

# Photokatalytische Oxidation niedermolekularer Alkohole

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von  
**Dipl.-Chem. Johannes Wilhelm Melcher**  
geboren am 21. Juli 1985 in Hannover

2017

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef W. Bahnemann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Franz Renz

Tag der Promotion: 08.02.2017

## Danksagung

Meine Promotion und die abschließende Niederschrift der folgenden Arbeit wäre mir ohne die fachliche und oder moralische Unterstützung von einigen Leuten wesentlich schwerer wenn nicht schon fast unmöglich gefallen, weswegen ich ihnen gerne an dieser Stelle danken möchte.

Zuallererst gilt mein Dank Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann, dafür dass er mir eine Promotion in seinem Arbeitskreis ermöglicht hat, mir die Freiheit gab, meine wissenschaftlichen Tätigkeiten nach eigenem Ermessen durchzuführen und mir somit die Fähigkeit zum selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten verlieh. Auch bedanke ich mich an dieser Stelle für diverse fachliche Diskussionen, durch welche die Arbeit einen wissenschaftlichen Tiefgang erhalten konnte.

Prof. Dr. Thomas Scheper möchte ich für die Möglichkeit danken an seinem Institut promoviert haben zu können, sowie auch Prof. Dr. Franz Renz für die Übernahme des Koreferates.

Mein Dank gilt auch dem gesamten Team des TCI für eine tolle Zeit, die ich hier verbringen konnte. Hierbei möchte ich sowohl die Feinmechanik - sowie die Elektronik - Werkstatt herausstellen, welche auftretende Probleme während meiner Arbeiten schnell und unkompliziert beheben konnten. Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei Martina Weiß dafür bedanken, dass sie durch ihre jahrelange Erfahrung mit der HPLC maßgeblich daran beteiligt war, das Maximum aus jeder Messung herauszuholen.

Auch den Mitarbeitern des Arbeitskreises Bahnemann ist hier zu danken, denen ich ein allzeit gutes Betriebsklima sowie viel Spaß am Arbeitsplatz verdanke. Besonders möchte ich hier meine Bacheloranden Björn Stapel, Josefine Hildebrand und Haiko Wittkämper sowie meine Kollegen Manuel Fleisch, Imme Kretschmer, Ana Teresa Blanco de la Cruz, Christoph Haisch und die „Mäddels“ der „Bib original“ hervorheben, welche mich auf wissenschaftlicher und oder freundschaftlicher Weise begleitet und unterstützt haben.

Da die Doktorarbeit die Weiterführung meines Studiums der Chemie darstellt, haben mich auf diesem wichtigen Weg dorthin viele Kommilitonen und mittlerweile Freunde begleitet, deren Unterstützung mir einige Last genommen hat. Hier sind die Chemiemafia sowie Sven Wiebeck, Björn Licht, und Marc Kieke zu nennen, wobei ich letzterem auch für seine Lektoratsarbeiten und die vielen Stunden vor dem ACI - Gebäude danken möchte.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie und insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder Arno, welche für mich immer da waren und mir mein ganzes Leben auf jegliche erdenkliche Art und Weise beiseite standen.

Mein ganz besonderer Dank geht auch an meine liebe Frau Maren, welche mir stetig den Rücken gestärkt und mich immer auf allen meinen Wegen unterstützt hat.



## Kurzzusammenfassung

Photokatalytisch aktive Materialien nehmen heutzutage eine stetig wachsende Marktposition ein. Auch für den Endverbraucher werden mittlerweile photoaktive Substanzen für selbstreinigende oder antibakterielle Oberflächen sowie für schadstoffabbauende Produkte hergestellt.<sup>[1]</sup> Das Funktionsprinzip beruht hierbei auf einem Halbleiter, welcher mittels Licht angeregt und somit aktiviert werden kann. Hierbei hat sich nanoskaliges Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) als meist verwendeter Photokatalysator etabliert, da er preiswert ist, als nicht toxisch gilt und durch seine Farblosigkeit vielfältig eingesetzt werden kann.<sup>[2]</sup>

Aber trotz jahrzehntelanger Forschung an photokatalytisch aktiven Stoffen und deren Reaktionen, sind die genauen Mechanismen, die zum Abbau von Schadstoffen führen, immer noch nicht abschließend geklärt. Daher wurden in dieser Arbeit möglichst einfache organische Modellsubstanzen gewählt, um photokatalytische Reaktionen an  $\text{TiO}_2$  besser zu verstehen. Diese sollten zudem wasserlöslich sein, womit die Stoffklasse der Alkohole für diese Arbeiten am zweckdienlichsten erscheint. Somit wurden die kurzkettigsten Alkohole Methanol, Ethanol und 1 - Propanol (Propanol) in Luftsauerstoff - gesättigten wässrigen  $\text{TiO}_2$  Suspensionen mit ultraviolettem - Licht (UV - Licht) bestrahlt und damit zur Reaktion gebracht. Neben den Unterschieden der Oxidation der einzelnen Alkohole sollten auch Unterschiede in der Oxidation an  $\text{TiO}_2$  betrachtet werden. Daher wurden alle Alkohole an den drei verschiedenen  $\text{TiO}_2$  - Modifikation Anatas, Brookit und Rutil, sowie dem in der Photokatalyse mittlerweile üblichen Referenzkatalysator P25 umgesetzt. Die jeweiligen Reaktionsprodukte wurden anschließend mittels der HPLC - Analyse und der NASH - Methode qualifiziert und großteils auch quantifiziert.

Es konnte gezeigt werden, dass Formaldehyd bei der Mineralisierung von Alkoholen ein wesentliches Abbauprodukt darstellt, welches sich durch C - C - Bindungsbruchreaktionen bildet und in allen hier verwendeten Systemen detektiert werden konnte. Allerdings scheinen Alkohole im Allgemeinen über aldehydische Zwischenstufen abgebaut zu werden, da diese die am häufigsten vertretende Stoffklasse der hier detektierten Reaktionsprodukte darstellen. Für diese wurden mehrere Bildungsmechanismen vorgeschlagen, über welche die nachgewiesenen Intermediate und auf Grund welcher die einzelnen Endprodukte gebildet werden konnten.

**Stichworte:** Photokatalyse, Titandioxid, Niedermolekulare Alkohole, HPLC - Analyse, NASH - Methode



## Abstract

Photocatalytic active materials are nowadays at a growing market position. Even for consumers photoactive materials for self - cleaning or antibacterial surfaces and for pollutant - degrading products are already being manufactured.<sup>[1]</sup> The principle is based in this case on a semiconductor, which can be excited by light and thus being activated. Here, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has established itself as a nanoscale photocatalyst, which is usually used because it is cheap, non-toxic and useful in many ways due to its colourlessness.<sup>[2]</sup>

Despite decades of research on photocatalytically active substances and their reactions, the exact mechanisms for the degradation of pollutants are still not fully understood. Therefore, the simplest possible organic model substances were selected in this study, to better understand photocatalytic reactions on TiO<sub>2</sub>. They should also be water soluble, wherefore the class of alcohols appear for this work as most useful. Thus, the most short - chained alcohols methanol, ethanol and 1 - propanol (propanol) were employed in UV light irradiated, air - saturated aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. In addition it is of interest to find differences in alcohol oxidation and in the oxidation on the TiO<sub>2</sub> surfaces as well. That is why all the alcohols were oxidized at the three different TiO<sub>2</sub> modifications anatase, brookite and rutile, as well as at the meanwhile in photocatalysis customary used catalyst of reference P25. The respective reaction products were qualified and majority also quantified by the HPLC - Method and NASH - Analysis.

It could be shown that formaldehyde is an important intermediate in the mineralization of alcohols which is formed by C - C - cleavage reactions and could be detected for all the systems used here. However, alcohols appear to be generally oxidized via aldehyde intermediates, which are here the most representative class of substances to be detected. On this basis several generation mechanisms have been proposed via which intermediates and via which reactive species, the individual substances could be formed.

**Keywords:** Photocatalysis, titanium dioxide, low molecular weight alcohols, HPLC - Analysis, NASH - Analysis



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	III
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Theoretische Grundlagen .....	3
2.1 Herstellung und Verwendung von Titandioxid (TiO <sub>2</sub> ) .....	3
2.2 Modifikationen von Titandioxid (TiO <sub>2</sub> ) .....	4
2.3 Photokatalyse an Titandioxid (TiO <sub>2</sub> ).....	6
2.4 Aktivitätsbestimmung .....	11
3 Experimenteller Teil und Methoden .....	13
3.1 Verwendete Photokatalysatoren .....	13
3.2 Bestrahlungssystem .....	13
3.3 Oberflächen - Größenbestimmung nach BRUNAUER - EMMETT - TELLER (BET)...	15
3.4 Diffuse Reflexion.....	16
3.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	17
3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	17
3.7 Aldehyd Detektion mittels des NASH - Reagenz .....	18
3.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	21
3.9 Fluoreszenzspektroskopie.....	22
3.9.1 Detektion von Hydroxyl - Radikalen ( · OH) .....	23
3.9.2 Detektion von Wasserstoffperoxyd (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	24
4 Ergebnisse.....	27
4.1 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren .....	27
4.2 Die verschiedenen NASH - Farbstoffe und ihr optisches Mischungsverhalten .....	32
4.3 Detektion der Oxidationsprodukte mittels HPLC .....	37
4.4 Photokatalytische Alkohol - Oxidation .....	39
4.4.1 Photokatalytische Methanol - Oxidation.....	39
4.4.2 Photokatalytische Ethanol - Oxidation .....	43
4.4.3 Photokatalytische 1 - Propanol - Oxidation.....	46

4.5	Detektion und Reaktion reaktiver Spezies .....	53
4.5.1	Detektion von Hydroxyl - Radikalen ( $\cdot$ OH).....	53
4.5.2	Detektion von Wasserstoffperoxyd ( $H_2O_2$ ).....	54
5	Diskussion.....	57
5.1	Oxidation der verwendeten Alkohole.....	57
5.2	Reaktionen von gebildeten $\alpha$ - Alkyl - Radikalen .....	59
5.3	Reaktionen von gebildeten $\beta$ - und $\gamma$ - Alkyl - Radikalen .....	65
5.4	Reaktionsverhalten der verwendeten Katalysatoren .....	79
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
7	Literaturverzeichnis .....	95
8	Anhang .....	109
8.1	Weitere HPLC - Substanzen.....	109
8.2	Verwendete Chemikalien.....	110
8.3	TAUC plots .....	111
8.4	Kalibrationskurven der verwendeten NASH - Farbstoffe .....	111
	Publikationsliste.....	113
	Lebenslauf .....	115

## Abkürzungsverzeichnis

7 - HC	7 - Hydroxycumarin
CIMS	Chemoionisations - Massenspektrometrie
DDC	Diacetyldihydrocollidine
DDE	Diacetyldihydroethylutidin
DDL	Diacetyldihydrolutidin
DFT	Diskrete FOURIER - Transformation
$E_{BL}$	Bandlückenenergie [eV]
$e_{LB}^-$	Leitungsband Elektron
$h_{VB}^+$	Valenzband Loch
IEP	Isoelektrischer Punkt
LB	Leitungsband
NHE	Normal Wasserstoffelektrode
Propanol	1 - Propanol
R	Alkylrest oder H
REM	Rasterelektronenmikroskop
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
vis	sichtbar, engl.: <i>visible</i>
vs.	gegen, lat.: <i>versus</i>
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl.: <i>X - ray diffraction</i>

### Physikalische Konstanten<sup>[3]</sup>

$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [299 792 458 m s <sup>-1</sup> ]
E	Elementarladung [1,60 217 679 · 10 <sup>-19</sup> C]
h	PLANKsches Wirkungsquantum [6,62 606 896 · 10 <sup>-34</sup> J s]
$k_B$	BOLZMANN - Konstante [1,38 064 852 · 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
$N_A$	AVOGADRO - Konstante [6,02 214 179 · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]

## Formelzeichen

A	Fläche [m <sup>2</sup> ]
A <sub>BET</sub>	gemessene BET - Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
A <sub>XRD</sub>	berechnete BET - Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
A <sub>λ</sub> <sup>s</sup>	wellenlängenaufgelöste Absorbanz des Halbleiters [%]
c	Konzentration [mol L <sup>-1</sup> ]
d	Küvettendurchmesser [m]
d	Partikeldurchmesser [nm]
f <sub>A</sub>	Agglomerationsfaktor [-]
f <sub>λ</sub> <sup>s</sup>	Bruchteil des am Halbleiter absorbierten Lichts [-]
F <sub>S</sub>	Absorptionsanteil [-]
I <sub>0</sub>	Lichtintensität [W m <sup>-2</sup> ]
J <sub>0</sub>	einfallender Photonenfluss [mol s <sup>-1</sup> ]
J <sub>a</sub>	absorbierter Photonenfluss [mol s <sup>-1</sup> ]
J <sub>λ</sub>	wellenlängenaufgelöste Bestrahlungsstärke [mol s <sup>-1</sup> ]
M	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]
n	Stoffmenge [mol]
r <sub>ox</sub>	Reaktionsrate des Testmoleküls [mol s <sup>-1</sup> ]
T	Temperatur [°C]
T <sub>λ</sub> <sup>f</sup>	wellenlängenaufgelöste Transmission zwischen Lichtquelle und Reaktor [%]
T <sub>λ</sub> <sup>s</sup>	wellenlängenaufgelöste Transmittanz des Halbleiters [%]
t	Zeit [s]
V	Volumen [L]
Θ	Beugungswinkel [rad]
λ	Wellenlänge [nm]
ξ	Photoneneffizienz [%]
ρ	Dichte [g mL <sup>-1</sup> ]
Φ	Quanteneffizienz [%]

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Photokatalytische Materialien sind intensiv untersuchte und genutzte Werkstoffe. Sie gehören der Gruppe der Halbleiter an und sind in der Lage, Reaktionen unter Einwirkung von Licht an ihrer Oberfläche zu induzieren. Die ersten Materialien haben es in jüngster Zeit zur Marktreife gebracht und sind somit für den Endverbraucher z. B. als selbstreinigende oder antibakterielle Oberflächen verfügbar.<sup>[1]</sup>

Hierbei wird die Oberfläche eines Werkstoffes mit einem Photokatalysator beschichtet, wobei es sich meist um nanoskaliges Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) handelt, welches unter anderem erfolgreich für die 2003 in Rom gebaute Kirche Dio Padre Misericordioso (auf Deutsch: Gott, der barmherzige Vater) eingesetzt wurde. Auf Grund der dortigen starken Luftverschmutzung wurde die Kirche zum Schutz mit  $\text{TiO}_2$  beschichtetem selbstreinigendem Beton gebaut. Dieser hat zusätzlich die Fähigkeit Luftschadstoffe abzubauen, womit dieses Bauwerk nachhaltig zum Umweltschutz beiträgt.<sup>[4]</sup>

Als Weißpigment ist  $\text{TiO}_2$  schon seit der Antike bekannt. Es ist stabil gegen Säuren oder Laugen und zeigt keine Absorption im sichtbaren (vis) Bereich des Lichtes. Mittels UV - Licht ist es in der Lage einige chemische Reaktionen zu induzieren, weswegen es unter Einwirkung von Sonnenlicht für das Abblättern von Farben und den Abbau von organischen sowie anorganischen Stoffen verantwortlich ist. Wissenschaftliche Studien über die Photoaktivität von  $\text{TiO}_2$  sind hierbei seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt. So wurde einer der ersten Berichte über die Photobleichung von Farbstoffen durch  $\text{TiO}_2$  sowohl im Vakuum als auch unter Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) aus dem Jahre 1938 von GOODEVE *et al.* verfasst. Diese berichteten, dass über eine UV - Absorption aktive Sauerstoffspezies auf der  $\text{TiO}_2$  - Oberfläche erzeugt werden, welche diese Photobleichung von Farbstoffen verursachen. Ferner konnten sie zeigen, dass das  $\text{TiO}_2$  durch diese Photoreaktion selbst nicht verändert wird.<sup>[5]</sup>

Im Laufe der Jahre wurde bekannt, dass die an  $\text{TiO}_2$  gebildeten aktiven Sauerstoffspezies auch an anderen Halbleitern entstehen, wenn diese mit Licht bestrahlt werden, welches energiereicher als ihre Bandlücke ist. Auch konnte gezeigt werden, dass im Halbleiter Elektron ( $e_{\text{LB}}^-$ ) - Loch ( $h_{\text{VB}}^+$ ) - Paare generiert werden, welche diese aktiven Sauerstoffspezies durch Reaktion mit adsorbierten  $\text{O}_2$  - und / oder Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - Molekülen bilden.<sup>[6]</sup>  $\text{TiO}_2$  hat sich hierbei im Vergleich mit anderen Photokatalysatoren als geeigneter Kandidat herausgestellt, da es kostengünstig und einfach zu synthetisieren ist, keine toxischen Eigenschaften aufweist und bei Anregung durch UV - Licht eine hohe photokatalytische Aktivität besitzt.<sup>[2]</sup>

Dennoch sind auch fast 80 Jahre nach den Erkenntnissen von GOODEVE *et al.* photokatalytische Reaktionen immer noch ein intensiver Gegenstand der Forschung, da viele Schritte der photokatalytischen Reaktionsmechanismen noch nicht im Detail verstanden sind. Ziel dieser Arbeit ist es daher, einfache Modellsubstanzen in einem wässrigen Medium photokatalytisch umzusetzen. Da von  $\text{TiO}_2$  drei verschiedene Modifikationen (Anatas, Brookit und Rutil) vorkommen, welche unterschiedliche Aktivitäten aufweisen, wurden die photokatalytischen Untersuchungen an allen Modifikationen durchgeführt.<sup>[7]</sup> Die einfachsten organischen in  $\text{H}_2\text{O}$  löslichen Moleküle sind hierbei Alkohole, weswegen für diese Arbeit die niedermolekularen Alkohole Methanol, Ethanol und 1 - Propanol (Propanol) als Modellsubstanzen genutzt werden. Hierbei soll identifiziert werden, über welche reaktiven Spezies die Oxidationsprozesse ablaufen, welche Intermediate und Produkte gebildet werden und inwiefern sich die einzelnen Modifikationen in Bezug auf ihre Aktivitäten, Selektivitäten und Reaktionswege unterscheiden.

Neben der photokatalytischen Aktivität, welche angibt, mit welcher Effizienz ein Reaktionsschritt abläuft, ist vor allem das Verständnis der ablaufenden Reaktionsmechanismen an  $\text{TiO}_2$  während der Photokatalyse von Interesse. Die Identifikation der verschiedenen Reaktionsprodukte erfolgt in dieser Arbeit über nasschemische und chromatographische Analytik. Mittels der gefundenen Produkte können mögliche Reaktionswege und Mechanismen abgeleitet werden, welche helfen sollen, die Photokatalyse besser zu verstehen. Somit können in der Zukunft zum Beispiel durch gezielte Wahl von  $\text{TiO}_2$  - Modifikationen effizientere, maßgeschneiderte Photokatalysatoren entwickelt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, auf denen die vorliegende Arbeit basiert. Zuerst wird das verwendete  $\text{TiO}_2$  eingeführt, um anschließend auf seine physikalischen und photokatalytischen Eigenschaften einzugehen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer Übersicht über mögliche photokatalytische Abbauprozesse von Methanol und der Quantifizierung photokatalytischer Aktivität.

### 2.1 Herstellung und Verwendung von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )

$\text{TiO}_2$  ist aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Es wird nicht nur als Weißpigment mit einer weltweiten Jahresproduktion von vier bis fünf Mio. Tonnen in diversen Farbstoffen verwendet, sondern ist auch als Lebensmittelzusatz unter der Bezeichnung E171 allgemein zugelassen.<sup>[8]</sup> So wird es insbesondere für Dragees, Kaugummis und Überzüge sowie zum Färben von Arzneimitteln und Kosmetika verwendet.<sup>[9]</sup>

$\text{TiO}_2$  wird weltweit durch zwei gängige Verfahren hergestellt. Zwei Drittel der Weltproduktion werden durch das Sulfatverfahren erzeugt, wohingegen das verbleibende Drittel über das Chloridverfahren hergestellt wird. Im Falle des Sulfatverfahrens wird mineralisches Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) mittels Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aufgeschlossen, wodurch sich Titanoxysulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ) und Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) bilden. Nach Abtrennung des  $\text{FeSO}_4$  wird das verbleibende  $\text{TiOSO}_4$  gewaschen, hydrolisiert und zu  $\text{TiO}_2$  kalziniert. Im Falle des Chloridverfahrens werden verunreinigte  $\text{TiO}_2$  - Erze mittels Koks (C) und Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) zu Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) umgesetzt. Dieses wird destillativ gereinigt und anschließend mit  $\text{O}_2$  zur Reaktion gebracht, um  $\text{TiO}_2$  zu erhalten und das eingesetzte  $\text{Cl}_2$  zurückzugewinnen.<sup>[10][11]</sup>

$\text{TiO}_2$  - Partikel werden als hocheffiziente UV - Absorber in Sonnencremes eingesetzt, um eine geringe Lichtstreuung und ein auf Grund geringer Partikelgrößen transparentes Erscheinungsbild zu erreichen. Hierbei ist es zuträglich, dass das Allergiepotential von  $\text{TiO}_2$  als sehr gering eingestuft wird.<sup>[12]</sup> Außerdem findet  $\text{TiO}_2$  seit dem Ende der 1960er Jahre einen stetig wachsenden Einsatz im Bereich der Photokatalyse. Als erste Anwendungsform wurde die photoelektrochemische Umwandlung von Solarenergie genutzt.<sup>[13]</sup> Mittlerweile rückt der Fokus zunehmend auf den Bereich des Umweltschutzes.<sup>[14]</sup> Auf dem Markt befinden sich zurzeit selbstreinigende und schadstoffabbauende Oberflächen, welche unter anderem die photoinduzierte Hydrophilie

nutzen. Diese beinhaltet nicht nur selbstreinigende Oberflächen, sondern auch Anti - Beschlag - Beschichtungen.<sup>[15]</sup>

## 2.2 Modifikationen von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )

Gediegen kommt  $\text{TiO}_2$  in den drei Modifikationen Anatas (*anatasis*, griech.: emporstrecken), Brookit (nach dem engl. Kristallographen H. J. BROOK) und Rutil (*rutilus*, lat.: rötlich; nach der rötlichen Farbe des natürlichen Rutils) vor. Diese Modifikationen zeichnen sich als polykristalline Oxide aus, welche in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich und über einen weiten pH - Bereich stabil sind. Sie können nur in kochender Schwefelsäure aufgelöst werden. Die drei Modifikationen lassen sich über Druck und / oder Temperaturmodifikation ineinander überführen, wobei Anatas und Brookit metastabil sind und Rutil die thermodynamisch stabilste Modifikation darstellt. Alle Modifikationen stellen n - Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke dar und zeigen photokatalytische Eigenschaften, die sich aber laut der gängigen Literatur in ihrer Aktivität stark unterscheiden.<sup>[16]</sup>

Hier gilt Anatas als die aktivste Modifikation. Die gängige Literatur gibt für Anatas eine optische Bandlücke von 3,2 eV an.<sup>[17]</sup> Diese wird durch die Potentialdifferenz der  $\text{Ti}_{3d}$  und  $\text{O}_{2p}$  - Orbitale beschrieben, wobei die  $\text{O}_{2p}$  - Orbitale für die Ausbildung des Valenzbandes und die  $\text{Ti}_{3d}$  - Orbitale für den Aufbau des Leitungsbandes verantwortlich sind (Abb. 2.1).

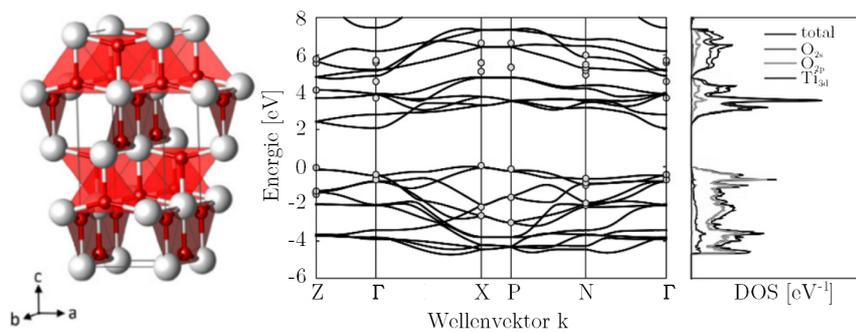


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Anatas (links). Hierbei sind Sauerstoff (rote Kugeln) Titan, (weiße Kugeln), sowie die berechneten Bandstrukturen mit den Zustandsdichten ihrer Energieintervalle (rechts) gezeigt.<sup>[18][19]</sup>

Das  $O_{2p}$  ist zwar ebenfalls am Aufbau der Bänder beteiligt, allerdings mit einem vernachlässigbaren Anteil. Durch die strukturelle Aufklärung von Anatas konnte gezeigt werden, dass es tetragonal in der Raumgruppe  $I4_1 / amd$  mit den Gitterparametern  $a = b = 0,379$  nm und  $c = 0,954$  nm kristallisiert.<sup>[18]</sup> Sauerstoffoktaeder bilden hier die Hauptstruktureinheit, welche ausschließlich über Kanten verknüpft sind.

Brookit ist die seltenste der natürlich vorkommenden Modifikationen von  $TiO_2$ . Es kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem und gehört zur Raumgruppe  $Pbca$  mit den Gitterparametern  $a = 0,917$  nm,  $b = 0,545$  nm und  $c = 0,514$  nm (Abb. 2.2).<sup>[18]</sup>

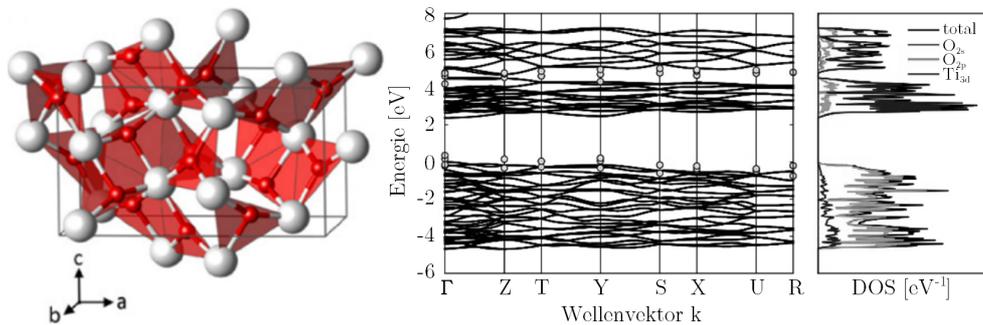


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Brookit (links). Hierbei sind Sauerstoff (rote Kugeln), Titan (weiße Kugeln), sowie die berechneten Bandstrukturen mit den Zustandsdichten ihrer Energieintervalle (rechts) gezeigt.<sup>[18][19]</sup>

Da es im Vergleich zu Anatas wesentlich anspruchsvoller ist, Brookit in Reinform zu synthetisieren, aber gezeigt werden konnte, dass Brookit eine vielversprechende Photoaktivität aufweist, welche über der von Anatas liegen kann, rückt Brookit zunehmend in den wissenschaftlichen Fokus. Zur Bandlückenenergie sind in der Literatur zwar Angaben zw. 3,0 und 3,4 eV zu finden, sie sollte allerdings bei 3,1 eV liegen.<sup>[7][17]</sup> Auch im Fall von Brookit wird die Bandlücke aus dem Bandübergang der  $Ti_{3d}$  - und  $O_{2p}$  - Orbitale mit einem geringen Anteil der  $O_{2s}$  Orbitale gebildet (Abb. 2.2).

Rutil ist die am häufigsten vorkommende Modifikation von  $TiO_2$ . Es kristallisiert tetragonal und besitzt die Raumgruppe  $P4_2 / mnm$  mit den Gitterparametern  $a = b = 0,459$  nm und  $c = 0,296$  nm (Abb. 2.3).<sup>[11][18]</sup>

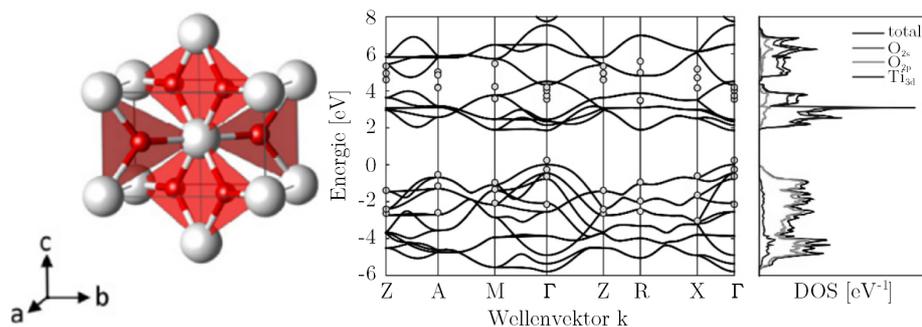


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Rutil (links). Hierbei sind Sauerstoff (rote Kugeln), Titan (weiße Kugeln), sowie die berechneten Bandstrukturen mit den Zustandsdichten ihrer Energieintervalle (rechts) gezeigt.<sup>[18][19]</sup>

Die Bandlücke von Rutil liegt mit 3,0 eV (413 nm) an der Grenze von UV - und vis - Licht und wird wie auch bei Anatas und Brookit aus dem Bandübergang der Ti<sub>3d</sub> - und O<sub>2p</sub> - Orbitale sowie einem geringen Anteil der O<sub>2s</sub> Orbitale gebildet.<sup>[20]</sup>

### 2.3 Photokatalyse an Titandioxid (TiO<sub>2</sub>)

Die Photokatalyse ist ein Teilgebiet der Katalyse, welche als die Wirkung eines Katalysators beschrieben wird. Der Katalysator ist dabei eine Substanz, die eine Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ohne die Standard - GIBBS - Energie dieser Reaktion zu verändern.<sup>[21]</sup> Durch die Vorsilbe Photo ist ein Photokatalysator damit für die Veränderung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion oder ihrer Einleitung unter der Einwirkung von UV -, vis - oder IR - Strahlung in Gegenwart einer Substanz verantwortlich. Hierbei ist der Photokatalysator in der chemischen Umwandlung der Reaktionspartner beteiligt, indem er Licht absorbiert.<sup>[22]</sup>

Die Photokatalyse ist ein sehr umfangreicher Bereich und umfasst unter anderem Sterilisation, Selbstreinigung, Wasserreinigung und Wasserspaltung, sowie auch photokatalytische Stromerzeugung.<sup>[13][23-25]</sup> Hierbei haben es die beiden letztgenannten Punkte noch nicht zur Marktreife gebracht und sind derzeit lediglich von wissenschaftlicher Bedeutung.<sup>[15]</sup> In dieser Arbeit ruht der Fokus auf der Oxidation von Alkoholen an TiO<sub>2</sub> in wässrigen Medien, daher sollen die in dem betreffenden System ablaufenden Prozesse etwas näher betrachtet werden.

Grundsätzlich ist es möglich, mit TiO<sub>2</sub> beschichtete Oberflächen oder TiO<sub>2</sub> - Einkristalle für Katalysezwecke zu verwenden, da beide Systeme ausreichend photokatalytisch aktiv

sind.<sup>[26]</sup> So kann der Katalysator nach der Reaktion einfach wiederverwertet werden. Da aber Einkristalle eine sehr kleine Oberfläche besitzen, ist die Verwendung einer partikulären Suspension zweckdienlicher. Auf Grund der Tatsache, dass sich alle photokatalytisch genutzten Reaktionen an der Oberfläche abspielen, sollte diese möglichst groß sein. Die in die Suspension eingetragenen Partikel sollten zudem eine nanopartikuläre Größe aufweisen. Im Größenbereich von weniger als 100 nm zeigen Partikel eine im Verhältnis zu ihrem Volumen große Teilchenoberfläche und teilweise auch eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu größeren Partikeln.<sup>[2]</sup>

Die Bildung reaktiver Zentren an  $\text{TiO}_2$  beziehungsweise reaktiver Spezies im Lösungsmittel ist der treibende Prozess photokatalytischer Reaktionen. All diese Prozesse starten identisch. Zunächst wird  $\text{TiO}_2$  durch Licht mit einer höheren Wellenlängenenergie als seiner Bandlückenenergie angeregt, was bedingt durch die drei verschiedenen Modifikationen einer Energie von 3,0 bis 3,2 eV entspricht.<sup>[7][17][20]</sup> In Folge dieser Anregung bilden sich im Partikel  $e_{\text{LB}}^-$  -  $h_{\text{VB}}^+$  - Paare. Meist rekombinieren diese Paare unter Bildung von Lichtquanten oder Wärme. Kommt es allerdings nicht zur Rekombination, können diese reaktiven Spezies an die Oberfläche des Photokatalysators wandern, um anschließend in Reaktion mit Akzeptoren beziehungsweise Donoren treten zu können.<sup>[27]</sup> Da durch die Rekombination ein großes Potential des Katalysators verloren geht, wird versucht diesen Rekombinationsprozess zum Beispiel durch Dotierung mit Edelmetallen zu unterbinden.<sup>[28]</sup> Diese Oberflächen - Reaktionen treten sowohl in Kontakt mit einem gasförmigen als auch einem wässrigen Medium auf. Für ein wässriges Medium wurden hier die Bildungen der wichtigsten reaktiven Spezies in Abb. 2.4 zusammengefasst.

Da  $\text{TiO}_2$ , je nach Modifikation, eine Valenzbandlage von ca. 3,0 eV vs. NHE besitzt, sind die gebildeten  $h_{\text{VB}}^+$  sehr starke Oxidationsmittel, welche in der Lage sind, mit den meisten organischen Stoffen zu reagieren.<sup>[29]</sup> Dadurch, dass die  $h_{\text{VB}}^+$  so energiereich sind, sind sie in der Lage, mit  $\text{H}_2\text{O}$  Hydroxyl - Radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) zu bilden, wozu eine Valenzbandlage von mindestens + 2,726 V vs. NHE benötigt wird. Diese Radikale stellen sehr reaktive Spezies dar und sollten daher in dem Ensemble der unterschiedlichen Reaktionsprozesse mit berücksichtigt werden.<sup>[30]</sup> Unter anderem ist das der Grund dafür, dass photokatalytische Reaktionen im wässrigen Medium durchgeführt werden, da die aus  $\text{H}_2\text{O}$  gebildeten  $\cdot\text{OH}$  neben den  $h_{\text{VB}}^+$  Reaktionen mit dem gewünschten Molekül eingehen können. Wie in Reaktion 15 - 17 zu sehen, bilden organische Lösungsmittel keine  $\cdot\text{OH}$  und werden direkt oxidiert, womit die Aktivität nicht mehr für die eigentliche Reaktion zu Verfügung stehen würde.<sup>[31-34]</sup>

Die gebildeten  $e_{LB}^-$  hingegen sind durch die Leitungsbandlage des  $TiO_2$  von knapp 0 V vs. NHE zwar nur sehr milde Reduktionsmittel, aber somit in der Lage, molekularen  $O_2$  zu Superoxyd - Radikalen ( $O_2^{\cdot-}$ ) zu reduzieren, welche wiederum mit  $H_2O$  oder Protonen sowie einem weiteren  $e_{LB}^-$  zu dem redoxamphotheren Wasserstoffperoxyd ( $H_2O_2$ ) (Formel 6 und 7) reagieren und selbst auch eine aktive Spezies darstellen. Es können aber auch zwei Hydroperoxyl - Radikale ( $HO_2^{\cdot}$ ) zu  $H_2O_2$  und  $O_2$  disproportionieren (Formel 8).

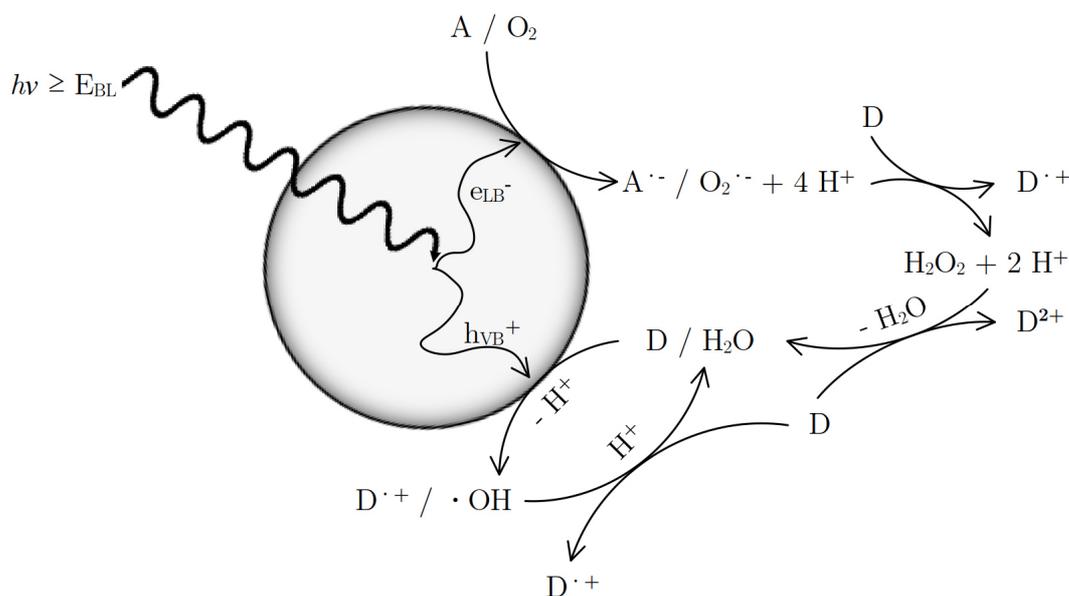
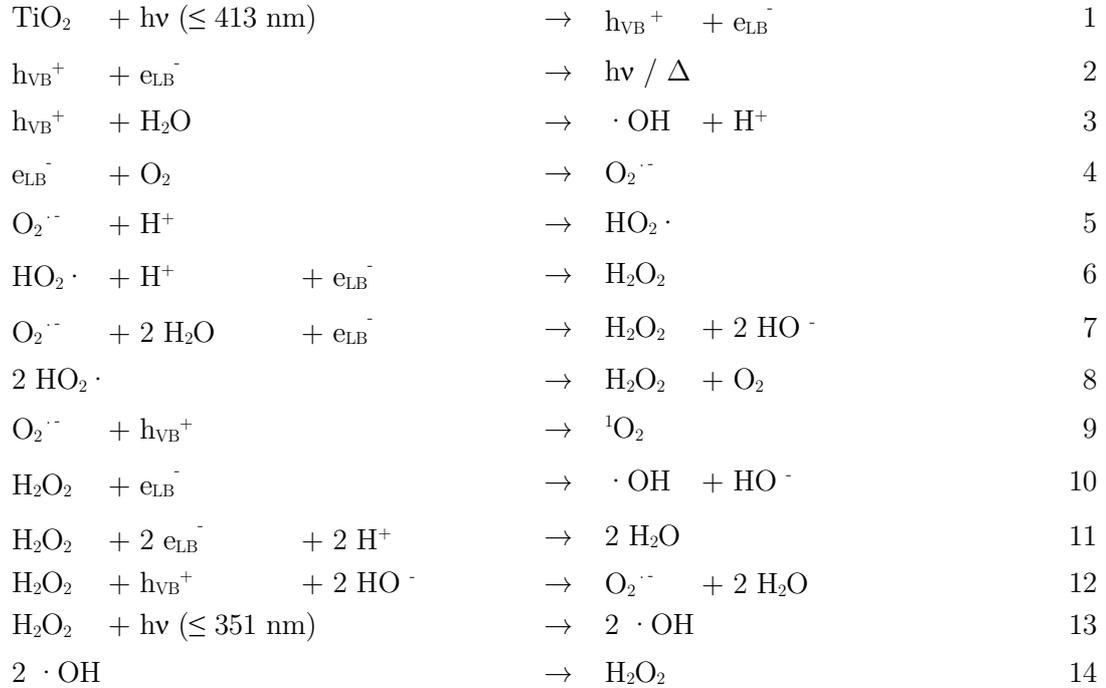


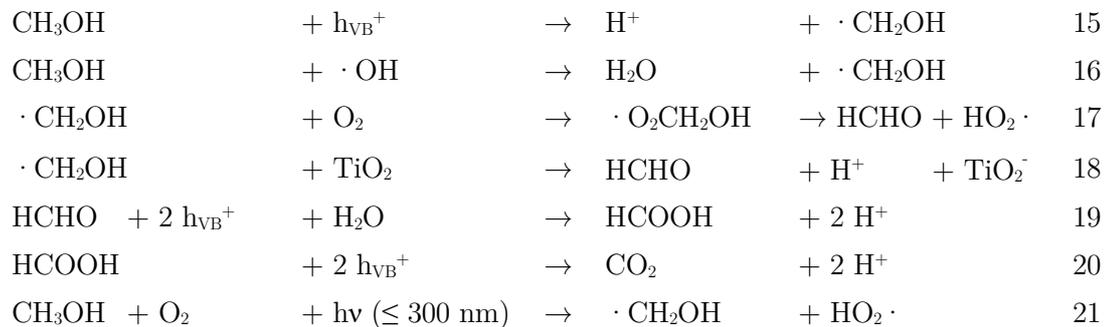
Abb. 2.4: Generierung von reaktiven Spezies durch Bestrahlung einer wässrigen Photokatalysator - Suspension mit Licht gleicher oder größerer Energie als seiner Bandlückenenergie. Im ersten Schritt werden Elektron ( $e_{LB}^-$ ) - Loch ( $h_{VB}^+$ ) - Paare gebildet, welche nach der Migration an die Oberfläche mit geeigneten Akzeptoren (A) beziehungsweise Donoren (D) zu weiteren reaktiven Spezies reagieren können. Diese können in der Flüssigphase weiterreagieren.<sup>[30][35-37]</sup>

Somit ist es nicht nur empfehlenswert sondern auch wirtschaftlich, die Reaktion mit  $O_2$  zu sättigen, da dieser ubiquitär vorliegt und die gebildeten  $h_{VB}^+$  bereitwilliger reagieren, wenn die gebildeten  $e_{LB}^-$  stetig abreagieren können. Die gängigsten photokatalytischen und photolytischen Reaktionen sind den Reaktionen 1 - 14 zu entnehmen.<sup>[30][35-37]</sup>

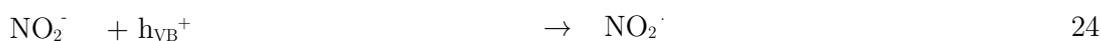
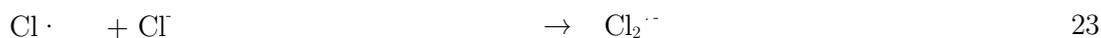
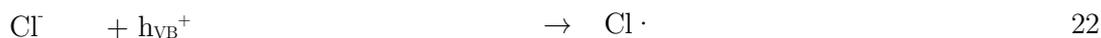
Außer im Fall der reinen Wasserspaltung wird der Suspension eine Testsubstanz zugesetzt. Diese kann direkt an der Oberfläche des Katalysators mit den gebildeten  $h_{VB}^+$  beziehungsweise  $e_{LB}^-$ , oder mit den oben genannten reaktiven Spezies reagieren.



