVO₃/C₃N₄

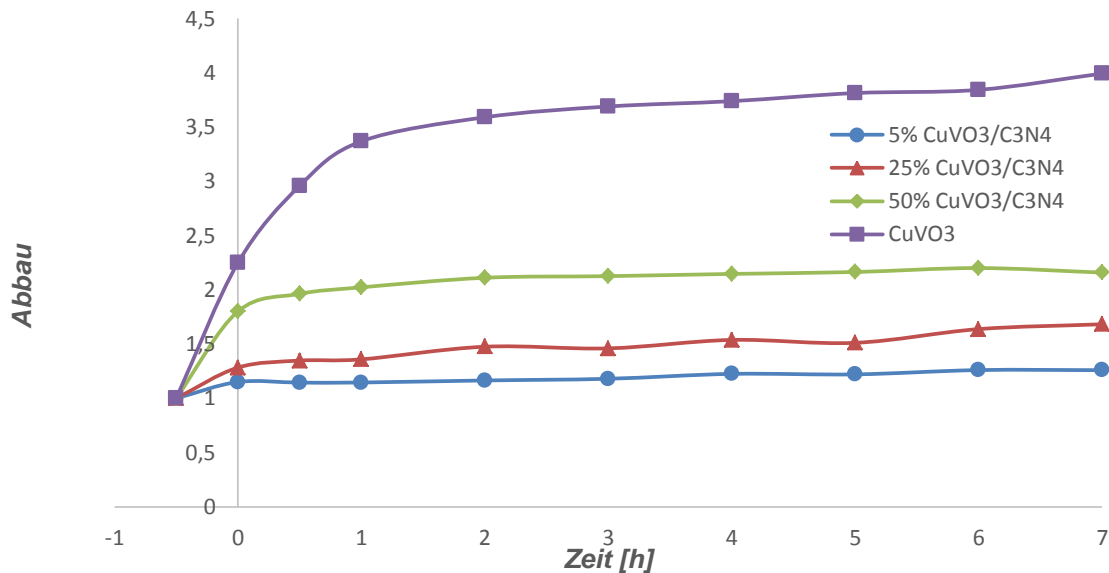


Abbildung 41: Abbau von Ibuprofen durch CuVO₃/C₃N₄. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

5% und 25% CuVO₃/C₃N₄ zeigen keinen Anstieg. 50% zeigt Partialoxidation, genauso wie reines CuVO₃. Hier steigt die Absorption sehr stark, die Oxidationsprodukte müssen einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten haben. Die Kurve von CuVO₃ startet bereits bei 2,24 und steigt bis 3,99. Diese Kurve ist nur als grobe Tendenz zu betrachten, da das Lambert-Beer'sche Gesetz, auf der die Funktionsweise des Photometers beruht, streng genommen nur bis zu einer Extinktion von 1,5 gilt.

Das System CuVO₃/C₃N₄ kann kaum als Photokatalysator betrachtet werden. In den ersten 30 Minuten, in der das System zum Erreichen des Absorptions-Desorptions-Gleichgewichts im Dunkeln gerührt wurde, findet viel Partialoxidation statt. Danach ist kaum Anstieg zu verzeichnen. Das bedeutet, dass hier von keinem Katalysezyklus gesprochen werden kann, sondern eher von einer stöchiometrischen Reaktion. Möglicherweise verbleiben auch die Produktmoleküle an der entsprechenden aktiven Stelle des Komposits und blockieren sie damit für weitere Reaktionen.

Eigentlich wurde erwartet, dass Kupfervanadat wenigstens etwas photokatalytische Aktivität zeigt. Kupfer ist immerhin in derselben Nebengruppe wie Silber; die Hoffnung war, dass Kupfervanadat hier ähnliche Eigenschaften zeigt wie Silbervanadat. Dies ist anscheinend nicht der Fall. Zum Teil könnte dies daran liegen, dass das hergestellte Kupfervanadat nicht phasenrein ist. Im Pulverdiffraktogramm ist die Stöchiometrie nicht eindeutig zuzuordnen (die

Schreibweise CuVO_3 ist nur eine vereinfachende Annahme) und anscheinend gibt es auch mehrere Kristallphasen. Die Synthese von phasenreinem Kupfervanadat gestaltet sich jedoch als etwas aufwändiger und wurde aus Zeitgründen hier nicht durchgeführt.

3.8.6 Erhöhte Menge an Katalysator

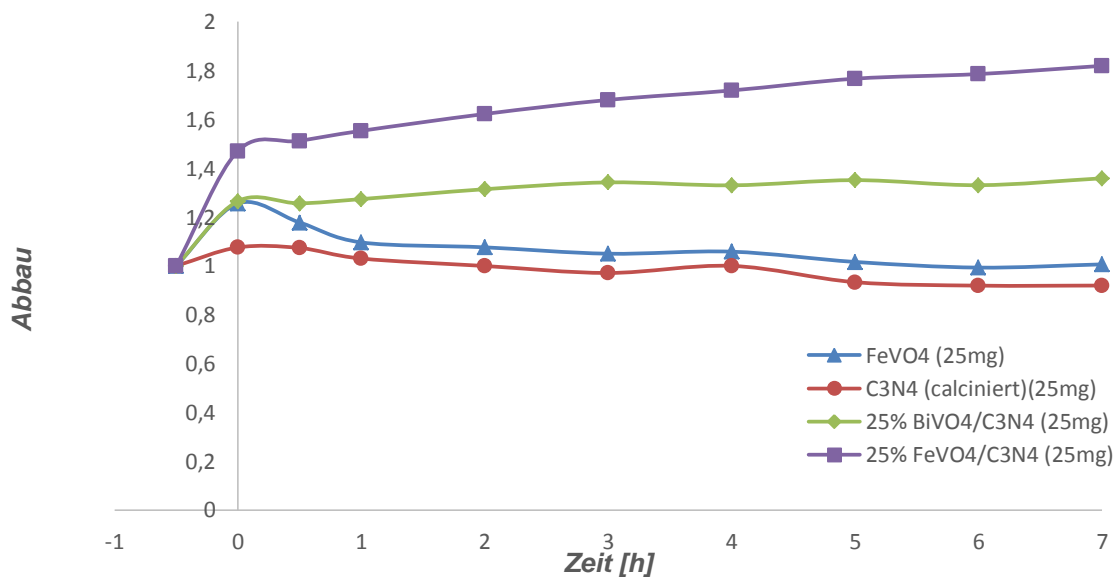


Abbildung 42: Abbau von Ibuprofen mit 25 mg Katalysator. Je 250 ml 10ppm Ibuprofenlösung, 25 mg Katalysatorkomposit

In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen zeigt $\text{FeVO}_4/\text{C}_3\text{N}_4$ Partialoxidation. Eine erhöhte Menge an Eisenvanadat und Carbonitrid weist dagegen geringe Totaloxidation auf. Eine erhöhte Menge des $\text{BiVO}_4/\text{C}_3\text{N}_4$ -Systems sorgt für deutlichere Partialoxidation. Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration zeigt also, dass Carbonitrid und Eisenvanadat doch photokatalytisch aktiv und zu Totaloxidation imstande sind. Für eine Anwendung als Photokatalysator sind sie jedoch viel zu langsam.

