



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Nano-Ceroxid und Komposite

Bismut substituiertes Ceroxid als Katalysator zur oxidativen Bromierung

Mainz 2019

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich
Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg – Universität Mainz
im Promotionsfach Chemie

vorgelegt von:
Hajo Volker Frerichs

geboren in Walsrode

Dekan: [REDACTED]

Erster Berichterstatter: [REDACTED]

Zweiter Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung:

Erklärung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit Juni 2015 bis Oktober 2019 unter der Betreuung von [REDACTED] am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg – Universität Mainz durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Mainz, 2019

Hajo Frerichs

Danksagung:

In erster Linie möchte ich mich bei [REDACTED] für die Betreuung, Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während meiner Tätigkeit in der Arbeitsgruppe bedanken. Vor allem will ich mich für das Vertrauen in meine Arbeit und für die Freiheit, mit welcher ich meiner Forschung nachgehen konnte, bedanken. Die vielen Inspirationen und offenen Gespräche haben meinen Weg maßgeblich geprägt, meine Sicht auf Probleme erweitert und meine Eigenständigkeit gefördert.

Vielen lieben Dank an [REDACTED] für die Zusammenarbeit und die Hilfestellung zu Beginn des Projektes. Vielen Dank auch für die vielen konstruktiven Gespräche bei denen ich einiges lernen konnte.

Dank gilt auch [REDACTED] für die Hilfestellungen während meiner Arbeit, welche einen wesentlichen Einfluss auf meine Sichtweise zu unterschiedlichsten Fragestellungen hatten und mich zielgerichtet leiteten.

Ich bedanke mich bei [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] sowie [REDACTED] und [REDACTED] (Die „oberflächliche“ Kleingruppe), für die tollen, hilfreichen und erquickenden Gespräche während der ganzen Zeit. Vielen lieben Dank an euch!

Ich will mich auch bei [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] als Kollegen und Kleingruppen-Crew (Kleingruppe-Katalyse) für die vielen tollen Eindrücke und positiven Beiträge zur Forschung bedanken.

Vielen lieben Dank an [REDACTED] für die Zusammenarbeit in oft schwierigen Fragestellungen und natürlich für Kaffee und Musik.

Ein Dank geht auch an [REDACTED] und [REDACTED] für die tollen Gespräche und die lustigen Abende an Maus und Tastatur, die oft Frust und Zweifel aber auch Freude und Spaß brachten.

Ich möchte mich bei [REDACTED] für die eindrucksvollen und sehr fröhlichen Gespräche bedanken. So manche Sprachbarriere kann durch gute Laune und ein Lächeln überwunden werden. So bleibt nur zu sagen „chashm“ und „Was geht ab?“.

Ich bedanke mich bei [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] für die offenen und entspannten Gespräche voller neuer Eindrücke.

Vielen lieben Dank auch an das **Chemikalienlager-Team**. So manche Beschaffungsmaßnahme von Chemikalien wäre ohne euch gescheitert.

Bedanken möchte ich mich auch bei [REDACTED] für Rat und Tat in Sachen NMR-Analytik und Massenspektrometrie.

Ein Dank geht auch an [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] für die wertvolle Unterstützung in Sachen TEM und SEM.

Danke an [REDACTED] für die Unterstützung und Messung der Röntgendiffraktometrie.

Ein großes Dankeschön geht an [REDACTED], denn so manches organisatorische Problem konnte doch oft sehr schnell und einfach gelöst werden.

Ich möchte meinen ganzen **Modulanten, Bacheloranden** und **Masteranden** für die Zusammenarbeit und die teils unterschiedlichen Sichtweisen von Problemen danken. Dies prägte meine zukünftige Denk- und Handlungsweise maßgeblich.

Besten Dank an die ganzen **Kollegen** aus dem [REDACTED]. Es war eine schöne Zeit und ich werde die Erinnerungen, Erfahrungen und Eindrücke für immer behalten. Sie werden mich stets begleiten und sind ein wichtiger Teil meines Lebens.

Danke an die **MoMo-, FAB- und MaKaDi-Gemeinschaften**... es war mir eine Ehre!

Ich möchte mich in besonderer Weise bei meinen **Eltern**, meiner **Schwester**, meinen **Nichten, Verwandten, Freunden** und meiner engsten Vertrauten/Verbündeten [REDACTED] bedanken. Vielen lieben Dank für den Rückhalt in schwierigen Zeiten, für die aufbauenden Worte in zweifelhaften Momenten, für die liebevollen Taten in Augenblicken des Frustes und für die Unterstützung und Stärke in allen Lebenslagen. Solch starke und liebevolle Menschen machen die Zeit unvergesslich und eine Person und dessen Persönlichkeit vollständig.

Vielen lieben Dank!!!