Es ist davon auszugehen, dass alle hier verwendeten Alkohole zu Aldehyden und weiter zu Carbonsäuren oxidiert werden, um anschließend zu  $\text{CO}_2$  mineralisiert zu werden. Typische Reaktionen der in der Arbeit genutzten Alkohole sind exemplarisch für Methanol in den Reaktionen 15 - 21 angegeben.<sup>[31-34]</sup>



Da das hergestellte  $\text{TiO}_2$ , wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, großtechnisch durch das Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) beziehungsweise Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) - Verfahren gewonnen wird, ist zu beachten, dass trotz einer Aufreinigung noch anionische Reste vorhanden sein können. Generell sollte bei photokatalytischen Untersuchungen darauf geachtet werden, dass sich anionische Reste nachteilig auf die photokatalytischen Eigenschaften eines Katalysators auswirken und in höherer Konzentration die Aktivität herabsetzen, da Konkurrenzreaktionen wie in den Reaktionen 22 - 24 gezeigt, auftreten können.<sup>[38]</sup>



Somit können diese Radikale weitere Reaktionen induzieren, womit eine Differenzierung, ob die gebildeten Radikale oder der Photokatalysator selbst direkt an einer Reaktion beteiligt sind, ohne weiteres nicht möglich ist. Außerdem sind die gebildeten Radikale allesamt weniger reaktiv als die  $h_{\text{VB}}^+$ , womit die Aktivität des Prozesses gesenkt wird.<sup>[38]</sup>

Aber auch bei der Zugabe von multivalenten Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder Phosphaten ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ist zu beachten, dass diese an der  $\text{TiO}_2$  - Oberfläche äußerst stark adsorbieren und erst wieder in verdünnter Lauge desorbieren. Diese Anionen können zwar nicht mit gebildeten  $h_{\text{VB}}^+$  reagieren, aber durch die Adsorption die Oberfläche des Photokatalysators blockieren und somit weitere Reaktionen inhibieren.<sup>[39]</sup> Für Kationen hingegen konnten keine nachteiligen Einwirkungen auf die photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden.<sup>[38]</sup>

Wenn photokatalytische Reaktionen unter Optimalbedingungen durchgeführt werden sollen, so sind ebenfalls die Katalysator - Konzentration und der pH - Wert einer Suspension zu beachten, da diese Faktoren einen starken Einfluss auf die photokatalytische Aktivität besitzen. So kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Mehrfaches verändern, wenn die Reaktion nicht am pH - Optimum durchgeführt wird. Ferner kommt noch hinzu, dass jeder Katalysator für jede Testsubstanz ein individuelles Optimum bezüglich pH und Katalysator - Konzentration aufweist.<sup>[31][40]</sup>

Somit sollte bei der Konzeptionierung eines neuen Systems einer photokatalytischen Reaktion jedes Mal aufs Neue darauf geachtet werden, welche Reaktionsparameter gewählt werden.

## 2.4 Aktivitätsbestimmung

Aktivitäten von Katalysatoren können als Photoneneffizienzen ( $\zeta$ ) beziehungsweise Quanteneffizienzen ( $\Phi$ ) angegeben werden. Der Unterschied zwischen den beiden Werten liegt darin, dass die  $\zeta$  aus dem Quotienten der Reaktionsrate des Testmoleküls ( $r_{\text{Ox}}$ ) und dem einfallenden Photonenfluss ( $J_0$ ) berechnet wird, während die  $\Phi$  aus dem Quotienten der  $r_{\text{Ox}}$  und dem absorbierten Photonenfluss ( $J_a$ ) berechnet wird.  $J_0$  kann nach Formel 25 berechnet werden.

$$J_0 = \frac{A}{c_0 \cdot N_A \cdot h} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \cdot \lambda \, d\lambda \quad 25$$

Hierbei steht  $A$  für die bestrahlte Fläche des Reaktors,  $c_0$  für die Lichtgeschwindigkeit,  $N_A$  für die AVOGADRO - Konstante und  $h$  für das PLANCKSche Wirkungsquantum.  $I_{0,\lambda}$  steht für die gemessene Bestrahlungsstärke bei einer definierten Wellenlänge  $\lambda$  in einem definierten Bereich. Für die benötigte  $r_{\text{Ox}}$  wird die gebildete beziehungsweise abgebaute Stoffmenge gegen die Zeit aufgetragen und die Steigung berechnet.

Um  $J_a$  für die Berechnung von  $\Phi$  zu erhalten, wird  $J_0$  mit dem integrierten Absorptionsanteil ( $F_S$ ) multipliziert, womit für jeden Katalysator nur die absorbierten Photonen in die Rechnung mit eingehen.  $F_S$  errechnet sich nach Formel 26 folgendermaßen:

$$F_S = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot T_\lambda^f \cdot f_\lambda^s \, d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot T_\lambda^f \, d\lambda} \quad 26$$

Hierbei steht  $J_\lambda$  für die wellenlängenaufgelöste Bestrahlungsstärke und  $T_\lambda^f$  für die wellenlängenaufgelöste Transmission des Mediums zwischen Lichtquelle und Reaktor. Dieser ist immer 1, für den Fall, dass keine Filter verwendet wurden.  $f_\lambda^s$  steht für den Bruchteil des am Halbleiter absorbierten Lichts, welches wie folgt in Formel 27 berechnet werden kann.

$$f_\lambda^s = 1 - T_\lambda^s = 1 - 10^{-A_\lambda^s} \quad 27$$

$T_{\lambda}^s$  bedeutet in dem Fall die wellenlängenaufgelöste Transmittanz des Halbleiters, welche aus der Messung inmitten einer ULBRICHT - Kugel erhalten werden kann. Analog dazu kann auch die Absorbanz  $A_{\lambda}^s$  in der Rechnung genutzt werden.<sup>[41]</sup>

### 3 Experimenteller Teil und Methoden

In diesem Kapitel soll der Leser in die für diese Arbeit relevanten genutzten Methoden und Versuchsabläufe eingeführt werden. Es wird beschrieben, auf welche Weise die Proben auf ihre photokatalytische Aktivität getestet wurden und wie diese berechnet werden können. Ferner wird kurz auf die verwendeten Analyseverfahren zur Charakterisierung der Materialien eingegangen.

Alle verwendeten Chemikalien besitzen Reinheitsgrade von mindestens 95 % und werden mit ihren Herstellern tabellarisch im Anhang aufgeführt.

#### 3.1 Verwendete Photokatalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren, Anatas (Hombikat UV100, Huntsman), Brookit (Sigma Aldrich), Rutil (E3 - 231 - 034 - 007, Huntsman), wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, nanopartikulär zu sein und eine Oberfläche von min.  $50 \text{ g m}^{-2}$  aufzuweisen, um besser vergleichbar zu sein. Zusätzlich wurden die Experimente mit einem Mischkatalysator aus 80 % Anatas und 20 % Rutil (Aeroxide P25, Evonik) durchgeführt, welcher in der Photokatalyse auch bedingt durch seine hohen Aktivitäten in diversen Anwendungen den Status eines Referenzkatalysators besitzt. Die Reaktionsbedingungen wurden hier für alle Experimente einfach gehalten, um nicht zu viele Parameter zu verändern, welche sich auf die Reaktionen auswirken könnten. Es wurde kein Leitsalz zugegeben oder der pH Wert verändert, um Reaktionen mit Fremdionen zu vermeiden. Auch wurde stets eine Alkohol - Konzentration von 30 mM gewählt, um eine Sättigung der Oberfläche des Katalysators zu erreichen und Diffusionshemmungen während der Experimente ausschließen zu können. Ferner wurden alle Reaktionen verrührt und an offener Atmosphäre durchgeführt, womit ein stetiger Sauerstoffeintrag gewährleistet werden kann.<sup>[42]</sup>

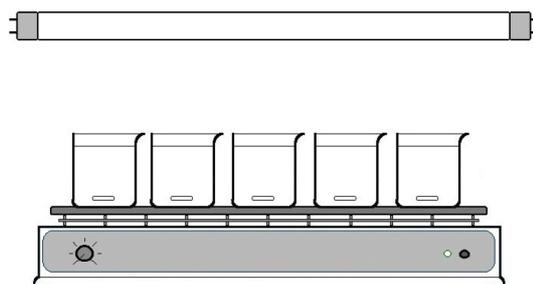
#### 3.2 Bestrahlungssystem

Für die hier verwendeten Versuche wurde das UV - Licht eines Ensembles aus UV - Röhren (Philips, UEO Performance 40 W, Deutschland) verwendet, deren Licht mittels eines Diffusors homogenisiert wurde, um auf einem definierten Areal eine gleichmäßige Bestrahlung zu gewährleisten.

Laut der ISO Norm 21348 beträgt der Wellenlängenbereich von UV - A Licht 315 - 400 nm (3,10 - 3,94 eV) und der Bereich des sichtbaren Lichtes wird in dem Intervall von 380 - 780 nm (1,59 - 3,26 eV) definiert.<sup>[20]</sup>

Da die hier verwendeten Photokatalysatoren zwar hauptsächlich im UV Bereich absorbieren, aber teilweise auch durch einen Anteil des vis - Lichtes angeregt werden können, wurde für alle folgenden Berechnungen Licht im Wellenlängenbereich Bereich von 430 - 315 nm berücksichtigt, um zu gewährleisten, dass alle absorbierten Photonen in die Rechnungen mit einfließen. Somit ergibt sich für die durchgeführten Experimente ein  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}}$  von  $3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ . Dieser errechnet sich nach Gleichung 25 aus dem Integral über das Produkt der eingestrahnten Wellenlänge mit dazugehöriger Bestrahlungsstärke, sowie der bestrahlten Fläche.

Die Bestrahlungsstärke wurde hierbei auf Höhe der Suspensionsoberfläche gemessen, wo die höchste Intensität nach Eingang in die Suspension vorliegt. Hierfür wurde zur besseren Verdeutlichung der Versuchsaufbau in Abb. 3.1 angegeben.



**Abb. 3.1:** Versuchsaufbau der hier durchgeführten Bestrahlungsexperimente bei 25 °C. Die zylindrischen Reaktoren wurden mit 90 mL Flüssigkeit gefüllt, wurden von oben mit  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$  bestrahlt sowie gleichmäßig und stetig verrührt.

In Abb. 3.2 ist das gemessene Spektrum der hier verwendeten Lampe dargestellt. Die Messung wurde mittels eines Miniatur Spektrometers (B & W Tek, Spectra Rad Xpress, Vereinigte Staaten von Amerika) und zur Kontrolle mittels eines 365 nm UV - Spektrometers (Lutron Electronic, UVA - 365, Vereinigte Staaten von Amerika) durchgeführt.

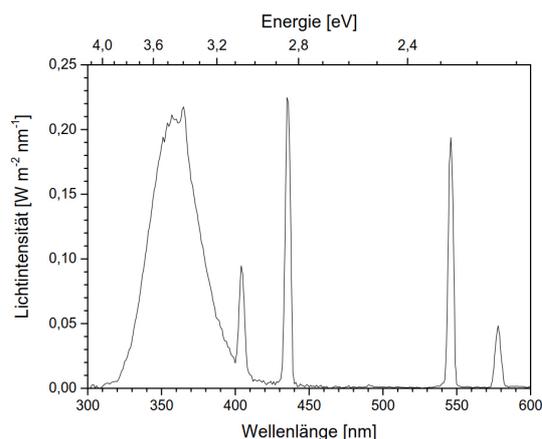


Abb. 3.2: Die gemessene Spektralverteilung der verwendeten UV - Lampe (Philips, UEO Performance 40W, Deutschland) im Bereich von 600 - 300 nm. Im definierten für diese Arbeit relevanten UV - vis - Bereich von 315 - 430 nm beträgt  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ .

Dadurch, dass die verwendete Lampe keine Strahlung im UV - B Bereich emittiert, durch welche die verwendeten Alkohole photolytisch mit O<sub>2</sub> reagieren können (Reaktion 21), ist die Verwendung eines UV - B Filters nicht notwendig.<sup>[34]</sup>

### 3.3 Oberflächen - Größenbestimmung nach BRUNAUER - EMMETT - TELLER (BET)

Die Oberflächen Größen der hier verwendeten Katalysatoren wurden mittels der BRUNAUER - EMMETT - TELLER Methode bestimmt. Hierbei wurde durch das BET - Messgerät (Micrometrics, FlowSorb II 2300, Vereinigte Staaten von Amerika) ein Gasgemisch aus 30 % Stickstoff (N<sub>2</sub>) und 70 % Helium (He) über eine Probe geleitet. Mittels einer mit flüssigem N<sub>2</sub> gefüllten automatisierten Kühlfalle (Micrometrics, AutoMate 23, Vereinigte Staaten von Amerika) werden das Gas und die Probe soweit heruntergekühlt, dass das Gas auf der Oberfläche adsorbiert. Die daraus resultierende Druckänderung der Gasphase wird mittels eines Normaldruckmessers überwacht. Durch anschließende Temperaturerhöhung desorbiert das Gas, welches ebenfalls mit einer Druckänderung einhergeht. Dadurch kann eine Adsorptions - Desorptions - Isotherme erstellt werden, anhand derer die Oberfläche des Katalysators in g m<sup>-2</sup> sowie die Porengrößenverteilung ermittelt werden können. Das hier verwendete Gerät kann allerdings nur die Adsorptions - Isotherme messen, weswegen nur die Oberflächen - Größen der hier verwendeten Katalysatoren bestimmt werden können.<sup>[43]</sup>

### 3.4 Diffuse Reflexion

Die Messungen der diffusen Reflexion ( $F(R)$ ) werden genutzt, um die optischen Bandlücken zu bestimmen. Hierfür wurden die Reflexionsspektren der Proben in einem UV - vis Photospektrometer (Agilent Technologies, Cary 100, Vereinigte Staaten von Amerika) in einem Wellenlängenbereich von 200 - 800 nm unter Zuhilfenahme einer ULBRICHT - Kugel vermessen. Die Pulver wurden hierbei in eine Quarzglasküvette gegeben und in einem Teflonhalter fixiert. Der Weißabgleich erfolgte mittels wasserfreiem Bariumsulfat.

Durch die modifizierten KUBELKA - MUNK - Funktion, welche in Formel 28 beschrieben wird, kann aus den Messwerten der diffusen Reflexion die optische Bandlücke bestimmt werden.

$$(F(R) \cdot hv)^{1/2} = \left( \frac{(1 - R)^2}{2 R} \cdot hv \right)^{1/2} \quad 28$$

Hierfür wird  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  als Funktion von  $hv$  aufgetragen, womit ein sogenannter TAUC - Plot konstruiert wird. Indem eine Tangente am Wendepunkt der Absorptionskante angelegt und auf die Abszisse verlängert wird, entspricht der Schnittpunkt mit der Achse der Bandlückenenergie des Halbleiters.<sup>[44]</sup>

Hierbei wird durch  $R$  in der KUBELKA - MUNK - Funktion die Reflexion der Probe und durch  $hv$  die Energie der jeweiligen Wellenlänge in eV angegeben. Da es sich bei  $TiO_2$  um einen indirekten Halbleiter handelt, wird die Formel in diesem Fall mit  $1/2$  potenziert. Für direkte Halbleiter muss die Formel stattdessen quadriert werden.<sup>[45]</sup>

Mittels einer weiteren ULBRICHT - Kugel eines UV - vis - NIR Photospektrometers (Agilent Technologies, Cary 100, Vereinigte Staaten von Amerika) war es möglich die Absorption der genutzten Suspensionen zu messen. Durch die zeitgleiche Messung von Extinktion und Streuung der Suspension konnte die jeweilige Absorption berechnet werden. Hierfür wurden Suspensionen mit einer Katalysator - Konzentration von  $1 \text{ g L}^{-1}$  vermessen. Somit wurden die gleichen Suspensionen verwendet wie für die folgenden photokatalytischen Reaktionen, mit dem Unterschied, dass kein Alkohol zugegeben wurde.

### 3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) beschreibt ein Verfahren der Mikroskopie bei dem ein Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe gerichtet und in einer charakteristischen Weise abgerastert wird. Hierbei tritt der Elektronenstrahl in Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Objekt, die austretende Streustrahlung wird von einem Detektor erfasst und ausgewertet.

Bei diesem Verfahren kann methodenbedingt nur ein sehr kleines Bild der verwendeten Probe wiedergegeben und damit ausgewertet werden. Daher sollten Pauschalaussagen für die gesamte Probe vermieden werden, da durch die geringe Anzahl der Bilder kein repräsentativer Eindruck gewonnen werden kann.

Die verwendeten Pulverproben wurden auf Grafitträgern vermessen, auf welchen sie locker angepresst wurden. An die Kaltkathoden Elektronenkanone des verwendeten REM (JEOL, JSM - 6700F, Japan) wurde eine Beschleunigungsspannung von 2,0 kV angelegt und es wurde mit einem Arbeitsabstand von 3,0 mm gemessen. Die Aufnahmen wurden mit einem Sekundärelektronendetektor (engl. *secondary electron image* / SEI) durchgeführt.

### 3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD engl.: *X - ray diffraction*) ist es möglich, Proben auf ihre Kristallinität und Struktur zu untersuchen. Hierbei wird die Probe mit monochromatischen Röntgenstrahlen bestrahlt und der Strahl an der Probe gebeugt. Die zugrunde liegende Beziehung zwischen Probe und Strahl wird durch die BRAGG - Gleichung (Formel 29) zusammengefasst.

$$2 \cdot \sin(\Theta) \cdot d_{hkl} = n \cdot \lambda \quad 29$$

Hierbei steht  $\Theta$  für den Beugungswinkel,  $d_{hkl}$  für den Netzebenenabstand,  $n$  für die Anzahl der Netzebenen und  $\lambda$  für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Durch Variation des Beugungswinkels über einen definierten Bereich wird so ein Diffraktogramm erhalten. Über die Lage der Reflexe und deren Intensität ist es unter Zuhilfenahme von Vergleichsdiffraktogrammen möglich, die Kristallstruktur der Probe zu bestimmen.

Wenn Kristallitgrößen unterhalb von 200 nm vorliegen, kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe. Anhand der Verbreiterung kann mittels der SCHERRER - Gleichung (Formel 30) eine Aussage über die Kristallitgröße getroffen werden.

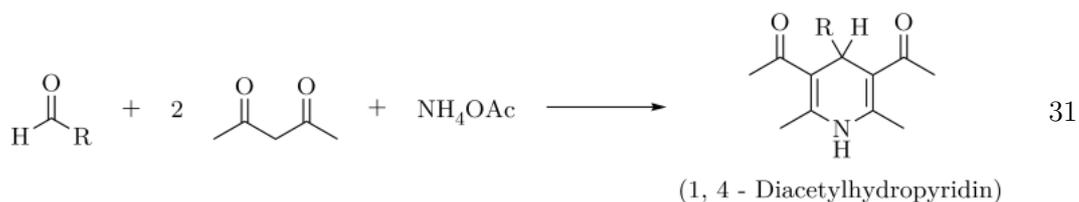
$$B = \frac{f \cdot \lambda}{d \cdot \cos(\Theta)} \quad 30$$

B gibt hierbei die Halbwertsbreite des Reflexes an und f steht für den Formfaktor, welcher bei sphärischen Partikeln 0,9 beträgt.<sup>[46]</sup> Die durchschnittliche Kristallitgröße wird durch d beschrieben.

Die Proben wurden auf einem Aluminiumträger im Röntgendiffraktometer (Bruker, D8 Advance, Vereinigte Staaten von Amerika) in einer  $2\Theta$  Geometrie gemessen. Es wurde mit Cu -  $K\alpha$  - Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm in einem Messbereich von  $5 - 135^\circ 2\Theta$  und einer Schrittweite von  $0,01^\circ 2\Theta$  gearbeitet.

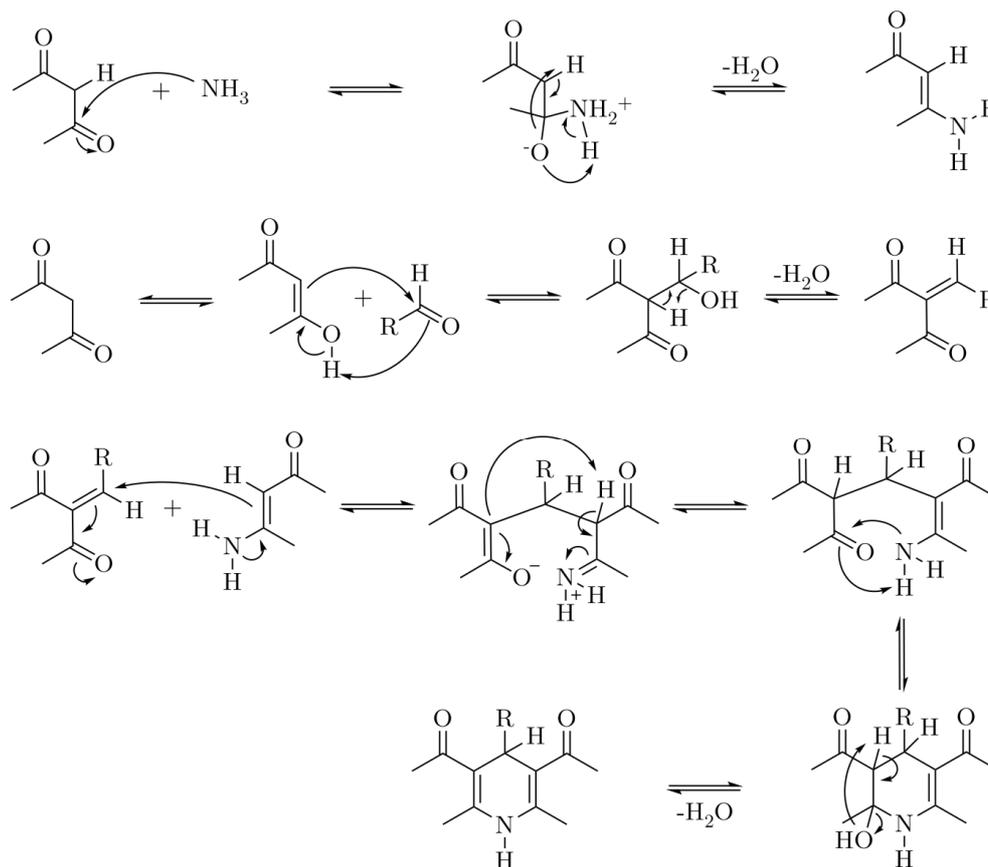
### 3.7 Aldehyd Detektion mittels des NASH - Reagenz

Bei der photokatalytischen Oxidation von Alkoholen ist das erste stabile Oxidationsprodukt der korrespondierende Aldehyd. Dieser kann spektroskopisch mittels des sogenannten NASH - Reagenzes detektiert werden. Das NASH - Reagenz besteht aus einer wässrigen Lösung von Essigsäure, Ammoniumacetat und Acetylaceton. Wird dieser Lösung ein Aldehyd zugegeben tritt folgende Reaktion ein:



Dabei kann sich je nach Länge und Verzweigung des Aldehyds, 1, 4 - Diacetyldihydropyridin in verschiedenen Ausbeuten nach dem in Abb. 3.3 gezeigten Mechanismus der HANTZSCHschen Dihydropyridinsynthese bilden.

Während der Reaktion wird Ammoniak aus Ammoniumacetat freigesetzt, welches mit Acetylaceton zu einem Enamin reagiert. Ein weiteres Acetylaceton reagiert mit einem Aldehyd in einer KNOEVENAGEL - Kondensation zu einer ungesättigten  $\alpha$  - ungesättigten - di - Carbonyl - Verbindung, welche mit dem gebildeten Enamin zum Dihydropyridinium - Derivat kondensiert.



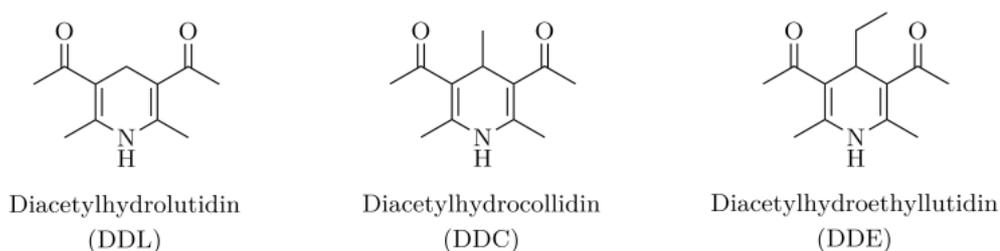
**Abb. 3.3:** Mechanismus der HANTZSCHschen Dihydropyridinsynthese. Ammoniak, welches aus Ammoniumacetat freigesetzt wird, reagiert hierbei mit Acetylaceton und einem Aldehyd ( $R = H, CH_3, CH_2CH_3$ ) zu 1, 4 - Diacetyldihydropyridin.

Da das NASH - Reagenz nicht langzeitstabil ist, wurde es jeden Monat frisch präpariert und bis zur Verwendung dunkel und kühl gelagert. Das Reagenz setzt sich aus einer wässrigen Lösung von 2,00 M Ammoniumacetat, 0,05 M Essigsäure und 0,02 M Acetylaceton zusammen.<sup>[47]</sup> Die Messung der photokatalytischen Aktivität geschah anhand der Oxidation von Alkoholen zu ihren Aldehyden.

Um zu überprüfen, inwieweit sich der pH während der Reaktion ändert, wurden die Suspensionen vor und während der Reaktion mit einer pH Elektrode (Mettler Toledo, InLab Expert, Vereinigte Staaten von Amerika) vermessen. Diese Elektrode ist mit einem Gelelektrolyten gefüllt, welcher den Vorteil hat, dass die Suspensionen nicht mit Fremdionen aus der Elektrode verunreinigt werden. Bei den vermessenen Suspensionen handelt es sich um alkoholische wässrige Suspensionen mit Katalysator - Konzentrationen von jeweils  $1 \text{ g L}^{-1}$  in 90 mL einer 30 mM alkoholischen Lösung. Diese wurden in einem zylindrischen Reaktor mit einem Durchmesser von 4,8 cm und einer Höhe von 6,8 cm unter Rühren für mindestens 4 h einer Dunkeladsorption unterzogen. Anschließend wurden die Suspensionen wie in Abb. 3.1 gezeigt bestrahlt und in definierten Intervallen 500  $\mu\text{L}$  Proben für die HPLC und die NASH - Analyse entnommen.

Da sich die UV100 Suspensionen als außerordentlich stabil erwiesen, war eine Abtrennung des Katalysators mittels Zentrifugation nicht möglich. Erst nach Zugabe von einer Spatelspitze  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  wurde durch die Erhöhung der Ionenstärke die Suspension destabilisiert, womit eine Zentrifugation ermöglicht wurde. Die Proben wurden geteilt und 350  $\mu\text{L}$  für die HPLC verwendet sowie 150  $\mu\text{L}$  mit 450  $\mu\text{L}$  NASH - Reagenz vereint.

In dieser Arbeit wurden die Alkohole Methanol, Ethanol und Propanol oxidiert. Die aus den Alkoholen gebildeten Aldehyde reagieren nach dem HANTZSCHSchen Mechanismus zu den jeweiligen Produkten Diacetyldihydrolutidin (DDL), Diacetyldihydrocollidin (DDC) sowie Diacetyldihydroethylutidin (DDE) (Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** Die für diese Arbeit relevanten Dihydropyridinderivate DDL, DDC und DDE. Diese wurden durch die Aldehyde Formaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd in Reaktion mit der NASH - Reagenz gebildet.

Um sicher zu stellen, dass die Aldehyde quantitativ zu 1,4 - Diacetyldihydropyridin reagierten, wurden die Proben über Nacht im Dunkeln zur Reaktion gebracht und nach der Zentrifugation spektroskopisch im Bereich von 200 - 500 nm vermessen. Das aus

Formaldehyd gebildete DDL besitzt laut Literatur sein Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) bei 413 nm, wohingegen das aus Acetaldehyd gebildete DDC ein  $\lambda_{\max}$  bei 388 nm aufweisen sollte.<sup>[47]</sup> Für das aus Propionaldehyd gebildete DDE, welches in der Literatur nicht bekannt ist, konnte ein  $\lambda_{\max}$  von 385 nm gemessen werden.

So wurden zur genaueren Charakterisierung alle hier aufgezeigten Farbstoffe separat in Reinform synthetisiert, um ihr jeweiliges  $\lambda_{\max}$  zu überprüfen und ihren Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\lambda}$ ) zu bestimmen. Hierfür wurden 20 mL einer wässrigen Lösung aus 0,25 mol L<sup>-1</sup> Formaldehyd, Acetaldehyd, beziehungsweise Propionaldehyd, 0,75 mol L<sup>-1</sup> Acetylaceton und 1 mol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 80 °C für 3 h verrührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, zur Reinigung in Ethanol umkristallisiert und unter reduzierter Atmosphäre getrocknet. Der analytisch nutzbare Konzentrationsbereich einer unverdünnten Lösung erstreckt sich hierbei von 10 - 100  $\mu$ M.

### 3.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Bei der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC engl.: *High - performance liquid chromatography*) handelt es sich um ein Trennverfahren, in dem die aufzutrennenden Stoffe gelöst in einer flüssigen Phase, auch Eluent oder Laufmittel genannt, vorliegen. Diese wird unter Hochdruck durch eine Trennsäule (Biorad, Aminex HPX - 87 H Säule, Vereinigte Staaten von Amerika) gepumpt, welche die stationäre Phase darstellt. In der Säule befinden sich je nach Einsatzgebiet Substanzen, welche mit dem zu trennenden Stoffgemisch unterschiedlich stark in Wechselwirkung treten und damit die Durchflussgeschwindigkeit der einzelnen zu trennenden Moleküle selektiv verringern. Auf diese Weise wird ein Stoffgemisch aufgetrennt und passiert nach einer, für den jeweiligen Stoff charakteristischen Zeit, auch Retentionszeit genannt, den Detektor (LaChrome, RI - Detektor L - 7490, Japan).<sup>[48]</sup> Die Detektion der einzelnen Fraktionen wurden in dieser Arbeit mit einem Brechungsindex Detektor vorgenommen.

Das hier verwendete HPLC - System (Merck Hitachi, Chromaster, Deutschland / Japan) verfügt ferner über eine Säulenpumpe (Hitachi, Chromaster Pumpe 5110, Japan), einen Autosampler (Hitachi, Chromaster Autosampler 5210, Japan) sowie einen Säulenofen (Hitachi, Chromaster Säulenofen 5310, Japan), welcher bei 55 °C betrieben wurde. Das injizierte Probenvolumen betrug 350  $\mu$ L und die Flussgeschwindigkeit der 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche den Eluenten darstellt, betrug 0,6 mL / min.

### 3.9 Fluoreszenzspektroskopie

Wird ein Molekül mittels elektromagnetischer Strahlung angeregt, so wird diese Strahlung absorbiert. Meist wird diese aufgenommene Energie mittels Relaxation über Gitterschwingungen wieder abgegeben. Allerdings kann dies auch über die Abgabe von elektromagnetischer Strahlung geschehen. In dem Fall wird dieser Prozess als Fluoreszenz bezeichnet. Zur besseren Veranschaulichung der Abläufe dient das sogenannte JABLONSKI - Diagramm in Abb. 3.5.

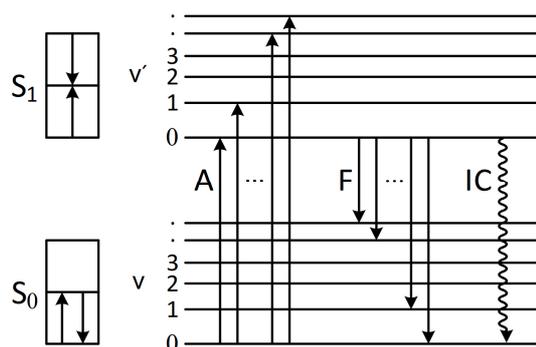


Abb. 3.5: Das JABLONSKI - Diagramm zeigt die verschiedenen Relaxationsprozesse nach einer Anregung durch elektromagnetische Strahlung.  $S_x$ : Singulett,  $v$ : Schwingungszustand, A: Absorption, IC: Internal Conversion, F: Fluoreszenz.<sup>[49]</sup>

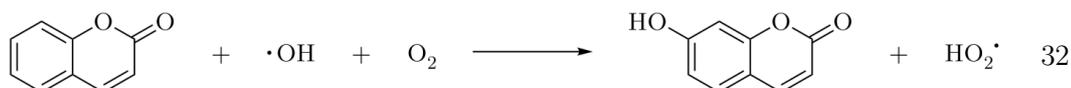
Die durch Absorption erfolgte Anregung vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in die verschiedenen Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$  findet nach dem FRANCK - CONDON Prinzip statt („Senkrechtübergang“). Von dort erfolgen verschiedene Relaxationsprozesse, die miteinander konkurrieren. Als erstes geben die angeregten Moleküle ihre überschüssige Energie durch Stöße mit den umgebenden Molekülen ab und gelangen so in den untersten Schwingungszustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$  ( $v' = 0$ ). Dieser Prozess wird als innere Umformung (engl. *Internal Conversion* / IC) bezeichnet. Vom Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes kann ebenfalls über IC eine strahlungslose Relaxation in den elektronischen Grundzustand erfolgen. Durch den Energieverlust infolge der oben beschriebenen Schwingungsrelaxation erscheint die Fluoreszenz im Vergleich zum absorbierten Licht rotverschoben.<sup>[49]</sup>

Die experimentellen Durchführungen in dieser Arbeit wurden mittels eines Fluoreszenzspektrometers (Hitachi, F - 7000 FL, Japan) mit einer

Emissionsblendenöffnung sowie einer Extinktionsblendenöffnung von 20 nm, einer Photomultiplierspannung von 400 V und einer Scanrate von 12000 nm min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die experimentelle Durchführung für die Detektion der beiden reaktiven Spezies Hydroxyl - Radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) und Wasserstoffperoxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) werden in den nächsten beiden Kapiteln erläutert.

### 3.9.1 Detektion von Hydroxyl - Radikalen ( $\cdot\text{OH}$ )

Die Fluoreszenzspektroskopie wird in dieser Arbeit genutzt, um reaktive Spezies wie  $\cdot\text{OH}$  zu detektieren, welche, wie in Formel 3 gezeigt, durch die Reaktion von  $h\nu_{\text{VB}}^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Dadurch können Aussagen über die ablaufenden Reaktionen während der photokatalytischen Reaktion getroffen werden. Die entstehenden  $\cdot\text{OH}$  können mittels der Reaktion von Cumarin mit seinem Fluorophor 7 - Hydroxycumarin detektiert werden (Formel 32). Die Fluoreszenz wird hierbei bei einer Extinktionswellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) von 332 nm hervorgerufen und zeigt ein Maximum in der Emissionswellenlänge ( $\lambda_{\text{em, max}}$ ) bei 450 nm, wie dem Fluoreszenzspektrum in Abb. 3.6 rechts zu entnehmen ist.<sup>[50]</sup>



Für die Reaktionen wurden Suspensionen mit einem Volumen von jeweils 30 mL und einer Katalysator - Konzentration von 1 g L<sup>-1</sup> hergestellt, in denen 1 mM Cumarin gelöst wurde. Diese Proben wurden unter Rühren an offener Atmosphäre für mindestens 4 h einer Dunkeladsorption unterzogen, womit genug O<sub>2</sub> in die Suspension eingebracht wurde, damit gebildete e<sub>LB</sub><sup>-</sup> abreagieren können. Anschließend wurden die Suspensionen bestrahlt und in definierten Intervallen 500 µL Proben für die Fluoreszenzanalyse entnommen. Der analytisch nutzbare Konzentrationsbereich erstreckt sich hierbei von 0,1 - 2,0 µM.

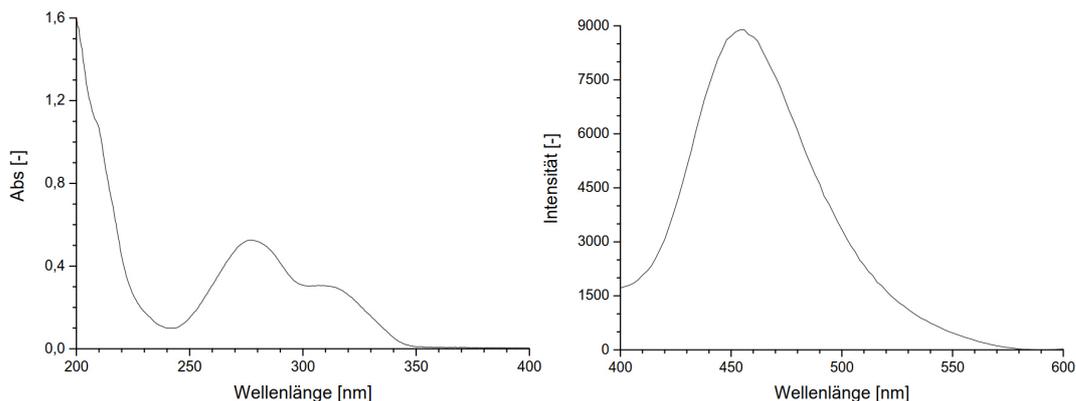
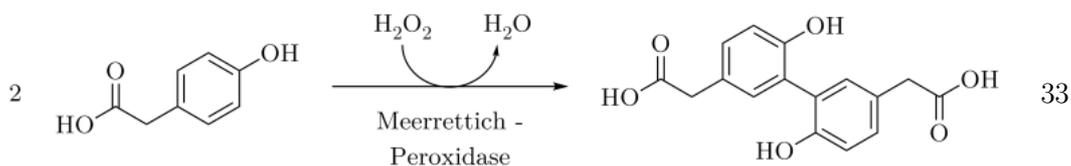


Abb. 3.6: Absorptionsspektrum einer wässrigen 0,05 mM Cumarin - Lösung (links), sowie das Fluoreszenzspektrum einer wässrigen 1,91  $\mu\text{M}$  7 - Hydroxycumarin - Lösung angeregt bei 332 nm (rechts).

### 3.9.2 Detektion von Wasserstoffperoxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Neben der Reaktion der  $h\nu_{\text{VB}}^+$ , können auch die  $e_{\text{LB}}^-$ , wie in Formel 4 bis 7 gezeigt, reaktive Spezies generieren. Hierbei entsteht unter der Reaktion mit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Wasserstoffperoxyd. Als Nebenreaktion kann dieser aber auch durch die Rekombination von zwei  $\cdot\text{OH}$  auf der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  gebildet werden.

Der Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgt nach Reaktion 33 über die enzymatische Reaktion mit Meerrettich - Peroxidase, welche *p* - Hydroxyphenyl - Essigsäure zu seinem dimeren Fluorophor 5, 5' - Dicarboxymethyl - 2, 2' - dihydrobiphenyl umsetzt. Hier wird die Fluoreszenz des Stoffes bei  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$  hervorgerufen und lässt sich bei einem  $\lambda_{\text{em, max}}$  von 410 nm detektieren wie dem Fluoreszenzspektrum in Abb. 3.7 rechts zu entnehmen ist.<sup>[51]</sup>



Um zu gewährleisten, dass die  $h\nu_{\text{VB}}^+$  abreagieren können und die Reaktion nicht zum Erliegen kommt, muss den Suspensionen ein Lochfänger wie z.B. Acetat beigelegt werden. Obwohl das in dieser Arbeit verwendete Methanol einen guten Lochfänger darstellt, wurde

es für dieses Experiment nicht genutzt, da Methanol die Aktivität der Peroxidase senken kann.<sup>[52]</sup> Es wurden Suspensionen mit einer Katalysator - Konzentration von  $1 \text{ g L}^{-1}$  und einer Acetat - Konzentration von  $30 \text{ mmol L}^{-1}$  hergestellt, welche mit dem vorgestellten Bestrahlungssystem (Abschnitt 3.2) für 10 min beleuchtet wurden. Zur Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentration wurden in definierten Intervallen  $1000 \text{ }\mu\text{L}$  Proben für die Fluoreszenzanalyse entnommen und der Katalysator durch einen  $0,45 \text{ }\mu\text{M}$  Spritzenfilter abgetrennt.  $30 \text{ }\mu\text{L}$  einer  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  Tris - Puffer - Lösung ( $\text{pH} = 8,8$ ), in welcher *p* - Hydroxyphenyl - Essigsäure und Meerrettich - Peroxidase mit Konzentrationen von  $1 \text{ mol L}^{-1}$  und  $0,02 \text{ g L}^{-1}$  gelöst waren, wurden zu  $250 \text{ }\mu\text{L}$  des Filtrats gegeben. Der analytisch nutzbare Konzentrationsbereich erstreckt sich hierbei von  $0,030 - 0,800 \text{ }\mu\text{M}$ .

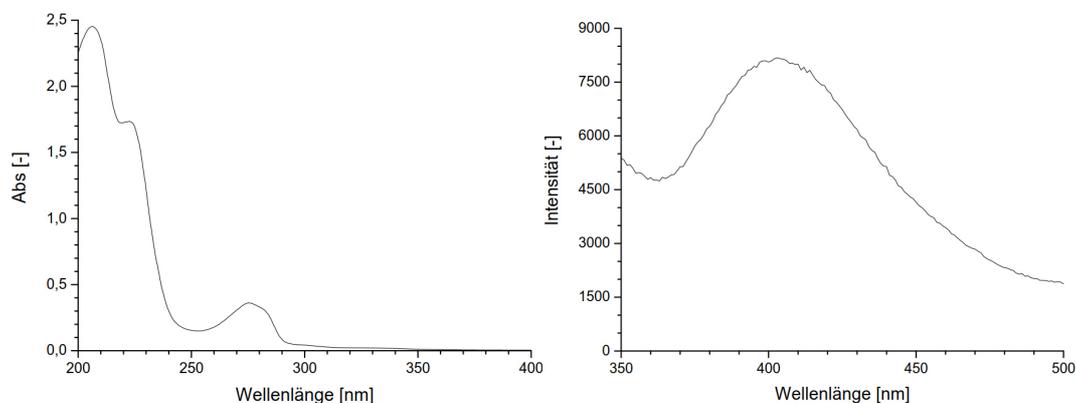


Abb. 3.7: Absorptionsspektrum einer wässrigen  $0,25 \text{ mM}$  *p* - Hydroxyphenyl - Essigsäure - Lösung (links), sowie das Fluoreszenzspektrum einer wässrigen  $0,772 \text{ }\mu\text{M}$  5, 5' - Dicarboxymethyl - 2, 2' - dihydrobiphenyl - Lösung angeregt bei  $315 \text{ nm}$  (rechts).



## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten präsentiert. Zuerst soll ein Überblick über die verwendeten Katalysatoren und ihre Eigenschaften vermittelt werden. Darauf folgt ein Überblick der photokatalytischen Aktivitäten und Unterschiede der einzelnen Titandioxide. Hierfür wird die bereits beschriebene und in der Literatur hinlänglich bekannte Methanol - Oxidation für einen allgemeinen Überblick genutzt. Im weiteren Verlauf werden analog die Ergebnisse der Ethanol - und Propanol - Oxidation dargestellt, um Detailunterschiede aufzuzeigen.

### 4.1 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Bei den hier verwendeten Katalysatoren handelt es sich um reine Titandioxidkatalysatoren. Sie unterscheiden sich lediglich in ihren Morphologien, Partikelgrößen und BET - Oberflächen. In dieser Arbeit wurden zum besseren Verständnis neben P25 als Referenzkatalysator in der Photokatalyse nur phasenreine Katalysatoren der drei gediegen vorkommenden Modifikationen Anatas, Brookit und Rutil verwendet.<sup>[53]</sup> Zur Bestimmung ihrer Phase und Primärpartikelgröße wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt und ihre Hauptreflexe nach der SCHERRER - Methode ausgewertet. Hierfür wird die Halbwertsbreite des Hauptreflexes bestimmt. Lediglich für Brookit wurde der drittintensivste Reflex verwendet, da sich die nächst intensiveren überlagern.

Die Diffraktogramme in Abb. 4.1 zeigen, dass es sich bis auf P25 um phasenreine Katalysatoren handelt. Lediglich ein Reflex bei  $43,5^\circ$  kann keiner  $\text{TiO}_2$  Modifikation zugeordnet werden, da es sich hierbei um einen Reflex des Probentellers handelt. Für P25 zeigt sich wie erwartet, dass der Katalysator einen wesentlich höheren Anatas - als Rutil - Anteil besitzt.<sup>[54]</sup> Laut Herstellerangaben soll dieser Katalysator 80 % Anatas und 20 % Rutil enthalten, was mit den Messungen gut übereinstimmt.<sup>[55]</sup> Das verwendete Literaturdiffraktogramm von Rutil in P25 zeigt selbstverständlich erhöhte Intensitäten für die jeweiligen Reflexe an, da Rutil, wie bereits beschrieben, nur anteilig vorhanden ist und die Reflexe daher auf den Hauptreflex von Anatas normiert wurden.

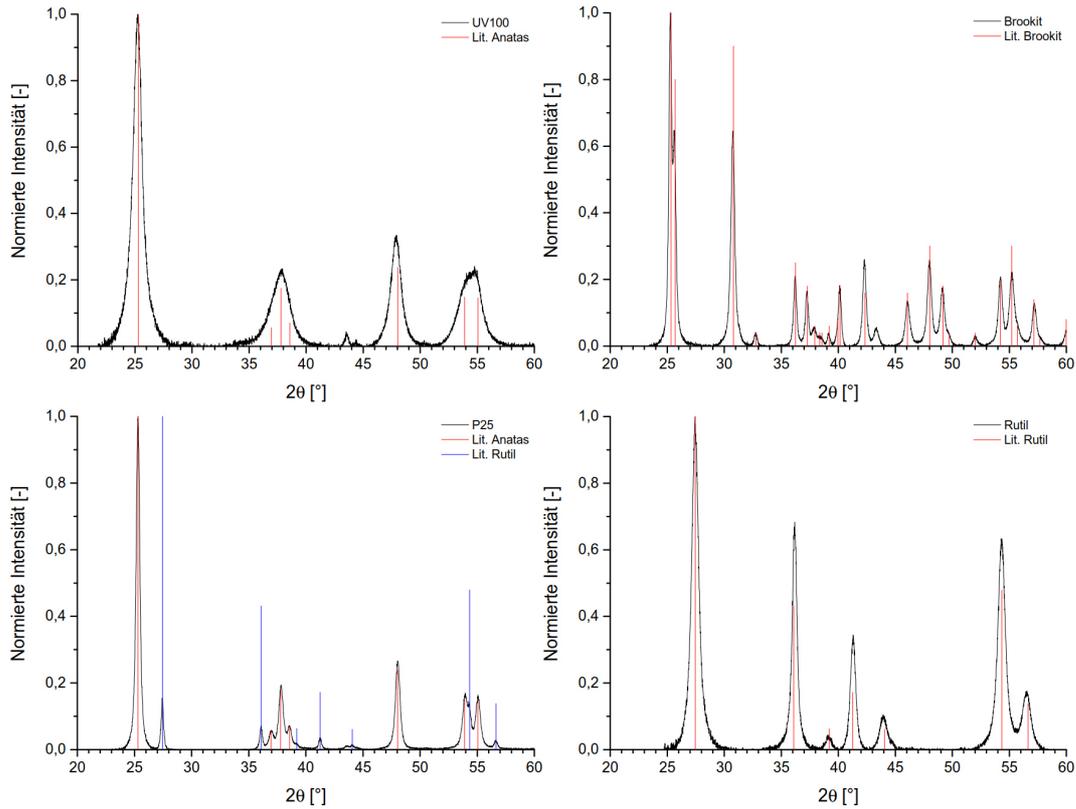


Abb. 4.1: Normierte Röntgendiffraktogramme der verwendeten Photokatalysatoren UV100 (o.l.), (rot) Brookit (o.r.), (rot) P25 (u.l.) und (rot) Rutil (u.r.) (schwarz) und ihrer Literaturdiffraktogramme (rot und blau).<sup>[56][57][58]</sup>

Über die errechnete Primärpartikelgröße ( $d$ ) kann bei Annahme von nicht agglomerierten sphärischen Partikeln mit Hilfe von Formel 34 die theoretische Oberfläche  $X_{\text{BET}}$  mit den erhaltenen Partikelgrößen der XRD Messungen berechnet werden.

$$X_{\text{BET}} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad 34$$

$\rho$  gibt hierbei die Dichte des  $\text{TiO}_2$  an und konnte den Literaturdiffraktogrammen entnommen werden.<sup>[56-58]</sup> Da für die berechnete BET Oberfläche die Annahme gemacht wurde, dass es sich um nicht agglomerierte Partikel handelt, kann über den Quotienten aus berechneter ( $A_{\text{XRD}}$ ) und gemessener Oberfläche ( $A_{\text{BET}}$ ) der Agglomerationsfaktor  $f_A$  der Partikel bestimmt werden. Die hieraus errechneten Ergebnisse und weitere Spezifikationen der Katalysatoren sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt.

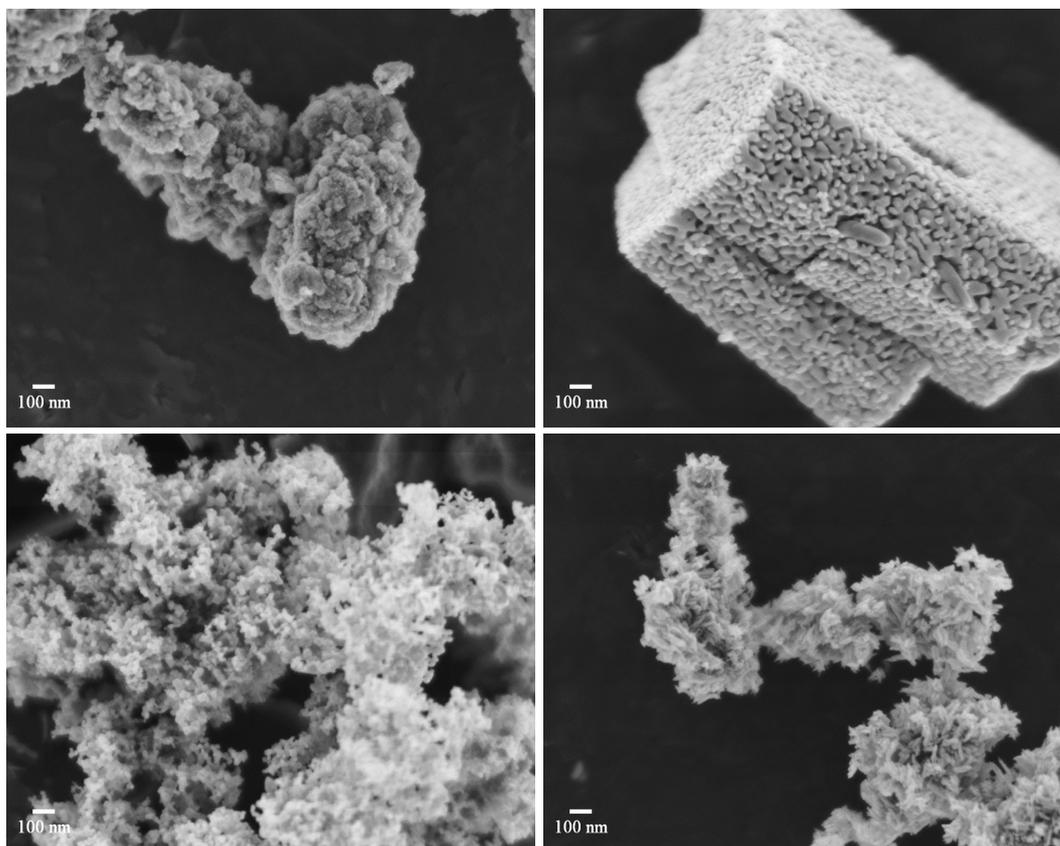
**Tabelle 4.1:** Auflistung der gemessenen Eigenschaften der vier verwendeten Katalysatoren UV100, Brookit, P25 und Rutil. Die Proben wurden, wenn nicht näher angegeben als Pulver oder in Suspension gemessen. Die angegebenen Literaturwerte sind allgemein für Anatas, Brookit und Rutil angegeben.

	UV100	Brookit	P25	Rutil
Morphologie	100 % A	100 % B	80 % A, 20 % R	100 % R
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	3,894 <sup>[56]</sup>	4,120 <sup>[57]</sup>	3,962 <sup>(ber.)</sup> <sup>[56]</sup> <sup>[58]</sup>	4,234 <sup>[58]</sup>
Partikelgröße Scherrer [nm]	8,3 $\pm$ 0,0	21,7 $\pm$ 0,1	22,2 $\pm$ 0,1 A 35,1 $\pm$ 0,5 R	11,6 $\pm$ 0,0
$A_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] <sup>(a)</sup>	281	31	46	116
$A_{\text{XRD}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] <sup>(b)</sup>	186	67	61	122
$f_{\text{A}}$ [-] <sup>(c)</sup>	0,66	2,16	1,33	1,05
Optische Bandlücke [eV]	3,10	3,25	2,98	2,92
Optische Bandlücke [nm]	400	381	416	425
Bandlücke Lit. [eV]	3,23 <sup>[17]</sup>	3,14 <sup>[17]</sup>	-	3,02 <sup>[17]</sup>
Leitungsbandlage Lit. [V]	- 0,12 <sup>[17]</sup>	- 0,03 <sup>[17]</sup>	-	0,06 <sup>[17]</sup>
$F_{\text{S}}$ [-] <sup>(d)</sup>	0,626	0,534	0,710	0,797
pH - Wert <sup>(e)</sup>	5,1	4,3	4,6	9,5

<sup>(a)</sup> gemessene BET - Oberfläche, <sup>(b)</sup> berechnete BET - Oberfläche, <sup>(c)</sup> Agglomerationsfaktor, <sup>(d)</sup> Integrierter Absorptionsanteil, <sup>(e)</sup> pH - Wert einer wässrigen Suspension (1 g L<sup>-1</sup>).

Der Agglomerationsfaktor zeigt für UV100 einen Wert von 0,66, was für eine poröse Oberfläche spricht, da eine größere Oberfläche gemessen wurde als bei einer komplett freien Oberfläche vorhanden sein kann. In der Literatur wird UV100 als mesoporös beschrieben, was sich mit dieser Messung deckt.<sup>[59]</sup> Ein Fehler in der Annahme von sphärischen Partikeln kann ausgeschlossen werden, da die Form einer Kugel das Minimum an Oberfläche im Verhältnis zum Durchmesser bietet. Die vorliegenden Brookitpartikel hingegen scheinen mit einem  $f_{\text{A}}$  von 2,16 die am stärksten agglomerierten Partikel zu sein, da scheinbar nur die Hälfte der effektiven Oberfläche frei vorliegt. Rutil und P25 hingegen sind wenn überhaupt nur leicht agglomeriert. Da jedes Messverfahren mit gewissen Abweichungen versehen ist und die Werte recht nah bei eins liegen, kann hier von nicht agglomerierten Partikeln ausgegangen werden. Bei den Ergebnissen für P25 kann sich ein kleiner Fehler daraus ergeben, dass die Dichte aus dem Zusammensetzungsverhältnis berechnet wurde. Dieser Fehler sollte allerdings tolerabel sein, da sich die Dichten von Anatas und Rutil nicht stark voneinander unterscheiden und sich die Oberflächen - Größe somit nur um wenige  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  ändert.

Um genauere Aussagen über die Morphologien der Partikel treffen zu können, wurden von allen Katalysatoren REM - Aufnahmen gemacht. Exemplarische Beispiele sind hierbei für alle Katalysatoren in Abb. 4.2 dargestellt. Es zeigt sich hierbei für alle Katalysatoren, dass sich Agglomerat - Systeme mit einem Größenbereich von wenigen  $\mu\text{m}$  ausbilden.

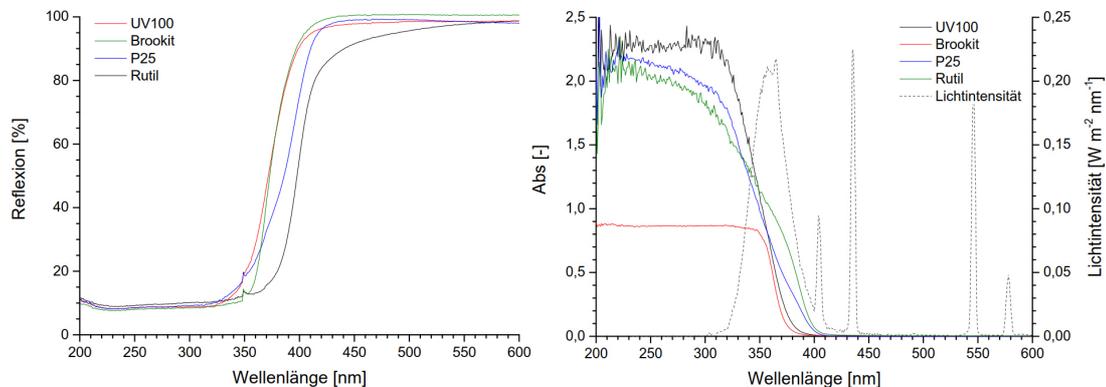


**Abb. 4.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UV100 (o.l.), Brookit (o.r.), P25 (u.l.) und Rutil (u.r.). Alle Aufnahmen wurden in 50.000 facher Vergrößerung mit einem SEI - Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV gemessen. Der Arbeitsabstand betrug 3,0 mm.

Für UV100 und P25 zeigen sich annähernd sphärische Partikel, wohingegen diese Aussage für Brookit nur für kleinere Partikel zutrifft. Mit steigender Größe bilden sich zunehmend stäbchenförmige Partikel aus. Die Partikel des hier verwendeten Rutils zeigen eine schuppenartige Struktur mit vernetzten Partikeln. Somit müssen die Berechnungen der Partikelgrößen nach SCHERRER für Brookit und Rutil eher als Richtwerte gelten, da diese Berechnung ja lediglich für sphärische Partikel gilt. Dennoch ist aus den REM - Aufnahmen ersichtlich, dass die für Brookit errechnete Partikelgröße von 21,7 nm

gut mit den abgebildeten Partikeln übereinstimmt. Für Rutil hingegen ist eine Übereinstimmung schwer zu bestimmen, da die stark verschachtelten Partikelschuppen eine detailliertere Aussage erschweren. Durch ihren nicht sphärischen Charakter kann eine Partikelgrößenberechnung nach SCHERRER nur einen Durchschnitt von Höhe und Breite des Partikels angeben. Daher ist der reale  $f_A$  von Rutil wahrscheinlich auch höher als der berechnete mit 1,05. Allerdings stimmen für Brookit die Aussagen des  $f_A$  von 2,16 sehr gut mit den REM - Aufnahmen überein. Die Partikel sind sehr stark in ein Agglomerat eingebettet, welches eine hexaedrische Form mit Kantenlängen von 0,37 bis 1,25  $\mu\text{m}$  einnimmt.

Die Ergebnisse in Abb. 4.3 der diffusen Reflexion zeigen, dass erwartungsgemäß alle Katalysatoren fast ausschließlich im UV Bereich angeregt werden können. Die Möglichkeit, im vis Bereich angeregt zu werden, beläuft sich auch im Fall von Rutil, welches die geringste Bandlücke aufweist, auf ein kleines Intervall von 45 nm (380 - 425 nm). Für P25 zeigt sich bei einer Bandlückenenergie von 2,98 eV der recht starke Einfluss des Rutils, da die optische Bandlücke trotz des geringen Anteils von 20 % relativ niedrig ist. Dies ist auch dem Absorptionsspektrum von P25 (Abb. 4.3 rechts) zu entnehmen, wo sich eine Schulter bedingt durch den Rutilanteil ausbildet.



**Abb. 4.3:** Reflexionsspektren der verwendeten Katalysatoren gemessen in Pulverform, aufgenommen mit  $\text{BaSO}_4$  als Weißabgleich (links). Absorptionsspektren wässriger Suspensionen mit Feststoff - Konzentrationen von je  $1 \text{ g L}^{-1}$  der verwendeten Katalysatoren UV100, P25, Brookit und Rutil (rechts).

Die Bandlückenenergien von UV100 und Brookit liegen mit 3,10 beziehungsweise 3,25 eV relativ nah beieinander und benötigen zur Anregung die energiereichsten Photonen. Auch ist auffällig, dass die Werte im Vergleich zur Literatur vertauscht wirken, da UV100 eine

Bandlückenenergie von 3,23 eV und Brookit eine Bandlückenenergie von 3,14 eV besitzen sollte.<sup>[17]</sup>

Der  $F_s$  einzelner Katalysatoren, welcher zur Berechnung der  $\Phi$  - Werte genutzt wird, erhöht sich für die einzelnen Katalysatoren wie zu erwarten mit steigenden Bandlückenenergien. Da Brookit unter den hier verwendeten Katalysatoren die größte optische Bandlücke aufweist, kann es einen geringeren Teil des eingestrahnten Lichtes absorbieren, wohingegen Rutil von allen Katalysator - Suspensionen das meiste Licht absorbieren kann. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 4.3 verdeutlicht, in der die Absorptionsspektren aller Katalysatorsuspensionen angegeben sind.

Neben den Bandlückenenergien ist für photokatalytische Prozesse ebenfalls die Lage der Bänder von Interesse. Diese wurden für die hier verwendeten Katalysatoren zwar nicht gemessen, können aber mit denen aus der Literatur als sehr ähnlich angenommen werden. So ergibt sich wie in Tabelle 4.1 ersichtlich, dass alle  $TiO_2$  - Leitungsbänder bis auf Rutil ein leicht negatives Potential aufweisen. Da dieses Potential die NHE als Referenz besitzt, sollten somit nur Anatas und Brookit im Gegensatz zu Rutil in der Lage sein,  $H_2O$  zu  $H_2$  zu reduzieren.

Die Reaktionen an den verwendeten Alkoholen wurden in dieser Arbeit unter natürlichen pH - Bedingungen durchgeführt, um zu vermeiden, dass die zugegebenen Fremdionen sich auf die photokatalytischen Prozesse mit auswirken. Dies hat zur Folge, dass die pH - Werte der einzelnen Katalysatorsuspensionen voneinander unterschieden. So haben die Katalysatoren UV100, Brookit und P25 einen leicht sauren pH von 4,3 bis 5,1, wohingegen der von Rutil mit 9,5 leicht alkalisch ist. Die Kontrolle des pH - Wertes während der Reaktion ergab, dass dieser an den Katalysatoren UV100, Brookit und P25 nur geringfügig bis gar nicht abfällt, wohingegen an Rutil ein starker Abfall von 9,5 auf 7,3 zu verzeichnen war.

## **4.2 Die verschiedenen NASH - Farbstoffe und ihr optisches Mischungsverhalten**

NASH - Farbstoffe können im Prinzip aus jedem beliebigen Aldehyd gebildet werden. Da in dieser Arbeit die Alkohole Methanol, Ethanol und Propanol untersucht werden, wurden auch nur die Farbstoffe der entsprechenden Aldehyde berücksichtigt. Die Absorptionsspektren der synthetisierten in  $H_2O$  gelösten Farbstoffe sind in Abb. 4.4 dargestellt.

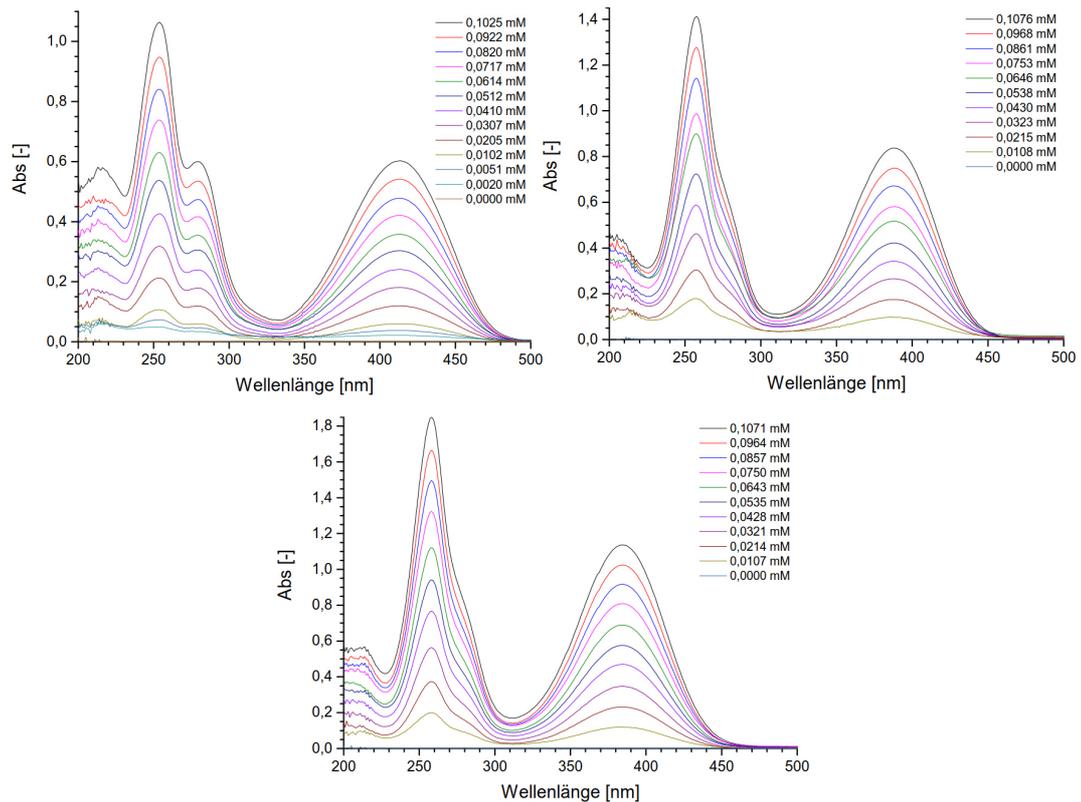


Abb. 4.4: Absorptionsspektren von verschiedenen Konzentrationen an DDL (oben links), DDC (oben rechts) und DDE (unten).

Wie an Hand der Spektren gut zu erkennen ist und im Anhang in Abb. 8.2, Abb. 8.3 und Abb. 8.4 detaillierter gezeigt wird, kann für die drei Farbstoffe eine Kalibrationsgerade über das vis - oder über das UV - Maximum bestimmt werden. In dieser Arbeit bezieht sich die Auswertung allerdings ausschließlich auf das vis - Maximum, da nicht nur die NASH - Farbstoffe im UV - Bereich absorbieren, sondern auch diverse organische Stoffe, welche während der Reaktion gebildet beziehungsweise durch das NASH - Reagenz zugegeben werden sowie etwaige Reste von  $\text{TiO}_2$  und somit die Quantifizierung erschweren. Auch zeigt sich ein mit der Molekülmasse steigender Absorptionskoeffizient, sowie eine zunehmende Blauverschiebung des  $\lambda_{\text{max, vis}}$  für die Farbstoffe wie sich in Tabelle 4.2 erkennen lässt.

Tabelle 4.2: Gemessene UV - und vis -  $\lambda_{\max}$  sowie  $\epsilon_{\lambda}$  der synthetisierten Farbstoffe DDL, DDC und DDE in Wasser. Die entsprechenden Literaturwerte wurden in Klammern angegeben.<sup>[60]</sup>

Farbstoff	$\lambda_{\max, \text{vis}}$ [nm]	$\epsilon_{\lambda, \text{vis}}$ [L mol <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{UV}}$ [nm]	$\epsilon_{\lambda, \text{vis}}$ [L mol <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
DDL	412 (413)	586 445 (830 000)	254 (256)	1 030 357 (1 320 000)
DDC	388 (388)	767 881 (930 000)	257 (258)	1 294 244 (1 580 000)
DDE	385 (-)	1 060 695 (-)	258 (-)	1 726 349 (-)

Durch die unterschiedlichen  $\lambda_{\max}$  - Werte der Farbstoffe in Lösung, welche nicht miteinander reagieren beziehungsweise interagieren, sollte es möglich sein, unterschiedliche Mischungsverhältnisse dieser Farbstoffe herzustellen und anhand der Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  Mischungsverhältnisse zu quantifizieren. Hierfür wurden jeweils 0,1 mM Lösungen der synthetisierten NASH - Farbstoffe DDL, DDC und DDE hergestellt und zu definierten Mischungen von DDC und DDL, sowie DDE und DDL vereinigt. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind der Abb. 4.5 zu entnehmen.

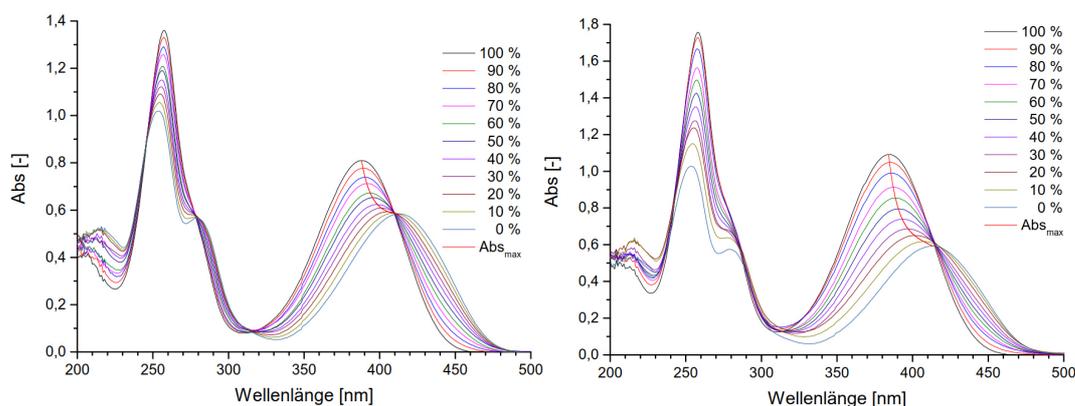


Abb. 4.5: Absorptionsspektren der Mischungen aus DDC und DDL (links), sowie DDE und DDL (rechts), sowie die Funktion ( $\text{Abs}_{\max}$ ), durch welche alle  $\lambda_{\max, \text{vis}}$  beschrieben werden. Die Prozentangaben beziehen sich auf den DDL - beziehungsweise DDE - Anteil der Mischungen mit DDC.

Wie zu erwarten war, bilden sich in den Mischungen  $\lambda_{\max}$ , welche einem definierten Mischungsverhältnis zuzuordnen sind. Werden diese beiden Werte nun gegeneinander aufgetragen, können die Messergebnisse mittels einer doppelt exponentiellen Funktion mit einem Bestimmtheitsmaßindex ( $R^2$ ) von 0,995 für die Mischungen von DDC und DDL sowie von 0,994 für die Mischungen DDE und DDL angepasst werden (Abb. 4.6). Die

beiden Funktionen, durch welche die  $\lambda_{\max, \text{vis}}$  der beiden Mischung beschrieben werden, lassen sich über die Gleichungen 35 für DDC und DDL und 36 für DDE und DDL ausdrücken. Anhand dieser Gleichung kann das Mischungsverhältnis der beiden Farbstoffe berechnet werden.

$$y = -6,98 + 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{-(x-422,13)}{5,26}} + 6,79 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{-(x-422,13)}{312,84}} \quad 35$$

$$y = -0,97 + 0,28 \cdot e^{\frac{-(x-386,00)}{4,07}} + 1,48 \cdot e^{\frac{-(x-386,00)}{64,69}} \quad 36$$

Für die Funktion fällt auf, dass bedingt durch die höhere negative Steigung am Funktionsanfang kleine Anteile von DDL in DDC beziehungsweise DDE signifikant ins Gewicht fallen, weswegen kleinere Mengen an Formaldehyd in Acetaldehyd oder Propionaldehyd wesentlich besser quantifiziert werden können als kleinere Mengen an Acetaldehyd beziehungsweise Propionaldehyd in Formaldehyd.

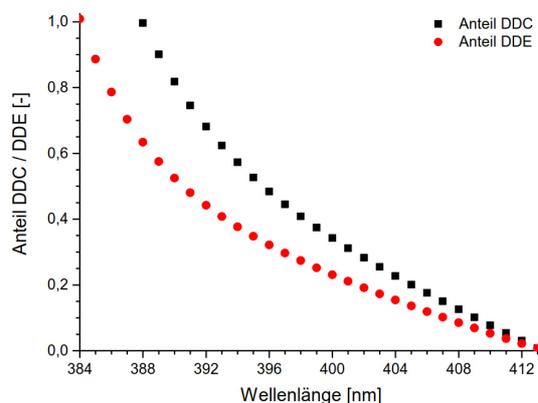


Abb. 4.6: Berechnete  $\lambda_{\max}$  - Werte für den jeweiligen Mischungsanteil aus DDC in einer Mischung aus DDC und DDL (schwarz) sowie DDE in einer Mischung aus DDE und DDL (rot).

Durch die gezeigte Funktion kann das Mischungsverhältnis von DDC und DDL beziehungsweise DDE und DDL bestimmt werden und mittels des LAMBERT - BEERSchen Gesetzes kann dadurch die Konzentration der beiden Farbstoffe berechnet werden. Das LAMBERT - BEERSche Gesetz lautet:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 37$$

Hier steht A für die gemessene Absorption,  $\varepsilon$  für den Extinktionskoeffizienten, c für die Konzentration des Stoffes und d die durchgestrahlte Länge der Küvette. Da sich in unserem Fall die gemessene Absorption aus zwei Stoffen zusammensetzt, wird das LAMBERT - BEERSche Gesetz dahingehend erweitert und lautet:

$$A = (\varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d) + (\varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot d) \quad 38$$

Da es über die Wellenlänge möglich ist auf das Konzentrationsverhältnis zu schließen, stehen die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  in folgendem Bezug zueinander:

$$\frac{c_1}{x_1} = \frac{c_2}{x_2} \quad 39$$

Hierbei steht  $x_1$  und  $x_2$  für den jeweiligen Molenbruch des Stoffes im Bereich 0 - 1. Wenn dieser Zusammenhang in das erweiterte LAMBERT - BEERSche Gesetz eingesetzt und nach einer Konzentration umgestellt wird, so ist es möglich die Einzelkonzentrationen über

$$c_1 = \frac{A}{d} \cdot \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \frac{x_2}{x_1}} \quad 40$$

zu berechnen, da  $x_1$  durch  $\lambda_{\max}$  berechnet werden kann und  $\varepsilon_1$  sowie  $\varepsilon_2$  experimentell bestimmt wurden.

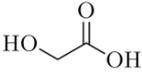
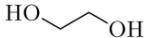
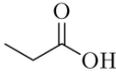
### 4.3 Detektion der Oxidationsprodukte mittels HPLC

Die in dieser Arbeit verwendeten Alkohole sind alle primär, weswegen sie theoretisch über ihre korrespondierenden Aldehyde und Carbonsäuren zu CO<sub>2</sub> mineralisiert werden sollten. Es zeigte sich allerdings schon für die Oxidation von Ethanol, welches nach Methanol den „einfachsten“ Alkohol darstellt, dass neben der klassischen Oxidationsreihe noch weitere Reaktionswege auftreten.<sup>[61]</sup>

So erwies es sich nur für die Oxidation von Methanol als ausreichend, die korrespondierenden Aldehyde und Carbonsäuren als Kalibrationssubstanzen für die HPLC zu nutzen. Wie in Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 gezeigt wird, ist dies für die Oxidation von Ethanol und Propanol nicht mehr der Fall. Hier bilden sich je nach Katalysator Produkte, welche von der erwartenden Regel der Oxidation der Alkohol - Gruppe abweichen. So traten bei der HPLC - Messung Peaks auf, welche auf Grund ihrer Retentionszeiten den Reaktionsprodukten Glycolsäure und Glycol zugeordnet werden können. Weitere Reaktionsprodukte mit Retentionszeiten von 18,3 und 23,8 min konnten allerdings keinen theoretisch möglichen C<sub>2</sub> - oder C<sub>3</sub> - Körpern, der getesteten Moleküle aus Tabelle 8.1, welche mittels der HPLC - Methode bestimmt wurden, zugeordnet werden. In Bezug auf die Peakfläche sollte beachtet werden, dass die einzelnen Substanzen mit einer unterschiedlichen Sensitivität detektiert werden können. So lässt sich beispielsweise Methanol fast 20 - fach besser detektieren als Glycolsäure, wie aus den Kalibrationsgleichungen in Tabelle 4.3 ersichtlich wird. Dies liegt an dem höheren Brechungsindex von Methanol, da an die HPLC ein RI - Detektor angeschlossen ist.

In dieser Tabelle sind ebenfalls die Retentionszeiten der detektierten Produkte angegeben. Dadurch wird ersichtlich, dass auf Grund der Anzahl an Reaktionsprodukten eine genauere Detektion erschwert wird, da die Retentionszeiten mancher Substanzen derart nah beieinander liegen, dass die Peaks überlappen. So fallen die Peaks von Formaldehyd und Ameisensäure sowie von Propionsäure, einer unbekannt Substanz und Acetaldehyd zusammen.

Tabelle 4.3: Verwendete Kalibrationsgeraden der detektierten Substanzen zur Bestimmung ihrer Konzentration in  $\text{mmol L}^{-1}$  aus der Fläche (A) eines Peaks, mit dazugehörigen Bestimmtheitsmaßen ( $R^2$ ), sortiert nach Retentionszeiten. Die Proben wurden bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Das injizierte Probenvolumen betrug  $350\text{ }\mu\text{L}$  und die Flussgeschwindigkeit der  $5\text{ mM H}_2\text{SO}_4$ , welche den Eluenten darstellt, betrug  $0,6\text{ mL / min}$ .

Substanz	Strukturformel	Retentionszeiten [min]	Kalibrationsgerade [mmol]	$R^2$ [-]
Glycolsäure		13,03	$c = 1,25 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Formaldehyd		14,00	$c = 3,79 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Ameisensäure		14,20	$c = 4,98 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Essigsäure		15,21	$c = 2,80 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Glycol		16,61	$c = 1,50 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Propionsäure		17,92	$c = 1,83 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Acetaldehyd		18,58	$c = 6,95 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Methanol		19,47	$c = 2,43 \cdot 10^{-05} \cdot A$	1,00
Ethanol		21,76	$c = 4,62 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Propionaldehyd		23,03	$c = 2,36 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Propanol		27,36	$c = 2,64 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00

#### 4.4 Photokatalytische Alkohol - Oxidation

Bei der photokatalytischen Oxidation von Methanol, Ethanol und Propanol wurden die vier zuvor beschriebenen Katalysatoren verwendet, um ein besseres Verständnis über das Oxidationsverhalten dieser Alkohole an den drei Hauptmorphologien von  $\text{TiO}_2$  sowie einer Standardreferenz zu bekommen.

Die zu detektierenden Hauptoxidationsprodukte der drei Alkohole sollten sich auf ihre Aldehyde beschränken. Da diese sowohl durch die NASH - Methode als auch chromatographisch über die HPLC detektiert werden können, wurden diese beiden Verfahren parallel genutzt.

##### 4.4.1 Photokatalytische Methanol - Oxidation

Wie zu erwarten wurde bei der Oxidation von Methanol im Wesentlichen Formaldehyd als Hauptprodukt sowohl durch die NASH - Methode als auch mittels der HPLC detektiert. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind in Abb. 4.7 zusammengefasst.

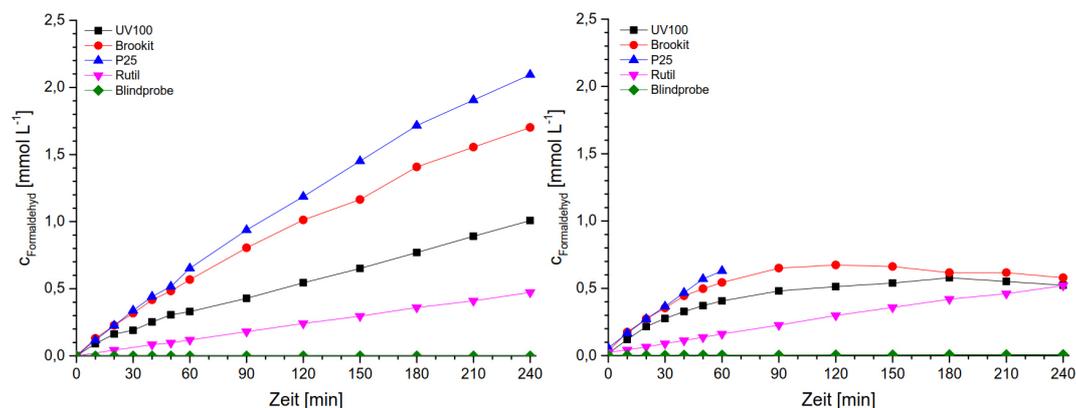


Abb. 4.7: Detektion der Reaktionsprodukte der photokatalytischen Oxidation von einer wässrigen 30 mM Methanol - Suspension an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ . Der Reaktionsverlauf wurde mittels HPLC (links) überwacht, wobei eine zusätzliche Formaldehyd Bestimmung mittels der NASH - Methode (rechts) erfolgte.

Die HPLC - Ergebnisse zeigen für alle vier Katalysatoren einen annähernd linearen Bildungsverlauf des Formaldehyds. Hierbei zeigt P25 die größten Bildungsraten gefolgt von Brookit und UV100. Das hier verwendete Rutil zeigt die kleinsten Oxidationsraten.

Im Vergleich der beiden Methoden zeigt sich, dass die Ergebnisse der NASH - Methode nur bis zu einem Konzentrationsmaximum von 0,6 mM ausgewertet werden können. Hierbei ist zu beachten, dass stets im analytisch nutzbaren Bereich der UV - vis Spektroskopie gearbeitet wurde. Für Kalibrationszwecke wurden die Farbstoffe in Reinstform analysiert, wohingegen bei der in situ Bestimmung das NASH - Reagenz zu der Reaktionslösung zugegeben wurde. Somit war es auf diese Weise möglich Konzentrationen bis 0,6 mM statt 0,15 mM auszuwerten. Für höhere Konzentrationen als 0,6 mM wird das Lösungsmaximum des Farbstoffes erreicht, womit dieser aus der Lösung ausfällt. Auf eine weitere Verdünnung wurde hier verzichtet um gering konzentrierte Proben besser detektieren zu können. So verlaufen die beiden Messungen in den ersten 60 min deckungsgleich, während die Messkurven, außer im Falle von Rutil, im weiteren Verlauf der Reaktion abflachen. Während es bei der HPLC durch das Signal - Rausch - Verhältnis relativ schwer ist, geringe Konzentrationen zu detektieren, ist dies mit der NASH - Methode wesentlich einfacher zu erzielen. So konnte mittels der NASH - Methode im Gegensatz zu den HPLC - Ergebnissen gezeigt werden, dass das bestrahlte Methanol in Gegenwart von Luftsauerstoff auch ohne  $\text{TiO}_2$  über den gewählten Messzeitraum zu einer nicht unerheblichen Menge zu Formaldehyd reagiert, was einer  $\zeta$  von 0,1 % entspricht. Somit kann auch der Fehler der resultierenden  $\zeta$  - Werte der Formaldehyd - Bildung zusätzlich zum Fehler der Messung mit 0,1 % veranschlagt werden. Die  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werte in dieser Arbeit wurden wie in Kapitel 2.4. berechnet und zusammenfassende Ergebnisse in Tabelle 4.4 dargestellt.

Die berechneten  $\zeta$  - Werte der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd zeigen, dass P25 die Reaktion mit 32,3 % am effektivsten katalysiert (Formel 41). Brookit zeigt sich wiederum aktiver als UV100 und Rutil zeigt die geringste Aktivität. Die Quanteneffizienzen folgen hier dem gleichen Trend, was unter anderem auch daran liegt, dass die Absorptionsanteile für die vier verwendeten Katalysatoren recht ähnlich sind. Allerdings verdeutlichen die Werte noch mehr, wie effektiv Methanol von den hier verwendeten Katalysatoren zu seinem Aldehyd oxidiert wird. So können wie im Fall von Brookit und P25  $\Phi$  in Höhe von 44,7 und 45,6 % erreicht werden (Formel 42 und 43).