3.9 P25-Messung

Diese Messung mit Aeroxide ® P25 von Evonik als Photokatalysator wurde nur zum Vergleich gemacht, um die Aktivität der anderen Katalysatoren besser einschätzen zu können. Die Auswertung dieses Diagramms folgt im nächsten Kapitel.

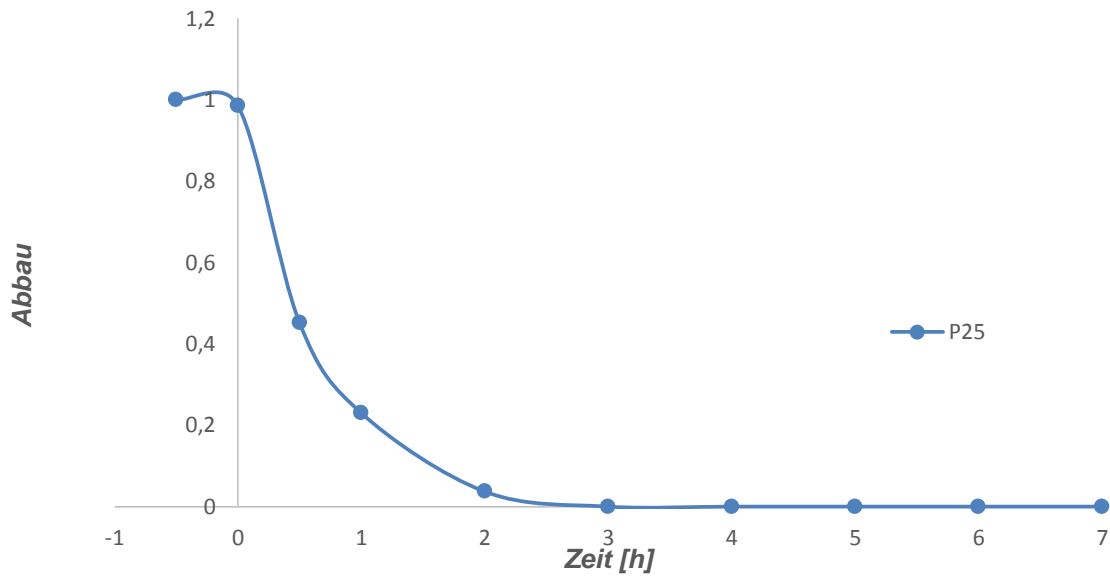


Abbildung 43: Messung mit Aeroxide ® P25 zum Vergleich. 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysator

3.10 Vergleich

In folgendem Diagramm werden die besten BiOCl-Katalysatoren mit P25 verglichen.

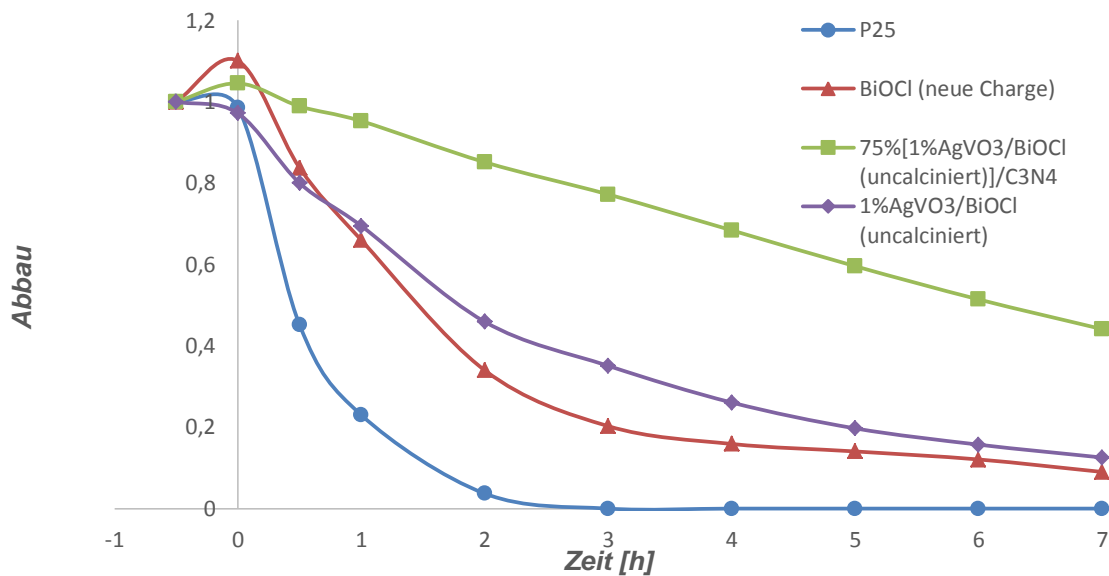


Abbildung 44: Vergleich der aktivsten BiOCl-Katalysatoren mit P25. Je 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg Katalysatorkomposit

Es zeigt sich, dass P25 der bis heute beste Photokatalysator bleibt. Im Zuge dieser Arbeit wurde aber gefunden, dass BiOCl einen nicht viel schlechteren Photokatalysator darstellt. Nach 3 Stunden hat der Abbau durch P25 0% erreicht, mit BiOCl sind da schon 80% Abbau zu verzeichnen. Nach 7 Stunden ist ein Abbau von 90% zu verzeichnen, es kann davon ausgegangen werden, dass der Abbau nach ausreichender Zeit fast 100% erreichen könnte. Wie bereits erwähnt, besitzt BiOCl die Eigenschaft, selbst bei Anwesenheit verschiedener Scavenger photokatalytisch aktiv zu sein. Dies macht es - neben der relativ guten photokatalytischen Aktivität - zu einer ernsthaften Alternative und sollte weiterhin ein Forschungsgegenstand bleiben.