--- drop the mic ---

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1.	Oxidative Halogenierung	3
1.2.	Haloperoxidasen	6
1.2.1.	Häm-Eisen-Haloperoxidase	6
1.2.2.	Vanadium-Haloperoxidase	8
1.2.3.	Biofouling und Antifouling	12
1.2.4.	Haloperoxidase Mimetik	19
1.3.	Oxide des Cers und Bismuts	22
1.3.1.	Das Element Cer	22
1.3.2.	Das Element Bismut	23
1.3.3.	Die Substitution von Ceroxid mit Bismut	24
2	Ergebnisse und Diskussion	25
2.1.	Unpolare Partikelsynthesen	27
2.1.1.	Einleitung	27
2.1.2.	Synthesen und Charakterisierung	28
2.1.3.	Zusammenfassung	51
2.2.	Hydrothermale / Quasi-Hydrothermale Synthesen	53
2.2.1.	Einleitung	53
2.2.2.	Hochtemperatur Hydrothermalsynthesen	54
2.2.3.	Niedrigtemperatur „Quasi-Hydrothermal“-Synthesen	59
2.2.4.	Großsynthese der Nanopartikel	89
2.2.5.	Produktnachweis der oxidativen Bromierung von Phenolrot	95
2.2.6.	Oxidative Bromierung von Thymol und NMR Untersuchung	99
2.2.7.	Polyethersulfon-Komposite	113
2.2.8.	Zusammenfassung	123
2.3.	Sol-Gel-Synthesen	126
2.3.1.	Einleitung	126
2.3.2.	Faktorenplan Synthesen und Analyse	128
2.3.3.	Bismut Substitution und Charakterisierung	141
2.3.4.	Zusammenfassung	179

2.4.	Synthesen über Ethylenglykol vermittelte Fällung	181
2.4.1.	Darstellung der Nanopartikel	183
2.4.2.	(A) Suspensionspartikel	184
2.4.3.	(B) Direkte Funktionalisierung innerhalb der EG-Synthese (DF-NP)	209
2.4.4.	Zusammenfassung	229
2.5.	Gesamtübersicht	232
3	Literaturverzeichnis	233
4	Experimentalteil	269
4.1.	Unpolare Partikelsynthesen	271
4.1.1.	Synthese der Partikel	271
4.1.2.	Entfernung der Oberflächenorganik	272
4.2.	Hydrothermale / Quasi-Hydrothermale Synthesen	274
4.2.1.	Hydrothermale Partikelsynthesen	274
4.3.	Sol-Gel-Synthesen	280
4.3.1.	Durchführung des Faktorenplans	280
4.3.2.	Substitution mit Bismut	281
4.4.	Synthesen des graphitierten Kohlenstoffnitrids (g-C₃N₄)	283
4.5.	Ethylenglykol basierte Synthesen und Umsetzungen	284
4.5.1.	Partikelsynthese und Nachfunktionalisierung mit Ölsäure	284
4.5.2.	Partikelsynthese und direkte Funktionalisierung mit Ölsäure	286
4.6.	Polymerkomposite (PES / Partikel)	288
5	Methoden und Datenbearbeitung	291
5.1.	Allgemeine Methoden	293
5.1.1.	Messung der Röntgendiffraktion und Probenvorbereitung	293
5.1.2.	TEM Messungen	293
5.1.3.	SEM-Messungen	298
5.1.4.	Messung der diffusen Reflektion	299
5.1.5.	FTIR-Messungen	304
5.1.6.	BET-Messungen	304
5.1.7.	Messungen des ζ-Potentials	304

5.1.8.	NMR-Messungen	305
5.1.9.	UV/Vis: Messungen	307
5.1.10.	Zyklustest der Nanopartikel	318
5.1.11.	Durchflusszellen-Messungen	319
5.1.12.	Quantifizierung von Cer und Bismut mittels Photometrie	322
5.2.	Spezielle Methoden: Hydrothermale Partikel	325
5.2.1.	Qualitative Beurteilung des Lichteinflusses auf die Katalyse	325
5.2.2.	Hydrothermal: Thymol Bromierung mittels Katalyse	325
5.3.	Spezielle Methoden: Sol-Gel Partikel	330
5.3.1.	Sol-Gel: Messung oxidative Bromierung der Faktorenplan-Partikel	330
5.3.2.	ICP-MS Analyse zur Löslichkeit	330
5.3.3.	FOX-Test zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid ($g-C_3N_4$)	332
5.3.4.	LED-Photokatalytische Bildung von Wasserstoffperoxid mittels $g-C_3N_4$	335
5.3.5.	Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B	337
5.4.	Spezielle Methoden: Ethylenglykolsynthesen	338
5.4.1.	EG-Partikel: Phosphat abhängige Inhibierung	338
6	Anhang	341
7	Verzeichnisse	357