Durch die Reaktionsführung an offener Atmosphäre, womit eine ausreichende Sauerstoff - Diffusion in die Probe gewährleistet werden sollte, musste durch den relativ hohen Dampfdruck von Methanol (0,170 bar bei 25 °C) auch mit einer konstanten Verdampfung über den gemessenen Zeitraum gerechnet werden.<sup>[62]</sup> Durch die Messung einer Blindprobe konnte die Verdampfungsrate mit 1,2634 mM h<sup>-1</sup> quantifiziert werden. Es ist davon auszugehen, dass die Adsorption von Alkoholen am Katalysator im Vergleich

zu der hohen Konzentration in Lösung vernachlässigbar gering ist, da sich die adsorbierte Menge im nM Konzentrationsbereich befindet.<sup>[63]</sup>

$$\zeta_{\text{P25}} = \frac{r_{\text{Ox}}}{J_0} = \frac{1,2395 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}}{3,8323 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}} = 0,323 = 32,3 \% \quad 41$$

$$F_{\text{S, P25}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\lambda} \cdot T_{\lambda}^f \cdot f_{\lambda}^s d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\lambda} \cdot T_{\lambda}^f d\lambda} = \frac{2,7282 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}}{3,8323 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}} = 0,7101 \quad 42$$

$$\Phi_{\text{P25}} = \frac{r_{\text{Ox}}}{J_0 \cdot F_{\text{S, P25}}} = \frac{1,2395 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}}{3,8323 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \cdot 0,7101} = 44,7 \% \quad 43$$

Wird nun die Annahme getroffen, dass sich das Verdampfungsverhalten in Suspension wie in reiner Lösung verhält, so ist es möglich, die theoretische Oxidationsrate von Methanol zu berechnen, indem vom Gesamtmethanolverbrauch die Verdunstungsrate subtrahiert wird. Wird diese wiederum mit der gemessenen Bildungsrate von Formaldehyd subtrahiert, so wird ein  $\Delta_{\text{Abbaurate}}$  erhalten. Dieser Wert sagt aus, wie viele mM h<sup>-1</sup> nicht in die Bilanz eingerechnet wurden, weil sie gar nicht detektiert werden können, und ist exemplarisch für P25 in Formel 44 dargestellt.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Abbaurate}} &= k_{\text{Verdunstungsrate}} - k_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_{\text{HCHO}} \\ 0,3597 \text{ mM h}^{-1} &= - 1,2634 \text{ mM h}^{-1} - (- 2,1530 \text{ mM h}^{-1}) - 0,5313 \text{ mM h}^{-1} \end{aligned} \quad 44$$

Die für diese theoretische Rechnung getroffene Annahme der für alle Systeme gleich bleibenden Verdunstungsrate, ist mit einem nicht quantifizierten Fehler behaftet, da sich schon eine veränderte Rührgeschwindigkeit auf diese auswirkt. Dennoch sollte die  $\Delta_{\text{Abbaurate}}$  eine Tendenz darüber aufzeigen, ob alle Reaktionsprodukte mit der hier verwendeten Analytik detektiert werden konnten. So zeigt sich für die Oxidation an UV100 und Rutil in guter Näherung eine ausgewogene Bilanz.

Die  $\Delta_{\text{Abbaurate}}$  für Brookit und P25 von 0,39 und 0,36 mmol h<sup>-1</sup> sind allerdings so hoch, dass davon ausgegangen werden kann, dass mehr Methanol oxidiert wurde, als Formaldehyd detektiert wurde. Bei der Ursachensuche für diese Differenz sollte zum einen bedacht werden, dass sich die Retentionszeiten von Formaldehyd und Ameisensäure, wie in Tabelle 4.3 gezeigt um nicht mal eine Minute unterscheiden. Da Formaldehyd immer in

weit höherer Konzentration als Ameisensäure vorliegen sollte, könnte der Formaldehyd - Peak den Ameisensäure - Peak überlagern. Allerdings weist der Formaldehyd - Peak der HPLC eine symmetrische GAUßsche Glockenkurve auf, was bedeuten würde, dass wenn überhaupt nur sehr wenig Ameisensäure gebildet wurde.

**Tabelle 4.4:** Mittels HPLC gemessene Bildungs - beziehungsweise Abbau - Raten der Methanol - Oxidation, mit daraus resultierenden  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werten sowie die berechneten  $\Delta_{\text{Abbaurrate}}$ , für die Oxidation von 30 mM Methanol an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ .

Kat.	Substanz	$k_{\text{Substanz}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{Abbaurrate}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\zeta$ [%]	$\Phi$ [%]
-	Methanol	$- 1,2634 \pm 0,0393$	0,00	$0,0 \pm 0,0$	-
	Formaldehyd	$0,0014 \pm 0,0007$	-	$0,1 \pm 0,0$	-
UV100	Methanol	$- 1,4229 \pm 0,0490$	- 0,08	$- 5,8 \pm 3,5$	$- 9,2 \pm 5,6$
	Formaldehyd	$0,2364 \pm 0,0060$	-	$13,9 \pm 0,3$	$22,3 \pm 0,5$
Brookit	Methanol	$- 2,0747 \pm 0,0238$	0,39	$- 50,0 \pm 3,7$	$- 93,5 \pm 6,9$
	Formaldehyd	$0,4212 \pm 0,0123$	-	$25,0 \pm 0,8$	$44,7 \pm 1,6$
P25	Methanol	$- 2,1530 \pm 0,0564$	0,36	$- 54,1 \pm 5,9$	$- 76,2 \pm 8,3$
	Formaldehyd	$0,5313 \pm 0,0119$	-	$32,3 \pm 0,9$	$45,6 \pm 1,3$
Rutil	Methanol	$- 1,5382 \pm 0,0111$	0,19	$- 15,4 \pm 3,0$	$- 19,3 \pm 3,8$
	Formaldehyd	$0,1177 \pm 0,0007$	-	$7,3 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,3$

Ferner ist beim Vergleich der HPLC und NASH - Ergebnisse zu erkennen, dass für Rutil über den gesamten Reaktionsverlauf und für die anderen Katalysatoren zumindest in der ersten Stunde keine nennenswerte Ameisensäure - Bildung erfolgen kann, da die gemessenen Formaldehyd - Konzentrationen der beiden Methoden in den genannten Bereichen sehr gut übereinstimmen.

#### 4.4.2 Photokatalytische Ethanol - Oxidation

Wie schon bei der photokatalytischen Oxidation von Methanol entsteht auch bei der photokatalytischen Oxidation von Ethanol als Hauptprodukt der jeweilige Aldehyd, in diesem Fall Acetaldehyd. Daneben konnte die Bildung von Formaldehyd sowohl über die NASH - Methode als auch mittels HPLC nachgewiesen werden. Es zeigt sich allerdings durch die HPLC - Analyse, dass wesentlich mehr Acetaldehyd gebildet wurde als durch die NASH - Methode detektiert wurde. Zwar konnte durch die Mischungen von reinem DDL und DDC in H<sub>2</sub>O gezeigt werden, dass die Konzentrationen auf Grund des in Abschnitt 4.2 dargestellten Zusammenhanges zwischen den  $\lambda_{\max}$  von DDL und DDC bestimmt werden können. Blindproben Experimente von verschiedenen Konzentrationen an Acetaldehyd mit der NASH - Reagenz zeigten allerdings, dass nur 10 % Acetaldehyd zu DDC reagieren, wohingegen Formaldehyd quantitativ zu DDL reagiert. Somit ist es hier zwar nur mittels der HPLC möglich, Acetaldehyd quantitativ zu detektieren, Formaldehyd kann aber nach wie vor mittels  $\lambda_{\max}$  quantifiziert werden. Wie schon bei der Oxidation von Methanol konnte keine Weiteroxidation des Formaldehyds zur Ameisensäure detektiert werden, da auch hier der Formaldehyd - Peak eine symmetrische GAUßsche Glockenkurve aufweist. Neben der Bildung von Aldehyden konnte hier im Gegensatz zur Oxidation von Methanol die Bildung der korrespondierenden Säure, Essigsäure, an allen Katalysatoren mittels HPLC nachgewiesen werden.

Bei der photokatalytischen Oxidation von Ethanol an Brookit und P25 konnte ferner die Bildung von Glycolsäure beobachtet werden, welches an UV100 nur in sehr geringen Konzentrationen und nicht quantifizierbar detektiert wurde. Ebenfalls in sehr geringen Konzentrationen konnte an Brookit und P25 Glycol nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigten die HPLC - Ergebnisse, dass sich bei einer Retentionszeit von 23,8 min ein Peak bildet, welcher im Verlauf der Reaktionszeit stetig wächst. Besonders auffällig ist hierbei, dass dieser Peak für alle Katalysatoren auftritt und auch bei dem sonst eher reaktionsträgen Rutil recht ausgeprägt vorliegt.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden, wie in Abb. 4.8 ersichtlich, die Acetaldehyd - Konzentrationen auf der rechten Ordinatenachse aufgetragen und alle Folgeprodukte auf der linken Ordinatenachse mit einer im Vergleich zur rechten Ordinatenachse um den Faktor 10 verkleinerten Konzentrationsangabe.

Als größter qualitativer Unterschied beim Vergleich der Oxidation an den verschiedenen Katalysatoren ist für Rutil zu erkennen, dass hier anders als bei allen anderen Katalysatoren kein Formaldehyd als Nebenprodukt entsteht, sondern ausschließlich

Essigsäure. Rutil besitzt schon bei der Methanol - Oxidation das geringste Oxidationsvermögen. Beim Vergleich des Oxidationsvermögens zeigen die Katalysatoren den gleichen Trend wie schon bei der Methanol - Oxidation. Das größte Oxidationsvermögen weist P25 auf, gefolgt von Brookit und UV100 (siehe Tabelle 4.5).

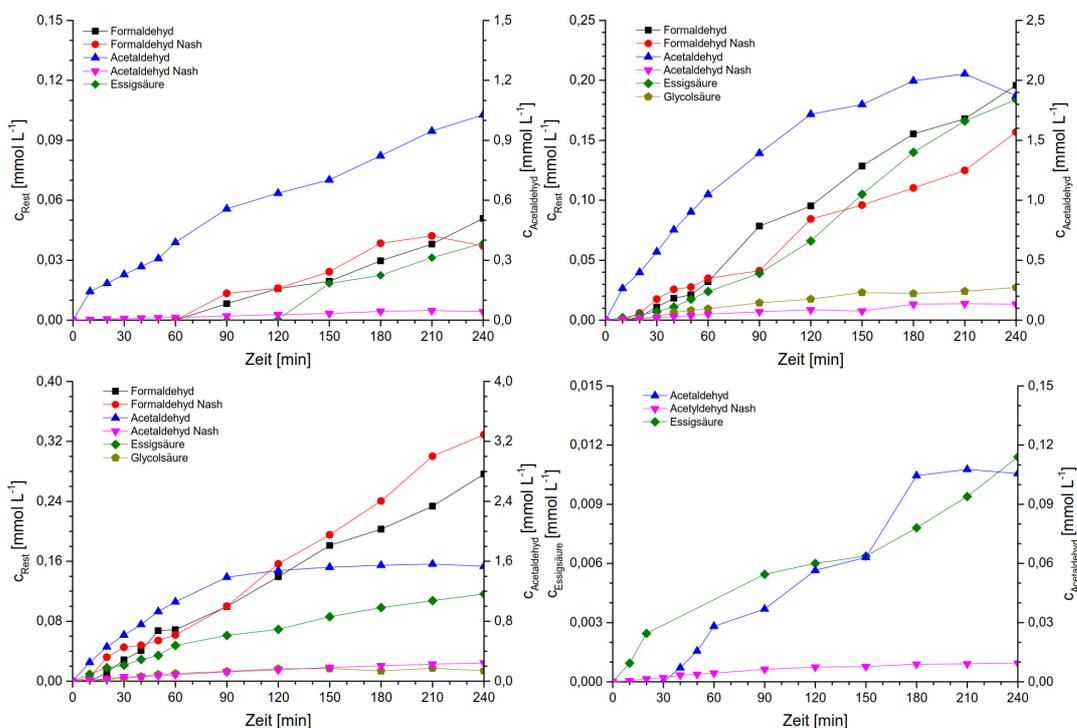


Abb. 4.8: Detektion der Reaktionsprodukte der photokatalytischen Oxidation von einer wässrigen 30 mM Ethanol - Suspension an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_0, 430 - 315 \text{ nm} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ . Der Reaktionsverlauf wurde mittels HPLC überwacht, wobei eine zusätzliche Formaldehyd Bestimmung mittels der NASH - Methode erfolgte.

Weiter zeigt sich für UV100, Brookit und Rutil, dass die Acetaldehyd - Bildung fast über den gesamten Messbereich annähernd linear verläuft, wohingegen die Acetaldehyd - Konzentration für P25 anfangs zwar sehr stark und linear ansteigt, aber schon ab 90 min eine Sättigung erreicht. Die Bildung der Folgeprodukte hingegen kann für alle verwendeten Katalysatoren als annähernd linear angenommen werden. Im Falle von UV100 und Rutil zeigt sich eine verzögerte Bildung von Essigsäure sowie auch von Acetaldehyd für UV100, wohingegen für Brookit und P25 eine sofortige Essigsäure - Bildung parallel zur Acetaldehyd - Bildung einsetzt.

Tabelle 4.5: Mittels HPLC gemessene Bildungs - beziehungsweise Abbau - Raten der Ethanol - Oxidation, mit daraus resultierenden  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werten sowie die berechneten  $\Delta_{\text{Abbaurrate}}$ , bezogen auf  $C_2$  - Körper, für die Oxidation von 30 mM Methanol an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ .

Kat.	Substanz	$k_{\text{Substanz}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{Abbaurrate}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\zeta$ [%]	$\Phi$ [%]
-	Ethanol	- 1,2874 ± 0,0565	0,0000	0,0 ± 0,0	-
	Acetaldehyd	0,0000 ± 0,0000	0,0000	0,0 ± 0,0	-
UV100	Ethanol	- 1,3987 ± 0,0456	- 0,8092	- 4,2 ± 3,9	- 6,7 ± 0,6
	Acetaldehyd	0,2425 ± 0,0103	-	14,7 ± 0,7	23,5 ± 1,1
	Essigsäure	0,0178 ± 0,0024	-	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,2
	Formaldehyd	0,0162 ± 0,0010	-	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Brookit	Ethanol	- 1,9293 ± 0,0209	0,2236	- 36,1 ± 3,3	- 67,6 ± 0,1
	Acetaldehyd	0,7994 ± 0,0339	-	49,4 ± 2,2	92,4 ± 4,2
	Essigsäure	0,0494 ± 0,0024	-	3,0 ± 0,1	5,7 ± 0,3
	Glycolsäure	0,0098 ± 0,0004	-	0,6 ± 0,0	1,1 ± 0,1
P25	Formaldehyd	0,0541 ± 0,0017	-	3,3 ± 0,1	6,2 ± 0,2
	Ethanol	- 2,2259 ± 0,0260	1,7871	- 54,2 ± 3,8	- 76,4 ± 0,1
	Acetaldehyd	1,0845 ± 0,0577	-	68,7 ± 4,0	96,8 ± 5,6
	Essigsäure	0,0289 ± 0,0013	-	1,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	Glycolsäure	0,0089 ± 0,0008	-	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Rutil	Formaldehyd	0,0703 ± 0,0016	-	4,3 ± 0,1	6,0 ± 0,2
	Ethanol	- 1,3052 ± 0,0124	-0,0455	- 2,0 ± 2,8	- 2,5 ± 1,1
	Acetaldehyd	0,0363 ± 0,0033	-	2,2 ± 0,2	2,7 ± 0,2
	Essigsäure	0,0025 ± 0,0002	-	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0

Für P25 zeigt sich die Bildung der Folgeprodukte auch dahingehend sehr auffällig, da deren Bildung mit Ausnahme von Glycolsäure am stärksten ausgeprägt ist. Dies äußert sich auch darin, dass nur für P25 die Bildung von Formaldehyd im Vergleich zu den anderen Katalysatoren am stärksten katalysiert wird. Die Bildung von Essigsäure ist bei P25 hingegen relativ gering, da für UV100 und Brookit ungefähr die gleichen Bildungsraten von Essigsäure und Formaldehyd erzielt werden. So konnten an P25 neben Acetaldehyd mit einem Gesamtanteil von 30 % Folgeprodukte detektiert werden. Für Brookit sind es 10 % und bei UV100 nur rund 5 % ähnlich zu dem Verhältnis von Rutil.

Wie schon bei der Oxidation von Methanol tritt auch bei der Oxidation von Ethanol das Phänomen auf, dass die theoretische Abbaurrate nicht mit der gemessenen übereinstimmt. Für die Ethanol - Oxidation kann lediglich für P25 davon ausgegangen werden, dass Ethanol anteilig zu CO<sub>2</sub> beziehungsweise CO mineralisiert wurde, da die  $\Delta_{\text{Abbaurrate}}$  mit 1,7871 mM h<sup>-1</sup> ausgesprochen hoch ist. Ferner spricht dafür, dass P25 von allen verwendeten Katalysatoren die größte Menge an Folgeoxidationsprodukten bildet. Allgemein zeigt sich auch hier wie schon bei den Ergebnissen für die Methanol Oxidation, dass auch hier Ameisensäure, welche aus Formaldehyd durch Weiteroxidation entstanden ist, nicht detektiert werden konnte.

Die  $\zeta$  - Werte für die einfache Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd liegen bei 68,7 % für P25 (Rechnung 45) gefolgt von Brookit (49,4 %), UV100 (23,5 %) und Rutil (2,7 %). Hierbei sollte allerdings beachtet werden, dass für P25 das Absorptionsvermögen des verwendeten Lichts im Vergleich zu Brookit um 25 % erhöht ist. Beim Vergleich der  $\Phi$  - Werte fällt auf, dass beide Katalysatoren mit über 90 % Effizienz nahezu das Maximum erreicht haben (Rechnung 46).

$$\zeta_{\text{P25}} = \frac{r_{\text{Ox}}}{J_0} = \frac{2,6337 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}}{3,8323 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}} = 0,687 = 68,7 \% \quad 45$$

$$\Phi_{\text{P25}} = \frac{r_{\text{Ox}}}{J_0 \cdot F_{\text{S, P25}}} = \frac{2,6337 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}}{3,8323 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \cdot 0,7101} = 96,8 \% \quad 46$$

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl P25 als auch Brookit außerordentlich wirksame Photokatalysatoren für die Oxidation von Ethanol sind. Die Bildung von Essigsäure oder Formaldehyd spielt allerdings für alle verwendeten Katalysatoren, wie schon bei den Bildungsraten zu erkennen, eine eher untergeordnete Rolle.

#### 4.4.3 Photokatalytische 1 - Propanol - Oxidation

Im Gegensatz zu der Oxidation von Ethanol oder Methanol fällt, wie in Abb. 4.9 gezeigt, für die Oxidation von Propanol zuallererst auf, dass das bisherige Schema der geringen Folgeprodukt - Bildung hier nicht mehr zutrifft. Es wird zwar das zu erwartende Hauptprodukt Propionaldehyd gebildet, aber nicht im erheblichen Überschuss, wie es bei Acetaldehyd im letzten Kapitel der Fall war.

In dieser Versuchsreihe konnten diverse Oxidationsprodukte mit  $C_1$  -  $C_3$  - Körpern detektiert werden. Auffällig ist hierbei, dass bis auf Ausnahme von Glycolsäure, welche sich in geringen nicht quantifizierbaren Konzentrationen an Brookit und P25 bildete, auch in dieser Versuchsreihe keinerlei Alkohole wie Methanol und Ethanol detektiert wurden. Auch bildete sich wie schon bei der Oxidation von Ethanol erneut an allen Katalysatoren ein Peak bei 23,8 min aus. Bezüglich der Aldehyde wurden neben Propionaldehyd die beiden Aldehyde Acetaldehyd und Formaldehyd an allen Katalysatoren außer Rutil gebildet. Bei diesem drei - Stoffgemisch ist eine Berechnung über  $\lambda_{\max}$  nicht mehr möglich. Ferner konnten Blindproben zeigen, dass Propionaldehyd nur zu 1 % zu DDE reagiert.

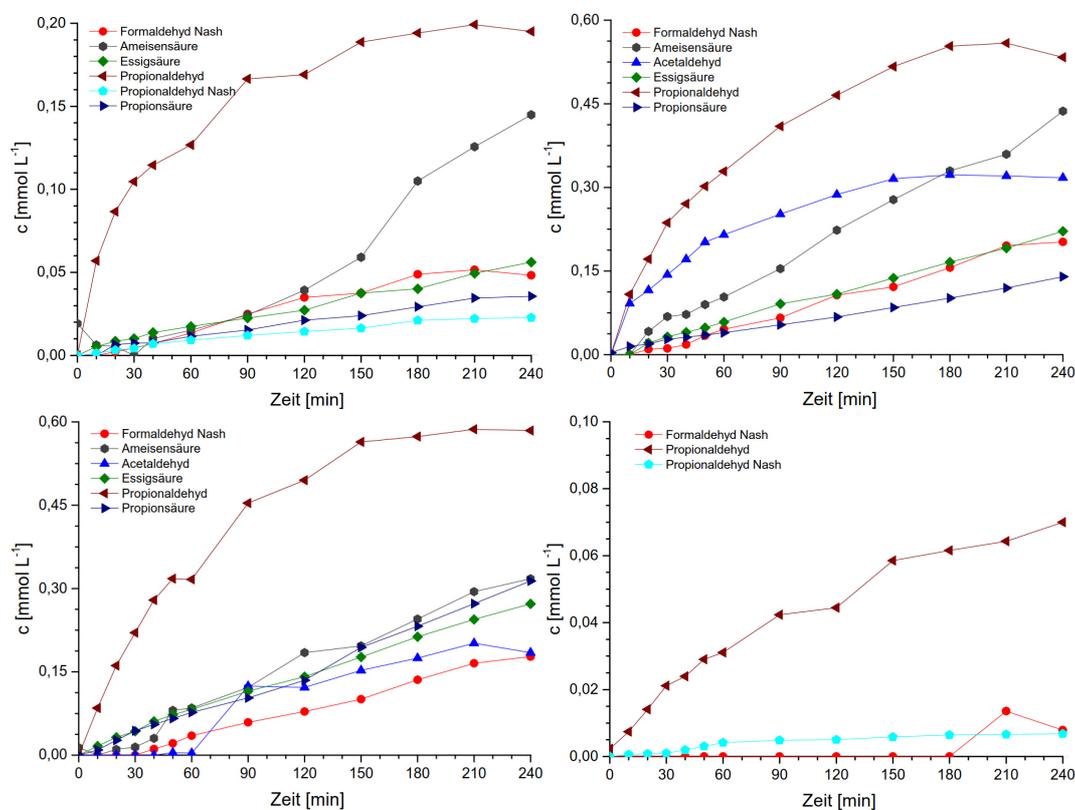


Abb. 4.9: Detektion der Reaktionsprodukte der photokatalytischen Oxidation von einer wässrigen 30 mM Propanol - Suspension an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ . Der Reaktionsverlauf wurde mittels HPLC überwacht, wobei eine zusätzliche Formaldehyd Bestimmung mittels der NASH - Methode erfolgte.

Für diese Versuchsreihe ist die Bestimmung der Formaldehyd - Konzentration mittels der NASH - Methode dennoch besonders nützlich, da für die Oxidation von Propanol im Vergleich mit seinen beiden niedriger homologen Alkoholen erstmals die Bildung von Ameisensäure beobachtet werden konnte. Da aber, wie bereits beschrieben, in der HPLC - Methode Formaldehyd und Ameisensäure sehr nah beieinander liegende Retentionszeiten von 13,8 min für Formaldehyd und 14,2 min für Ameisensäure aufweisen, überlagerte der Ameisensäure - Peak den Formaldehyd - Peak zunehmend, bis er mit ihm verschmolz.

Daher wurden, wie in Abb. 4.9 ersichtlich, für Formaldehyd nur die NASH - Ergebnisse angegeben. Das Formaldehyd / Ameisensäure - Peakensemble wurde als reiner Ameisensäure - Peak ausgewertet, da die Peakfläche der Ameisensäure im Vergleich zu der Formaldehyd - Peakfläche wesentlich ausgeprägter ist. So ist es eher möglich die Konzentration von Ameisensäure zu bestimmen. Diese ist allerdings mit einem relativ hohen Fehler behaftet, wie für die Oxidation an UV100 ersichtlich wird, da ab einer Reaktionszeit von 120 min hier die Bildung von Ameisensäure scheinbar stark zunimmt. Diese Problematik des sogenannten Fronting - Verhaltens von Formaldehyd ist exemplarisch für die Probe „Brookit 120 min“ in Abb. 4.10 gezeigt.

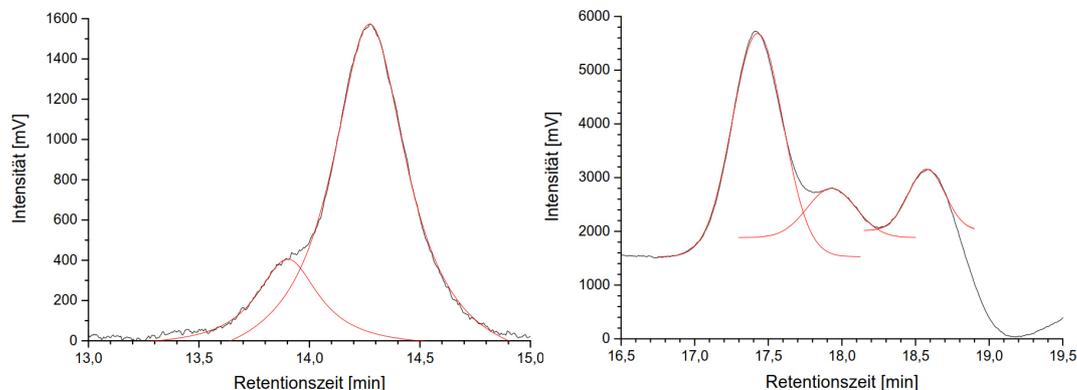


Abb. 4.10: Ausschnitt eines HPLC - Chromatogramms, Der schwarze Verlauf zeigt das exemplarische Fronting - Verhalten einer Mischung von Formaldehyd (~13,8 min) und Ameisensäure (~14,3 min) in der Probe Brookit 120 min (links), sowie das äquivalente Tailing - Verhalten der Mischung aus Propionsäure (~17,4 min) und einer unbekannt Substanz (~17,9 min) mit einlaufendem Acetaldehyd (~18,6 min) der Probe Brookit 240 min (rechts). Zusätzlich wurden in rot die berechneten isolierten Peaks angegeben.

In Bezug auf die Carbonsäuren scheint es sogar so, als würde die Oxidation von Propanol bevorzugt zur Ausbildung von Carbonsäuren führen. Sowohl Ameisensäure, Essigsäure als auch Propionsäure konnten in hinreichender Menge detektiert werden, so dass sie in Summe sogar über der Bildung von Propionaldehyd liegen. In Anbetracht dessen, dass die Differenz der Oxidationsstufen von Propanol zu Propionaldehyd zwei und zu Propionsäure vier beträgt sowie ferner C - C - Bindungsbruchreaktionen mit weiten Oxidationen verbunden sind, ist die Bildung der Carbonsäuren auffällig hoch.

Durch die vielen Reaktionsprodukte liegen die Retentionszeiten mancher Substanzen sehr nah beieinander, sodass eine genaue Quantifizierung erschwert wird. So weist Propionsäure eine Retentionszeit von ca. 17,4 min auf, wohingegen die Retentionszeit von Acetaldehyd bei ca. 18,6 min liegt. Nun würde dieser Abstand eine Auswertung im Prinzip möglich machen, aber da sich bei einer Retentionszeit von ca. 17,9 min zusätzlich ein Peak einer unbekannt Substanz bildet und somit ein Tailing mit Propionsäure und zeitgleich ein Fronting mit Acetaldehyd verursacht, überlagern diese drei Peaks zu einem Ensemble, wie exemplarisch in Abb. 4.10 für die Probe „Brookit 240 min“ gezeigt. Diese unbekannt Substanz wurde hierbei nicht nur an Brookit, sondern ebenso auch an P25 und in sehr geringer Menge auch an UV100 gebildet. Zur Verdeutlichung der Peakverlaufsmuster sind zusätzlich die theoretischen Peaks in ihren Einzelverläufen eingezeichnet. Hierbei zeigt sich gut, wie stark die einzelnen Peaks miteinander überlappen. Die einzelnen Katalysatoren unterscheiden sich in diesem Falle wieder nicht nur in ihrer Aktivität. Diesbezüglich sind Brookit und P25 nach wie vor am oxidationsfreudigsten, wobei an Brookit größere Mengen an Folgeprodukten im Vergleich zu P25 gebildet wurden. UV100 zeigt eine ca. um den Faktor 3 verringerte Aktivität, wohingegen Rutil auch in diesem Fall eine sehr schwach ausgeprägte Aktivität aufweist.

Unterschiede in den Oxidationsverhalten zeigen sich für UV100 darin, dass zwar Acetaldehyd gebildet wurde. Allerdings kann der Acetaldehyd - Peak, da er sehr schwach ausgeprägt ist und mit dem Peak der Propionsäure - Peak zusammenfällt, nicht ausgewertet werden. Zusätzlich bildet sich in einer sehr schwach ausgeprägten Form ein Peak mit einer Retentionszeit von  $\sim 18,3$  min dazwischen aus. Ein weiterer unbekannter Peak bildet sich hier mit einer Retentionszeit von  $\sim 23,8$  min aus. Die Bildung von Propionaldehyd folgt einem annähernd logarithmischen Verlauf, wohingegen die weiteren Reaktionsprodukte einen annähernd linearen Anstieg aufweisen. Von Beginn der Reaktion an ist eine stetige Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zu beobachten, wobei sich ihre Peakflächen zwischen 40 und 50 min angleichen. Ameisensäure kann allerdings mit dem hier verwendeten Detektor etwas besser als

Formaldehyd quantifiziert werden, weswegen die Ameisensäure Peakfläche bei gleicher Ameisensäure / Formaldehyd - Konzentration um 132 % ausgeprägter ist. Daher wird der Formaldehyd - Peak mit der Zeit vom Ameisensäure - Peak überlagert, weswegen die Ameisensäure - Konzentration scheinbar schneller steigt. So ist davon auszugehen, dass der Verlauf des Ameisensäure Peaks weniger stark ansteigen müsste und sich auf dem Niveau wie die anderen Folgeprodukte bewegen sollte. Das würde heißen, dass alle Folgeprodukte sehr ähnliche Produkt - Bildungskonstanten aufweisen.

Wie auch schon an UV100 folgt die Bildung von Propionaldehyd an Brookit einem logarithmischen Verlauf. Die Bildung ist allerdings wesentlich stärker ausgeprägt und führt zu höheren Konzentrationen. Auch hier konnte neben Formaldehyd eine große Menge an Ameisensäure detektiert werden. Es ist aber zu erkennen, dass die Ameisensäure - Bildung wesentlich stärker ausgeprägt ist, da zum Ende der gewählten Reaktionszeit nahezu kein Fronting durch Formaldehyd mehr festzustellen ist, womit der Ameisensäure - Peak den Formaldehyd - Peak fast vollständig überlagert hat. Auch die Bildung von Acetaldehyd ist im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren sehr stark ausgeprägt, wohingegen die Bildung der anderen Folgeprodukte relativ gesehen ähnliche Bildungsraten ausweist. Es zeigt sich auch wie schon in Abb. 4.10 illustriert, dass sich zwischen Propionsäure und Acetaldehyd ein Peak ausbildet, welcher nicht zuzuordnen ist. Dieser Peak bildet sich zwar langsam, aber unmittelbar nach Reaktionsbeginn aus und wächst stetig. Das Gleiche gilt wie bei UV100 für einen unbekanntem Peak mit einer Retentionszeit von  $\sim 23,8$  min, nur dass dieser hier einen starken Anstieg aufweist. Auch zeigten die HPLC - Ergebnisse, dass geringe Mengen an Glycolsäure gebildet wurden.

P25 zeigt ein dem hier verwendeten Brookit sehr ähnliches Oxidationsverhalten, mit dem Unterschied, dass die Bildung der Ameisensäure und des Acetaldehyds nicht so stark ausgeprägt ist wie im Falle von Brookit. Auch konnte ein schwach ausgeprägter Peak gefunden werden, welcher Glycolsäure zuzuschreiben ist und auch wie schon für die anderen Katalysatoren ist bei P25 ein Peak mit der Retentionszeit von 24,1 min zu finden.

Wie schon in den Alkohol - Oxidationsreihen zuvor verläuft die Reaktion an Rutil sehr langsam. Die einzig quantifizierbaren Oxidationsprodukte sind hier Propionaldehyd und Formaldehyd. Formaldehyd wurde in solch geringer Konzentration gebildet, dass es ausschließlich mittels der NASH - Methode detektierbar war. Eine Bildung von Acetaldehyd konnte nicht festgestellt werden. Im Gegensatz zur Oxidation von Ethanol konnte keine Bildung von Carbonsäuren, also in diesem Falle Propionsäure, detektiert werden. Dafür allerdings bildet sich auch hier, wie schon im Falle der Oxidation von

Ethanol für die HPLC - Ergebnisse gezeigt, der stark ausgeprägte Peak mit der Retentionszeit von  $\sim 23,8$  min auf.

Wie auch an den anderen Katalysatoren, lässt sich für die Bildung von Propionaldehyd wenn auch sehr schwach ausgeprägt ein logarithmischer Bildungsverlauf erkennen. Bei einer näheren Betrachtung des Chromatogramms lässt sich erkennen, dass Propionsäure zwar gebildet wurde, aber in derart geringen Konzentrationen, sodass eine genaue Quantifizierung mit einem zu großen Fehler behaftet wäre. Auffällig ist allerdings, dass, obwohl sonst keinerlei Folgeprodukte nachgewiesen werden konnten, sich mit einer signifikanten Intensität auch hier ein Peak mit einer Retentionszeit von  $\sim 24,1$  min. bildet, nicht aber der bei  $\sim 13,1$  min. Die Bildung von Propionaldehyd lässt sich wie schon auch die Bildung von Acetaldehyd nicht über den gesamten Reaktionsverlauf als linear beschreiben, weswegen in Tabelle 4.6 zur Bestimmung der  $\zeta$  und der  $\Phi$  die Bildungsrate aus der Anfangssteigung berechnet wurde.

Gesamt betrachtet lässt sich sagen, dass die Oxidation von Ethanol und Propanol mit einer ähnlichen Oxidationsrate in Bezug auf die einzelnen Katalysatoren stattfindet. Bei der Oxidation von Propanol entstehen zwar mehr Oxidationsprodukte als bei der Oxidation von Ethanol, aber in ihrer Gesamtkonzentration sind die Produkte aus beiden Reihen vergleichbar. Für die Oxidation von Propionaldehyd zeigt sich ferner, dass die errechnete  $\Delta_{\text{Abbaurrate}}$  für alle Katalysatoren größer eins ist und somit davon ausgegangen werden kann, dass in dem System noch ausgeprägter als in den letzten beiden eine Weiteroxidation zu CO beziehungsweise CO<sub>2</sub> stattfindet. Die einzige Ausnahme bildet hier erneut das Rutil, welches im Rahmen der Messungenauigkeiten eine neutrale Bilanz aufweist. Auf Grund der Vereinfachung, dass Propanol aus allen Proben mit der gleichen Geschwindigkeit verdampft, wird für die Propanol - Oxidation an Brookit eine  $\Phi$  von über 100 % erzielt.

Durch diese Vereinfachung sind wie schon in den Fällen für Methanol und Ethanol die  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werte für den Abbau dieser Alkohole mit einem recht hohen Fehler behaftet und daher lediglich als Tendenz anzusehen. Dennoch zeigt sich auch auf Grund der restlichen Oxidationsprodukte, dass Brookit für die Propanol - Oxidation der aktivste der hier betrachteten Katalysatoren ist. Allerdings stellt Brookit einen höchst unselektiven Katalysator dar. P25, welches etwas weniger aktiv als Brookit ist, zeigt bei einer ähnlichen Propionaldehyd Bildung eine wesentlich geringere Aktivität für die Bildung anderer Folgeprodukte.

Tabelle 4.6: Mittels HPLC gemessene Bildungs - beziehungsweise Abbau - Raten der Methanol - Oxidation, mit daraus resultierenden  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werten sowie die berechneten  $\Delta_{\text{Abbaurate}}$ , bezogen auf  $C_3$  - Körper, für die Oxidation von 30 mM Propanol an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ . Die  $k_{\text{Substanz}}$  einer mit einem \* markierten Substanzen sind geringer als angegeben, da ihre Peaks durch Fronting beziehungsweise Tailing vergrößert wurden.

Kat.	Substanz	$k_{\text{Substanz}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{Abbaurate}}$ [mM h <sup>-1</sup> ]	$\zeta$ [%]	$\Phi$ [%]
-	Propanol	- 1,4818 ± 0,0745	0,0000	0,0 ± 0,0	-
	Propionaldehyd	0,0000 ± 0,0000	0,0000	0,0 ± 0,0	-
UV100	Propanol	- 1,8525 ± 0,0955	1,1503	- 35,6 ± 4,8	- 56,9 ± 11,7
	Formaldehyd	0,0325 ± 0,0007	-	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	Ameisensäure *	0,0217 ± 0,0024	-	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2
	Essigsäure	0,0131 ± 0,0004	-	0,8 ± 0,0	1,3 ± 0,0
	Propionsäure	0,0091 ± 0,0004	-	0,6 ± 0,0	0,9 ± 0,0
	Propionaldehyd	0,3421 ± 0,0000	-	22,2 ± 0,0	35,5 ± 0,0
	Propanol	- 2,3885 ± 0,0625	2,3810	- 67,7 ± 8,7	- 126,7 ± 16,2
Brookit	Formaldehyd	0,0578 ± 0,0016	-	3,5 ± 0,1	6,6 ± 0,2
	Ameisensäure *	0,1080 ± 0,0022	-	6,6 ± 0,2	12,3 ± 0,3
	Essigsäure	0,0549 ± 0,0009	-	3,4 ± 0,1	6,3 ± 0,1
	Propionsäure	0,0319 ± 0,0006	-	1,9 ± 0,0	3,6 ± 0,1
	Acetaldehyd *	0,1652 ± 0,0041	-	10,7 ± 0,2	19,9 ± 0,3
	Propionaldehyd	0,4637 ± 0,0456	-	29,8 ± 3,1	55,7 ± 5,7
	Propanol	- 2,2793 ± 0,0394	1,8220	- 60,6 ± 5,4	- 85,3 ± 7,5
P25	Formaldehyd	0,0513 ± 0,0014	-	3,1 ± 0,1	4,4 ± 0,1
	Ameisensäure	0,0841 ± 0,0033	-	5,1 ± 0,2	7,2 ± 0,3
	Essigsäure	0,0668 ± 0,0011	-	4,1 ± 0,1	5,7 ± 0,1
	Propionsäure	0,0774 ± 0,0016	-	4,7 ± 0,1	6,7 ± 0,1
	Acetaldehyd *	0,0521 ± 0,0022	-	3,1 ± 0,2	4,4 ± 0,2
	Propionaldehyd	0,3825 ± 0,0239	-	24,3 ± 1,7	34,2 ± 2,3
	Propanol	- 1,4615 ± 0,0000	- 0,1539	9,8 ± 4,8	12,3 ± 6,0
Rutil	Formaldehyd	0,0021 ± 0,0007	-	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,1
	Propionaldehyd	0,0380 ± 0,0019	-	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,2

Für die Untersuchungen der  $\zeta$  und  $\Phi$  bezüglich der an UV100 gebildeten Produkte zeigt sich für Propionaldehyd auf Grund der recht großen Anfangssteigung, dass die Aktivitäten mit denen von P25 fast identisch sind. Die Bildung verlangsamt sich im Laufe der Zeit allerdings sehr stark, weswegen die Endkonzentration lediglich ein Drittel beträgt. Diese gedrittelte Aktivität korreliert aber dafür in guter Näherung für alle weiteren gebildeten Folgeprodukte.

Die Aktivitäten von Brookit und P25 sind für fast alle Reaktionsprodukte gleich. Lediglich Propionsäure wird an P25 mit einer höheren Aktivität gebildet, wohingegen Acetaldehyd an Brookit mit einer erhöhten Aktivität gebildet wird. Im Vergleich zu der Ethanol - Oxidation zu Acetaldehyd aus Abschnitt 4.4.2 zeigt sich für die  $\Phi$  - Werte, dass das Oxidationspotential für die Bildung von Propionaldehyd aus Propanol nicht völlig ausgeschöpft wurde, sondern mit Aktivitäten von 55,7 % für Brookit und 34,2 % für P25 theoretisch noch Steigerungspotential besteht.

Die Aktivitäten an Rutil, sowohl für die Bildung von Propionaldehyd und Formaldehyd, sind im Vergleich zu den anderen Katalysatoren, wie sich auch schon für den Vergleich der Produkt - Bildung zeigte, sehr gering.

## 4.5 Detektion und Reaktion reaktiver Spezies

Da photokatalytische Reaktionen, wie schon in Abschnitt 2.3 beschrieben, nicht ausschließlich über direkten  $h\nu_B^+$  - beziehungsweise  $e_{LB}^-$  - Transfer ablaufen, sondern mittels  $H_2O$  und  $O_2$  radikalische Spezies gebildet werden können, ist es zum besseren Verständnis des Mechanismus hilfreich, diese nachzuweisen und ggf. zu quantifizieren. Daher wurden in diesem Teilabschnitt die reaktiven Spezies  $H_2O_2$ , sowie  $\cdot OH$  untersucht, welche neben dem direkten  $e_{LB}^-$  -  $h\nu_B^+$  - Transfer maßgeblich für ablaufenden Reaktionen verantwortlich sind.

### 4.5.1 Detektion von Hydroxyl - Radikalen ( $\cdot OH$ )

Neben der hier gewählten Methode der Hydroxylierung von Cumarin wäre es zwar möglich, zur Kontrolle die Hydroxylierung von Terephthalsäure zu 2 - Hydroxyterephthalsäure in Betracht zu ziehen, welche nach dem gleichen Mechanismus abläuft. Allerdings ist es nicht möglich, diesen Test in einer pH neutralen Umgebung durchzuführen, da Terephthalsäure lediglich in einem alkalischen Milieu löslich ist. Da alle hier durchgeführten Arbeiten mit natürlichen pH - Werten, welche leicht sauer für UV100,

Brookit und P25 beziehungsweise leicht alkalisch für Rutil sind, durchgeführt wurden, wurde auch auf die Durchführung diesen Testes verzichtet. Ferner konnte BLOH zeigen, dass im Allgemeinen die Hydroxylierung von Terephthalsäure zwar höher ist als die von Cumarin, die beiden aber im Verhältnis die gleichen Ergebnisse liefern, aber dennoch nicht zu einer quantitativen Reaktion mit  $\cdot\text{OH}$  führen.<sup>[64]</sup> ZHANG *et al.* zeigten, dass lediglich 6,1 % der gebildeten Hydroxyl - Radikale mit einer 0,1 mM Cumarin - Lösung reagieren, weswegen dieser Faktor genutzt wurde, um die theoretisch mögliche  $\cdot\text{OH}$  - Konzentration in der folgenden Tabelle 4.7 zu berechnen.<sup>[65][66]</sup>

**Tabelle 4.7:** Gemessene  $\zeta$  - Hydroxycumarin Bildungsraten einer 30 mM Cumarinsuspension und daraus berechnete theoretisch mögliche  $\cdot\text{OH}$  Bildungsraten sowie die daraus resultierenden  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werte, aus den Reaktionen an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils 1 g L<sup>-1</sup>) bei 25 °C und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ .

Kat.	$k_{7\text{-HC}} [\text{mM h}^{-1}]$	$k_{\cdot\text{OH, theo.}} [\text{mM h}^{-1}]$	$\zeta_{7\text{-HC}} [\%]$	$\Phi_{7\text{-HC}} [\%]$
UV100	$0,0018 \pm 0,0003$	$0,0299 \pm 0,0051$	$0,035 \pm 0,007$	$0,056 \pm 0,011$
Brookit	$0,0045 \pm 0,0003$	$0,0744 \pm 0,0042$	$0,088 \pm 0,006$	$0,165 \pm 0,011$
P25	$0,0071 \pm 0,0003$	$0,1161 \pm 0,0057$	$0,137 \pm 0,008$	$0,193 \pm 0,011$
Rutil	$0,0001 \pm 0,0000$	$0,0017 \pm 0,0000$	$0,002 \pm 0,000$	$0,003 \pm 0,000$

Die Ergebnisse der Hydroxylierung zeigen den gleichen Trend wie schon die Ergebnisse der Oxidation der drei Alkohole, wobei Rutil eine sehr geringe  $\cdot\text{OH}$  - Bildung aufweist. Die hier erhaltenen Werte sind für alle Katalysatoren deutlich kleiner als die Produkt - Bildungsrate aus Abschnitt 4.4.

#### 4.5.2 Detektion von Wasserstoffperoxyd (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Die enzymatische Dimerisierung von *p* - Hydroxyphenyl - Essigsäure zu seinem Fluorophor 5, 5' - Dicarboxymethyl - 2, 2' - dihydrobiphenyl kann im Bereich 0,0000 - 0,7390  $\mu\text{M}$  beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen wird die Reaktion inhibiert und kommt somit zum Erliegen.<sup>[51]</sup> In dem nicht inhibierten Messbereich zeigt sich ein linearer Zusammenhang vom Fluoreszenzpeak zur Konzentration von 5, 5' - Dicarboxymethyl - 2, 2' - dihydrobiphenyl, welches direkt für die Konzentration des gebildeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> steht.

An den hier verwendeten Katalysatoren kann in jedem Fall die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen werden, wobei es zu einer Sättigung kam, welche an UV100 und Brookit nach 6 min und an P25 und Rutil nach 2 min eintrat. Daher kann davon ausgegangen werden, dass, so denn das  $\text{H}_2\text{O}_2$  langsamer abreagiert als es gebildet wird, eine je nach Katalysator konstante  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentration in der Suspension vorhanden sein sollte. Die Ergebnisse dieser Messung sind der folgenden Tabelle 4.8 zu entnehmen.

Die Messungen zeigen, dass P25 eine im Vergleich zu den anderen Katalysatoren sehr stark ausgeprägte  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Bildung aufweist, welche nahezu um das Sechsfache schneller ist, als die von UV100 und Brookit, welche die zweitschnellste Bildung zeigen. Außerdem erreicht es eine nahezu doppelte maximale  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentration. Hierbei ist auffällig, dass P25 wie bei der  $\cdot\text{OH}$  - Bildung auch hier die höchsten Werte erzielt, sich diese aber in Relation zur  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Bildung nicht derart von den anderen Katalysatoren unterschieden.

**Tabelle 4.8:** Gemessene maximale  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentrationen und Bildungsraten aus der Dimerisierung von *p* - Hydroxyphenyl - Essigsäure ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in einer Natriumacetat - Lösung ( $30 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sowie die daraus resultierenden  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werte, aus den Reaktionen an UV100 (pH 5,1), Brookit (pH 4,3), P25 (pH 4,6) und Rutil (pH 9,5) (jeweils  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $J_{0, 430 - 315 \text{ nm}} = 3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ .

Kat.	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{mM h}^{-1}]$	$c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{max.}} [\mu\text{M L}^{-1}]$	$\zeta_{\text{H}_2\text{O}_2} [\%]$	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} [\%]$
UV100	$0,0035 \pm 0,0006$	0,3709	$0,217 \pm 0,038$	$0,348 \pm 0,061$
Brookit	$0,0036 \pm 0,0004$	0,3708	$0,226 \pm 0,022$	$0,422 \pm 0,042$
P25	$0,0202 \pm 0,0000$	0,6740	$1,301 \pm 0,000$	$1,834 \pm 0,000$
Rutil	$0,0011 \pm 0,0000$	0,0360	$0,069 \pm 0,000$	$0,086 \pm 0,000$

Rutil hingegen ist der Katalysator mit der niedrigsten  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Bildungsrate. Die Bildungsrate beträgt rund ein Drittel von UV100 oder Brookit und auch nur ein Zehntel derer maximalen  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentration. Wie schon für die  $\cdot\text{OH}$  - Bildung im letzten Kapitel sind auch die Produkt - Bildungsraten deutlich kleiner als die aus Abschnitt 4.4. Ferner ist für die  $c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{max.}}$  - Werte darauf zu achten, dass diese in  $\mu\text{M h}^{-1}$ , statt  $\text{mM h}^{-1}$  angegeben sind.



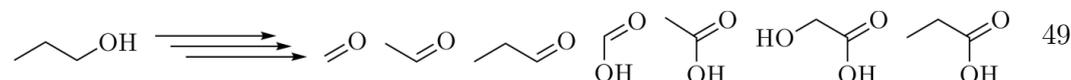
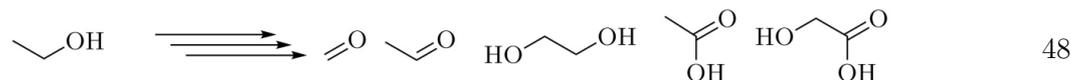
## 5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem vorangegangenen Kapitel interpretiert.

Zunächst werden die Ergebnisse der Oxidation der verschiedenen Alkohole an sich diskutiert, um mögliche Bildungsmechanismen für die einzelnen Reaktionsprodukte vorzuschlagen und mit der Literatur zu vergleichen. Abschließend werden die Ergebnisse der Oxidation der verschiedenen Alkohole an den verwendeten Katalysatoren diskutiert.

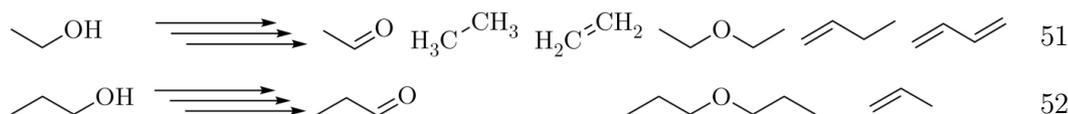
### 5.1 Oxidation der verwendeten Alkohole

Ziel dieser Arbeit soll es sein, herauszufinden, nach welchen Mechanismen die photokatalytischen Oxidationen von Alkoholen an  $\text{TiO}_2$  ablaufen. So zeigt sich bei der Oxidation der drei verwendeten Alkohole, Methanol, Ethanol und Propanol dass deren Reaktionen sich recht stark voneinander unterscheiden. So zeigt sich z.B. für Methanol, dass dieses in der Blindprobe, in der es unter offener Atmosphäre bestrahlt wird, zu Formaldehyd oxidiert wird. Ethanol und Propanol ihrerseits zeigen keine Oxidation unter diesen Bedingungen. Diese Oxidation von Methanol könnte somit photolytisch oder über die direkte Reaktion mit  $\text{O}_2$  ablaufen. Da Methanol erst Licht ab einer Wellenlänge von 240 nm in signifikanter Menge absorbieren kann und seine Anregungswellenlänge im Bereich zwischen 165 und 200 nm liegt, kann eine direkte Photolyse ausgeschlossen werden, da die hier verwendete Lampe ein Lampenspektrum, wie in Abb. 2.4 gezeigt, bis 310 nm in den UV - Bereich hinein aufweist.<sup>[67][68]</sup> Damit kommt für die Bildung von Formaldehyd in der Blindprobe also einzig die Oxidation über Luftsauerstoff in Frage. Die Oxidation von Methanol verläuft theoretisch, wenn Nebenreaktionen wie z.B. Veresterungen und Aldolreaktionen ausgeschlossen werden, ausschließlich zu seinen Oxidationsprodukten Formaldehyd, Ameisensäure, CO und oder  $\text{CO}_2$ . Mit steigender Länge der Alkohole steigt auch die Anzahl potentieller Oxidationsprodukte. So können, wenn vorhanden, auch die  $\alpha$  -,  $\beta$  - und  $\gamma$  - Positionen mitreagieren, wodurch sich theoretisch weitere Hydroxy - Gruppen, Carbonyl - Funktionen und auch ungesättigte C - C - Bindungen bilden können.<sup>[69]</sup> Somit wurde auch in dieser Arbeit mit steigender Länge des Alkoholes eine größere Anzahl an Oxidationsprodukten detektiert, welche für jeden Alkohol einzeln in den Reaktionen 47 - 49 zusammengefasst sind.



In der Literatur wurden diverse Untersuchungen bezüglich des Reaktionsverhaltens von Alkoholen an  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Viele dieser Untersuchungen nutzen hierfür die Temperatur programmierte Desorptions Methode (TPD) statt der konventionellen Photokatalyse, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich genutzt wurde. Die TPD - Methode ist eine Form der thermischen Oxidation, in der eine Degradationssubstanz adsorbiert an  $\text{TiO}_2$  in einer definierten Atmosphäre vorliegt. Das  $\text{TiO}_2$  wird anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre mit einer definierten Aufheizrate dahingehend aufgeheizt, dass an der Oberfläche adsorbierte Moleküle katalytisch mit  $\text{O}_2$  und  $\text{TiO}_2$  reagieren. Während der Aufheizphase desorbieren diese Moleküle von der Oberfläche und können gaschromatographisch detektiert werden.<sup>[70]</sup> Dies zeigt, dass Alkohole auf der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  auch katalytisch unter Wärmezufuhr oxidiert werden können. Eine dieser Arbeit sehr ähnliche Studie wurde zum Beispiel von BAHRUJI *et al.* unter Verwendung der TPD - Methode mit P25 und den hier verwendeten Alkoholen durchgeführt.<sup>[71]</sup> Allerdings führten diese Arbeiten zu dem Schluss, dass es bei den Reaktionen zu keinerlei C - C - Bindungsbrüchen kommt und die Oxidation von Alkoholen ausschließlich über bi - und monomolekulare Dehydrierung unter der Bildung von CO abläuft. Da in den Ergebnissen der hier durchgeführten Arbeit allerdings sehr wohl C - C - Bindungsbruchreaktionen zum Beispiel unter der Bildung von Formaldehyd für alle verwendeten Alkohole nachgewiesen werden konnten, welches sowohl über die HPLC - als auch mittels der NASH - Methode nachweisbar ist, ist davon auszugehen, dass die TPD - Methode nicht zu den gleichen Oxidationsprodukten führt und somit für diese Arbeit keine vergleichbaren Ergebnisse liefert. Durch die TPD - Methode konnten auch weitere Kondensationsprodukte detektiert werden, welche in den Reaktionen 50 - 52 unter Berücksichtigung der Arbeiten von LUSVARDI *et al.* und BAHRUJI *et al.* zusammengefasst wurden.<sup>[70][71]</sup> Daher werden Arbeiten mit Verwendung der TPD - Methode nicht weiter für die Diskussion der hier erzielten Ergebnisse verwendet.





Für die in dieser Arbeit beobachteten C - C - Bindungsbrüche ist ferner auffällig, dass bei der Umsetzung der verwendeten Alkohole höchst selten und wenn nur in sehr geringer Menge alkoholische Degradationsprodukte zu beobachten waren. Die meisten detektierten Oxidationsprodukte sind aldehydische beziehungsweise carbonsaure Moleküle. Dieser Zusammenhang wurde auch in der Untersuchung von AGHIGHI *et al.* gefunden.<sup>[72]</sup> In dieser Arbeit wurden diverse niedermolekulare Alkohole in der Gasphase unter anderem an P25 oxidiert. Durch die über GC - MS detektierten Oxidationsprodukte konnten neben CO<sub>2</sub> ebenfalls sowohl C - C - Bindungsbrüche wie auch die ausschließliche Bildung aldehydischer beziehungsweise carbonsaurer Moleküle nachgewiesen werden.

In der Oxidation der hier verwendeten Alkohole konnte der jeweils korrespondierende Aldehyd in jedem Fall als das Hauptoxidationsprodukt identifiziert werden. Die Anzahl der detektierbaren Folgeprodukte wuchs mit steigender Länge des Alkoholes. Angefangen bei der Oxidation von Methanol, bei der ausschließlich das zu erwartende Formaldehyd detektiert werden konnte, konnten für die Oxidation von Ethanol Folgeoxidations-, sowie Mineralisations - Produkte mit bis zu 20 % der Bildungsraten bezogen auf Acetaldehyd für alle verwendeten Katalysatoren nachgewiesen werden (Abb. 4.8). Im Falle der Oxidation von Propanol zeigte sich die qualitativ größte Anzahl an Mineralisationsprodukten. Aber auch quantitativ wurden für die Oxidation von Propanol in Summe die höchsten Gesamtkonzentrationen der detektierten Reaktionsprodukte gemessen. Mit Ausnahme der Oxidation an Rutil, an welchem sich kaum Folgeprodukte bildeten, betrug die Gesamtkonzentration der Folgeprodukte nahezu die gleiche Konzentration wie das gebildete Propionaldehyd (Abb. 4.9).

## 5.2 Reaktionen von gebildeten $\alpha$ - Alkyl - Radikalen

Wie den Reaktionen 15 und 16 aus Abschnitt 2.3 zu entnehmen ist, ist der erste Schritt bei der Oxidation eines Alkoholes die Bildung seines Radikales entweder über die direkte Injektion eines  $e^-$  vom Alkohol in das Leitungsband des Halbleiters, wenn das Molekül auf dem Katalysator adsorbiert vorliegt, oder über die H - Abstraktion durch ein  $\cdot\text{OH}$ , welches wie in Formel 3 gezeigt aus der Reaktion eines  $h_{\text{VB}}^+$  mit H<sub>2</sub>O gebildet wurde. Gebildete  $\cdot\text{OH}$  liegen entweder frei in Lösung vor, in der sie wie in Abschnitt 4.5.1 gezeigt

detektiert werden können, oder oberflächengebunden. Oberflächengebundene  $\cdot\text{OH}$  können synonym auch als getrappte  $\text{h}_{\text{VB}}^+$  angesehen werden, weswegen mechanistische Aussagen über den Ablauf von Reaktionen entweder über einen direkten Lochtransfer oder über  $\cdot\text{OH}$  erschwert werden.<sup>[73]</sup>

Reagieren die hier verwendeten Alkohole mit freien  $\cdot\text{OH}$ , in wässriger Lösung, so zeigen die H - Atome an den verschiedenen Positionen eine unterschiedliche Affinität zur Abstraktion. Die in strahlenchemischen Untersuchungen erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 5.1 zusammengetragen.

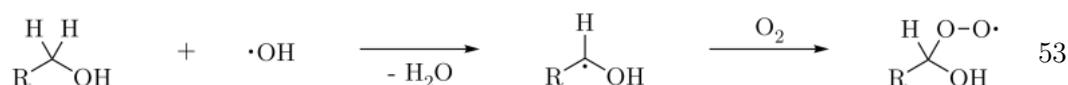
**Tabelle 5.1:** Relative Ausbeuten (%) der H-Abstraktion durch  $\cdot\text{OH}$  an unterschiedlichen Positionen verschiedener Alkohole.<sup>[74-76]</sup>

Alkohol	$\alpha$ - Position		$\beta, \gamma, \delta$ - Positionen		OH - Bindung
	[%]	[% / H - Atom]	[%]	[% / H - Atom]	[%]
Methanol	93,0	31,0	-	-	7,0
Ethanol	84,3	28,1	13,2	6,6	2,5
Propanol	53,4	17,8	46,0	11,5	< 0,5
Butanol	41,0	13,7	58,5	9,8	< 0,5

Generell ist zu erkennen, dass ein Bruch der OH - Bindung und Bildung eines Alkoxy - Radikals für alle Alkohole die am wenigste bevorzugte Reaktion darstellt. Da Methanol keine  $\beta$  - ,  $\gamma$  - oder  $\delta$  - Position besitzt, ist die  $\alpha$  - Position die einzig verfügbare Angriffsposition. Mit steigender Länge der Alkohole wird dieser Angriff allerdings zunehmend unwahrscheinlicher, so dass es für den Fall von Propanol nahezu gleich wahrscheinlich ist, ob ein  $\alpha$  - beziehungsweise ein  $\beta$  - oder  $\gamma$  - H abstrahiert wird. Ab einer Moleküllänge von  $\text{C}_4$ , wie es für Butanol der Fall ist, ist eine Abstraktion in der  $\beta$  - ,  $\gamma$  - beziehungsweise  $\delta$  - Position sogar wahrscheinlicher als in der  $\alpha$  - Position. Hingegen ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion pro H - Atom in jedem Fall für die  $\alpha$  - Position am höchsten.

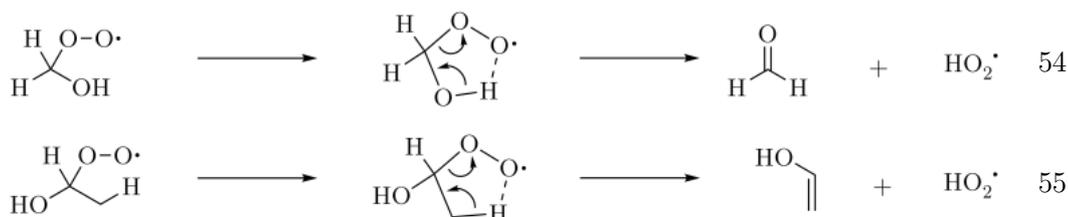
Dadurch, dass die hier verwendeten Suspensionen stetig gerührt wurden, ist davon auszugehen, dass diese stets Luftsauerstoff - gesättigt waren, was bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  einer Konzentration von  $\sim 0,24\text{ mmol L}^{-1}$  entspricht.<sup>[77]</sup> Bei solch einer Konzentration kann davon ausgegangen werden, dass über den gesamten Reaktionsverlauf Reaktionen mit  $\text{O}_2$  sehr wahrscheinlich sind. Auch wenn eine Konzentration von  $0,24\text{ mmol L}^{-1}$ , relativ gering ist,

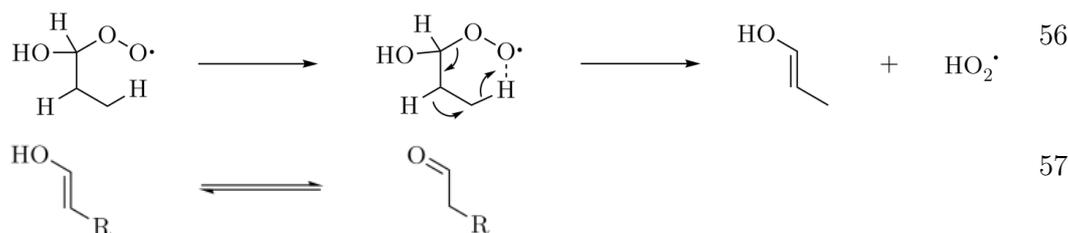
sollte beachtet werden, dass  $O_2$  durch seine elektronische Konfiguration einen diradikalischen Charakter besitzt, wodurch es bevorzugt Reaktionen mit Radikalen eingeht.<sup>[78]</sup> Wenn nun ein Alkohol zu seinem korrespondierenden Aldehyd reagiert, so bildet sich, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben und im Folgenden in Reaktion 53 in Molekülschreibweise dargestellt, ein  $\alpha$  - Hydroxyperoxyl - Radikal.<sup>[63]</sup> Hierbei kann diese Reaktion theoretisch mit mehreren Molekülen ablaufen, weswegen das R in dieser und den folgenden Reaktionen für H -, Me -, Et -, oder Pr - Reste stehen kann.



Hierbei wird auch in der Reaktion des Alkoholes mit einem  $h\nu_B^+$  ein  $\alpha$  - Hydroxyperoxyl - Radikal gebildet. Als Nebenprodukt wird in dem Fall allerdings ein Proton abstrahiert und kein  $H_2O$  freigesetzt.

Das hier gezeigte  $\alpha$  - Hydroxyperoxyl - Radikal ist wie gesehen nicht das einzig mögliche Radikal, weswegen sich je nach Alkohol für die hier verwendeten Alkohole auch  $\beta$  - oder  $\gamma$  - Radikale bilden können. Da all diese Radikale nicht sonderlich stabil sind, kommt es zu Weiterreaktionen zugunsten von stabileren Produkten. Dies geschieht laut den Untersuchungen von BOTHE *et al.* unter Bildung eines Carbonyls sowie eines  $HO_2\cdot$ , welches je nach pH auch deprotoniert als  $O_2^{\cdot-}$  vorliegen kann. Es liegt hier also eine intramolekulare Reaktion vor, welche in der organischen Chemie im Allgemeinen bevorzugt ist, wenn sie, auf Grund der minimalsten Ringspannung, in einem fünf - oder sechs - gliedrigen Übergangszustand abläuft. Daher sind die folgenden Übergangszustände ebenfalls durch die Messungen von BOTHE *et al.* gestützt aus den Reaktionen 54 - 56 die am wahrscheinlichsten Auftretenden.<sup>[79]</sup> Sollte es wie in Reaktion 55 und 56 zur Bildung eines thermodynamisch instabilen Enols kommen, so tautomerisiert dieses umgehend in seine Keto - Form wie in Reaktion 57 gezeigt.<sup>[80]</sup>





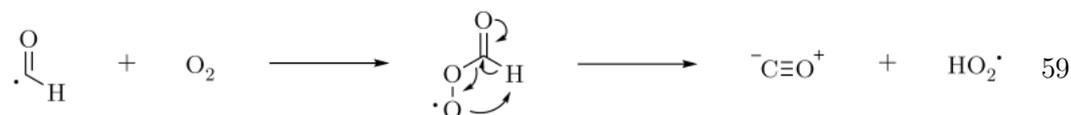
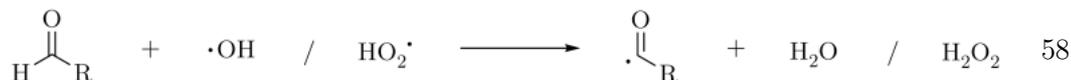
Der so gebildete Aldehyd kann nun am einfachsten zu seiner Carbonsäure weiteroxidiert werden. Bei der Oxidation der hier verwendeten Alkohole wurde im Falle der Oxidation von Methanol allerdings gar keine Ameisensäure detektiert und im Falle von Ethanol wurde zwar Essigsäure gefunden, aber nur in sehr geringen Konzentrationen. Erst bei der Oxidation von Propanol konnten alle drei Carbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure detektiert werden. Somit lassen die Ergebnisse in dieser Arbeit nun drei verschiedene Schlüsse zu.

Eine Möglichkeit wäre, dass die gebildete Ameisensäure sofort mineralisiert wird, wobei gasförmige Mineralisierungsprodukte unter den hier gewählten Bedingungen nicht detektiert werden können. SERPONE *et al.* zeigten in ihrer Studie zur Mineralisierung von Carbonsäuren, dass unter den Bedingungen einer Katalysator - Konzentration von  $2 \text{ g L}^{-1}$  P25 und einer 1000W Hg / Xe Lampe Ameisensäure am schnellsten mineralisiert werden konnte. Um das Dreifache langsamer zeigte sich die Mineralisierung von Propionsäure gefolgt von der um das vierfach langsameren Essigsäure.<sup>[69]</sup> Das würde zwar erklären, warum für Brookit und P25 in fast allen Fällen zu wenig Oxidationsprodukte im Vergleich zur Konzentrationsabnahme der Alkohole gefunden wurden, aber nicht, warum ausschließlich bei der Oxidation von Propanol Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Plausibler ist die Möglichkeit, dass sich Carbonsäuren, welche generell ein großes Adsorptionsvermögen an  $\text{TiO}_2$  zeigen, an die Oberfläche anlagern und somit nicht mehr in der Lösung detektiert werden.<sup>[70]</sup> In der Studie der Ethanol Oxidation von AGHIGHI *et al.* war es den Autoren ausschließlich möglich, Acetaldehyd und Spuren von Formaldehyd zu detektieren. Die beiden vermuteten Carbonsäuren Ameisensäure und Essigsäure konnte auch diese Arbeitsgruppe nicht detektieren, was sie auf das hohe Adsorptionsvermögen der beiden Carbonsäuren zurückführten.<sup>[72]</sup> Im Gegensatz zu AGHIGHI *et al.* konnte in dieser Arbeit zwar Essigsäure detektiert werden, aber die Ameisensäuredetektion war auch in dem Fall nicht möglich, da diese unter den Monocarbonsäuren diejenige mit dem stärksten Adsorptionsvermögen ist und somit alles gebildete Ameisensäure auf der Oberfläche adsorbiert und somit nicht mit der HPLC

detektiert werden kann.<sup>[69]</sup> Im Falle der Oxidation von Methanol ist als Säure ausschließlich die Bildung von Ameisensäure möglich. Im Falle der Oxidation von Ethanol kann durch die Bildung von Formaldehyd theoretisch sowohl Essigsäure als auch Ameisensäure gebildet werden. Da Ameisensäure ein höheres Adsorptionsvermögen als Essigsäure aufweist, würde sich bevorzugt Ameisensäure an der Oberfläche anlagern und somit auch in dieser Versuchsreihe unterhalb der Messschwelle der HPLC in Lösung vorliegen.<sup>[70]</sup> Da bei der Oxidation von Propanol alle drei Säuren in Konkurrenz treten, können bedingt durch limitierte Adsorptionsplätze alle drei Säuren detektiert werden.

Eine andere plausible Möglichkeit wäre, dass die photokatalytische Oxidation von Formaldehyd gar nicht erst zur Bildung von Ameisensäure führt. Die Untersuchungen von MEYER *et al.* und JEMI - ALADE *et al.* ergaben, dass die C - H - Bindung von Formaldehyd, wie in Reaktion 58 zu sehen, entweder durch  $\cdot\text{OH}$  oder durch  $\text{HO}_2\cdot$  zu  $\cdot\text{CHO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beziehungsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  gespalten werden kann. Anschließend reagiert dieses Radikal wie in Formel 59 unter Bildung von CO und  $\text{HO}_2\cdot$  mit  $\text{O}_2$ . Alternativ müsste diese Reaktion auch mit einem weiteren  $\cdot\text{OH}$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und CO ablaufen. In jedem Fall konnte in diesen Arbeiten ausschließlich die Bildung von CO statt  $\text{CO}_2$  detektiert werden.<sup>[81-83]</sup>



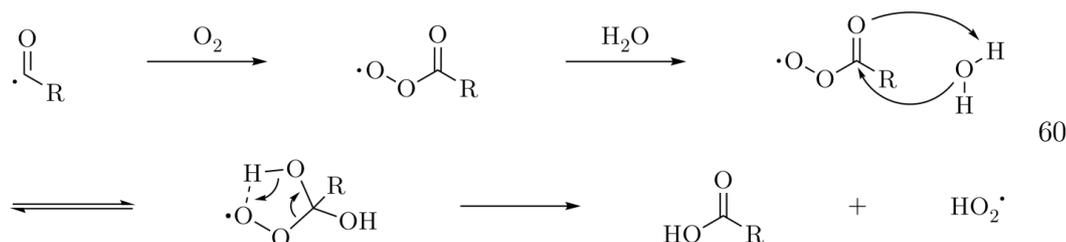
Ferner ist es üblich, CO im Labormaßstab über die Zersetzung von Ameisensäure durch Mineralsäuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  darzustellen.<sup>[84][85]</sup> Die CO - Erzeugung auf diesen beiden Wegen wurde allerdings entweder unter erhöhten Temperaturen oder unter starker Säureeinwirkung durchgeführt, so dass bei Raumtemperatur und oder weniger pH - extremen Bedingungen diese Reaktionen eventuell nicht ablaufen können.

Zwar beschränken sich die Arbeiten von MEYER *et al.* und JEMI - ALADE *et al.* auf die Nutzung von Formaldehyd, Reaktion 58 findet aber wahrscheinlich auch mit höherhomologen Aldehyden statt, da Formaldehyd das instabilste der hier verwendeten Aldehyde darstellt, womit höherhomologe Aldehyde das Radikal besser stabilisieren können.<sup>[81][82]</sup> Reaktion 59 hingegen wird wahrscheinlich nicht mit anderen Aldehyden

ablaufen, da auf diese Weise neben CO und  $\text{HO}_2\cdot$  auch ein Carben entstehen würde, welches ein hochreaktives Molekül darstellt. Dafür, dass Reaktion 59 generell der thermischen und nicht der photokatalytischen Reaktion zugeordnet werden kann, spricht auch die Arbeit von ARAÑA *et al.* Diese studierten die photokatalytische Oxidation von Methanol an P25 und konnten mittels FT - IR - Spektroskopie die rasche Bildung von mono - und bidental - gebundenem Formiat nachweisen.<sup>[86]</sup> LIAO *et al.* untersuchten ebenfalls mittels FT - IR - Spektroskopie die Zersetzung von auf P25 adsorbiertem Formiat sowie von Ameisensäure und fanden als einzige Degradationsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ferner konnten sie zeigen, dass diese Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  besonders schnell abläuft. Bei einer im Vergleich zu dieser Arbeit  $\sim 250$  %igen UV - Einstrahlungsstärke wurden schon nach 5 min etwas mehr als 40 % der gesamten adsorbierten Formiat - Anionen zersetzt. Ameisensäure soll sogar eine um 53 - fach höhere Reaktionsrate aufweisen als die des Formiat - Anions.<sup>[87]</sup> So kann zusammengefasst werden, dass durch die Oxidation von Formaldehyd gebildetes  $\text{HCO}\cdot$  zu Ameisensäure weiterreagieren sollte, welche sowohl protoniert als auch unprotoniert an der Oberfläche gebunden vorliegen kann. Da es allerdings sehr schnell abreagiert, scheint es so, dass im Falle der Oxidation von Methanol und Ethanol die gesamt gebildete Ameisensäure an der Oberfläche adsorbiert vorliegt und somit nicht mittels der HPLC detektiert werden kann.

SHIBUYA *et al.* und BARLOW *et al.* zeigten, dass die dem  $\text{HCO}\cdot$  als nächst verwandten, Acetyl - Radikale mit  $\text{O}_2$  zu Peroxy - Carbonsäure - Radikalen reagieren, welche mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu Essigsäure und  $\text{HO}_2\cdot$  reagieren.<sup>[88][89]</sup> Auch hier wird die Reaktion höchstwahrscheinlich nicht ausschließlich mit dem Acetyl - Radikal, sondern auch mit dem in dieser Arbeit verwendeten Propionyl - Analogon ablaufen. Wie in Reaktion 60 zu sehen, reagiert das gebildete Peroxy - Carbonsäure - Radikal in einer Gleichgewichtsreaktion, welche stark zum Peroxy - Carbonsäure - Radikal verschoben ist, mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu seinem Vollacetal. Dieses kann nun in dem schon zuvor postulierten fünfgliedrigen Übergangszustand innermolekular zur Carbonsäure und  $\text{HO}_2\cdot$  reagieren.

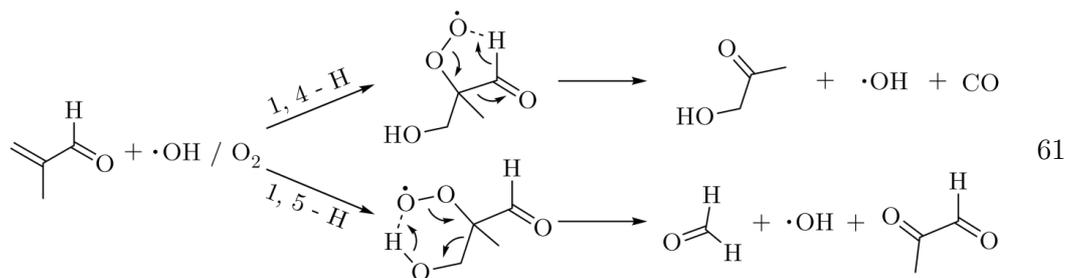
Da das Potential der Redoxreaktion von  $\text{HO}_2\cdot$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei + 0,36 V vs. NHE liegt und somit unter dem von  $\text{O}_2$ , sollte diese Reaktion auch mit  $\text{HO}_2\cdot$  durchführbar sein, wodurch sich eine Peroxycarbonsäure bilden würde, welche in  $\text{H}_2\text{O}$  zur Carbonsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagiert.<sup>[90]</sup>



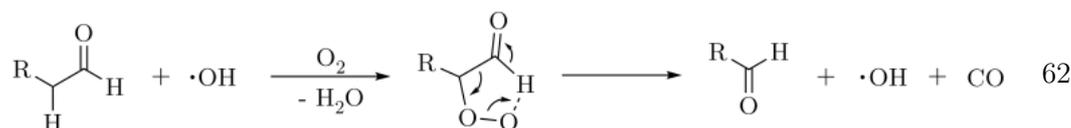
Neben den gezeigten Radikal - Reaktionen mit einem Aldehyd wäre Reaktion 58 ebenfalls photolytisch unter Abstraktion eines  $\cdot\text{H}$  möglich. Diese Photolysereaktion geschieht nach SHIBUYA *et al.* für Acetaldehyd allerdings bei 313 nm, wo die hier verwendete Lampe keine nennenswerte Leistung ausweist, weswegen diese Reaktion ausgeschlossen werden kann.<sup>[88]</sup> Da sich die Photolysewellenlänge für alle anderen Aldehyde wenn überhaupt nur um wenige nm ändern sollte, ist eine photolytische Aldehyd - Oxidation in diesem Fall generell auszuschliessen. Außerdem besitzt  $\text{TiO}_2$  in diesem Bereich ebenfalls eine außerordentlich hohe Absorbanz, wie den gemessenen UV - vis Spektren in Abb. 4.3 rechts zu entnehmen ist, weswegen Strahlung dieser Wellenlänge fast vollständig vom  $\text{TiO}_2$  absorbiert wird und für keine weiteren photolytischen Reaktionen mehr zur Verfügung steht.

### 5.3 Reaktionen von gebildeten $\beta$ - und $\gamma$ - Alkyl - Radikalen

Wie gezeigt führen Reaktionen der  $\alpha$  - H - Bindungen nicht zu C - C - Bindungsbrüchen. Wird die  $\beta$  - H - Bindung gespalten und das bisherige Reaktionsschema angenommen, so entsteht nach der Reaktion mit  $\text{O}_2$  das  $\beta$  - Hydroxyperoxyl - Radikal. Diese Radikale wurden von CROUNSE *et al.* untersucht, indem Methacrolein, welches wie in Reaktion 61 zu sehen, mit  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{O}_2$  zur Reaktion gebracht wurde und somit zu Methacrolein - 1 - hydroxy - 2 - peroxyd reagierte. Je nachdem wie das Molekül orientiert ist, sind nun zwei Übergangszustände zur Weiterreaktion und damit zwei verschiedene Produkte möglich. Die möglichen Übergangszustände würden entweder über einen dem ZIMMERMAN - TRAXLER - Übergangszustand ähnlichen 1, 4 - H - Shift oder über einen 1, 5 - H - Shift reagieren und wurden mittels diskreter FOURIER - Transformation (DFT) unter zu Hilfenahme der B3LYP/aVTZ Methode berechnet. Alle entstandenen Produkte konnten mittels der FT - IR und Chemoionisations - Massenspektrometrie (CIMS) charakterisiert werden.<sup>[91]</sup>

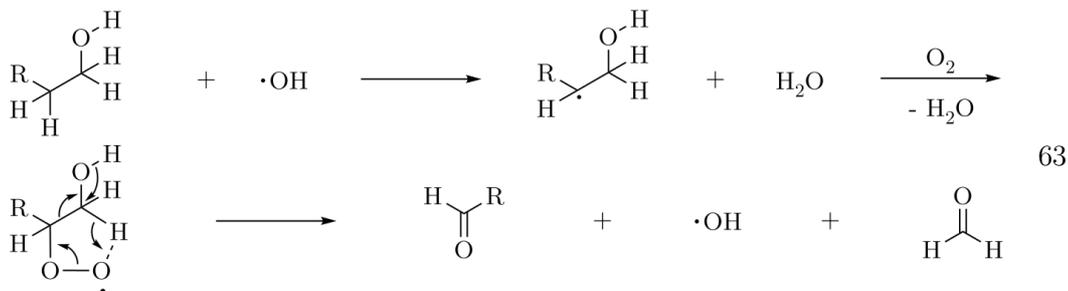


Die Reaktion des 1, 4 - H - Shifts führt zu einer Decarbonylisierung unter Bildung von CO und  $\alpha$  - Hydroxyaceton und im Falle des 1, 5 - H - Shifts zur Abspaltung von Formaldehyd und der Bildung von Acetylformaldehyd. Bei beiden Reaktionswegen aus Reaktion 61 wird zwar das sehr reaktive  $\cdot\text{OH}$  gebildet, aber dessen Bildung konnte rechnerisch sowohl von CROUNSE *et al.* als auch mittels Isotopenstudien von NIKI *et al.* bestätigt werden. Ferner könnten NIKI *et al.* und VAGHJANI *et al.* zeigen, dass Methyl - hydroperoxyd zu HCHO und  $\cdot\text{OH}$  zerfällt.<sup>[92][93]</sup> Der in Reaktion 61 vorgestellte Mechanismus konnte ebenfalls von GUTMAN *et al.* bestätigt werden.<sup>[94]</sup> Auf Grund seiner Studien mit Acetaldehyd kann postuliert werden, dass das in dieser Arbeit bei der Oxidation von Ethanol entstehende Formaldehyd über die Oxidation des zu Ethanol korrespondierenden Aldehyds analog zu Reaktion 62 entsteht.



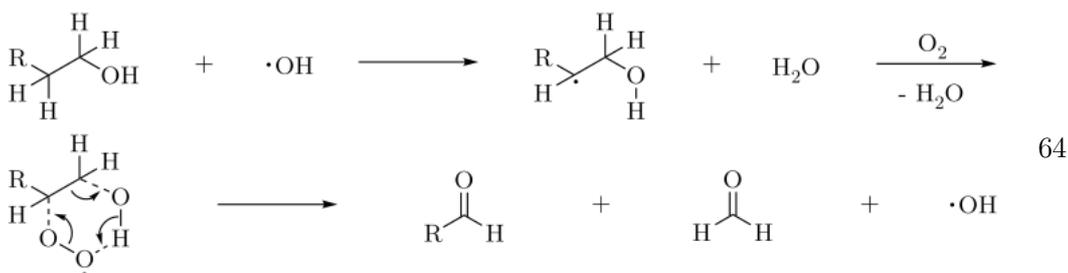
Da die 1, 4 - H - beziehungsweise 1, 5 - H - Shift - Reaktionen schon in den vorangehenden Abschnitten stets die wahrscheinlichsten Reaktionswege darstellten und von mehreren Arbeitsgruppen qualitativ oder quantitativ belegt werden konnten, scheinen diese beiden Reaktionstypen bevorzugt abzulaufen. Nun wurde in dieser Arbeit zwar kein Methacrolein verwendet, aber durch die Reaktion von  $\text{O}_2$  mit dem  $\beta$  - Radikal eines Alkoholes ist der gleiche Übergangszustand über ein 1 - Hydroxy - 2 - peroxyd wie auch beim Methacrolein zu beobachten (Reaktion 61). Übertragen wir nun den Übergangszustand der 1, 4 - H - Shift - Reaktion auf einen hier verwendeten Alkohol, so tritt die hier dargestellte Reaktion 63 ein. Der größte Unterschied ist hier das nicht vorhandene Aldehydproton, weswegen es nicht zur Abspaltung von CO sondern zur Abspaltung von Formaldehyd kommt, wie es in dieser Arbeit mehrfach beobachtet wurde. Auch für den

Fall, dass diese Reaktion mit einem hier gebildeten Aldehyd statt einem Alkohol stattfindet, würde dennoch ein weiterer Aldehyd und kein Keton entstehen, da auf Grund der kurzkettigen Verbindungen vermutlich keinerlei verzweigte Moleküle wie Methacrolein entstehen, welche als einzige zur Bildung eines Ketons führen können.



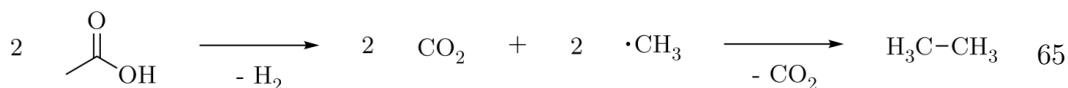
Nach der Abspaltung von Formaldehyd in Reaktion 63 verbleiben am Ende der Reaktion  $\cdot\text{OH}$  und für den Fall der Oxidation von Ethanol ein weiteres Formaldehyd, beziehungsweise Acetaldehyd im Falle der Oxidation von Propanol. Dieser Reaktionsweg sollte in jedem Fall eher für die Oxidation von Propanol als für die Oxidation von Ethanol stattfinden, da die  $\beta$  - Radikal - Bildung für Ethanol nur mit einer 13,2 %igen Wahrscheinlichkeit auftritt. Somit lässt sich durch diesen Mechanismus die Formaldehyd - Bildung erklären, welche für die Oxidation beider Alkohole mit hohen Bildungsraten stattfindet. Dabei lässt sich die Formaldehyd - Bildung im Falle von Ethanol durch Reaktion 62 und im Falle von Propanol durch Reaktion 63 erklären.

Sollte wie im Falle der 1, 5 - H - Shift - Reaktion aus Reaktion 61 die Hydroxyl - Gruppe zur Peroxy - Gruppe hin ragen, wie in Reaktion 64 zu sehen, entsteht somit Formaldehyd und ein weiteres Carbonyl. In diesem Fall handelt es sich allerdings um einen Aldehyd und kein Keton, da die Carbonyl - Bildung hier an einem sekundären und nicht an einem tertiären Kohlenstoff stattfindet.