Die Abbauleistung von BiOCl (1. Charge, nur der Abbau von Phenol wurde mit der 2. Charge gemessen) staffelt sich nach 7 Stunden wie folgt:

BiOCl: Ibp (75%) > CA (70%) > DA (20%) > Ph (5%)(210nm)

mit Ibp=Ibuprofen, CA=Zimtsäure, DA=Amidotrizoesäure und Ph=Phenol.

Vergleicht man den Abbau der verschiedenen Modellverunreinigungen mit P25 nach 2 Stunden, so ergibt sich folgendes Bild:

P25: Ibp (97%) > CA (95%) > Ph (55%) > DA (39%)

BiOCl: CA (47%) > Ibp (46%) > Ph [(2%/210 nm)/(45%/269 nm)] > DA (5%)

Nach 5 Stunden ergeben sich dann folgende Werte:

P25: Ibp (99%) ~ CA (99%) > Ph (97%) > DA (80%)

BiOCl: Ibp (70%) > CA (60%) > Ph [(6%/210 nm)/(70%/269 nm)] > DA (10%)

Auch hier wird deutlich, dass P25 aktiver im Abbau ist. Ibuprofen und Zimtsäure baut es fast doppelt so schnell ab, Amidotrizoesäure achtmal so schnell.

(Die Werte für P25, sofern nicht selbst gemessen, sind entnommen aus^[87])

In folgender Tabelle werden die aktivsten Metallvanadat-Komposite mit P25 verglichen:

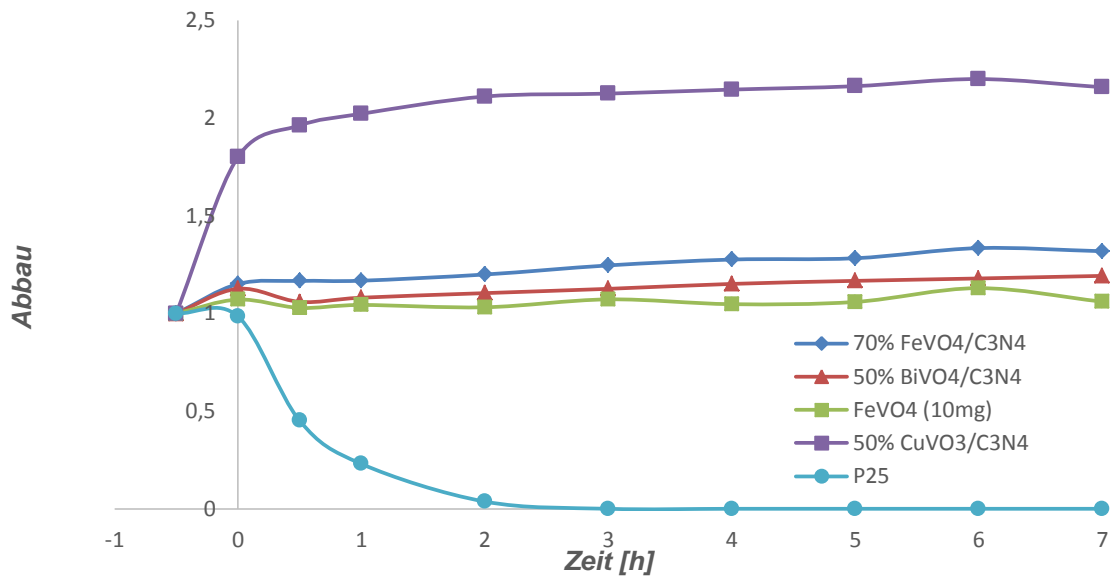


Abbildung 45: Vergleich der besten Vanadat-Katalysatoren mit P25. Je 250ml 10ppm Ibuprofenlösung, 10mg Katalysatorkomposit

Sie stellten sich, entgegen der gängigen Meinung in der Literatur, als schlechte Photokatalysatoren heraus. Allein mit erhöhten Konzentrationen waren reines Eisenvanadat und Carbonitrid zu geringer Totaloxidation fähig, bei allen anderen Metallvanadaten sowie ihre Kompositen war lediglich Partialoxidation zu beobachten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war, basierend auf den guten Ergebnissen des $\text{AgVO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ -Komposits, die systematische Überprüfung der photokatalytischen Aktivität von anderen Metallvanadaten, sowohl in Verbindung mit Carbonitrid als auch allein. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde in diese systematische Überprüfung auch BiOCl miteinbezogen, da es in der Literatur als guter Photokatalysator beschrieben wurde.

Als Ergebnis dieser umfassenden Überprüfung lässt sich sagen, dass die Vanadate mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau durchweg schlechte photokatalytische Aktivität zeigen. Auch die Verbindung mit Carbonitrid führte zu kaum aktiven Photokatalysatoren, Synergieeffekte ließen sich selten beobachten.

Bismuthoxychlorid dagegen erwies sich als ernstzunehmende Alternative zu dem bisher besten Photokatalysator Aeroxide P25 aufgrund dessen hoher Aktivität und Resistenz gegenüber Scavengern von reaktiven Spezies. Desweiteren wurde eine Chargenabhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von Bismuthoxychlorid gefunden. Die Kombination mit Silbervanadat zu einem Trägerkatalysator lieferte je nach Charge einen aktiveren oder inaktiveren Photokatalysator. Die Herstellung eines Komposits mit Carbonitrid führte zu keinem Synergie- sondern zu einem Verdünnungseffekt, je weniger Bismuthoxychlorid im Komposit enthalten war, desto geringer war die Aktivität.

Weiterhin wird hier ein großer Beitrag zur direkten Vergleichbarkeit von Photokatalysatoren geleistet. In der Literatur wird meist nur ein einziger Photokatalysator mit einem System getestet, welches eine Aktivität garantiert. So herrscht in der Literatur ein großes Durcheinander an verwendeter Menge an Modellverunreinigung und Katalysator sowie benutzter Strahlungsquelle und -leistung. In dieser Arbeit wurden viele Katalysatoren bei gleichbleibendem Versuchsaufbau und moderaten Strahlungsleistungen und Katalysatormengen verwendet. Dies ist in diesem Themengebiet sehr selten, was den Ergebnissen dieser Arbeit ein größeres Gewicht verleiht.