Zusammenfassung

Katalysen und katalytische Prozesse sind in natürlich vorkommenden Systemen ein wirkungsvolles Mittel, Umsetzungen von Substraten unter Normalbedingungen zu gewährleisten. Der Aufbau von biologisch aktiven Produkten orientiert sich oft an den natürlichen Gegebenheiten und wird stark durch äußere Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Konzentrationen der Substrate und auch von den grundlegenden Substrateigenschaften wie Polarisierung, Atomkomponenten und Wechselwirkungen beeinflusst. Unter Betrachtung von chemischen Reaktionen im täglichen Syntheselaboralltag können äußere Reaktionsparameter wie hohe Temperaturen für Umsetzungen nötig sein. Für natürlich vorkommende Systeme sind solche harschen Bedingungen allerdings unvorteilhaft. Die Natur hilft sich in diesem Bereich durch den Aufbau von Enzymen, um Substratwechselwirkungen zu verbessern (beispielsweise die Polarisierung von Bindungen oder die räumliche Anordnung der Komponenten) und dadurch die Aktivierungsenergie für Prozesse in den Bereich der natürlichen Umgebungsparameter zu bringen. Diese optimierten natürlichen Systeme besitzen eine hohe Effizienz und vor allem eine hohe Spezifität im Produktaufbau.

Neben den organischen Komponenten eines Enzyms und deren Wechselwirkungen finden sich in diesen Systemen oft Cofaktoren, die auf einer Vielzahl reaktiver Metallzentren beruhen. Durch die Mimetik dieser Metallzentren mittels Nanotechnologie rückten in den vergangenen Jahren immer häufiger sogenannte „Nanozymes“ als biomimetische Katalysatoren in den wissenschaftlichen Fokus. Ein System, welches durch Nanopartikel nachgeahmt wurde, ist beispielsweise die Bromoperoxidase-Enzymaktivität, die als Reaktion die oxidative Bromierung nutzt.

Der Schwerpunkt, der hier vorliegenden Arbeit, liegt auf der Weiterentwicklung eines Ceroxid-Nanopartikelsystems zur oxidativen Halogenierung. Ausgehend von Ceroxid, welches eine oxidative Bromierung katalysiert, wurde die Erhöhung der Umsatzraten unter Substitution mit Bismut erreicht. Weiter wurde der Aufbau von Nanopartikel-Polymer-Kompositmaterialien untersucht und so ein katalytisch aktives System aufgebaut. Die Darstellung von Ceroxidnanopartikeln und deren Bismut-Substitution erfolgten mit unterschiedlichen Synthesystemen, wobei die Kapitel der Arbeit nach diesen geordnet sind.

Die unpolare Synthese beschreibt die Synthese von Ceroxid in unpolaren Medien, wobei dieses System keine Bismut-Substitution erlaubte aber dennoch aktive (unsubstituierte) Partikel erzeugte. Bezüglich der Suche nach einer Möglichkeit zum Einbau von Bismut werden, in den darauffolgenden Kapiteln, die Systeme einer

hydrothermalen, einer Sol-Gel und einer wässrigen/ethylenglykolbasierten Synthese beschrieben. In diesen Systemen konnte eine verstärkende Wirkung von Bismut auf die oxidative Bromierung festgestellt werden. Im Falle der hydrothermalen Synthese wurde auch die Mengenskalierung unter Optimierung der Reaktionsbedingungen in einen „quasi“-hydrothermalen Fall erreicht. Dadurch sind auch größere Grammmengen (~ 50 g) an aktiven Partikeln zugänglich. Das Kapitel der Sol-Gel Synthese zeigt durch eine Faktorenplananalyse, dass die Calcinierungsparameter einen Einfluss auf die Aktivität von Ceroxid haben und welche Parameter wichtig, kritisch und wahr sind. Weiter konnten im Falle der Sol-Gel Synthese große Äquivalentmengen an Bismut in den Festkörper eingebaut werden. Unter dem Aspekt einer Bandlückenänderung in den optisch visuellen Bereich ($\lambda \approx 450$ nm) durch Bismutsubstitution konnte ein photokatalytisches System aufgebaut werden. Es zeigte sich, dass eine einfache Anregung über LEDs bereits wirkungsvoll für die Photokatalyse war. Der Aufbau des LED Systems und dessen Prüfung erfolgte unter Verwendung von graphitiertem Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) als Photokatalysator-Testmaterial zur H_2O_2 -Synthese. Für die wässrige/ethylenglykolbasierte Synthese wird die Möglichkeit gezeigt, kleine substituierte Partikel unter milden Bedingungen zu synthetisieren. Diese Bismut-Ceroxid-Partikel zeigten die beste Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung von Phenolrot und konnten, über eine nachträgliche Oberflächenfunktionalisierung mit Ölsäure, in unpolare Phasen überführt werden. Es konnten so gut dispergierbare und substituierte Partikel, welche durch die normale unpolare Synthese nicht zugänglich waren, synthetisiert werden. Als weiteren Schritt wurden die Partikel der hydrothermalen und der ethylenglykolbasierten Synthese in Polymere eingebettet. Es waren so aktive Polymerkompositmaterialien zugänglich, welche als Filtermaterialien Anwendung finden können. Der Aktivitätstest dieser Materialien erfolgte über einen UV/Vis-Durchflusszellen-Eigenbau.