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in den vorgestellten Reaktionen 62 - 64 in jedem Fall Aldehyde und vor allen Dingen Formaldehyd gebildet werden. Da Formaldehyd auch für alle photokatalytischen Oxidationen der hier verwendeten Alkohole detektiert wurde, scheint der von CROUNSE *et al.* vorgeschlagene Übergangszustand mit den einhergehenden Reaktionen ein potentiell möglicher Bildungsmechanismus.<sup>[91]</sup> Ferner kann wie in Reaktionen 64 ersichtlich durch die Bildung von  $\cdot\text{OH}$  erklärt werden, warum bei der Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd  $\Phi$  - Werte von nahezu 100 % erzielt werden konnten, obwohl noch weitere Reaktionen, welche ebenfalls über  $\cdot\text{OH}$  ablaufen sollten, stattfinden.

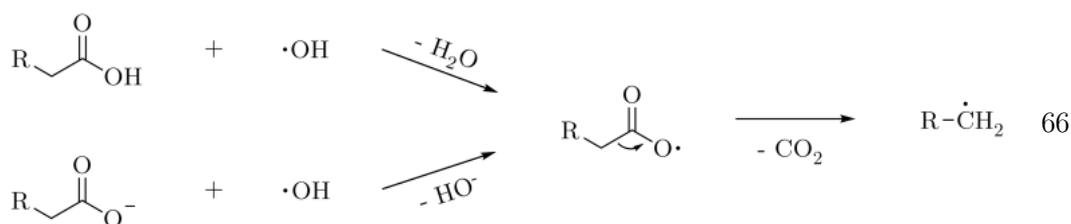
Eine weitere Form des C - C - Bindungsbruches ist die der Decarboxylierung. Dies geschieht über die gebildeten Carbonsäuren. KRAEUTLER *et al.* untersuchten intensiv die photokatalytische Reaktion von wässriger Essigsäure an beleuchtetem  $\text{TiO}_2$  und fanden  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  als Reaktionsprodukte. Diese Zersetzung folgt dem KOLBE - Mechanismus unter Bildung zweier  $\text{CH}_3\cdot$ , welche, wie in Reaktion 65 beschrieben, zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  rekombinieren. Diese Reaktion wurde unter relativ hohen Essigsäure - Konzentrationen durchgeführt und dahingehend optimiert, möglichst selektiv zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu reagieren.<sup>[95]</sup>



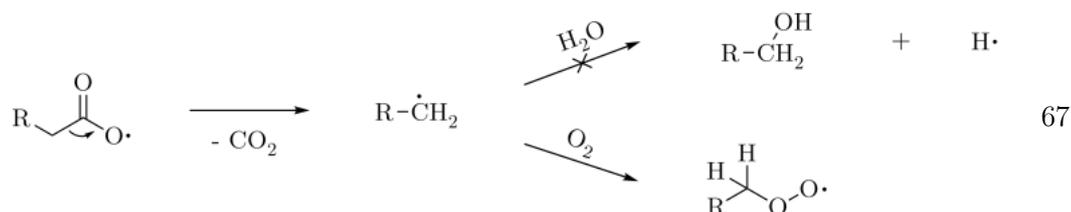
Unter den hier gewählten Bedingungen ist es möglich, dass diese Reaktion abläuft, aber da die Reaktionsprodukte gasförmig sind, können diese nicht detektiert werden. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass die gesamte KOLBE - Reaktion einen wichtigen Reaktionsweg darstellt, da in dieser Arbeit gebildete Carbonsäuren im Vergleich zur Arbeit von KRAEUTLER *et al.* in solch geringen Konzentrationen vorliegen, dass das gebildete Alkyl - Radikal bevorzugt mit einem anderen Reaktionspartner reagieren sollte, als mit einem weiteren Alkyl - Radikal zu rekombinieren. Die Ausbildung von Alkyl - Radikalen durch die KOLBE - Decarboxylierung hingegen stellt einen sehr wahrscheinlichen Abbaumechanismus dar.

Hierzu konnten DIXON *et al.* bei den Untersuchungen zum Abbau von Carbonsäuren durch  $\cdot\text{OH}$  gebildete Intermediate mittels EPR identifizieren. Hierbei reagiert, wie in Reaktion 66 ersichtlich, ein  $\cdot\text{OH}$  mit dem aziden Proton der Carbonsäure. Bei den hier gewählten pH - Werten von 4,3 - 5,1 für UV100, Brookit und P25 und einem  $\text{pK}_s$  von 4,87 für Propionsäure, welche die am wenigsten azide hier vorkommende Carbonsäure darstellt,

liegen die hier verwendeten Carbonsäuren daher immer anteilig protoniert vor.<sup>[96]</sup> Das gebildete Carboxyl - Radikal decarboxyliert, unmittelbar nach seiner Erzeugung unter Bildung eines Alkyl - Radikales und  $\text{CO}_2$ .<sup>[97]</sup> Es ist allerdings nicht zwingend ein Carbonsäure - Proton erforderlich, um ein Carboxyl - Radikal zu bilden. Das sehr elektrophile  $\cdot\text{OH}$  kann auch, wie in Reaktion 66 zu sehen, mit einem Carboxylat - Ion in einer Ladungsaustauschreaktion zu einem Hydroxyl - Ion und einem Carboxyl - Radikal reagieren kann.<sup>[98]</sup>

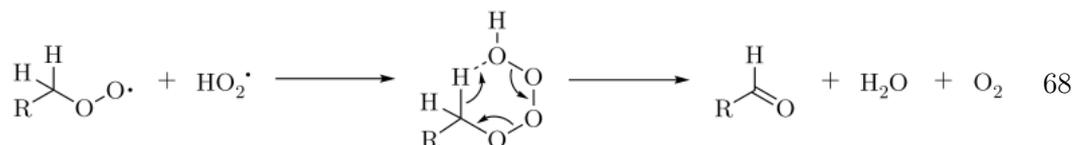


Nun ist zwar  $\text{H}_2\text{O}$  das am häufigsten vorkommende Molekül in der Suspension, allerdings ist das Redoxpotential eines Alkyl - Radikales zu gering um mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine Reaktion unter Bildung eines Alkoholes und eines  $\text{H}\cdot$  einzugehen (Reaktion 67).<sup>[99][100]</sup> Wahrscheinlicher ist eine Reaktion, wie in den oben genannten Fällen, unter Bildung eines Peroxy - Radikals durch die Reaktion mit  $\text{O}_2$ , welches zwar stetig durch diverse genannte Reaktionen verbraucht wird, aber dessen Konzentration bei einer angenommen stetigen  $\text{O}_2$  gesättigten Suspension als konstant angenommen werden kann (Reaktion 67). Hierbei bildet sich das Peroxy - Radikal im Falle der Reaktion von Ethyl und  $\text{O}_2$  mit einer Geschwindigkeit von  $3,2 \pm 0,1 \text{ nmol s}^{-1}$ .<sup>[101]</sup>



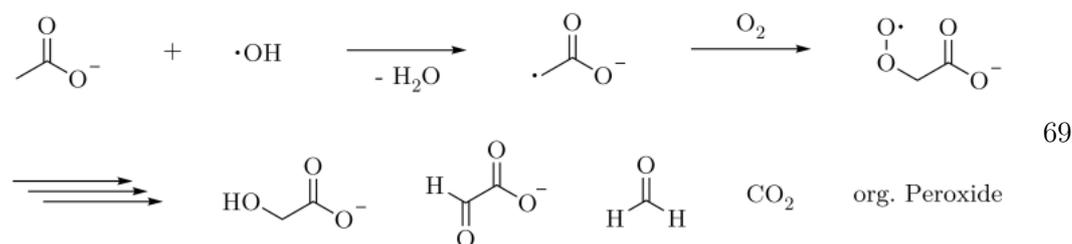
Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch SERPONE *et al.* weswegen sie eine Weiterreaktion mittels des RUSSEL - Mechanismus annahmen.<sup>[69][102][103]</sup> In diesem Mechanismus reagiert, wie in Reaktion 68 gezeigt, das Peroxy - Radikal mit  $\text{HO}_2$  unter Bildung von

C - O - O - O - O - H. Anschließend bildet sich ein sechsgliedriger Übergangszustand mit dem  $\alpha$ -H aus. Das Endprodukt ist anschließend ein Aldehyd, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>.



Laut SCHUCHMANN *et al.* sollten Reaktionen von  $\cdot\text{OH}$  mit Essigsäure nicht wie in Reaktion 66 gezeigt und damit nicht, wie von DIXON *et al.* postuliert durch Reaktion mit der Carboxyl-Gruppe, sondern mit dem  $\beta$ -H.<sup>[97][104]</sup> In einem sauren System, wie es für alle Katalysatoren außer Rutil der Fall ist, sollte die Reaktion über eine auf der Oberfläche chemisorbierte Carbonsäure direkt mit einem  $h_{\text{VB}}^+$  erfolgen.

Da unter den gewählten Versuchsbedingungen H<sub>2</sub>O im Überschuss vorliegt, können aber dennoch gebildete  $h_{\text{VB}}^+$  parallel mit H<sub>2</sub>O zu  $\cdot\text{OH}$  und damit analog zu Reaktion 69 reagieren.<sup>[105]</sup>



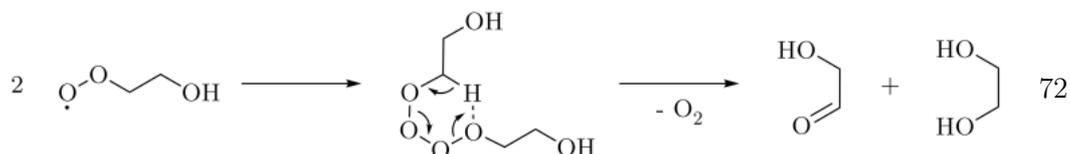
Bis auf Glyoxylsäure, welche durch Oxidation aus Glycolsäure gebildet werden kann, und CO<sub>2</sub>, welches höchstwahrscheinlich vorhanden ist, aber mit den hier verwendeten Methoden per se nicht detektiert werden kann, wurden alle in Reaktion 69 erwähnten Reaktionsprodukte auch in dieser Arbeit nachgewiesen. Ferner konnte in der Arbeit von WOLFF für die Oxidation von Acetat an P25 neben Glycolsäure auch Glyoxylsäure detektiert werden.<sup>[106]</sup>

Die Oxidation von Acetat mit  $h_{\text{VB}}^+$  wird mit Reaktion 70 beschreiben. Hierbei stellen Methanol und Formaldehyd die beiden Hauptprodukte der Oxidation dar. In dieser Arbeit konnte allerdings in keinem Fall Methanol als Oxidationsprodukt nachgewiesen werden. Da laut SCHUCHMANN *et al.* die hier detektierte Glycolsäure nur über  $\cdot\text{OH}$  gebildet wird,

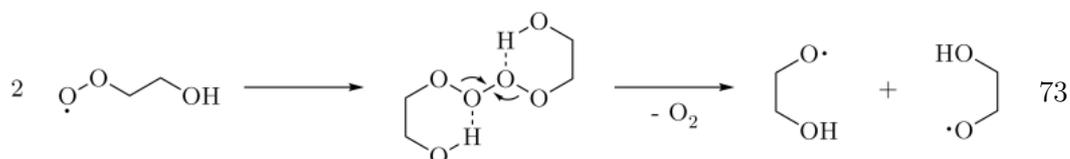


Acetaldehyd führt.<sup>[103][109]</sup> Reagiert das 2 - Peroxy - Ethanol allerdings weiter, so kann durch die O<sub>2</sub> - gesättigte Reaktionssuspension davon ausgegangen werden, dass es ausreichend wahrscheinlich ist, dass das gebildete Radikal mit einem HO<sub>2</sub>· reagiert. So konnten RAVENTÓS - DURAN *et al.* zeigen, dass die Reaktion über ein fünfgliedriges Tetroxid - Intermediat unter Abspaltung von Glycol und O<sub>3</sub> abläuft.<sup>[107]</sup>

KAISER zeigte ferner, dass noch fünf weitere Reaktionsmöglichkeiten für gebildete 2 - Peroxy - Ethanol vorliegen.<sup>[103][109]</sup> Zum einen können zwei dieser Radikale in einer intermolekularen Reaktion mit sechs - gliedrigem Übergangszustand eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung von O<sub>2</sub> sowie einem Aldehyd und einem Alkohol reagieren, wie es exemplarisch in Reaktion 72 gezeigt wurde.



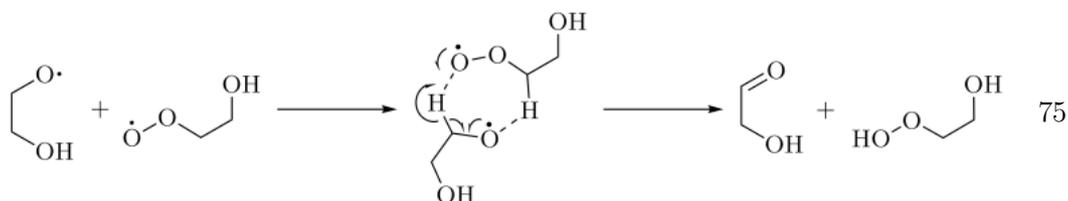
Es kann sich allerdings auch wie in Reaktion 73 ersichtlich ein weiterer Reaktionsweg über einen verbrückten doppelt sechs - gliedrigen Übergangszustand ausbilden, in dem ebenfalls O<sub>2</sub> verbraucht wird. Anders als in Reaktion 72 sind die weiteren Reaktionsprodukte hier allerdings zwei Alkoxy - Radikale.



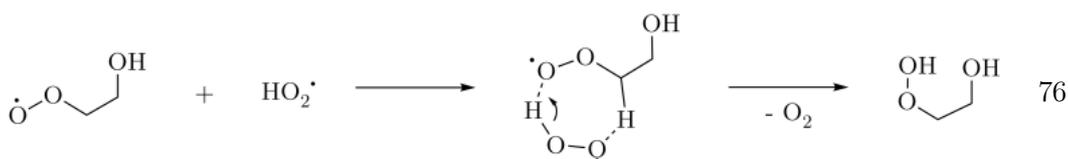
Diese können, wie in Reaktion 74 ersichtlich, ähnlich dem in Reaktion 54 gezeigten Übergangszustand mit O<sub>2</sub> zu ihrem Aldehyd oxidiert werden, wobei O<sub>2</sub> zum HO<sub>2</sub>· reagiert.



Reaktion 75 zeigt die letzte der vier Reaktionsmöglichkeiten, in der ein Alkoxy - Radikal mit einem Peroxy - Radikal koordinativ reagiert. Hierbei findet eine Protonenaustauschreaktion statt, in der sich ein stabiles Peroxyd - Molekül und somit aus dem Alkoxy - Radikal ein Aldehyd bilden kann.

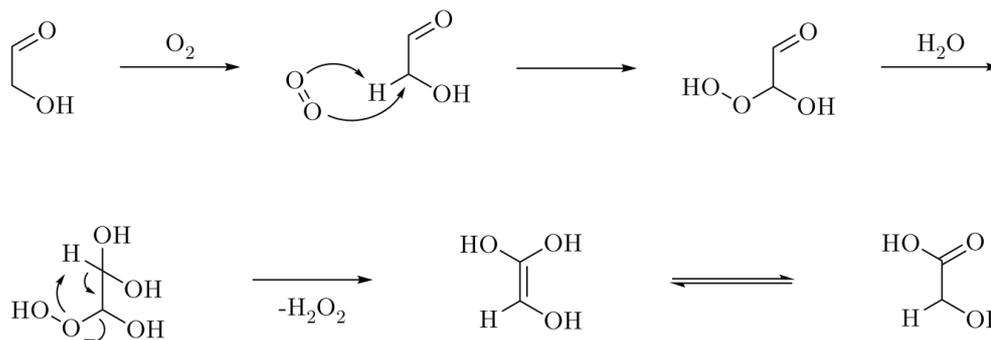


Eine weitere Reaktionsmöglichkeit stellt die gleiche Reaktion mit einem  $\text{HO}_2 \cdot$  über einen rein koordinativen siebengliedrigen Übergangszustand unter Ausbildung eines stabilen Peroxyds und  $\text{O}_2$  dar, wie es sie Reaktion 76 gezeigt wird.



Selbstverständlich stehen diese von KAISER postulierten Reaktionen der Peroxy - Spezies in Konkurrenz mit dem postulierten sechsgliedrigen Tetroxid - Übergangszustand wie er von SERPONE *et al.* vorgestellt wurde. Im Fall der Reaktionen 72 und 74 können diese nicht einmal differenziert werden, da der Alkohol das Edukt und der Aldehyd das gleiche Reaktionsprodukt wie in der Oxidation nach SERPONE *et al.* darstellt.<sup>[69]</sup>

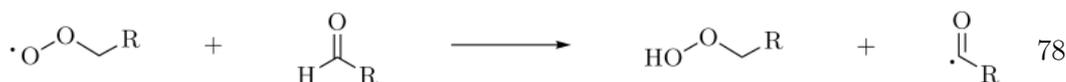
In jedem Fall sollte bei dieser Reaktion als Nebenprodukt Glycolaldehyd entstehen, welches wir nicht verifizieren konnten, da es kommerziell nicht erhältlich ist. Lediglich das Dimer ist stabil genug, um es zu Isolieren. In wässriger Lösung konnten YAYLAYAN *et al.* zeigen, dass das Dimer nach Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$  in bis zu vier verschiedene Produkte zerfällt. Diese sind derart reaktiv, dass das Molekül schon bei Raumtemperatur mit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu der detektierten Glycolsäure oxidiert wird (Reaktion 77).<sup>[110]</sup>



Da zwischen Reaktion und Messung mittels der HPLC immer präparations - und mess - bedingt mehrere Stunden lagen, kann diese Reaktion nicht vernachlässigt werden, weshalb davon auszugehen ist, dass die detektierte Glycolsäure synonym für Glycolaldehyd stehen könnte. Dafür spricht auch, dass Glycolsäure in dieser Arbeit bei der photokatalytischen Oxidation von Ethanol und Propanol gefunden wurde. In beiden Systemen konnte Acetaldehyd detektiert werden, welches aus Glycolsäure entweder über die weitere Oxidation zu Essigsäure oder zu Glycolaldehyd gebildet werden kann.

Es ist aber auf Grund der niedrigen gefundenen Konzentrationen an Glycol und Glycolsäure davon auszugehen, dass die vorgeschlagenen Mechanismen von RAVENTÓS - DURAN *et al.* sowie von KAISER eine eher untergeordnete Rolle spielen und der von SERPONE *et al.* postulierte Mechanismus den bevorzugten Reaktionsweg darstellt.<sup>[107][109][69]</sup>

Ein weiterer möglicher Reaktionsweg wurde von FUJUSHIMA *et al.* am Beispiel der Degradation von Acetaldehyd vorgeschlagen. Es konnte gezeigt werden, dass Methyl - Peroxy - Radikale im Verlauf der Reaktion entstehen. Diese bilden hierbei eine weitere Startreaktion mit Acetaldehyd, indem wie in Reaktion 78 ersichtlich das Peroxy - Radikal mit dem Aldehyd in einer H - Austauschreaktion zu einem stabilen organischen Peroxyd und dem RCO · reagiert.<sup>[15]</sup>

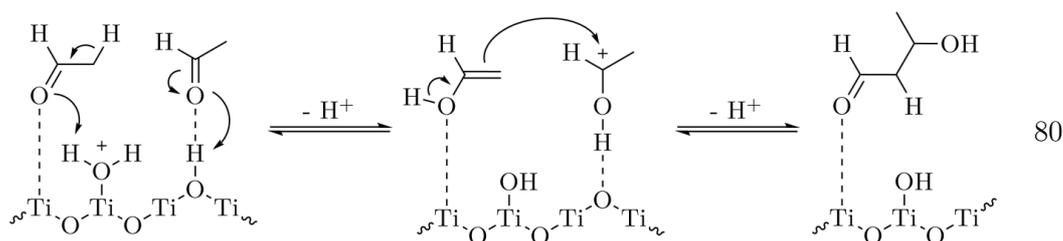


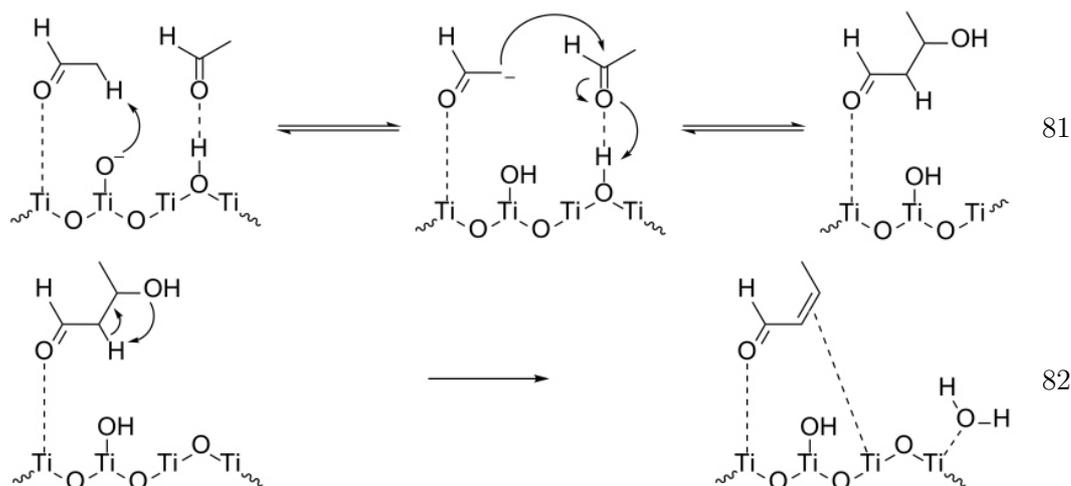
Für diese Reaktion kann angenommen werden, dass diese allgemeingültig für alle vorkommenden Peroxy - Radikale und Aldehyde ablaufen sollte, da die reaktiven Gruppen unabhängig von R reagieren.



Diese Reaktion stellt eine vereinfachte BAYER - VILLIGER - Oxidation dar. In diesem Fall wird nicht wie klassischerweise aus einem Keton ein Ester gebildet, sondern aus einem Aldehyd eine Carbonsäure. In der klassischen BAYER - VILLIGER - Oxidation reagieren die Edukte im ersten Schritt in einem nicht protonierbaren Lösungsmittel wie zum Beispiel einem Ether zu einer stabilen  $\alpha$  - Hydroxy - peroxy - Verbindung. In  $\text{H}_2\text{O}$  allerdings zerfällt dieses Intermediat durch eine Acetal - Zerfallsreaktion zu seinem Alkohol und einer Carbonsäure.<sup>[80]</sup>

Weitere mögliche Oxidationsprodukte könnten in dieser Arbeit theoretisch in der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu finden sein. In diesem Zusammenhang konnten KIRCHNEROVA *et al.* für die Oxidation von n - Butanol an UV100 und P25 die Bildung von Crotonaldehyd nachweisen.<sup>[112]</sup> Dieses Ergebnis lässt auf den ersten Blick darauf schließen dass in dieser Arbeit Acrolein bei der Oxidation von Propanol gebildet werden könnte, da dieses die nächst kürzere homologe  $\alpha$ ,  $\beta$  - ungesättigte Verbindung darstellt. Allerdings beobachteten IDRISSE *et al.* eine bevorzugte Aldolkondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd an verschiedenen  $\text{TiO}_2$  - Oberflächen inklusive Rutil.<sup>[113]</sup> Somit handelt es sich nicht um eine Dehydrierung von Propionaldehyd zu Acrolein. In der Arbeit von IDRISSE *et al.* wurde zwar  $\text{TiO}_2$  lediglich als Katalysator für die thermische Oxidation (TPD - Methode) der eingesetzten Verbindungen verwendet, allerdings konnten SINGH *et al.* ebenfalls durch Aldolkondensation von Acetaldehyd an unbeleuchtetem P25 Crotonaldehyd spektroskopisch mittels FT - IR nachweisen. Die Bildung von Crotonaldehyd kann hierbei in einer zweistufigen Reaktion in der ersten Stufe sowohl säurekatalysiert wie in der Reaktionen 80 beschrieben oder basenkatalysiert über Reaktion 81 ablaufen. In der zweiten Stufe wird  $\text{H}_2\text{O}$  in einer anschließenden Kondensationsreaktion unter Bildung von Crotonaldehyd abgespalten (Reaktion 82).<sup>[114]</sup>



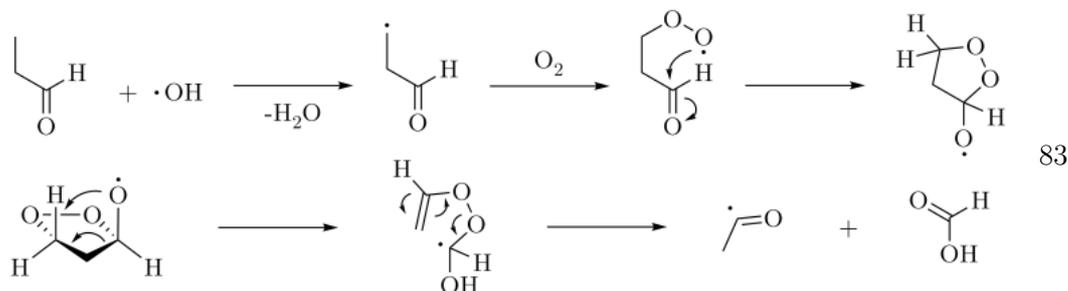


Somit ist die Bildung von Crotonaldehyd ein rein katalytischer und kein photokatalytischer Effekt. Besonders unter dem Aspekt, dass diese Reaktion sowohl im sauren als auch im basischen abläuft, sind Reaktionsprodukte, die in Folge von Aldolkondensationen gebildet werden, auch für diese Arbeit wahrscheinlich. Somit ließe sich auch für das wenig aktive Rutil erklären, weshalb an diesem für die Oxidation von Ethanol und Propanol unbekannte Substanzen in nicht geringen Konzentrationen gebildet werden. In jedem Fall können  $\alpha$ ,  $\beta$  - ungesättigte Verbindungen auf Grund des tautomerischen Effektes erst ab einer Länge von  $C_3$  - Körpern gebildet werden, da sonst lediglich, wie in Reaktion 57 zu sehen ein Enol entsteht, welches umgehend zu seinem Aldehyd tautomerisiert.

Da ab einer Länge von  $C_3$  - Körpern auch die Bildung von  $\gamma$  - Radikalen wahrscheinlich wird, soll auch dieser Reaktionsweg diskutiert werden. PETER *et al.* zeigten, dass durch Ethyl - Radikale hervorgerufene Reaktionen mit Propionaldehyd dazu führen, dass  $\beta$  - und  $\gamma$  - Radikale des Propionaldehyds gebildet werden. Hierbei wurden für beide Reaktionen die Parameter der ARRHENIUS - Gleichung ermittelt. Es zeigte sich, dass für die Bildung beider Radikale nahezu identische präexponentielle Faktoren sowie Aktivierungsenergien vorliegen. Somit sind auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion sehr ähnlich und beide Reaktionen werden wahrscheinlich parallel zu gleichen Anteilen ablaufen. Es wurde aber auch gezeigt, dass die Reaktion mit dem Proton des Aldehyds am bevorzugtesten stattfindet, was ja, wie bereits gezeigt zur Bildung der korrespondierenden Säure führt.<sup>[115]</sup>

Reagiert das  $\gamma$  - Radikal nun mit Sauerstoff, so führt eine intramolekulare Reaktion zur Bildung von  $\gamma$  - Peroxy - propionaldehyd. Dieses kann anschließend über einen

fünfgliedrigen Übergangszustand, wie in Reaktion 83 gezeigt, zu einem Acetyl - Radikal und Ameisensäure reagieren.



Hier greift die Peroxy - Gruppe den Aldehydkohlenstoff intramolekular unter Bildung seines Halbacetals an. Dieses Reaktionsverhalten zeigten ebenfalls SEDDIG *et al.* für 4 - Hydroxy - butanal, welches in Bezug auf die Moleküllänge das entsprechende Pendant zu  $\gamma$  - Peroxy - propionaldehyd darstellt. Diese Reaktion tritt spontan und auch bei Temperaturen von 7 °C auf.<sup>[116]</sup> Auf Grund seiner räumlichen Nähe in dem nun gebildeten Ring greift das O<sub>2</sub> - Radikal seinen  $\gamma$  - H an, wodurch der Ring unter Bildung einer terminalen Doppelbindung geöffnet wird. Das nun vorliegende Molekül ist dem Übergangszustand der BAYER - VILLIGER - Oxidation sehr ähnlich, womit das Molekül über eine Umlagerung und einen H - Shift über das Intermediat zu Ameisensäure und einem Acetyl - Radikal zerfällt.<sup>[80]</sup> Dies könnte eine weitere Erklärung für das bereits angesprochene Phänomen sein, dass ausschließlich bei der Oxidation von Propanol die Existenz von Ameisensäure nachgewiesen werden konnte. Durch diese Reaktion könnte zusätzlich zu der Oxidation von Formaldehyd weitere Ameisensäure gebildet werden, womit die Oberfläche des Katalysators übersättigt ist und somit Ameisensäure in die Lösung diffundieren kann. Das hier ebenfalls gebildete Acetyl - Radikal kann, nun wie in Reaktion 60 beschrieben zu Essigsäure reagieren, womit in der Endbilanz ein Molekül Propionaldehyd zu je einem Molekül Ameisensäure und Essigsäure reagiert.

Ferner sprechen diese Bildungsmechanismen für die Tatsache, dass die hier beobachteten Reaktionen bevorzugt über  $\cdot\text{OH}$  initiiert werden. Beim Vergleich der Oxidationsprodukte von Ethanol und Propanol sind die Hauptoxidationsprodukte zwar in beiden Fällen die jeweiligen Aldehyde, das Bildungsverhältnis derer in Bezug zu ihren Folgeoxidationsprodukten ist allerdings sehr verschieden. Für die Oxidation von Ethanol beträgt die Bildung der Folgeprodukte ca. 10 % bezüglich des gebildeten Acetaldehyds. Für die Oxidation von Propanol an Brookit und P25 überwiegt die Bildung der

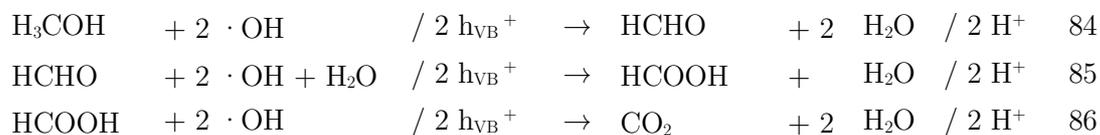
Folgeprodukte in ihrer Gesamtheit sogar die des gebildeten Propionaldehyds. Die Bildung der Folgeprodukte beläuft sich auf circa 33 bis zu 50 % in Bezug auf den gebildeten Propionaldehyd. Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, ist die  $\beta$  - Radikal - Bildung des Propanol welche durch  $\cdot\text{OH}$  initiiert wird, gegenüber Ethanol um das 4 fache bevorzugt. Da die Bildung der Folgeprodukte ebenfalls über die Bildung von  $\beta$  - Radikalen zu erklären ist, sprechen die hier erzielten Ergebnisse für die Tatsache, dass  $\cdot\text{OH}$  den wichtigsten Reaktionspartner für die Alkohol - Oxidation bildet.

#### 5.4 Reaktionsverhalten der verwendeten Katalysatoren

Um ein besseres Verständnis für das Reaktionsverhalten von Alkoholen an beleuchteten  $\text{TiO}_2$  - Oberflächen zu erlangen, wurden für diese Arbeit alle gängigen Modifikationen, sowie zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur P25 als der gängigste Referenzkatalysator verwendet. Es sollte sich zeigen, inwiefern Unterschiede im Reaktionsablauf beziehungsweise Unterschiede bezüglich der Reaktionsprodukte an den verschiedenen Modifikationen zu beobachten sind. Es lässt sich zwar bei dem Vergleich der verwendeten Alkohole ein Muster der Aktivität erkennen, in dem  $\text{Brookit} = \text{P25} > \text{UV100} > \text{Rutil}$ . Eine direkte Korrelation, welcher Katalysator der aktivste ist, kann aber dennoch nicht gegeben werden, da zum Beispiel jeder Katalysator ein anderes pH - Optimum besitzt. Die hier verwendeten Katalysatoren P25 und UV100 sind hinreichend in der gängigen Literatur bekannt, so dass diverse Parameter intensiv untersucht worden sind. Zum Beispiel zeigt P25 für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd ein Photoneneffizienzmaximum bei pH 7,7 und UV100 bei pH 10,4.<sup>[31]</sup> Somit wurde in dieser Arbeit nicht am pH - Optimum der jeweiligen Katalysatoren gearbeitet, welche ja wie in Tabelle 4.1 für alle Katalysatoren bis auf Rutil leicht sauer sind. Rutil ist unter den verwendeten Katalysatoren ebenfalls der einzige, an welchem sich während der Reaktion der pH - Wert merklich ändert. Angefangen bei pH 9,5 fällt er auf pH 7,3 ab. Wie exemplarisch für die Methanol - Oxidation in den Reaktionen 84 - 86 gezeigt, entstehen in jedem Reaktionsschritt im Falle der direkten  $h\nu_{\text{VB}}^+$  - Oxidation zwei  $\text{H}^+$ , welche den pH - Wert absenken. Zwar verläuft die Oxidation über  $\cdot\text{OH}$  pH - neutral, allerdings entsteht bei der Generierung von  $\cdot\text{OH}$  jeweils, wie in Reaktion 3 gezeigt ein  $\text{H}^+$  welches den pH - Wert absenkt.

Bei der Betrachtung der oxidativen Reaktionen mit  $h\nu_{\text{VB}}^+$  dürfen auch die reduktiven Reaktionen mit  $e_{\text{LB}}^-$  nicht außer Acht gelassen werden. So zeigt sich in den Reaktionen 4 - 7, dass bei der Reduktion von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  2  $e_{\text{LB}}^-$  verbraucht und

entweder 2  $\text{HO}^-$  entstehen oder aber 2  $\text{H}^+$  verbraucht werden, was bei der Betrachtung der Reaktionen 84 - 86 zu einer pH - neutralen Reaktion führen sollte.



Das gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann hingegen, wie in Reaktion 11 gezeigt, photokatalytisch zu  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert werden. Hierbei werden zwei  $\text{H}^+$  gebildet, anhand derer eine Absenkung des pH - Wertes für Rutil erklärt werden kann. Außerdem sollte beachtet werden, dass die  $\text{TiO}_2$  - Oberfläche durch seine OH - Gruppen an der Oberfläche ein starkes Puffersystem darstellt.<sup>[117]</sup> Hierbei besitzen alle drei Modifikationen unterschiedliche Oberflächen, welche wiederum voneinander verschiedene Puffersysteme darstellen. Außerdem ist für die Betrachtung des pH - Wertes generell zu beachten, dass der pH - Wert eine logarithmische Funktion ist. Somit kann eine Anzahl von Protonen den pH - Wert von 9,5 auf 7,3 absenken, wie es für Rutil der Fall ist. Aber im leicht sauren Milieu von pH 4,3 - 5,1, wie er bei den anderen Katalysatoren vorliegt, vermag die gleiche Anzahl an Protonen keine signifikante Änderung des pH - Werts bewirken.<sup>[10]</sup>

Mit einer Änderung des pH - Werts wird die Oberfläche eines Katalysators durch Protonierung und Deprotonierung der OH - Gruppen verändert. So werden drei verschiedene Grenzfälle betrachtet. Am isoelektrischen Punkt (IEP) herrscht Ladungsneutralität der Oberflächen - OH - Gruppen. Unterhalb des IEP liegen die OH - Gruppen protoniert und oberhalb der IEP deprotoniert vor (Abb. 5.1).

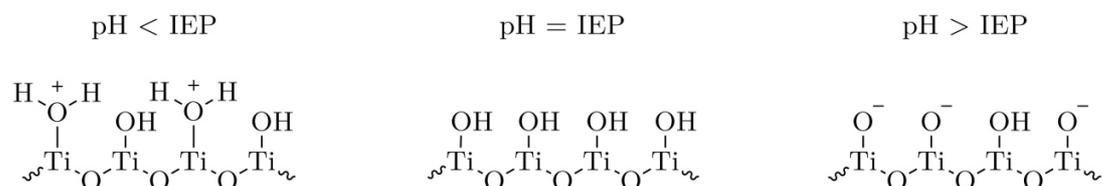


Abb. 5.1: Schematische Darstellung einer  $\text{TiO}_2$  - Oberfläche in wässriger Suspension. Die Oberflächen OH - Gruppen liegen hierbei je nach pH - Wert des Mediums protoniert oder deprotoniert vor. Dargestellt sind hier  $\text{TiO}_2$  - Oberflächen unterhalb des isoelektrischen Punkts (links), am isoelektrischen Punkt (mitte) und oberhalb des isoelektrischen Punkts (rechts).<sup>[118]</sup>

Dies beeinflusst das photochemisches Potential des Katalysators und seine Adsorptivitätseigenschaften. In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, weitere Substanzen als die verwendeten Alkohole zuzugeben, um Konkurrenzreaktionen, wie zum Beispiel die aus Formel 22 - 24 gezeigt, zu vermeiden.<sup>[119]</sup>

Neben dem pH - Wert spielt auch die Katalysator - Konzentration eine entscheidende Rolle für die photokatalytische Oxidation. Hier zeigen P25 und UV100 ein stark unterschiedliches Verhalten. P25 zeigt in einem Konzentrationsbereich von 0,1 - 10,00 g L<sup>-1</sup> eine nahezu konstante Aktivität, wohingegen in diesem Bereich die Aktivität von UV100 stetig ansteigt und bei höheren Konzentrationen sogar über der von P25 liegt.<sup>[31][38]</sup> Da die Synthese von Brookit meist hydrothermal erfolgt und somit anspruchsvoller in punkto der Reaktionsführung und der Möglichkeit der Aufskalierung im Vergleich zu einer Sol - Gel Synthese ist, wurden lange Zeit nur wenige Arbeiten mit Brookit durchgeführt. Dieses änderte sich erst in jüngster Zeit, als für Brookit gezeigt werden konnte, dass dieser einen hochaktiven Katalysator darstellt, der durchaus mit Anatas, welches bis dahin als am aktivsten galt, konkurrieren könne.<sup>[7]</sup> Daher existiert von Brookit im Gegensatz zu Anatas, welches in dieser Arbeit von UV100 repräsentiert wird, zurzeit kein Referenzkatalysator. Lediglich für das verwendete Rutil kann davon ausgegangen werden, dass dieses auch bei optimalen Bedingungen im Vergleich mit den anderen Modifikationen am inaktivsten ist. Dies hängt damit zusammen, dass organische Moleküle eine geringere Affinität zur Adsorption auf Rutil im Vergleich zu Anatas und Brookit zeigen.<sup>[16][120]</sup> Und auch in Suspension ist die Bildungsrate reaktiver Spezies wie  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Rutil im Vergleich zu den anderen hier verwendeten Katalysatoren sehr gering, wie die Ergebnisse dieser Arbeit und unter anderem die von HIRAKAWA *et al.* zeigen konnten. Diese verglichen mehrere kommerzielle Rutil - und Anatas - Proben und überprüften diese auf ihre  $\cdot\text{OH}$  - Bildung. In diesem Vergleich zeigte sich, dass alle Anatas - Proben eine wesentlich höhere  $\cdot\text{OH}$  - Bildungsrate aufwiesen als die Rutil - Proben.<sup>[121]</sup> Ferner kommt noch hinzu, dass Rutil eine höhere Rekombinationsrate aufweist, so dass die gebildeten Ladungsträger ungenutzt bleiben.<sup>[122]</sup>

Ein weiterer die Reaktionen beeinflussender Parameter ist die Oberfläche der verwendeten Katalysatoren. Da alle Reaktionen auf der Oberfläche des Katalysators ablaufen, sollte diese möglichst groß sein. Zwar sind die Oberflächen - Größen der in dieser verwendeten Arbeit mit 31 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für Brookit und 281 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für UV100 sehr weit auseinander, da sich allerdings in allen Versuchen Brookit trotz seiner „geringen“ Oberfläche mit am aktivsten gezeigt hat, scheinen die Oberflächen - Größen für die photokatalytische Oxidation der hier verwendeten Alkohole eine ausreichende Dimension zu besitzen. Somit zeigt sich umso

mehr die hohe Aktivität von dem hier verwendeten Brookit. Hierfür wurden zur Verdeutlichung die  $\Phi$  - Werte für die Methanol - Oxidation in Tabelle 5.2 auf ihre Oberflächen normiert. Es kann allerdings ebenfalls gezeigt werden, dass auf die Oberfläche bezogen UV100 die gleiche Aktivität wie Rutil aufweist.