Es mangelt aber weiterhin an tieferem Verständnis zur Funktionsweise von Halbleiter-Photokatalysatoren. Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Scavengerexperimente konnten die reaktive Spezies, über die Bismuthoxychlorid den Abbau bewirkt, nicht zufriedenstellend klären. Auch konnten keine TOC-Messungen (total organic carbon) durchgeführt werden, die einen Aufschluss darüber zugelassen hätten, wieviel von der Modellverunreinigung zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt wurde; diese Art der Umsetzung ist das Ziel der Photokatalyse in der Wasserreinigung.

Weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus sind also vonnöten. Empfehlenswert wäre die Verwendung von anderen Scavengermolekülen, da, wie sich herausstellte, die Scavengermoleküle, die in dieser Arbeit verwendet wurden, aus verschiedenen Gründen nicht komplett geeignet waren.

5 Anhang

5.1 Photokatalytische Experimente

Zu Beginn dieser Arbeit wurde eine 1000 ppm-Ibuprofen-Stammlösung angesetzt, aus der jede für die nachfolgenden Versuche 10 ppm-Lösung durch Verdünnung hergestellt wurde. Alle Lösungen wurden mit Wasser hergestellt, das erst durch einen Entionisierer geschickt und anschließend doppelt destilliert wurde.

Als Reaktorgefäß diente ein 200 ml-Becherglas, in das 250 ml der jeweiligen Lösung und, sofern nicht anders angegeben, 10 mg des entsprechenden Katalysators gegeben wurde. Katalysatoren und andere für diese Arbeit benötigte Feststoffe wurden so exakt wie möglich an einer Feinwaage abgewogen. Die Lösungen wurden konstant mit Teflon-Magnetrührern bei 500 U/min gerührt. Die Proben wurden in einer abgeschlossenen Metallbox beleuchtet, die mit 4×15W Solariumlampen ausgestattet ist. Alle für die Messungen verwendeten Bechergläser waren baugleich, es kann also davon ausgegangen werden, dass sie dieselben Abmaße hatten.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Lösungen mit Katalysator erst eine halbe Stunde im Dunkeln gerührt, um ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zu erreichen.

Anschließend wird die Lampe eingeschaltet, die Probennahme erfolgt durch Einwegspritzen mit aufgesetztem Spritzenfilter, um den festen Katalysator zurückzuhalten. Für UV-Vis-Absorptionsmessungen werden stets 4 ml entnommen und in ein Vial für die spätere Vermessung gegeben. Es werden Proben zu den Zeitpunkten 0min, 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h und 7h genommen.

5.2 Analytik

Die Proben werden am UV-vis-Spektrometer des Typs Lambda 19 der Firma Perkin Elmer im Bereich von 185-300 nm gescannt. Ibuprofen weist zwei Absorptionsmaxima auf, eines bei ca. 190nm und eines bei 221nm. Für die weitere Auswertung wird stets der Peak bei 221nm herangezogen. Bei jeder Messung wird aus der Stammlösung eine reine 10 ppm-Ibuprofenprobe (bzw. der 10 ppm-Lösung der entsprechenden Modellverunreinigung) entnommen, in die kein Katalysator gegeben wurde. Der Peak dieser Probe wird als Referenz verwendet. Die Peaks der anderen Proben werden zur Stammlösung ins Verhältnis gesetzt und als Graph gegen die Zeit aufgetragen.

Für die Auswertung von Amidotrizoesäure wird der Peak bei 238,5 nm verwendet, Methylenblau wird bei 665 nm vermessen. Bei Rhodamin B und Zimtsäure verschiebt sich der Peak in den Bereich geringerer Wellenlängen (Rotverschiebung), daher wird in diesem Fall das jeweilige Maximum verwendet.

5.2.1 Zusätzliche Spektren

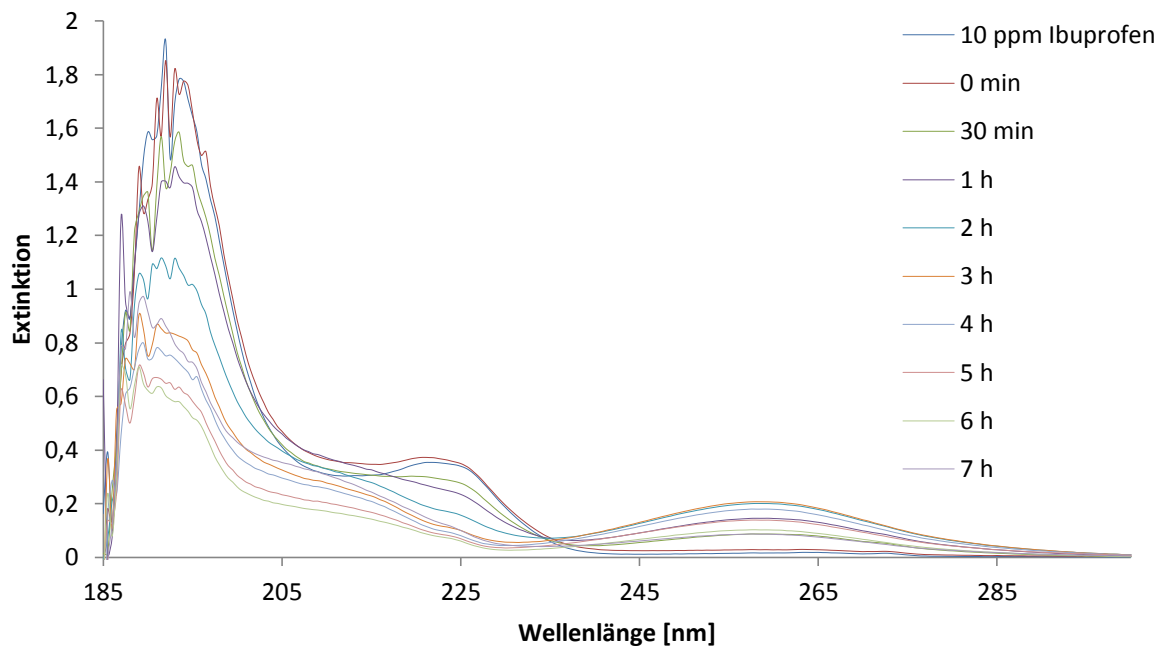


Abbildung 46: Abbau von Ibuprofen über BiOCl (1. Charge). 250 ml 10 ppm Ibuprofenlösung, 10 mg BiOCl