**Tabelle 5.2:** Für die Methanol - Oxidation bestimmte  $\Phi$  - Werte resultierend aus den HPLC - Messungen sowie die auf die BET - Oberflächen normierten  $\Phi_{\text{normiert}}$  - Werte

	UV100	Brookit	P25	Rutil
$\Phi$ [%]	22,25	44,70	45,55	9,10
$\Phi_{\text{Normiert}}$ [% / m <sup>2</sup> ]	0,08	1,51	0,99	0,08

Mit der Oberflächen - Größe korreliert auch die Partikelgröße der Katalysatoren. Die hier verwendeten Partikel reichen im Schnitt von 8,3 nm für UV100 bis 35,1 nm für den Rutilanteil in P25. Damit sind die gegebenen Partikelgrößen zum einen nicht zu gering, womit die Partikel als amorph gelten würden, oder zu groß, als dass sie nicht in den Bereich des nanopartikulären Bereiches fallen, in welchem ihnen eine erhöhte Suspensionsstabilität und Aktivität zugeschrieben wird.<sup>[123][124]</sup> Der aus der berechneten und gemessenen Oberflächen - Größe berechnete  $f_A$  zeigt, dass nur UV100 mit einem  $f_A$  von 0,66 einen mesoporösen Charakter besitzt. Die Porosität dieses Materiales konnte unter anderem auch durch Messungen von KANDIEL *et al.* bestätigt werden.<sup>[125]</sup> Diese zeigten ferner für die Reaktion von Methanol zu H<sub>2</sub>, dass platinisiertes UV100 bedingt durch seine hohe Porosität eine geeignete Struktur bildet, wodurch der sogenannte Antennen - Mechanismus auftritt. Dieser sagt aus, dass durch den mesoporösen Charakter des Katalysators, beziehungsweise einer optimalen Anordnung der Partikel zueinander, Energie von Partikel zu Partikel übertragen werden kann, um an einem ganz anderen Partikel zu reagieren. Somit findet die Reaktion an einer anderen Stelle des Partikels statt als an jener, an der dieser angeregt wurde. Dies soll die erhöhte Aktivität von porösen Katalysatoren wie UV100 erklären.<sup>[126]</sup> In der Arbeit von KANDIL *et. al* wurde ebenfalls P25 als nicht poröser Katalysator verwendet und es konnte gezeigt werden, dass UV100 eine dreifach höhere H<sub>2</sub> - Bildungsrate aufweist als P25. Die Ergebnisse mit dieser Arbeit vergleichend, erscheinen auf den ersten Blick gegenteilig, da UV100 alle Alkohole langsamer oxidiert als P25 und Brookit. Allerdings wurde in dieser Arbeit keinerlei Platin verwendet, womit ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt. Des Weiteren beobachteten

WANG und KANDIL *et al.* die Reaktion von Methanol zu  $H_2$  und nicht die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Der Antennen - Mechanismus, welcher ebenfalls für nicht dotiertes  $TiO_2$  postuliert wurde, wird in der Literatur für photokatalytische Reaktionen stets mit Methanol beobachtet.<sup>[126]</sup> Beim Vergleich der Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.1 zeigt sich allerdings, dass UV100, welches anerkanntermaßen mesoporös ist, halb so aktiv, wie das hier verwendete Brookit ist, welches mit einem  $f_A$  von 2,16 nicht porös sondern eher stark agglomeriert sein sollte. Allerdings sind die Primärpartikel im Falle von Brookit, wie auch durch die REM - Aufnahmen ersichtlich, miteinander derart stark agglomeriert, dass auf diese Weise eventuell ein ähnliches Netzwerk geschaffen wurde, in dem  $e_{LB}^- - h_{VB}^+$  - Paare effektiv getrennt werden können. Auch könnten die hohen Aktivitäten von Brookit durch seine optischen Eigenschaften erklärt werden. Wie in den Absorptionmessungen der verwendeten Suspensionen in Abb. 4.3 rechts ersichtlich ist, besitzt Brookit im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren eine verringerte Absorptivität. Auf Grund dessen hat das UV - Licht in den Brookit - Suspensionen eine höhere Eindringtiefe, womit eine größere Katalysatorstoffmenge auf einmal angeregt werden kann. Diese Theorie wird durch die Ergebnisse von SERPONE gestützt, welcher zeigte, dass durch den Effekt der gegenseitigen Abschirmung von Partikeln, bedingt durch eine zu hohe Katalysator - Konzentration, verringerte  $\Phi$  - Werte auftreten.<sup>[53]</sup>

Wie in Tabelle 4.1 gezeigt, besitzen alle hier verwendeten Katalysatoren mit der Literatur relativ gut übereinstimmende Bandlücken.<sup>[17]</sup> Alle Bandlückenenergien sind nicht weiter als 0,33 eV beziehungsweise 44 nm voneinander entfernt. Damit haben die unterschiedlichen Katalysatoren natürlich auch ein verschieden großes Potential, Licht zu absorbieren, welches zur Bildung von  $e_{LB}^- - h_{VB}^+$  - Paaren führt. Um hier eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen, wurden neben den Reaktionsraten ebenfalls die  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werte angegeben. Da für die Berechnung der Reaktionsrate die Photonen nicht berücksichtigt werden und für die Berechnung der  $\zeta$  - Werte nur die einfallenden Photonen berücksichtigt werden, werden für die  $\Phi$  - Werte nur die absorbierten Photonen berücksichtigt. Auf diese Weise können die Ergebnisse besser verglichen werden, da das Licht durch diese Rechenoperation normiert wird. So kommt diese Arbeit den Empfehlungen von KISCH *et al.* nach, welche vorschlagen, nach Möglichkeit  $\Phi$  - Werte anzugeben und diese bei der Nutzung verschiedener Katalysatoren zu vergleichen.<sup>[127]</sup>

Bei den erzielten  $\zeta$  - und  $\Phi$  - Werten ist auffällig, dass diese allgemein sehr hoch sind und zweistellige Aktivitäten gehäuft vorkommen. Sogar  $\Phi$  - Werte von knapp 100 % konnten erzielt werden, was bedeutet, dass durch jedes absorbierte Photon ein  $e_{LB}^- - h_{VB}^+$  - Paar gebildet wird, welches anschließend weiterreagiert und nicht rekombiniert. Dieses

Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass die hier verwendete UV - A Lampe mit einer Bestrahlungsstärke von  $3,832 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$  im Bereich von 430 - 315 nm recht schwach ist. In der Literatur werden meist sehr starke Hochdruck Xenon Lampen verwendet, welche um ein vielfaches mehr Lichtleistung besitzen. So kann zum Beispiel eine 1000 W Lampe im Bereich von 430 - 315 nm Bestrahlungsstärken von  $4,127 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ , also das zehnfache der hier verwendeten Bestrahlungsstärke, erreichen. Dadurch kann zwar eine Reaktion beschleunigt werden, da mehr Lichtquanten zur Verfügung stehen, welche mehr  $e_{LB}^- - h_{VB}^+$  - Paare induzieren können. Wenn die Migration der  $e_{LB}^- - h_{VB}^+$  - Paare allerdings nicht schnell genug abläuft, so steigt durch die Menge der Ladungsträger die Wahrscheinlichkeit, dass diese rekombinieren, weswegen in einer logischen Konsequenz die berechnete Aktivität mit steigendem Lichteinfall abgesenkt wird, wie es mehrfach in der Literatur beschrieben wird.<sup>[15][31][128]</sup> So konnten GAO *et al.* für die Oxidation von Methanol zeigen, dass die  $\Phi$  - Werte mit sinkender Beleuchtungsstärke exponentiell ansteigen und ähnlich hohe Werte wie in dieser Arbeit erreichen.<sup>[41]</sup> Bei geringen Beleuchtungsstärken, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, befinden sich die Menge an Lichtquanten und die Menge an gebildeten Produkten in einem Bereich, in dem sie ein lineares Verhältnis zueinander aufweisen.<sup>[38][129][130]</sup> Für die hier durchgeführten Arbeiten kann diese Annahme ebenfalls getroffen werden. Somit wurden die hier durchgeführten Arbeiten zwar in einem nicht mit Licht gesättigten System durchgeführt, aber auf diese Weise kann davon ausgegangen werden, dass gebildete Intermediate nicht allzu schnell abreagieren. Durch ihre Detektion sollen in dieser Arbeit die wahrscheinlichsten Bildungsmechanismen untersucht werden, weswegen zu hohe Abbauraten eher nachteilig wären.

Dennoch zeigen einige Katalysatoren höchstmögliche Aktivitäten, wohingegen andere eher moderate Aktivitäten besitzen. Nur wie lassen sich die Unterschiede erklären? Neben der Bandlücke ist auch die Lage der Bänder von Entscheidung. Wie in Tabelle 4.1 ersichtlich wird, sind die Bandlagen aller drei Modifikationen nahezu gleich. Anatas und Brookit besitzen ein leicht negatives Leitungsbandpotential wohingegen Rutil ein leicht positives besitzt. Das bedeutet, dass Rutil als einzige Modifikation nicht in der Lage ist  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2$  reduzieren.<sup>[17]</sup> Da diese Reaktion für diese Arbeit nicht relevant ist, kann die Leitungsbandlage nicht der Grund für den Aktivitätsunterschied der Katalysatoren darstellen. Für diese Arbeit müssen die  $e_{LB}^-$  in der Lage sein, gemäß Reaktion 4 mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\cdot -}$  zu reagieren. Diese Reaktion besitzt ein Redoxpotential von - 0,33 V vs. NHE, womit alle Katalysatoren in der Lage sind diese Reaktion einzugehen.<sup>[131]</sup> Durch Kenntnis der Bandlückenenergien und der Leitungsbandlage kann die Lage des Valenzbandes errechnet werden. Somit besitzen alle Katalysatoren Valenzbandpotentiale von mindestens

+ 3 V vs. NHE, womit alle  $h\nu_{\text{VB}}^+$  sehr starke Oxidationsmittel darstellen.<sup>[17]</sup> Somit kann auch die Valenzbandlage ebenfalls nicht für die Aktivitätsunterschiede verantwortlich sein.

In der Literatur wird mehrfach postuliert, dass möglichst kleine Partikel und Systeme mit einem hohen Anatasanteil im Vergleich zu Rutil aktiver sein sollten.<sup>[132][133]</sup> Eine derartige Pauschalisierung ist für die hier erhaltenen Ergebnisse allerdings nicht möglich. Sowohl UV100 als auch Rutil besitzen unter den verwendeten Katalysatoren die kleinsten Partikelgrößen, zeigen sich aber auch weniger aktiv als Brookit und P25. Obwohl Rutil nicht nur in dieser Arbeit als der am wenigsten aktive Katalysator gilt, zeigt P25, welches zu 20 % aus Rutil und 80 % aus Anatas besteht, eine ausgesprochen hohe Aktivität. Da eine erhöhte Photoaktivität nur zu beobachten ist, wenn gebildete  $e_{\text{LB}}^- - h\nu_{\text{VB}}^+$  - Paare eine lange Lebensdauer besitzen und nicht rekombinieren, bevor sie mit einem anderen Reaktionspartner reagieren können, sollte eine effektive Trennung der Ladungsträger für dieses Phänomen verantwortlich sein. Im Falle des in der Literatur gut untersuchten P25 wird unter anderem davon ausgegangen, dass die Mischphasen - Komposition für die Ladungsträger - Trennung verantwortlich ist.<sup>[122]</sup> HURUM *et al.* postulieren, dass diese in P25 wahrscheinlich durch einen Phasentransfer der entstandenen  $e_{\text{LB}}^- - h\nu_{\text{VB}}^+$  - Paare zwischen dem Rutil - Anatas - Anteil getrennt werden, womit ihre Rekombination verhindert werden kann (Abb. 5.2).<sup>[134]</sup>

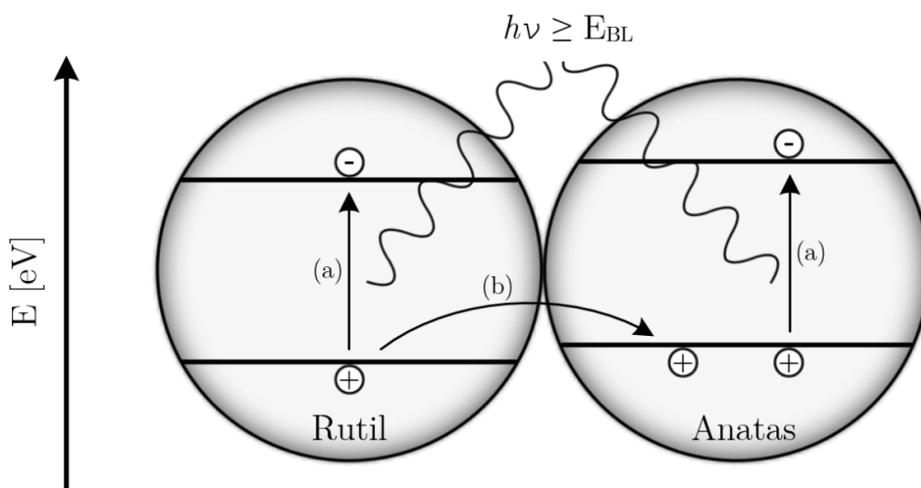


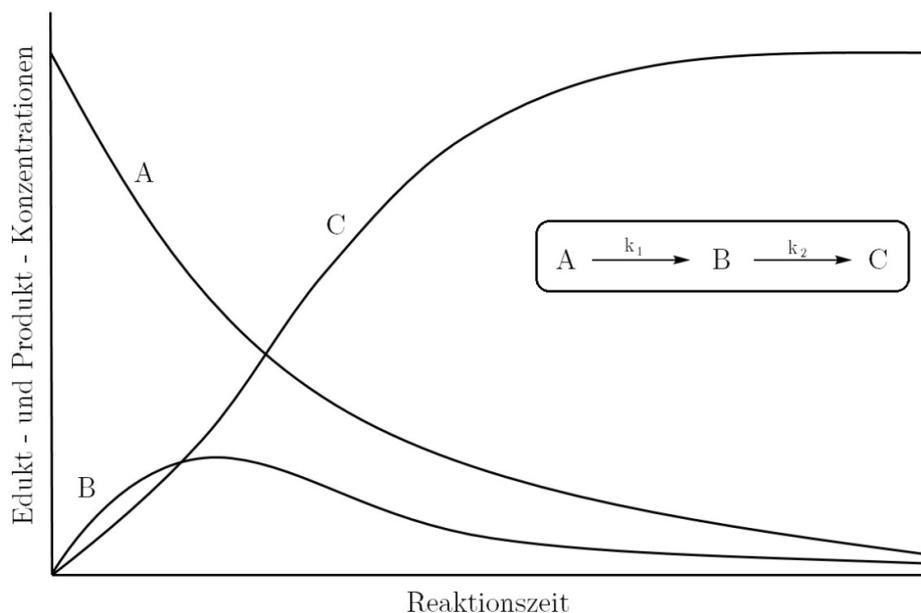
Abb. 5.2: Möglicher Mechanismus der  $e_{\text{LB}}^- - h\nu_{\text{VB}}^+$  - Paar Trennung in P25 durch Phasentransfer. Gezeigt wird die Erzeugung eines  $e_{\text{LB}}^- - h\nu_{\text{VB}}^+$  - Paares in P25 durch Bestrahlung von Rutil oder Anatas (a) sowie die effektive Ladungsträger - Trennung durch Übertragung der erzeugten Löcher in das Anatas - Valenzband (b).<sup>[134]</sup>

Zusammenfassend betrachtet hängt die photokatalytische Aktivität von vielen Faktoren, wie beispielsweise von der Oberfläche, der Kristallinität, der Phasenzusammensetzung, der Bandlücken - Energie sowie den Leitungsbandpotentialen, Fehlstellendotierungen, der Testreaktion und vielen anderen Eigenschaften ab. Somit ist die Detektion einer direkten Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften eines Photokatalysators und seiner photokatalytischen Aktivität sehr kompliziert.<sup>[135]</sup>

Unabhängig der Hintergründe für die Aktivität der einzelnen Katalysatoren kann über die detektierten Oxidationsprodukte, welche sich an den vier verschiedenen Katalysatoren für die drei verwendeten Alkohole Methanol, Ethanol und Propanol gebildet haben, gesagt werden, dass die Oxidation an allen Katalysatoren im Prinzip ähnlich verläuft. Es zeigte sich für die Oxidation an Rutil nur ein Minimum an Oxidationsprodukten, welche meist nur den korrespondierenden Aldehyden des verwendeten Alkoholes entsprachen. Da Rutil aber mit Abstand die geringste Aktivität zeigte, ist dieses Ergebnis eventuell auch der Tatsache geschuldet, dass weitere Oxidationsprodukte erst nach mehr als 4 h Reaktionszeit gebildet werden könnten, beziehungsweise auf Grund ihrer zu geringen Konzentration bei den hier verwendeten Methoden unterhalb der Detektionsgrenze liegen.

Das Oxidationsverhalten der einzelnen Katalysatoren lässt sich in zwei Phasen unterteilen, der Bildung eines Stoffes und der Weiterreaktion des selbigen. Die erste Phase ist sehr gut für die Bildung von Formaldehyd aus Methanol an allen Katalysatoren zu erkennen. Den kompletten Messzeitraum über ist eine Reaktion 0. Ordnung zu betrachten, ohne dass die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Für die Oxidation von Ethanol an Brookit und P25 zeigt sich, dass sich die Geschwindigkeit der Acetaldehydbildung ab einem bestimmten Punkt verringert und anschließend fast stoppt, womit die Phase der Weiterreaktion von Acetaldehyd zu weiteren Reaktionsprodukten beginnt. So ist ab einem gewissen Punkt ein Gleichgewicht von Bildung und Weiterreaktion erreicht, weswegen die Bildungsgeschwindigkeit abnehmen muss. Ein ähnliches Reaktionsbild zeigt auch die Arbeit von KIRCHNEROVA *et al.*, welche die Oxidation von n - Butanol untersuchten und mittels GC die gebildeten Reaktionsprodukte quantifizierten.<sup>[112]</sup> Die Bildung dieses Gleichgewichtes hängt natürlich auch vom Katalysator ab, aber in jedem Fall tritt sie erst bei höheren Konzentrationen auf, weswegen die zweite Phase der Oxidation nicht für UV100 und Rutil zu beobachten ist. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für die Oxidation von Propanol. Hier tritt die zweite Phase an jedem Katalysator außer Rutil auf, wobei dort wieder die allgemein geringe Aktivität der Grund sein dürfte. Im Falle der Oxidation von Propanol an Brookit zeigt sich Phase zwei gleich zwei Mal für Propionaldehyd und Acetaldehyd. In Abb. 5.3 ist ein solcher Reaktionsverlauf schematisch dargestellt. Die dort

ablaufende Reaktion  $A \rightarrow B \rightarrow C$  entspricht einer Reaktion mit zwei irreversiblen Reaktionsschritten. Hierbei kann A als Ethanol und B als Acetaldehyd verstanden werden. Wie in Abschnitt 5.2 und 5.3 gezeigt, existiert für die Weiterreaktion von Acetaldehyd nicht nur ein möglicher Reaktionsweg. Daher steht C hier für ein beliebiges Oxidationsprodukt. Die beiden hier ablaufenden Reaktionen besitzen charakteristische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ . Je nach dem, in welchem Verhältnis sich diese zueinander befinden, ist die Bildung von B mehr oder weniger ausgeprägt. Je höher der  $k_2$  - Wert wird, desto geringer fällt auch die gebildete Menge an B aus. Andersherum bedeutet ein hoher  $k_1$  - Wert, dass mehr B gebildet werden kann, bevor es zu C weiterreagiert.<sup>[136]</sup> Beim Vergleich des gezeigten Reaktionsverlaufes aus Abb. 5.3 mit den hier erhaltenen Ergebnissen aus den Abschnitten 4.4.2 und 4.4.2 fällt auf, dass der Reaktionsverlauf im ersten Viertel der Reaktionszeit denen in dieser Arbeit erhaltenen Reaktionsverläufen recht ähnlich ist. Es ist also davon auszugehen, dass die Reaktion der hier verwendeten Alkohole einer ähnlichen Kinetik folgt.



**Abb. 5.3:** Schematischer Reaktionsverlauf einer Reaktion mit zwei irreversiblen Reaktionsschritten aus einem Edukt A mit den Produkten B und C sowie deren spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ .<sup>[136]</sup>

Die Oxidation von den hier verwendeten Alkoholen zu ihren Reaktionsprodukten kann wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, über eine direkte  $h_{VB}^+$  - Oxidation oder die reaktiven

Spezies  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie  $\text{O}_2^{\cdot-}$  beziehungsweise  $\text{HO}_2\cdot$  erfolgen. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  konnte in dieser Arbeit für alle Katalysatoren mit Hilfe der enzymatischen Dimerisierung von *p*-Hydroxyphenyl - Essigsäure durch Meerrettich - Peroxidase nachgewiesen werden. Anhand des Bildungsmechanismus von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist auf diese Weise auch die Existenz von  $\text{O}_2^{\cdot-}$  beziehungsweise  $\text{HO}_2\cdot$  naheliegend. Somit konnte gezeigt werden, dass im Prinzip alle hier verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, die typischen reaktiven Spezies, welche in aeroben wässrigen photokatalytischen Reaktionen vertreten sind, zu bilden.  $\text{H}_2\text{O}_2$  sollte sich ebenfalls unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen, also bei Anwesenheit von Alkoholen, bilden. So konnten TSUKAMOTO *et al.* nach Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  in einer 4 % ethanolisch wässrigen Lösung 0,5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie 0,144 mM Acetaldehyd detektieren. Somit wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Vergleich zum Acetaldehyd sogar im Überschuss gebildet.<sup>[137]</sup>

Die Ergebnisse der  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Bildung zeigen, dass für alle Katalysatoren  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zu einer für den Katalysator charakteristischen Konzentration gebildet werden, also eher mit einer Sättigungsfunktion beschrieben werden können. Der Reaktionsverlauf sieht hierbei ähnlich aus wie die Bildung von C in Abb. 5.3. Dies ist zu beobachten, da neben Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebenfalls eine Degradation desselben auftritt. So kann  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie in Reaktion 13 gezeigt, durch UV - Licht zu  $\cdot\text{OH}$  zerfallen, welches wesentlich reaktiver ist und daher schneller abreagiert. Zwar emittiert die hier verwendete Lampe Photonen ab 300 nm, es konnte aber von ZELLNER *et al.* für eine wässrige 3 mmol L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Lösung gezeigt werden, dass die  $\cdot\text{OH}$  - Bildung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei RT und 308 nm mit einer  $\Phi$  von 98 % abläuft. Aber auch bei 351 nm, welches nahezu dem Emmisionsmaximum der hier verwendeten Lampe entspricht, zeigt sich immer noch eine  $\Phi$  von 96 %.<sup>[35]</sup> Allerdings absorbiert  $\text{TiO}_2$  ebenfalls Licht in diesem Bereich. Hierbei besitzt  $\text{TiO}_2$  in dem Bereich einen wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten als  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie es auch in der Arbeit von CHEN *et al.* gezeigt werden konnte, welcher die UV Absorption von  $\text{TiO}_2$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersuchte.<sup>[138]</sup> Somit sollte  $\text{TiO}_2$  den Großteil des Lichtes absorbieren, bevor es mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  photolytisch reagieren kann. Ein anderer Abbaumechanismus von  $\text{H}_2\text{O}_2$  tritt an  $\text{TiO}_2$  direkt auf. Wie in Reaktion 10 gezeigt, zerfällt  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Reaktion mit einem  $e^-$  zu  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{HO}\cdot$ . Dieser Effekt wird, im Gegensatz zu der direkten Photolyse, über UV - Licht, unter der Einwirkung von vis - Licht beobachtet.<sup>[139]</sup> Auf diese Weise stellt sich für  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Konzentrationsmaximum ein, welches innerhalb weniger Minuten erreicht wird. Dieses steht dann für die Gleichgewichtskonzentration von gebildetem und zerfallendem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Da das Redoxpotential von  $\text{O}_2^{\cdot-}$  und  $\text{HO}_2\cdot$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Reaktion 6 allerdings nur bei + 0,36 V vs. NHE liegt, ist diese reaktive Spezies ein sehr mildes Oxidationsmittel und

daher wahrscheinlich eher an mehrschrittigen Reaktionen beteiligt, aber wohl nicht für Initialisationseaktionen verantwortlich.<sup>[90]</sup>

Die Bildungsrate von 7 - HC, sollen nach Reaktion 32 stellvertretend für die Bildungsrate von  $\cdot\text{OH}$  stehen. Aber selbst unter der Annahme von ZHANG *et al.*, dass lediglich 6,1 % der gebildeten  $\cdot\text{OH}$  mit Cumarin zu 7 - HC reagieren, sind die Bildungsrate dennoch im  $\mu\text{mol}$  - Bereich. Somit sind die  $\cdot\text{OH}$  - Bildungsrate um eine ganze Größenordnung geringer als die der Oxidationsprodukte. Dies liegt daran, dass Cumarin fast ausschließlich mit freien  $\cdot\text{OH}$  und nicht mit oberflächengebundenen  $\cdot\text{OH}$  reagiert.<sup>[50]</sup> Da  $\cdot\text{OH}$  an der Oberfläche entstehen und von dort in die Lösung diffundieren, erklärt dies die im Vergleich zu den Alkohol - Oxidationsprodukten sehr geringen Bildungsrate. Da die Alkohole eine unterschiedliche Affinität zur Adsorption auf den verschiedenen Katalysator - Oberflächen zeigen, reagieren auch diese unterschiedlich stark mit oberflächengebundenen  $\cdot\text{OH}$ .<sup>[70][72]</sup> Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oxidation der Alkohole nur anteilig über freie  $\cdot\text{OH}$  von statten geht, sondern eher eine direkte  $h_{\text{VB}}^+$  - Oxidation oder Reaktionen mit oberflächengebundenen  $\cdot\text{OH}$  stattfindet.<sup>[140]</sup>

Für die Detektion von  $\cdot\text{OH}$ , welches auf der Bildung von 7 - HC beruht, muss allerdings auch ein weiterer Bildungsmechanismus in Betracht gezogen werden. Ein an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  adsorbiertes Cumarin - Molekül kann statt mit einem  $\cdot\text{OH}$  auch mit einem  $h_{\text{VB}}^+$  unter Bildung eines Cumarin - Radikal - Kations reagieren. Dieses Radikal - Kation kann in einer weiteren Reaktion mit Wasser ebenfalls zu 7 - HC reagieren. Diese Reaktion sollte allerdings erst für Cumarin - Konzentrationen zwischen 10 und 100 mM eine Rolle spielen, da in diesem Konzentrationsbereich eine erhöhte Absorption auf der  $\text{TiO}_2$  Oberfläche zu beobachten ist.<sup>[141]</sup> Für die in dieser Arbeit gewählte Cumarin - Konzentration von 1 mM sollte die Reaktion von Cumarin mit  $\cdot\text{OH}$  den bevorzugten Reaktionsweg darstellen.<sup>[142]</sup>

Die Bildung von  $\cdot\text{OH}$  an den verschiedenen Katalysatoren unterscheidet sich lediglich in den Bildungsrate. Es zeigt sich allerdings eine Korrelation in den  $\cdot\text{OH}$  Bildungsrate mit dem Oxidationsverhalten der jeweiligen Katalysatoren. Rutil zeigt mit  $0,0029 \mu\text{mol h}^{-1}$  eine sehr geringe  $\cdot\text{OH}$  - Bildung, gefolgt von UV100 mit  $0,0480 \mu\text{mol h}^{-1}$ . Brookit und P25 zeigen mit  $0,1218 \mu\text{mol h}^{-1}$  und  $0,1890 \mu\text{mol h}^{-1}$  wesentlich höhere Bildungsrate, wie es auch am besten am Beispiel der Methanol - Oxidation zu sehen ist. Hier korrelieren Reihenfolgen der Formaldehyd Bildungsrate mit denen der  $\cdot\text{OH}$  - Bildungsrate.

Somit sollte eine direkte  $h_{\text{VB}}^+$  - Oxidation beziehungsweise Reaktionen mit  $\cdot\text{OH}$  die Haupttriebkraft der Alkohol - Oxidation darstellen. Wie in Reaktion 3 und 10 zu sehen, kann  $\cdot\text{OH}$  über direkte  $h_{\text{VB}}^+$  - Oxidation von Wasser oder über die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einem  $e^-$  zu  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{HO}\cdot$  entstehen. Die Hauptreaktion sollte hierbei aber die direkte  $h_{\text{VB}}^+$  - Oxidation darstellen, da hierfür lediglich ein  $h^+$  benötigt wird. Für die Reaktion aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden insgesamt drei  $e^-$  benötigt, da, wie in Reaktion 4 - 6 zu sehen, zwei  $e^-$  zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  benötigt werden und ein weiteres, um zu  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{HO}\cdot$  zu reagieren.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die photokatalytische Oxidation niedermolekularer Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Propanol an den drei TiO<sub>2</sub> - Modifikationen, Anatas, Brookit und Rutil sowie an Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik) untersucht. Hierbei handelt es sich ausschließlich um kommerziell erhältliches TiO<sub>2</sub>, um direkt Vergleiche mit der Literatur ziehen zu können. Im Falle von Anatas wurde das vielseitig studierte Hombikat UV100 (Huntsman) gewählt. Ferner wurde zur besseren Vergleichbarkeit P25 genutzt, welches zwar kein phasenreines TiO<sub>2</sub> darstellt, aber am besten mit der Literatur vergleichbar ist, da es sich mittlerweile zum Standardkatalysator in der Photokatalyse entwickelt hat.<sup>[53]</sup> Da für Brookit und Rutil keine allgemeinen Standards existieren, wurden nanoskalige phasenreine Materialien gewählt.

Es konnte in dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden, dass die NASH - Methode, welche bisher in der Photokatalyse lediglich für die Detektion von Formaldehyd genutzt wurde, im Prinzip auch für die qualitative Analyse von Acetaldehyd, Propionaldehyd und laut Literatur auch längerkettige oder aromatische Aldehyde genutzt werden kann.<sup>[143]</sup> Auch wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die verschiedenen NASH - Farbstoffe Diacetyldihydrolutidin (DDL), Diacetyldihydrocollidin (DDC) sowie Diacetyldihydroethylutidin (DDE) durch ihre verschiedenen  $\lambda_{\max}$  in definierten Mischungen für ihr Mischungsverhältnis charakteristische neue  $\lambda_{\max}$  ausbilden. Hieraus konnte während der Oxidation von Ethanol und Propanol, welche in signifikanter Menge neben ihrem jeweiligen korrespondierenden Aldehyd auch Formaldehyd bilden, durch eine simple rein optische Methode der Reaktionsverlauf der Alkohol - Oxidation betrachtet werden. Es zeigte sich, dass Formaldehyd quantitativ zu DDL reagiert, wohingegen Acetaldehyd und Propionaldehyd nur zu 10 beziehungsweise 1 % zu DDC und DDE reagieren. Durch die in Arbeit entwickelte optische Analysenmethode war es somit jederzeit möglich über den gefundenen Zusammenhang der  $\lambda_{\max}$  die gebildete Menge an Formaldehyd zu berechnen. Dank der zusätzlichen HPLC - Analyse war es ebenfalls möglich Formaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd zu quantifizieren und so die Richtigkeit der neuen NASH - Methode unter Berücksichtigung von  $\lambda_{\max}$  zu bestätigen.

Durch den sich ergänzenden Einsatz dieser beiden Messmethoden war es möglich, diverse Reaktionsprodukte während der photokatalytischen Alkohol - Oxidation zu detektieren und so einen zusammenfassenden Mechanismus zu entwickeln. Obwohl in der Literatur schon mehrfach ähnliche Studien durchgeführt wurden, wurden diese nie in dieser Gesamtheit vorgenommen. So gelang es in der vorliegenden Arbeit erstmals die Ergebnisse

von mehreren Oxidationsreihen ausgehend von dem jeweiligen Alkohol verknüpfend zu betrachten. Die identifizierten und zumeist auch quantifizierten Reaktionsprodukte sind im folgenden Reaktionsschema in Abb. 6.1 zusammenfassend dargestellt.

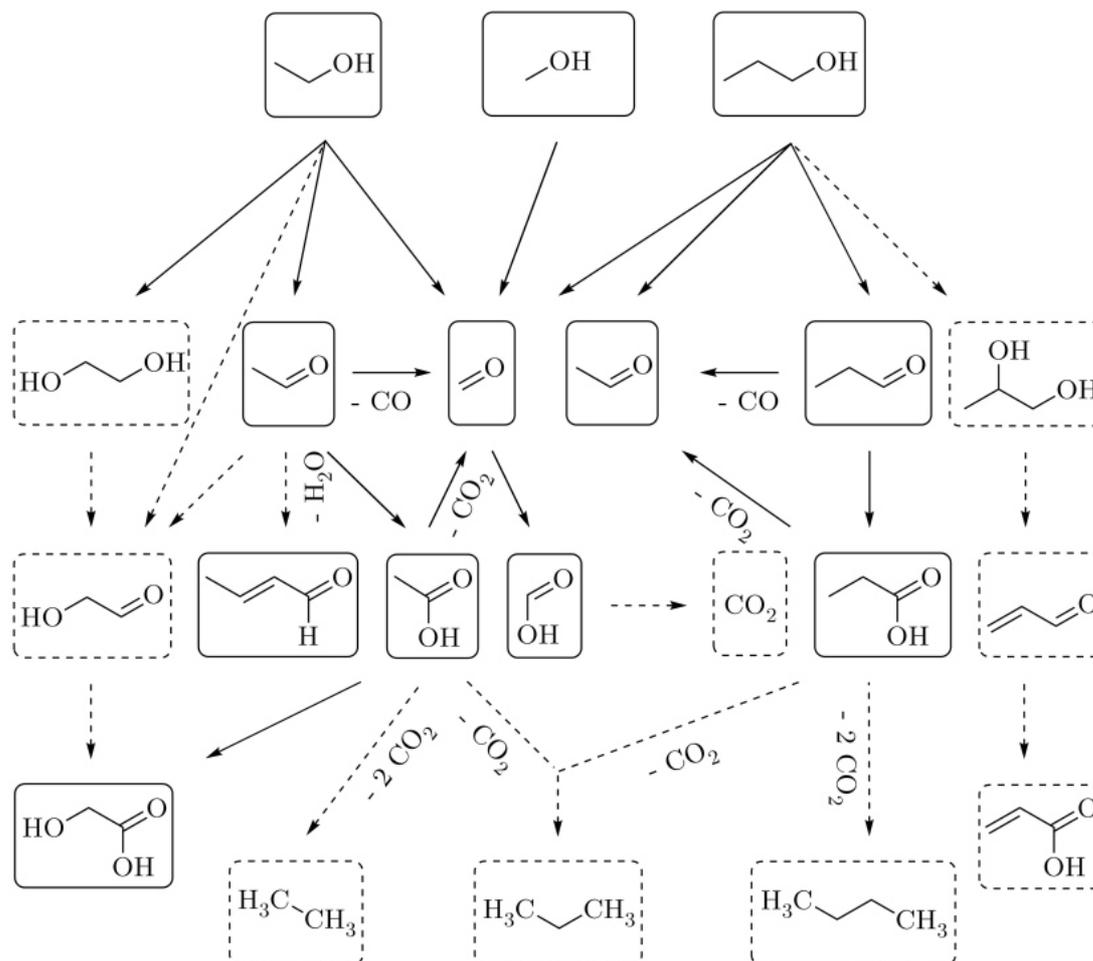


Abb. 6.1: Zusammenfassendes Reaktionsschema der Oxidation von Methanol, Ethanol und Propanol. Für alle detektierten Reaktionsprodukte mit ihren jeweils möglichen Edukten sind durchgängigen Reaktionspfeile angegeben. Alle laut Literatur theoretisch möglichen aber in dieser Arbeit nicht detektierten, Reaktionsprodukte wurden mit unterbrochenen Pfeilen und Kästen dargestellt.

Insgesamt zeigt sich, dass Formaldehyd bei der photokatalytischen Oxidation der drei Alkohole ein wichtiges Intermediat im Mineralisationsprozess darstellt, da es als einzige Substanz in jedem System gefunden wurde. Generell zeigt sich hierbei, dass Aldehyde im Allgemeinen wichtige Zwischenprodukte in der photokatalytischen Mineralisierung von

Alkoholen darstellen. Somit stützen die Ergebnisse dieser Arbeit zum Beispiel die Ergebnisse von KIRCHENOVA *et al.*, welche postulieren, dass Alkohole unter Bildung kürzerkettiger Aldehyde oxidiert werden.<sup>[112]</sup> Auf diese Weise erfolgen C - C - Bindungsbruchreaktionen bis hin zur Formaldehyd - Bildung. Dieser kürzeste aller Aldehyde wird im Anschluss über die Zwischenstufe Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> mineralisiert. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die intermediär gebildeten Aldehyde unter Abspaltung von CO und ·OH zum nächstkürzeren Aldehyd oder zur korrespondierenden Carbonsäure reagieren, welche unter Decarboxylierung ebenfalls zum nächstkürzeren Aldehyd reagiert. Auch können Aldehyde über sauer oder basisch katalysierte Oberflächen - Reaktionen miteinander Aldol Reaktionen eingehen und über eine folgende Kondensationsreaktion  $\alpha$ ,  $\beta$  - ungesättigte Aldehyde wie zum Beispiel Crotonaldehyd bilden.<sup>[112][113][114]</sup>

Die quantitative Betrachtung, das heißt die Berechnung der Quanteneffizienzen ( $\Phi$  - Werte) zeigte, dass Brookit und P25 die höchsten Aktivitäten aufweisen und dass eine Vielzahl an Reaktionsprodukten an den beiden Photokatalysatoren gebildet werden. Die an UV100 gebildeten Reaktionsprodukte sind von der Anzahl mit Brookit und P25 vergleichbar, allerdings wurden diese stets mit geringeren Bildungsraten gebildet. Das hier verwendete Rutil ist mit Abstand der inaktivste der hier untersuchten Photokatalysatoren. Lediglich die korrespondierenden Aldehyde und Carbonsäuren wurden an Rutil gebildet und nur mit geringen Bildungsraten.

An P25 und Brookit zeigt die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd nahezu maximale Aktivitäten von 96,8 beziehungsweise 92,4 %. Für das genutzte Bestrahlungssystem kann gesagt werden, dass sich die Menge an Lichtquanten und die Menge an gebildeten Produkten, für die in dieser Arbeit verwendeten geringen Beleuchtungsstärken, in einem Bereich befinden, in welchem sie in einem linearen Verhältnis zueinander vorliegen und daher zu hohen Effizienten führen können.<sup>[38][129][130]</sup> Auch wurden mögliche Reaktionsmechanismen gezeigt, in denen ·OH während der Reaktion gebildet wurde.<sup>[91][92]</sup> Dieses steht somit erneut für Initiationsreaktionen zu Verfügung, womit berechnete Aktivitäten höher erscheinen als sie sind. Zum anderen sind natürlich die Katalysatoren an sich für diese Aktivitäten verantwortlich. Der Photokatalysator muss in der Lage sein, im Volumen gebildete  $e_{LB}^-$  -  $h_{VB}^+$  - Paare effektiv zu trennen, so dass diese nicht wieder rekombinieren, bevor sie die Katalysatoroberfläche erreichen, an der ihre Reaktion stattfindet. Für P25 wird davon ausgegangen, dass die Ladungsträger - Trennung durch die Mischphasen - Komposition von Anatas und Rutil vonstattengeht.<sup>[122]</sup> Entstandene  $e_{LB}^-$  -  $h_{VB}^+$  - Paare werden durch einen Phasentransfer zwischen dem

Rutil - Anatas - Anteil getrennt, womit ihre Rekombination verhindert wird.<sup>[134]</sup> Über das noch sehr unbekannt Brookit kann die Vermutung angestellt werden, dass die erhöhte Aktivität durch den Antennen - Mechanismus hervorgerufen wird, welcher besagt, dass Energie von Partikel zu Partikel übertragen werden kann, um so mit einem Molekül zu reagieren, welches an einem Partikel adsorbiert vorliegt, welches vom Licht - absorbierenden Partikel relativ weit entfernt sein kann.<sup>[126]</sup>

Weitergehende Untersuchungen zu dem vielversprechenden Katalysator Brookit könnten aufzeigen, wie seine photokatalytische Aktivität zu erklären ist. Da es ferner mittels der HPLC nicht möglich ist Analysen der Gasphase vorzunehmen, könnten zukünftige Arbeiten über zusätzliche GC / MS - Analysen gasförmige Reaktionsprodukte wie CO, CO<sub>2</sub> und flüchtige organische Verbindungen identifizieren und somit weitere Details über ablaufende Reaktionsmechanismen aufklären. Auf diese Weise soll es das Ziel sein, für photokatalytische Reaktionen eine vollständige qualitative und quantitative Produktbilanz aufzustellen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. A. ISMAIL, D. W. BAHNEMANN, J. RATHOUSKY, V. YAROVYI, M. WARK, *Multilayered ordered mesoporous platinum/titania composite films: does the photocatalytic activity benefit from the film thickness?*, J. Mater. Chem., **2011**, *21*, 7802; DOI: 10.1039/c1jm10366k.
- [2] J. SCHNEIDER, M. MATSUOKA, M. TAKEUCHI, J. ZHANG, Y. HORIUCHI, M. ANPO, D. W. BAHNEMANN, *Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials*, Chem. Rev., **2014**, *114*, 9919–9986; DOI: 10.1021/cr5001892.
- [3] P. J. MOHR, B. N. TAYLOR, D. B. NEWELL, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **2008**, *37*, 1187; DOI: 10.1063/1.2844785.
- [4] R. VITTORINI, *Weisse geblähte Segel - eine zeitgenössische Arche*, Tec21, **2004**, *130*, 6 - 12; DOI: 10.5169/seals-108402.
- [5] C. F. GOODEVE, J. A. KITCHENER, *The mechanism of photosensitisation by solids*, Trans. Faraday Soc., **1938**, *34*, 902 - 908; DOI: 10.1039/tf9383400902.
- [6] Y. LI, W. ZHANG, J. NIU, Y. CHEN, *Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal - Oxide Nanoparticles*, ACS Nano, **2012**, *6*, 5164 - 5173; DOI: 10.1021/nn300934k.
- [7] A. DI PAOLA, M. BELLARDITA, L. PALMISANO, *Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*, Catalysts, **2013**, *3*, 36 - 73; DOI: 10.3390/catal3010036.
- [8] U. S. Geological Survey, in *Miner. Commod. Summ.*, U.S. Department Of The Interior, Reston, **2012**, pp. 172 - 173.
- [9] P. M. KUZNESOF, *Titanium Dioxide*, Chemical And Technical Assessment, **2006**.
- [10] M. BINNEWIES, M. JÄCKEL, *Allgemeine Und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [11] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, **1995**.
- [12] S. WAGNER, J. BLOH, C. KASPER, D. BAHNEMANN, *Toxicological Issues of Nanoparticles Employed in Photocatalysis*, Green, **2011**, *1*, 171 - 188; DOI: 10.1515/green.2011.013.
- [13] A. FUJISHIMA, K. HONDA, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature, **1972**, *238*, 37–38; DOI: 10.1038/238037a0.

- [14] A. FUJISHIMA, K. NAKATA, T. OCHIAI, *Recent Aspects of Photocatalytic Technologies for Solar Fuels, Self-Cleaning, and Environmental Cleanup*, Electrochem. Soc. Interface, **2013**, *22*, 51.
- [15] A. FUJISHIMA, T. N. RAO, D. A. TRYK, *Titanium dioxide photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., **2000**, *1*, 1 - 21; DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [16] J. ZHANG, P. ZHOU, J. LIU, J. YU, *New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2014**, *16*, 20382 - 20386; DOI: 10.1039/C4CP02201G.
- [17] M. GRÄTZEL, F. P. ROTZINGER, *The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV)*, Chem. Phys. Lett., **1985**, *118*, 474-477; DOI: 10.1016/0009-2614(85)85335-5.
- [18] M. LANDMANN, E. RAULS, W. G. SCHMIDT, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Condens. Matter, **2012**, *24*, 195503; DOI: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [19] T. ZHU, S. GAO, *The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs*, J. Phys. Chem. C, **2014**, *118*, 11385 - 11396; DOI: 10.1021/jp412462m.
- [20] International Organization for Standardization, *ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories*, Environment, **2007**, ISO, 6 - 7.
- [21] N. SERPONE, A. SALINARO, *Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol*, Pure Appl. Chem., **1999**, *71*; DOI: 10.1351/pac199971020303.
- [22] V. GOLD, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [23] A. MAUERER, M. HENKEL, G. H. WELSCH, R. FORST, R. H. RICHTER, F. HEIDENAU, *Effects of different sterilisation methods on antibacterial Cu - TiO<sub>2</sub> coatings*, Surf. Eng., **2015**, *31*, 757-762; DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000021.
- [24] L. ZHANG, R. DILLERT, D. BAHNEMANN, M. VORMOOR, *Photo - induced hydrophilicity and self - cleaning: models and reality*, Energy Environ. Sci., **2012**, *5*, 7491; DOI: 10.1039/c2ee03390a.
- [25] A. A. ISMAIL, D. W. BAHNEMANN, *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **2014**, *128*, 85 - 101; DOI: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.