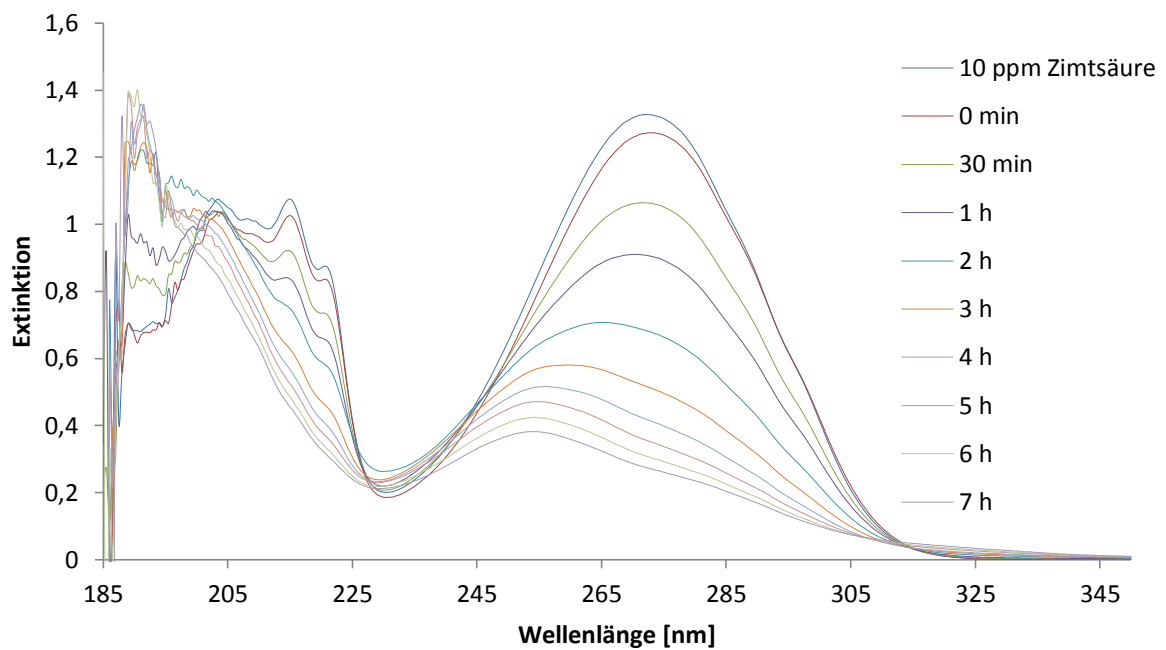


Abbildung 47: Abbau von Zimtsäure über BiOCl (1. Charge). 250 ml 10 ppm Zimtsäurelösung, 10 mg BiOCl

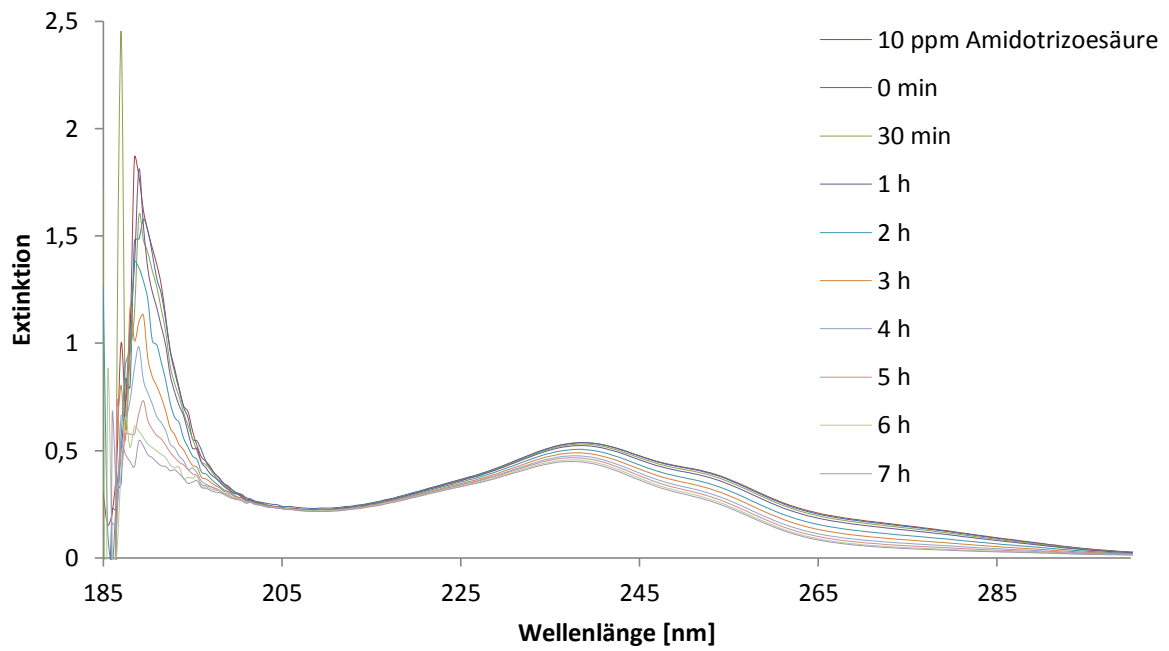


Abbildung 48: Abbau von Amidotrizoesäure über BiOCl (1. Charge). 250 ml 10 ppm Amidotrizoesäurelösung, 10 mg BiOCl

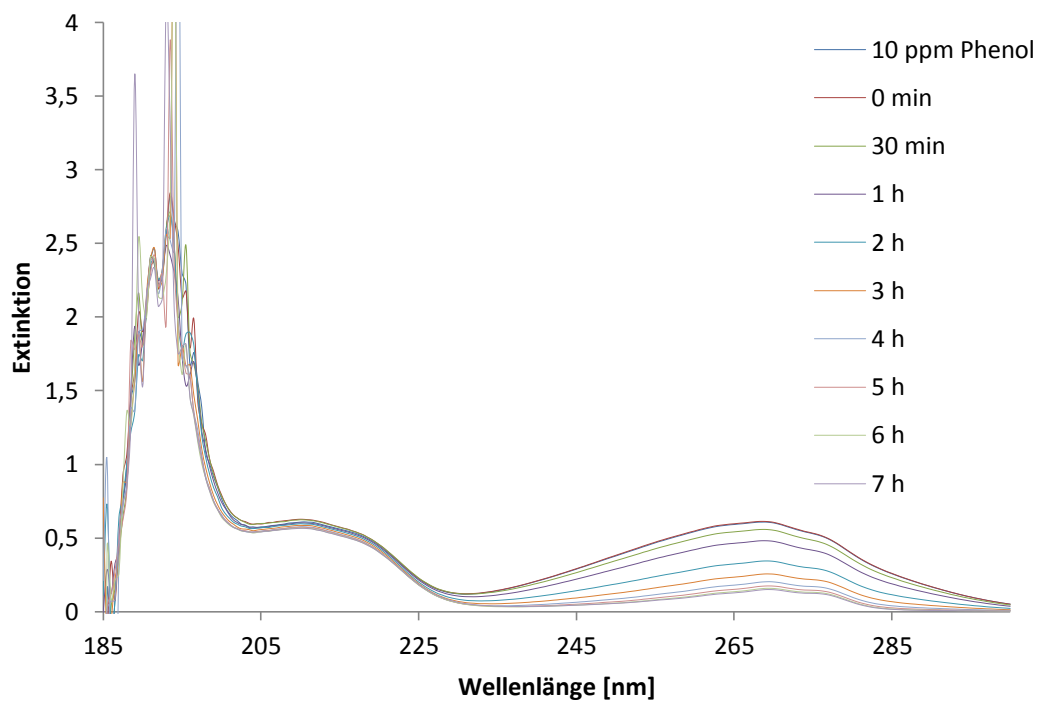


Abbildung 49: Abbau von Phenol über BiOCl (2. Charge). 250 ml 10 ppm Phenollösung, 10 mg BiOCl

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Eisenvanadat

Es wurden 4,0614g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ eingewogen, in ein 50ml-Becherglas überführt und in 31ml doppelt destilliertem Wasser mit Rührfisch gelöst.

Es wurden 1,1688g NH_4VO_3 eingewogen, in ein 50ml-Becherglas überführt, mit 31ml doppelt destilliertem Wasser übergossen und in ein Silikonbad mit Rührfisch gegeben. Dieses wurde bis 120 °C geheizt und anschließend auf 90 °C eingestellt. Da sich noch nicht alles NH_4VO_3 gelöst hatte, wurden weiter 21ml kaltes doppelt destilliertes Wasser hinzugegeben und eine Weile heizen lassen, bis sich alles gelöst hatte. Die frisch aus dem Silikonbad entnommene NH_4VO_3 -Lösung wird unter konstantem Rühren zu der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gegeben und die zusammengeführten Lösungen bei 90 °C für 20 Minuten gerührt. Diese wird anschließend in ein Druckgefäß überführt und für 3h bei 180 °C geheizt. Die orange Lösung wird nach dem Abkühlen in vier Gefäße zur Zentrifugation überführt und für 5 Minuten bei 6000 U/min zentrifugiert. Das Wasser wird abdekantiert und der Feststoff erneut für 5 Minuten bei 6000 U/min zentrifugiert.

Der bräunliche Feststoff wird über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend für 30 Minuten bei 60 °C im Trockenschrank gelagert. Der Feststoff wird in einen Kolben überführt und im Rotationsverdampfer mit Rührfisch bei 0 Bar und 70 °C getrocknet.

Synthese folgt der Anleitung aus^[82]

5.3.2 Bismuthvanadat

Es werden 4,0086g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und in ca. 4ml 65% HNO_3 und 12ml dest. Wasser in einem 80ml-Becherglas bei Raumtemperatur gelöst. 1,9235g NH_4VO_3 werden in 80ml dest. Wasser gegeben und bis 70°C geheizt. Die 70 °C warme Lösung wird unter Rühren zur $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gegeben. Es formt sich ein oranger Feststoff. Die Lösung wird bis 100 °C geheizt und dann unter Rühren abkühlen lassen. Anschließend wird die Lösung zentrifugiert: 1 · bei 6000 U/min für 5 Minuten, dann 2 · für 5 Minuten bei 7500 U/min (die alte überstehende Lösung wird abdekantiert und anschließend neues dest. Wasser

nachgekippt.) Anschließend 1 · für 5min bei 7500 U/min mit Ethanol zentrugiert. Der Feststoff wird über Nacht bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Synthese folgt der Anleitung aus^[85]

5.3.3 Kupfervanadat

0,2424g Cu(NO₃)₂ wird in 10ml dest. H₂O gelöst und eine farblose Lösung entsteht. 0,232g NH₄VO₃ wird in 20ml dest. Wasser bei 50°C gelöst und unter Rühren zur Cu(NO₃)₂-Lösung gegeben. Die entstandene grün-orange Lösung wird für 1h bei 60°C geheizt und anschließend zentrifugiert (3 · 7000 U/min/H₂O; 1 · 7000 U/min/EtOH, 1 · 7000 U/min ohne Lösungsmittel)

5.3.4 Bismuthoxychlorid

2g Bi₂O₃ werden in konzentrierter Salzsäure gelöst (8 mol/l, 8 ml), woraufhin eine klare Lösung entsteht. Mit 25%igem Ammoniak wurde der pH tropfenweise auf ca. 2-3 gebracht, woraufhin ein weißes Kolloid entstand. Dieses wurde für 30 Minuten bei 40 °C geheizt. Die weiße Lösung wird zentrifugiert (3 · 6000 U/min/H₂O; 1 · 6000 U/min/EtOH, 1 · 6000 U/min ohne Lösungsmittel)

Synthese folgt der Vorschrift aus^[84]

5.3.5 Bismuthoxychlorid/Silbervanadat (1%/5%)

500 mg BiOCl werden eingewogen und in 5 ml dest. Wasser gegeben (nicht gelöst). 4,093 mg/16,85 mg AgNO₃ werden in 1 ml dest. Wasser gelöst und zum BiOCl gegeben. Die Lösung wird bei 80 °C eingedampft, bis gerade noch so ein Slurry vorhanden ist. 2,85 mg/11,7 mg NH₄VO₃ werden in 5 ml dest. Wasser gelöst, zum Slurry gegeben und für 30 Minuten bei 80°C erhitzt. Die entstehende Lösung wird zentrifugiert (3 · 6000 U/min/H₂O; 1 · 6000 U/min/EtOH, 1 · 6000 U/min ohne Lösungsmittel)

Calcinierungsprozess: 1h Stunde aufheizen bis 200 °C, danach 2h bei 200 °C belassen.