- [26] A. Y. AHMED, T. A. KANDIEL, T. OEKERMANN, D. BAHNEMANN, *Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal TiO<sub>2</sub> Surfaces: Anatase versus Rutile*, J. Phys. Chem. Lett., **2011**, *2*, 2461 - 2465; DOI: 10.1021/jz201156b.
- [27] B. OHTANI, *Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review*, Catalysts, **2013**, *3*, 942 - 953; DOI: 10.3390/catal3040942.
- [28] V. ETACHERI, C. DI VALENTIN, J. SCHNEIDER, D. BAHNEMANN, S. C. PILLAI, *Visible - light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments*, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., **2015**, *25*, 1 - 29; DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [29] E. R. CARRAWAY, A. J. HOFFMAN, M. R. HOFFMANN, *Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids*, Environ. Sci. Technol., **1994**, *28*, 786 - 793; DOI: 10.1021/es00054a007.
- [30] A. FUJISHIMA, X. ZHANG, D. TRYK, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*, Surf. Sci. Rep., **2008**, *63*, 515 - 582; DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [31] C. WANG, J. RABANI, D. W. BAHNEMANN, J. K. DOHRMANN, *Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., **2002**, *148*, 169 - 176; DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00087-4.
- [32] J. MARUGÁN, D. HUFSCHEIDT, M. - J. LÓPEZ-MUÑOZ, V. SELZER, D. BAHNEMANN, *Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica - supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, Appl. Catal. B Environ., **2006**, *62*, 201 - 207; DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.07.013.
- [33] A. LI, Y. JIN, D. MUGGLI, D. T. PIERCE, H. ARANWELA, G. K. MARASINGHE, T. KNUTSON, G. BROCKMAN, J. X. ZHAO, *Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO<sub>2</sub> nanocatalysts*, Nanoscale, **2013**, *5*, 5854; DOI: 10.1039/c3nr01287e.
- [34] B. H. J. BIELSKI, J. M. GEBICKI, *Generation of superoxide radicals by photolysis of oxygenated ethanol solutions*, J. Am. Chem. Soc., **1982**, *104*, 796 - 798; DOI: 10.1021/ja00367a024.
- [35] R. ZELLNER, M. EXNER, H. HERRMANN, *Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature range 278 - 353 K*, J. Atmos. Chem., **1990**, *10*, 411 - 425; DOI: 10.1007/BF00115783.
- [36] T. HIRAKAWA, Y. NOSAKA, *Properties of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and OH• Formed in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Some Ions*, Langmuir, **2002**, *18*, 3247 - 3254; DOI: 10.1021/la015685a.

- [37] C. KORMANN, D. W. BAHNEMANN, M. R. HOFFMANN, *Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$  -  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$* , J. Photochem. Photobiol. A Chem., **1989**, *48*, 161 - 169; DOI: 10.1016/1010-6030(89)87099-6.
- [38] M. LINDNER, D. W. BAHNEMANN, B. HIRTHE, W.-D. GRIEBLER, *Solar Water Detoxification: Novel  $TiO_2$  Powders as Highly Active Photocatalysts*, J. Sol. Energy Eng., **1997**, *119*, 120 - 125; DOI: 10.1115/1.2887890.
- [39] W. STUMM, J. J. MORGAN, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York, **1995**.
- [40] S. SAKTHIVEL, M. C. HIDALGO, D. W. BAHNEMANN, S.-U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelpohl, *A fine route to tune the photocatalytic activity of  $TiO_2$* , Appl. Catal. B Environ., **2006**, *63*, 31 - 40; DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.08.011.
- [41] R. GAO, J. STARK, D. W. BAHNEMANN, J. RABANI, *Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated  $TiO_2$  nanocrystallite layers*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., **2002**, *148*, 387 - 391; DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00066-7.
- [42] H. GERISCHER, *Photocatalysis in aqueous solution with small  $TiO_2$  particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity*, Electrochim. Acta, **1995**, *40*, 1277 - 1281; DOI: 10.1016/0013-4686(95)00058-M.
- [43] International Organisation for Standardisation, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*, **2010**, ISO 9277:2.
- [44] J. TAUC, R. GRIGOROVICI, A. VANCU, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Phys. Status Solidi, **1966**, *15*, 627-637; DOI: 10.1002/pssb.19660150224.
- [45] M. P. BELLO LAMO, D. BAHNEMANN, *Photocatalytic performance of S doped  $TiO_2$  in relation to processing conditions: calcination temperature and heating rate*, Mater. Res. Innov., **2011**, *15*, 415 - 421; DOI: 10.1179/143307511X13189528030799.
- [46] U. HOLZWARTH, N. GIBSON, *The Scherrer equation versus the "Debye-Scherrer equation,"* Nat. Nanotechnol., **2011**, *6*, 534 - 534; DOI: 10.1038/nnano.2011.145.
- [47] T. NASH, *The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction*, Biochem. J., **1953**, *55*, 416-421; DOI: 10.1042/bj0550416.
- [48] J. ASSHAUER, H. ULLNER, in *Pract. High Perform. Liq. Chromatogr. SE - 2* (Ed.: H. Engelhardt), Springer Berlin Heidelberg, **1986**, pp. 65 - 108.
- [49] J. TROCKEL, *Bestimmung Dünner Ölschichten Auf Stahloberflächen Mit Hilfe Der Fluoreszenzspektroskopie*, **2010**.

- 
- [50] Q. XIANG, J. YU, P. K. WONG, *Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts.*, J. Colloid Interface Sci., **2011**, *357*, 163 - 7; DOI: 10.1016/j.jcis.2011.01.093.
- [51] C. KORMANN, D. W. BAHNEMANN, M. R. HOFFMANN, *Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand*, Environ. Sci. Technol., **1988**, *22*, 798 - 806; DOI: 10.1021/es00172a009.
- [52] W. STRAUS, *Inhibition of peroxidase by methanol and by methanol - nitroferricyanide for use in immunoperoxidase procedures*, J. Histochem. Cytochem., **1971**, *19*, 682 - 688; DOI: 10.1177/19.11.682.
- [53] N. SERPONE, *Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., **1997**, *104*, 1 - 12; DOI: 10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
- [54] B. OHTANI, O. O. PRIETO - MAHANEY, D. LI, R. ABE, *What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., **2010**, *216*, 179 - 182; DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [55] Evonik Industries AG, *AEROXIDE®*, *AERODISP®* and *AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst*, **2015**, 1 - 12;.
- [56] D. T. CROMER, K. HERRINGTON, *The Structures of Anatase and Rutile*, J. Am. Chem. Soc., **1955**, *77*, 4708 - 4709; DOI: 10.1021/ja01623a004.
- [57] H. F. SWANSON, *Standard X - Ray Diffraction*, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **25**, **1964**.
- [58] J. R. SMYTH, R. J. SWOPE, A. R. PAWLEY, *H in rutile - type compounds; II, Crystal chemistry of Al substitution in H - bearing stishovite*, Am. Mineral., **1995**, *80*, 454 - 456; DOI: 10.2138/am-1995-5-605.
- [59] R. FATEH, A. A. ISMAIL, R. DILLERT, D. W. BAHNEMANN, *Highly Active Crystalline Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Coated onto Polycarbonate Substrates for Self - Cleaning Applications*, **2011**, 10405 - 10411; DOI: 10.1021/jp200892z.
- [60] K. KIKUGAWA, T. NAKAHARA, K. SAKURAI, *Fluorescence of 1,4 - dihydropyridine derivatives relevant to age pigments.*, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **1987**, *35*, 4656 - 4660; DOI: 10.1248/cpb.35.4656.
- [61] M. L. SAUER, D. F. OLLIS, *Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air*, J. Catal., **1996**, *158*, 570 - 582; DOI: 10.1006/jcat.1996.0055.

- [62] K. NASIRZADEH, D. ZIMIN, R. NEUEDER, W. KUNZ, *Vapor - Pressure Measurements of Liquid Solutions at Different Temperatures: Apparatus for Use over an Extended Temperature Range and Some New Data*, J. Chem. Eng. Data, **2004**, *49*, 607 - 612; DOI: 10.1021/je034197x.
- [63] M. R. NIMLOS, E. J. WOLFRUM, M. L. BREWER, J. A. FENNELL, G. BINTNER, *Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling*, Environ. Sci. Technol., **1996**, *30*, 3102–3110; DOI: 10.1021/es9602298.
- [64] J. BLOH, *Entwicklung von Zinkoxid - Photokatalysatoren Für Den Abbau von Luftschadstoffen*, Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- [65] F. S. DANTON, W. S. WATT, *The Effect of pH on the Radical Yields in the  $\gamma$  - Radiolysis of Aqueous Systems*, Nature, **1962**, *195*, 1294 - 1296; DOI: 10.1038/1951294a0.
- [66] J. ZHANG, Y. NOSAKA, *Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated  $TiO_2$  aqueous suspension investigated by OH radical detection*, Appl. Catal. B Environ., **2015**, *166 - 167*, 32 - 36; DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.006.
- [67] Y. WEN, J. SEGALL, M. DULLIGAN, C. WITTIG, *Photodissociation of methanol at 193.3 nm: Translational energy release spectra*, J. Chem. Phys., **1994**, *101*, 5665; DOI: 10.1063/1.467352.
- [68] K. HIRAYAMA, *Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds*, Plenum Press, New York, **1968**.
- [69] N. SERPONE, J. MARTIN, S. HORIKOSHI, H. HIDAKA, *Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1 - C5 linear aliphatic acids in UV - irradiated aqueous titania dispersions - kinetics, identification of intermediates and quantum yields*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., **2005**, *169*, 235 - 251; DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.07.001.
- [70] V. LUSVARDI, *The Effects of Bulk Titania Crystal Structure on the Adsorption and Reaction of Aliphatic Alcohols*, J. Catal., **1995**, *153*, 41 - 53; DOI: 10.1006/jcat.1995.1106.
- [71] H. BAHRUJI, M. BOWKER, C. BROOKES, P. R. DAVIES, I. WAWATA, *The adsorption and reaction of alcohols on  $TiO_2$  and Pd/ $TiO_2$  catalysts*, Appl. Catal. A Gen., **2013**, *454*, 66 - 73; DOI: 10.1016/j.apcata.2013.01.005.
- [72] A. AGHIGHI, F. HAGHIGHAT, L. ZHONG, C. - S. LEE, *Evaluation of ultraviolet -photocatalytic oxidation of light alcohols at sub - parts per million concentrations*, Sci. Technol. Built Environ., **2015**, *21*, 160–171; DOI: 10.1080/10789669.2014.975057.

- [73] T. A. KANDIEL, R. DILLERT, D. BAHNEMANN, *Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanostructures*, Curr. Inorg. Chem., **2012**, *2*, 94 - 114; DOI: 10.2174/1877944111202020094.
- [74] K. D. ASMUS, H. MOECKEL, A. HENGLEIN, *Pulse radiolytic study of the site of hydroxyl radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution*, J. Phys. Chem., **1973**, *77*, 1218 - 1221; DOI: 10.1021/j100629a007.
- [75] H. SCHULTZE, D. SCHULTE-FROHLINDE, *OH radical induced oxidation of ethanol in oxygenated aqueous solutions. Part 1.-Formation of acetic acid*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, **1975**, *71*, 1099; DOI: 10.1039/f19757101099.
- [76] C. VON SONNTAG, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor & Francis, London; Philadelphia, PA, **1989**.
- [77] J. SCHWITZGEBEL, J. G. EKERDT, F. SUNADA, S. LINDQUIST, A. HELLER, *Increasing the Efficiency of the Photocatalytic Oxidation of Organic Films on Aqueous Solutions by Reactively Coating the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with a Chlorinated Silicone*, J. Phys. Chem. B, **1997**, *101*, 2621–2624; DOI: 10.1021/jp9624921.
- [78] K. YAMAGUCHI, M. SHOJI, T. SAITO, H. ISOBE, S. NISHIHARA, K. KOIZUMI, S. YAMADA, T. KAWAKAMI, Y. KITAGAWA, S. YAMANAKA, ET AL., *Theory of chemical bonds in metalloenzymes. XV. Local singlet and triplet diradical mechanisms for radical coupling reactions in the oxygen evolution complex*, Int. J. Quantum Chem., **2010**, *110*, 3101 - 3128; DOI: 10.1002/qua.22914.
- [79] E. BOTHE, G. BEHRENS, D. SCHULTE-FROHLINDE, *Mechanism of the First Order Decay of 2 - Hydroxy - propyl - 2 - peroxy Radicals and of O<sub>2</sub><sup>-</sup> Formation in Aqueous Solution*, Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci., **1977**, *32*, 886 - 889; DOI: 10.1515/znb-1977-0811.
- [80] R. BRÜCKNER, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [81] S. MEYER, F. TEMPS, *An FTIR product study of the reaction between HCO and NO<sub>2</sub>*, Int. J. Chem. Kinet., **2000**, *32*, 136–145; DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(2000)32:3<136::AID-KIN3>3.0.CO;2-V.
- [82] A. A. JEMI - ALADE, P. D. LIGHTFOOT, R. LESCLAUX, *A flash photolysis study of the HO<sub>2</sub> + HCHO → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCO reaction between 541 and 656 K*, Chem. Phys. Lett., **1992**, *195*, 25 - 30; DOI: 10.1016/0009-2614(92)85905-P.
- [83] H. HIPPLER, N. KRASTEVA, F. STRIEBEL, *The thermal unimolecular decomposition of HCO: effects of state specific rate constant*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2004**, *6*, 3383; DOI: 10.1039/b402139h.

- [84] G. BRAUER, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [85] E. FLUCK, C. MAHR, *Anorganisches Grundpraktikum*, VCH, Weinheim, Germany, **1985**.
- [86] J. ARAÑA, J. M. D. RODRÍGUEZ, O. G. DÍAZ, J. A. H. MELIÁN, J. P. PEÑA, *Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols*, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 8193 - 8202; DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.10.036.
- [87] L. - F. LIAO, W. - C. WU, C. - Y. CHEN, J. - L. LIN, *Photooxidation of Formic Acid vs Formate and Ethanol vs Ethoxy on TiO<sub>2</sub> and Effect of Adsorbed Water on the Rates of Formate and Formic Acid Photooxidation*, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 7678 - 7685; DOI: 10.1021/jp003541j.
- [88] K. SHIBUYA, T. EBATA, K. OBI, I. TANAKA, *Rate constant measurements for the reactions of oxomethyl radical with nitric oxide and molecular oxygen in the gas phase*, *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 2292–2294; DOI: 10.1021/j100539a019.
- [89] S. BARLOW, G. V. BUXTON, S. A. MURRAY, G. ARTHUR SALMON, *Free-radical-induced oxidation of hydroxymethanesulfonate in aqueous solution*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 3641–3645; DOI: 10.1039/a703266h.
- [90] P. S. RAO, E. HAYON, *Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxy radicals · O<sub>2</sub> and · HO<sub>2</sub>*, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 397 - 402; DOI: 10.1021/j100571a021.
- [91] J. D. CROUNSE, H. C. KNAP, K. B. ØRNSØ, S. JØRGENSEN, F. PAULOT, H. G. KJAERGAARD, P. O. WENNBERG, *Atmospheric Fate of Methacrolein. 1. Peroxy Radical Isomerization Following Addition of OH and O<sub>2</sub>*, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 5756 - 5762; DOI: 10.1021/jp211560u.
- [92] H. NIKI, P. D. MAKER, C. M. SAVAGE, L. P. BREITENBACH, *A Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanism for the reaction hydroxyl + methyl hydroperoxide*, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2190 - 2193; DOI: 10.1021/j100235a030.
- [93] G. L. VAGHJIANI, A. R. RAVISHANKARA, *Kinetics and mechanism of hydroxyl radical reaction with methyl hydroperoxide*, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 1948–1959; DOI: 10.1021/j100342a050.
- [94] D. GUTMAN, H. H. NELSON, *Gas - phase reactions of the vinoxy radical with oxygen and nitric oxide*, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 3902 - 3905; DOI: 10.1021/j100243a023.
- [95] B. KRAEUTLER, A. J. BARD, *Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n - type titanium dioxide electrode. The photo-Kolbe reaction*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7729–7731; DOI: 10.1021/ja00465a065.

- [96] U. - R. SAMEL, W. KOHLER, A. O. GAMER, U. KEUSER, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**.
- [97] W. T. DIXON, R. O. C. NORMAN, A. L. BULEY, *Electron spin resonance studies of oxidation. Part II. Aliphatic acids and substituted acids*, J. Chem. Soc., **1964**, 3625; DOI: 10.1039/jr9640003625.
- [98] B. ERVENS, S. GLIGOROVSKI, H. HERRMANN, *Temperature - dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5, 1811 - 1824; DOI: 10.1039/b300072a.
- [99] K. SPINDLER, H. G. WAGNER, *Zum thermischen unimolekularen Zerfall von Methanol*, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie, **1982**, 86, 2 - 13; DOI: 10.1002/bbpc.19820860103.
- [100] D. OCCHIALINI, J. S. KRISTENSEN, K. DAASBJERG, H. LUND, A. Z. - Q. KHAN, J. SANDSTRÖM, P. KROGSGAARD-LARSEN, *Estimation of Reduction and Standard Potentials of Some Allyl and Substituted Alkyl Radicals*, Acta Chem. Scand., **1992**, 46, 474 - 481; DOI: 10.3891/acta.chem.scand.46-0474.
- [101] J. MUNK, P. PAGESBERG, E. RATAJCZAK, A. SILLESEN, *Spectrokinetic studies of ethyl and ethylperoxy radicals*, J. Phys. Chem., **1986**, 90, 2752-2757; DOI: 10.1021/j100403a038.
- [102] C. - C. CHUANG, C. - C. CHEN, J. - L. LIN, *Photochemistry of Methanol and Methoxy Groups Adsorbed on Powdered TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. B, **1999**, 103, 2439 - 2444; DOI: 10.1021/jp983750s.
- [103] E. W. KAISER, L. RIMAI, T. J. WALLINGTON, *A study of the kinetics of the reactions of ethyl radicals with O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and Cl*, J. Phys. Chem., **1989**, 93, 4094-4098; DOI: 10.1021/j100347a044.
- [104] H.-P. SCHUCHMANN, C. VON SONNTAG, *Methylperoxyl Radicals: A Study of the  $\gamma$  - Radiolysis of Methane in Oxygenated Aqueous Solutions*, Zeitschrift für Naturforsch. B, **1984**, 39, 217 - 221; DOI: 10.1515/znb-1984-0217.
- [105] H. Z. AND C. VON S. MAN NIEN SCHUCHMANN, *Acetate Peroxyl Radicals,  $\cdot O_2CH_2CO_2^-$ : A Study on the  $\gamma$ -Radiolysis and Pulse Radiolysis of Acetate in Oxygenated Aqueous Solutions*, Zeitschrift für Naturforsch., **1985**, 40b, 1015 - 1022.
- [106] K. WOLFF, *Mechanistische Untersuchungen Zum Oxidationsprozess an Der Belichteten Titandioxid / Wasser - Grenzfläche*, Leibniz Universität Hannover, **1993**.
- [107] M. TERESA RAVENTÓS-DURAN, C. J. PERCIVAL, M. R. MCGILLEN, P. D. HAMER, D. E. SHALLCROSS, *Kinetics and branching ratio studies of the reaction of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> using chemical ionisation mass spectrometry*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2007**, 9, 4338; DOI: 10.1039/b703038j.

- [108] E. BOTHE, M. N. SCHUCHMANN, D. SCHULTE - FROHLINDE, C. VON SONNTAG, *Hydroxyl Radical-Induced Oxidation of Ethanol in Oxygenated Aqueous Solutions. A Pulse Radiolysis and Product Study*, Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci., **1983**, *38*, 212–219; DOI: 10.1515/znb-1983-0218.
- [109] E. W. KAISER, *Temperature and Pressure Dependence of the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Yield from the Reaction C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + O<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem., **1995**, *99*, 707 - 711; DOI: 10.1021/j100002a039.
- [110] V. A. YAYLAYAN, S. HARTY-MAJORS, A. A. ISMAIL, *Investigation of the mechanism of dissociation of glycolaldehyde dimer (2, 5 - dihydroxy - 1, 4 - dioxane) by FTIR spectroscopy*, Carbohydr. Res., **1998**, *309*, 31 - 38; DOI: 10.1016/S0008-6215(98)00129-3.
- [111] A. RIECHE, *Über Monooxy-dialkylperoxyde. (VI. Mitteil. über Alkylperoxyde.)*, Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser., **1930**, *63*, 2642–2652; DOI: 10.1002/cber.19300630945.
- [112] J. KIRCHNEROVA, M. - L. HERRERA COHEN, C. GUY, D. KLVANA, *Photocatalytic oxidation of n - butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO<sub>2</sub> (Hombicat UV100 and Degussa P25)*, Appl. Catal. A Gen., **2005**, *282*, 321 - 332; DOI: 10.1016/j.apcata.2004.12.045.
- [113] H. IDRIS, K. S. KIM, M. A. BARTEAU, *Carbon - Carbon Bond Formation via Aldolization of Acetaldehyde on Single Crystal and Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Surfaces*, J. Catal., **1993**, *139*, 119–133; DOI: 10.1006/jcat.1993.1012.
- [114] M. SINGH, N. ZHOU, D. K. PAUL, K. J. KLABUNDE, *IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO<sub>2</sub> surface*, J. Catal., **2008**, *260*, 371 - 379; DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.020.
- [115] H. ZEGOTA, M. N. SCHUCHMANN, D. SCHULZ, C. VON SONNTAG, *Acetonylperoxyl Radicals, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A Study on the  $\gamma$ -Radiolysis and Pulse Radiolysis of Acetone in Oxygenated Aqueous Solutions*, Zeitschrift für Naturforsch. B, **1986**, *41*, 235 - 248; DOI: 10.1515/znb-1986-0815.
- [116] B. SEDDIG, J. ALM, *Isomerisierung von (Z)-But-2-en-1,4-diol zu 4-Hydroxybutyraldehyd in Gegenwart von Palladium-(O)-komplexen mit tert. Phosphin- und tert. Phosphitliganden*, J. für Prakt. Chemie, **1987**, *329*, 711 - 716; DOI: 10.1002/prac.19873290421.
- [117] H. - W. KIM, Y. - H. KOH, L. - H. LI, S. LEE, H. - E. KIM, *Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol - gel method*, Biomaterials, **2004**, *25*, 2533 - 2538; DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.041.

- [118] T. HANAWA, *A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium*, J. Periodontal Implant Sci., **2011**, *41*, 263; DOI: 10.5051/jpis.2011.41.6.263.
- [119] J. THEURICH, M. LINDNER, D. W. BAHNEMANN, *Photocatalytic Degradation of 4 - Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study*, Langmuir, **1996**, *12*, 6368–6376; DOI: 10.1021/la960228t.
- [120] C. B. MENDIVE, T. BREDOW, M. A. BLESÁ, D. W. BAHNEMANN, *ATR - FTIR measurements and quantum chemical calculations concerning the adsorption and photoreaction of oxalic acid on TiO<sub>2</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2006**, *8*, 3232; DOI: 10.1039/b518007b.
- [121] T. HIRAKAWA, K. YAWATA, Y. NOSAKA, *Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspension as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition*, Appl. Catal. A Gen., **2007**, *325*, 105 - 111; DOI: 10.1016/j.apcata.2007.03.015.
- [122] D. C. HURUM, A. G. AGRIOS, K. A. GRAY, T. RAJH, M. C. THURNAUER, *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR*, J. Phys. Chem. B, **2003**, *107*, 4545 - 4549; DOI: 10.1021/jp0273934.
- [123] Z. ZHANG, C. - C. WANG, R. ZAKARIA, J. Y. YING, *Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> - Based Photocatalysts*, J. Phys. Chem. B, **1998**, *102*, 10871 - 10878; DOI: 10.1021/jp982948+.
- [124] K. SUTTIPONPARNIT, J. JIANG, M. SAHU, S. SUVACHITTANONT, T. CHARINPANITKUL, P. BISWAS, *Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties*, Nanoscale Res. Lett., **2010**, *6*, 1 - 8; DOI: 10.1007/s11671-010-9772-1.
- [125] T. A. KANDIEL, R. DILLERT, L. ROBBEN, D. W. BAHNEMANN, *Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions*, Catal. Today, **2011**, *161*, 196 - 201; DOI: 10.1016/j.cattod.2010.08.012.
- [126] C. WANG, R. PAGEL, J. K. DOHRMANN, D. W. BAHNEMANN, *Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis*, Comptes Rendus Chim., **2006**, *9*, 761 - 773; DOI: 10.1016/j.crci.2005.02.053.
- [127] H. KISCH, D. BAHNEMANN, *Best Practice in Photocatalysis: Comparing Rates or Apparent Quantum Yields?*, J. Phys. Chem. Lett., **2015**, *6*, 1907–1910; DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00521.

- [128] A. F. ALKAIM, T. A. KANDIEL, F. H. HUSSEIN, R. DILLERT, D. W. BAHNEMANN, *Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by pH control: a case study for the degradation of EDTA*, Catal. Sci. Technol., **2013**, *3*, 3216; DOI: 10.1039/c3cy00494e.
- [129] C. KORMANN, D. W. BAHNEMANN, M. R. HOFFMANN, *Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions*, Environ. Sci. Technol., **1991**, *25*, 494–500; DOI: 10.1021/es00015a018.
- [130] D. W. BAHNEMANN, D. BOCKELMANN, R. GOSLICH, M. HILGENDORFF, D. WEICHHREBE, *Photocatalytic detoxification: Novel catalysts, mechanisms and solar applications*, Photocatalytic Purif. Treat. Water Air, Elsevier Science Publication Amsterdam, New York, **1993**, pp. 301 - 319.
- [131] C. BAUMANIS, J. Z. BLOH, R. DILLERT, D. W. BAHNEMANN, *Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water*, J. Phys. Chem. C, **2011**, *115*, 25442 - 25450; DOI: 10.1021/jp210279r.
- [132] H. D. JANG, S. - J. S. - K. KIM, S. - J. S. - K. KIM, *Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties*, J. Nanoparticle Res., **2001**, *3*, 141 - 147; DOI: 10.1023/A:1017948330363.
- [133] N. XU, Z. SHI, Y. FAN, J. DONG, J. SHI, M. Z. - C. HU, *Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions*, Ind. Eng. Chem. Res., **1999**, *38*, 373 - 379; DOI: 10.1021/ie980378u.
- [134] D. C. HURUM, K. A. GRAY, T. RAJH, M. C. THURNAUER, *Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO<sub>2</sub>: Surface versus Lattice Mechanisms*, J. Phys. Chem. B, **2005**, *109*, 977 - 980; DOI: 10.1021/jp045395d.
- [135] T. A. KANDIEL, L. ROBBEN, A. ALKAIM, D. BAHNEMANN, *Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities.*, Photochem. Photobiol. Sci., **2012**, *12*, 602 - 609; DOI: 10.1039/c2pp25217a.
- [136] P. ATKINS, J. DE PAULA, *Physical Chemistry*, Oxford, **2006**.
- [137] D. TSUKAMOTO, A. SHIRO, Y. SHIRAIISHI, Y. SUGANO, S. ICHIKAWA, S. TANAKA, T. HIRAI, *Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production from Ethanol / O<sub>2</sub> System Using TiO<sub>2</sub> Loaded with Au–Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles*, ACS Catal., **2012**, *2*, 599 - 603; DOI: 10.1021/cs2006873.
- [138] L. Y. CHEN, S. JAENICKE, G. K. CHUAH, H. G. ANG, *UV absorption study of solid catalysts: Interaction of framework titanium with hydrogen peroxide*, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, **1996**, *82*, 203 - 208; DOI: 10.1016/S0368-2048(96)03072-1.

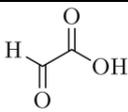
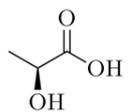
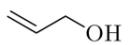
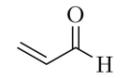
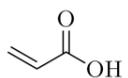
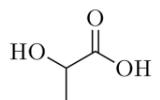
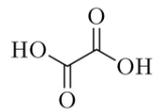
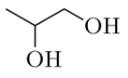
- [139] X. LI, C. CHEN, J. ZHAO, *Mechanism of Photodecomposition of  $H_2O_2$  on  $TiO_2$  Surfaces under Visible Light Irradiation*, *Langmuir*, **2001**, *17*, 4118 - 4122; DOI: 10.1021/la010035s.
- [140] C. TURCHI, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, *J. Catal.*, **1990**, *122*, 178 - 192; DOI: 10.1016/0021-9517(90)90269-P.
- [141] S. GOLDSTEIN, G. CZAPSKI, J. RABANI, *Oxidation of Phenol by Radiolytically Generated  $\cdot OH$  and Chemically Generated  $SO_4^{\cdot -}$ . A Distinction between  $\cdot OH$  Transfer and Hole Oxidation in the Photolysis of  $TiO_2$  Colloid Solution*, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6586 - 6591; DOI: 10.1021/j100077a026.
- [142] K. ISHIBASHI, A. FUJISHIMA, T. WATANABE, K. HASHIMOTO, *Detection of active oxidative species in  $TiO_2$  photocatalysis using the fluorescence technique*, *Electrochem. commun.*, **2000**, *2*, 207-210; DOI: 10.1016/S1388-2481(00)00006-0.
- [143] G. - W. WANG, J. - J. XIA, C. - B. MIAO, X. - L. WU, *Environmentally Friendly and Efficient Synthesis of Various 1,4 - Dihydropyridines in Pure Water*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 454 - 459; DOI: 10.1246/bcsj.79.454.



## 8 Anhang

### 8.1 Weitere HPLC - Substanzen

Tabelle 8.1: Verwendete Kalibrationsgeraden der restlichen gemessenen Substanzen zur Bestimmung ihrer Konzentration in  $\text{mmol L}^{-1}$  aus der Fläche (A) eines Peaks, mit dazugehörigen Bestimmtheitsmaßen ( $R^2$ ), sortiert nach Retentionszeiten. Die Proben wurden bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Das injizierte Probenvolumen betrug  $350\text{ }\mu\text{L}$  und die Flussgeschwindigkeit der  $5\text{ mM H}_2\text{SO}_4$ , welche den Eluenten darstellt, betrug  $0,6\text{ mL / min}$ .

Substanz	Strukturformel	Retentionszeit [min]	Kalibrationsgerade	$R^2$
Glyoxylsäure		10,15	$c = 7,69 \cdot 10^{-07} \cdot A$	1,00
L - Milchsäure		13,33	$c = 9,64 \cdot 10^{-08} \cdot A$	1,00
Allylalkohol		13,83	$c = 1,30 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Acrolein		17,73	$c = 3,27 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
1, 3 - Propylenglycol		17,85	$c = 8,01 \cdot 10^{-07} \cdot A$	1,00
Acrylsäure		19,17	$c = 2,01 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
D, L - Lactaldehyd		22,32	$c = 1,99 \cdot 10^{-06} \cdot A$	1,00
Oxalsäure		> 40	-	-
1, 2 - Propylenglycol		> 40	-	-

## 8.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8.2: Liste aller verwendeten Chemikalien mit dazugehörigen Reinheiten und Bezugsquellen

Chemikalien	Reinheit	Bezugsquelle
1 - Propanol	≥ 99,5 %	Carl Roth
1, 2 - Propylenglycol	99,5 %	Fluka
1, 3 - Propylenglycol	99,6 %	Fluka
Acetylaceton	≥ 98 %	Carl Roth
Acetaldehyd	≥ 99,5 %	Carl Roth
Acrolein	90 %	Sigma - Aldrich
Acrylsäure	99 %	Sigma - Aldrich
Aeroxide® TiO <sub>2</sub> P25	80 % A, 20 % R	Evonik
Allylalkohol	99 %	Sigma - Aldrich
Ameisensäure	≥ 95 %	Sigma - Aldrich
Ammoniumacetat	≥ 96 %	Carl Roth
Bariumsulfat (wasserfrei)	99 %	Sigma - Aldrich
Brookit	100 % B	Sigma - Aldrich
Calcium - L - Lactat Pentahydrat	Ph Eur	Fluka
Deionisiertes Wasser	18,2 MΩ cm <sup>-1</sup>	Satorius arium®
D, L - Lactaldehyd - Lösung	1 mol L <sup>-1</sup>	Sigma Aldrich
Essigsäure	100 %	Carl Roth
Ethanol (unvergällt)	≥ 99,8 %	Carl Roth
Ethylenglycol	≥ 99,5 %	Sigma - Aldrich
Formaldehyd (Lösung)	≥ 37 %	Carl Roth
Glycolsäure	zur Synthese	Merck
Glyoxylsäure - Lösung	50 % in Wasser	Merck
Hombikat UV100	100 % A	Huntsman
Meerettich - Peroxidase	gefriergetrocknet	Sigma - Aldrich
Methanol	≥ 99,9 %	Carl Roth
Natriumacetat - Trihydrat	≥ 99,5 %	Merck
Natriumdihydrogenphosphat	≥ 99,0 %	Fluka
Oxalsäure	≥ 99 %	Sigma - Aldrich
<i>p</i> - Hydroxyphenyl - Essigsäure	98 %	Sigma - Aldrich
Propionaldehyd	97 %	Sigma - Aldrich
Propionsäure	≥ 99,5 %	Merck
Rutil E3 - 231 - 034 - 007	100 % R	Huntsman
Trizma® base	≥ 99,9 %	Sigma - Aldrich
Verdünnte Salzsäure	1,00 mol L <sup>-1</sup>	Carl Roth
Wasserstoffperoxyd - Lösung	30 %	Sigma - Aldrich

### 8.3 TAUC plots

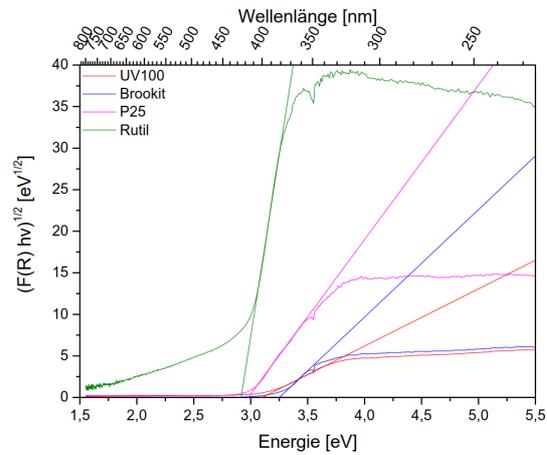


Abb. 8.1: TAUC plots der verwendeten Katalysatoren UV100, P25, Brookit und Rutile gemessen in Pulverform, aufgenommen mit  $\text{BaSO}_4$  als Weißabgleich.

### 8.4 Kalibrationskurven der verwendeten NASH - Farbstoffe

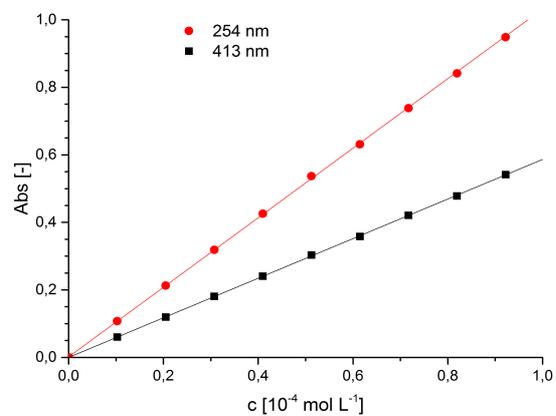


Abb. 8.2: Kalibrationsgeraden der beiden UV - und vis -  $\lambda_{\text{max}}$  von DDL. Die Steigungen der jeweiligen Farbstoffe betragen  $5864 \pm 15 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9999$ ) für 413 nm und  $10304 \pm 39 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9999$ ) für 254 nm.

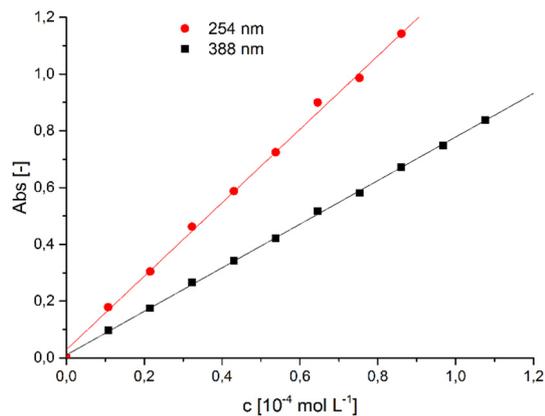


Abb. 8.3: Kalibrationsgeraden der beiden UV - und vis -  $\lambda_{\max}$  von DDC. Die Steigungen der jeweiligen Farbstoffe betragen  $7679 \pm 59 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9995$ ) für 388 nm und  $12942 \pm 157 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9987$ ) für 254 nm.

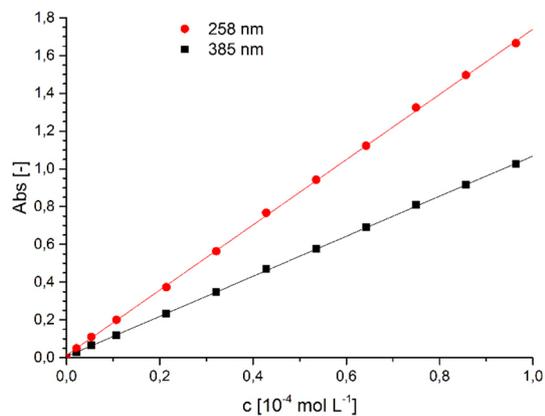


Abb. 8.4: Kalibrationsgeraden der beiden UV - und vis -  $\lambda_{\max}$  von DDE. Die Steigungen der jeweiligen Farbstoffe betragen  $10607 \pm 36 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9999$ ) für 385 nm und  $17263 \pm 76 \text{ L mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9998$ ) für 258 nm.

## Publikationsliste

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

J. W. Melcher, N. Barth, C. Schilde, A. Kwade, D. W. Bahnemann, *Influence of  $TiO_2$  agglomerate and aggregate sizes on photocatalytic activity*, J. Mater. Sci., **2017**, *52*, 1047 - 1056; DOI: 10.1007/s10853-016-0400-z.

A. Barhoum, J. W. Melcher, G. V. Assche, H. Rahier, M. Bechelany, M. Fleisch, D. W. Bahnemann, *Synthesis, growth mechanism and photocatalytic activity of Zinc Oxide nanostructures: Porous microparticles versus nonporous nanoparticles*, J. Mater. Sci., **2017**, *52*, 2746 - 2762; DOI: 10.1007/s10853-016-0567-3.

J. W. Melcher, S. Feroz, D. Bahnemann, *Comparing Photocatalytic Activities of Commercially Available Iron Doped and Undoped Aeroxide  $TiO_2$  P25 Powders*, J. Mater. Sci., **2017**; DOI: 10.1007/s10853-017-0865-4.

### Wissenschaftliche Vorträge:

J. W. Melcher, A. Möller, *Modifizierungs- und Formulierungsstrategien für nanopartikuläre Beschichtungen am Beispiel von Aluminiumoxid und Titandioxid*, Workshop „NANOKOMP - Nanostrukturierte Kompositmaterialien - von der Entwicklung in die Produktion und Anwendung“, **01. Oktober 2014**, Braunschweig, Germany.

J. W. Melcher, *Sol - Gel Synthesis of (Meso?) - porous Brookite and its Photocatalytic Activity*, Russian - German Workshop, **06. - 09. Oktober 2014**, Hannover Germany.

J. W. Melcher, *Influence of  $TiO_2$  Agglomerate and Aggregate Sizes on Photocatalytic Activities*, Russian - German Workshop, **15. - 19. Juni 2015**, Peterhof, Russia.

J. W. Melcher, *Sol - Photocatalytic Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols*, Russian - German Workshop, **28. - 30. November 2016**, Hannover Germany.

**Posterpräsentationen:**

J. W. Melcher, D. W. Bahnemann, *Enhanced Non-Toxic Photoactive Transparent Titania Thin Film Coatings*, JEP - 13, 3<sup>rd</sup> European Symposium on Photocatalysis, **25. - 27. September 2013**, Portorož, Slovenia.

J. W. Melcher, D. W. Bahnemann, *Enhanced Non-Toxic Photoactive Transparent Titania Thin Film Coatings*, 1<sup>st</sup> Conference of Scientific Cooperation between Lower Saxony and Israel, **06. - 07. Oktober 2013**, Hannover, Germany.

J. W. Melcher, N. Barth, D. W. Bahnemann, *Effect of the Milling Duration on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>*, IPS - 20, 20<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, **27. Juli - 01. August 2014**, Berlin, Deutschland.

J. W. Melcher, N. Barth, D. W. Bahnemann, *Formulierungsstrategien für nanopartikuläre Beschichtungen am Beispiel von TiO<sub>2</sub>*, Workshop „NANOKOMP – Nanostrukturierte Kompositmaterialien - von der Entwicklung in die Produktion und Anwendung“, **01. Oktober 2014**, Braunschweig, Germany.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Johannes Wilhelm Melcher  
Geburtsdatum: 21.07.1985  
Geburtsort: Hannover  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet

### Studium

Seit 2011 **Promotion** am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover zum Thema „Photokatalytische Oxidation niedermolekularer Alkohole“

2010 - 2011 **Diplomarbeit** am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover zum Thema „Herstellung und Charakterisierung von Titandioxid - Suspensionen für die Bauindustrie“

2009 - 2010 **Auslandssemester** an der Universität Stockholm am Institut für Organische Chemie zum Thema „Synthesis of Dinuclear Imidazole Complexes and Amide Ligands for the use in Water Oxidation“

2005 - 2011 **Studium** der Chemie an der Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Diplom)

### Allgemeine Hochschulreife

1998 - 2005 **Abitur** am Geschwister Scholl Gymnasium Berenbostel