5.3.6 mpg-Carbonitrid

4,957 g Melamin und 1,489 g Pluronic F68 werden in einen 250 ml Kolben gegeben, mit 150 ml doppelt destilliertem Wasser aufgefüllt und der Rand des Kolbens mit 15 ml doppelt destilliertem Wasser gespült. Die Lösung wird unter Rückfluss für 1h gekocht. Anschließend wird 3 ml einer 1:1 H₂SO₄/H₂O-Lösung hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung durch Filterpapier mit einer Wasserstrahlpumpe filtriert, das Filtrat zwei Mal mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen und einmal mit Ethanol. Der Filter mit weißem Feststoff wird über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wird das Pulver unter Argonstrom bis 380 °C bei einer Heizrate von 5 °C/min geheizt, anschließend bis 600 °C bei 1,5 °C/min, wonach die Temperatur für 4 Stunden gehalten wird.

Analog wird ein zweiter Ansatz hergestellt. Synthese folgt der Anleitung aus^[83]

Tabelle 1: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AEROXIDE ® TiO ₂ (P25)	Evonik	keine
HCl	Th. Geyer	keine
tert-Butanol	Merck	keine
Ammoniak	Fluka	keine
Fe ₂ O ₃	Merck	keine
EDTA	Aldrich	keine
Benzochinon	ABCR	keine
Ibuprofen	Sigma Aldrich	keine
Zimtsäure	Reachim	keine
Amidotrizoesäure	Altbestand	keine
Methylenblau	Altbestand	keine
Rhodamin B	Avantor Performance Materials Poland	keine
AgNO ₃	synthetisiert	keine
NH ₄ VO ₃	synthetisiert	keine
BiOCl	synthetisiert	keine
FeVO ₄	synthetisiert	keine
BiVO ₃	synthetisiert	keine
CuVO ₃	synthetisiert	keine
mpg-C ₃ N ₄	synthetisiert	keine
HNO ₃	Th. Geyer	keine
Cu(NO ₃) ₂	Aldrich	keine
BiNO ₃	Aldrich	keine
Bi ₂ O ₃	Altbestand	keine

6. Quellen

- [1] R. Andreatti, M. Raffaele, P. Nicklas, *Chemosphere* **2003**, *50*, 1319
- [2] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli, *Env. Sci. Poll. Res. Int.* **2006**, *13*, 15
- [3] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, C. Chiabrando, P. Grassi, R. Fanelli, *Water Res.* **2008**, *42*, 961
- [4] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, T. Takada, *Water Res.* **2006** *40*, 3297
- [5] K. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T. Chapman, D. Mawhinney, *Sci Total Environ.* **2006** *366*, 772
- [6] T. Ternes, *Water Res.* **1998**, *32*, 3245
- [7] T. Heberer, B. Fuhrmann, K. Schmidt-Baumler, D. Tsiipi, V. Koutsouba, A. Hiskia in *pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues* (Hrsg.: C. Daughton, T. Jones-Lepp), American Chemical Society, Washington, D.C., **2001**, S. 70-83
- [8] M. Carballa, F. Omil, T. Ternes, J. Lema, *Water Res.* **2007**, *41*, 2139
- [9] M. Farre, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barcelo, *J. Chromatogr. A* **2001** *938*, 187
- [10] F. Gagne, C. Blaise, C. Andre, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2006**, *64*, 329
- [11] R. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M. Johansson, M. Tysklind, B. Andersson, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1042
- [12] M. Hilton, K. Thomas, D. Ashton, R&D Technical Report P6-012/06/TR **2003**
- [13] B. Kasprzyk-Hordern, R. Dinsdale, A.J. Guwy, *Water Res.* **2008**, *42*, 3498
- [14] D. Baker, B. Kasprzyk-Hordern, *Sci. Total Environ.* **2013**, *454-455*, 442
- [15] K. Barbara, R. Dinsdale, A. Guwy, *Water Res.* **2008**, *42*, 3498
- [16] E. Carraro, S. Bonetta, C. Bertino, E. Lorenzi, G. Gilli, *J. Environ. Manage.* **2016**, *168*, 185
- [17] C. Nebot R. Falcon, K. G. Boyd. S.W. Gibb, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 10559
- [18] T. Brodin, J. Fick, M. Jonsson, J. Klaminder, *Science* **2013**, *339*, 814
- [19] P.A. Fair, H.B. Lee, J. Adams, C. Darling, G. Pacepavicius, M. Alaei, G.D. Bossart, N. Henry, D. Muir, *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 2248
- [20] S.F. Owen, D.B. Huggett, T.H. Hutchinson, M.J. Hetheridge, L.B. Kinter, J.F. Ericson, J.P. Sumpter, *Aquat. Toxicol.* **2009**, *93*, 217
- [21] T. Christenson, *Wis. L. Rev.* **2008**, 141
- [22] J.W. Kwon, K.L. Armbrust, *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25*, 2561

- [23] A.J. Mearns, D.J. Reish, P.S. Oshida, M. Buchman, T. Ginn, R. Donnelly, *Water Environ. Res.* **2009**, *81*, 2070
- [24] J.-M. Brozinski, M. Lahti, A. Meierjohann, A. Oikari, L. Kronberg, *Sci. Technol.* **2013**, *47*, 342
- [25] P.B. Hamilton, E. Nicol, E. De-Bastos, R. J. Williams, J. P Sumpter, S. Jobling, J. R. Stevens, C.R. Tyler, *BMC Biology* **2014**, *12*, 1
- [26] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rosseti, D. Calamari, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 2442
- [27] <https://www.halbleiter.org/grundlagen/leiter-nichtleiter-halbleiter/> (abgerufen am 12.9.2016)
- [28] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. de Gruyter, Berlin 1995
- [29] P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2558
- [30] R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2421
- [31] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543
- [32] L. Suffner, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2013**
- [33] <https://en.wikipedia.org/wiki/File:MatlockiteStructure.png>, abgerufen am 12.9.2016
- [34] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/images/rutile.gif>, abgerufen am 12.9.2016
- [35] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile#mediaviewer/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>, abgerufen am 12.9.2016
- [36] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/images/anatase.gif>, abgerufen am 12.9.2016
- [37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase#mediaviewer/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png>, abgerufen am 12.9.2016
- [38] I. Georgaki, E. Vasilaki, N. Katsarakis, *Am. J. Anal. Chem.* **2014**, *5*, 518
- [39] https://de.wikipedia.org/wiki/Photokatalytische_Selbstreinigung, abgerufen am 12.9.2016
- [40] <http://www.innotec-hh.de/photokatalyse>, abgerufen am 12.9.2016
- [41] <http://www.photoaktivebaustoffe.de/photokatalysator.php>, abgerufen am 12.9.2016
- [42] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 1–47
- [43] S. Kumar, T. Surendar, A. Baruah, V. Shanker, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5333
- [44] L. Ge, C. Han, J. Liu, *Appl. Catal. B* **2011**, *100*, 108
- [45] Y. Wang, X. Bai, C. Pan, J. Heb, Y. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11568
- [46] J. Fu, Y. Tian, B. Chang, F. Xi, X. Dong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21159

- [47] L. Ye, J. Liu, Z. Jiang, T. Peng, L. Zan, Appl. Catal. B **2013**, *1*, 142
- [48] L. Ge, F. Zuo, J. Liu, Q. Ma, C. Wang, D. Sun, L. Bartels, P. Feng, J. Phys. Chem. C **2012**, *116*, 13708
- [49] J. Fu, B. Chang, Y. Tian, F. Xi, X. Dong, J. Mater. Chem. A **2013**, *1*, 3083
- [50] F. Yang, V. Kuznietsov, M. Lublow, C. Merschjann, A. Steigert, J. Klaer, A. Thomas, T. Schedel-Niedrig, J. Mater. Chem. A **2013**, *1*, 6407
- [51] S. Ye, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, Y.-J. Zhu, J. Xia, J.-F. Zhu, J. Mater. Chem. A, **2013**, *1*, 3008
- [52] X. Zhou, B. Jin, R. Chen, F. Peng, Y. Fang, Mater. Res. Bull. **2013**, *48*, 1447
- [53] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, Int. J. Hydrogen Energy **2013**, *38*, 6960
- [54] X. Xu, G. Liu, C. Random, J.T.S. Irvine, Int. J. Hydrogen Energy **2011**, *36*, 13501
- [55] H.W. Kang, S. N. Lim, D. Song, S.B. Park, Int. J. Hydrogen Energy **2012**, *37*, 11602
- [56] Y. Zang, L. Li, Y. Zuo, H. Lin, G. Li, X. Guan, RSC Adv. **2013**, *3*, 13646
- [57] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Energy Environ. Sci. **2011**, *4*, 2922
- [58] L. Sun, X. Zhao, C.-J. Jia, Y. Zhou, X. Cheng, P. Li, L. Liu, W. Fan, J. Mater. Chem. **2012**, *22*, 23428
- [59] K.D. Rainsford, *Ibuprofen: A Critical Bibliographic Review*, CRC Press, **2003**, S. 1–22
- [60] R.P. Deo, R.U. Halden, Water **2013**, *5*, 1346
- [61] A. Puckowski, K. Mioduszevska, P. Łukaszewicz, M. Borecka, M. Caban, J. Maszkowska, P. Stepnowski, J. Pharm. Biomed. Anal. **2016**, *127*, 232
- [62] <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/transcinnamicacid.html>, abgerufen am 12.9.2016
- [63] <http://www.bfarm.de/SharedDocs/Risikoinformationen/Pharmakovigilanz/DE/RI/2002minus/RI-asi-ion-roentgenkontrastm-widerruf.html>, abgerufen am 9.8.2016
- [64] J.E. Drewes, P. Fox, M. Jekel J. Environ. Sci. Health. Part A: Toxic/Hazard Subst. Environ. Eng. **2001**, *36*, 1633
- [65] A. Putschew, S. Wischnack, M. Jekel, Sci. Total Environ. **2000**, *255*, 129
- [66] T.A. Ternes, R. Hirsch Environ. Sci. Technol. **2000**, *34*, 2741
- [67] S. Schittko, A. Putschew, M. Jekel Water Sci. Technol. **2004**, *50*, 261
- [68] W. Seitz, J.Q. Jiang, W.H. Weber, B.J. Lloyd, M. Maier, D. Maier Environ. Chem **2006**, *3*, 35
- [69] C. Christiansen, Toxicology **2005**, *209*, 185
- [70] S. Pérez, D. Barceló, Anal. Bioanal. Chem. **2007**, *4*, 1235
- [71] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat Toxicol. Eur. Res. **1978**, *1*, 23

- [72] A. Kranjc (Hrsg.): *Tracer Hydrology 97: Proceedings of the 7th International Symposium on Water Tracing*. A. A. Balkema Publishers, Rotterdam **1997**, S. 71
- [73] D. Kornbrust, T. Barfknecht *Environ. Mutagen.* **1985**, 7, 101
- [74] IARC, *Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, vol. 1–42*, **1987**
- [75] J.C. Mirsalis, C.K. Tyson, K.L. Steinmetz, E.K. Loh, C.M. Hamilton, J.P. Baleke, J.W. Spalding *Environ. Mol. Mutagen.*, **1989**, 14, 155
- [76] D.B. McGregor, A.G. Brown, S. Howgate, D. McBride, C. Riach, W.J. Caspary *Environ. Mol. Mutagen.* **1991**, 17, 196
- [77] T. Shimada, H. Yamazaki, M. Mimura, Y. Inui, F.P. Guengerich *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1994**, 270, 414
- [78] *The EFSA Journal* **2005**, 263, 1
- [79] M. Soylyak, Y. E. Unsal, E. Yilmaz, M. Tuzen *J. Environ. Manage.* **2007**, 85, 956
- [80] M. Rochkind, S. Pasternak, Y. Paz *Molecules* **2015**, 20, 88
- [81] M. F. Ibad, H. Kosslick, M. Frank, X. Y. Guo, Y. Wang, A. Schulz, noch nicht publiziert
- [82] Y.V. Kaneti, Z. Zhan, J. Yue, X. Jiang, A. Yu, *J. Nanopart. Res.* **2013**, 15, 1948
- [83] H.Y. Jan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3430
- [84] Q. Wang, J. Hui, Y. Huang, Y. Ding, Y. Cai, S. Yin, Z. Li, B. Su, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, 17, 87
- [85] C. Ravidhas, A. J. Josephine, P. Sudhagar, A. Devadoss, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, A. M. Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, *Mat. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 30, 343
- [86] J. Mahmood, E. K. Lee, M. Jung, D. Shin, I. Jeon, S.Jung, H.Choi, J. Seo, S. Bae, S. Sohn, N. Park, J.Oh, H.Shin, J. Baek, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6486
- [87] Tran Thi Thuong Huyen, *Dissertation*, Universität Rostock, **2016**