Abstract

Catalysis and catalytic processes in natural systems are an effective way of ensuring the conversion of substrates under normal conditions. The formation of biologically active products often depends on natural conditions and is strongly influenced by external parameters such as temperature, pH-value or substrate concentrations. Also basic substrate properties such as polarization, atomic compositions and molecule interactions are a crucial factor. Especially in the field of external parameters chemical reactions often need higher temperatures as daily laboratory work shows. Those factors can often be disadvantageous for naturally occurring systems. Nature overcomes harsh reaction conditions by enzymes that improve substrate interactions (e.g. the polarization of bonds or the spatial arrangement of components) and thus bring the activation energy for these processes into the range of natural environmental parameters. These optimized natural systems have a high efficiency and high specificity in substrate conversion and product synthesis.

In addition to the organic components of an enzyme and their interactions, these systems often contain cofactors based on a large number of reactive metal centres. Due to the mimetics of these metal centres by applying nanotechnology, so-called "nanozymes", as biomimetic catalysts have increasingly attracted scientific attention in recent years. One system imitated by nanoparticles is the bromoperoxidase enzyme which uses the reaction of an oxidative bromination.

This work focuses on a further development of the cerium oxide nanoparticles for the oxidative bromination of organic components. Based on cerium oxide and its property as an oxidative bromination catalyst an increase in conversion rates was achieved by the incorporation of bismuth as a substitution ion. The aim was to realize the substitution and to investigate the effect on the oxidative bromination ability. Furthermore, nanoparticle-polymer-composite materials were produced and used as a catalytic-bead-column system. The preparation of cerium oxide nanoparticles and their bismuth substitution structures were carried out by building up different synthesis systems, whereby the chapters of the work are arranged according to these.

The nonpolar synthesis describes the synthesis of cerium oxide in nonpolar media. Even though this system did not allow the bismuth substitution it produced active (unsubstituted) particles. Due to the need to find a way to incorporate bismuth in nanoceria, the hydrothermal, sol-gel and aqueous/ethyleneglycol-based synthesis are described in the following chapters. In these systems an enhancing effect of bismuth on the oxidative bromination activity was observed. In case of the hydrothermal synthesis an

upscaling was also achieved by optimization of the reaction conditions to a "quasi" hydrothermal state. Large gram amounts (~ 50 g) of active particles were accessible by this method. The chapter of sol-gel synthesis shows, through a factorial plan analysis (DoE) that the calcination parameters have an influence on the activity of cerium oxide and which of these are the important, critical and true parameters. Furthermore, in case of sol-gel synthesis, large equivalent amounts of bismuth could be incorporated into the cerium oxide structure and a photocatalytic system could be established under the aspect of a band gap change into the optical visual range ($\lambda \approx 450$ nm) by bismuth substitution. It was shown that a simple excitation via LEDs was an effective system for photocatalysis. The LED setup was a home-made system which was tested by graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a model photocatalyst for H₂O₂ synthesis. For the aqueous/ethylene glycol-based synthesis, the possibility of producing small substituted particles under quite mild conditions is shown. These bismuth-cerium-oxide particles showed the best activity with respect to the oxidative bromination of phenol red. Furthermore, these particles could be converted into nonpolar phases by subsequent surface functionalization with oleic acid. Thus well dispersible and substituted particles, which were not accessible by normal nonpolar synthesis, could be synthesized. As a further step, the particles of the hydrothermal and ethylene glycol-based synthesis were embedded in polymers. Active polymer composites were available through this step, which potentially offer the possibility for use as filters and membrane materials. The activity tests of the nanoparticle-polymer-composites were done via a home-made UV/Vis-flow-cell setup.

*Glaube denen, die die Wahrheit suchen,
und zweifle an denen, die sie gefunden haben.*

○○○ *André Gide* ○○○
(frz. Schriftsteller)

1.1. Oxidative Halogenierung

Die oxidative Halogenierung stellt in der organischen Synthese eine weit verbreitete und wichtige Syntheseform dar. Die entstehenden Produkte finden hierbei vielfältige Anwendungen in unterschiedlichen industriellen Bereichen und sind unter anderem für die pharmakologische Anwendung interessant.¹⁻⁵ Abbildung 1.1. zeigt Beispiele für medizinisch unterschiedlich wirksame und erhältliche Substanzen.^{6,7}

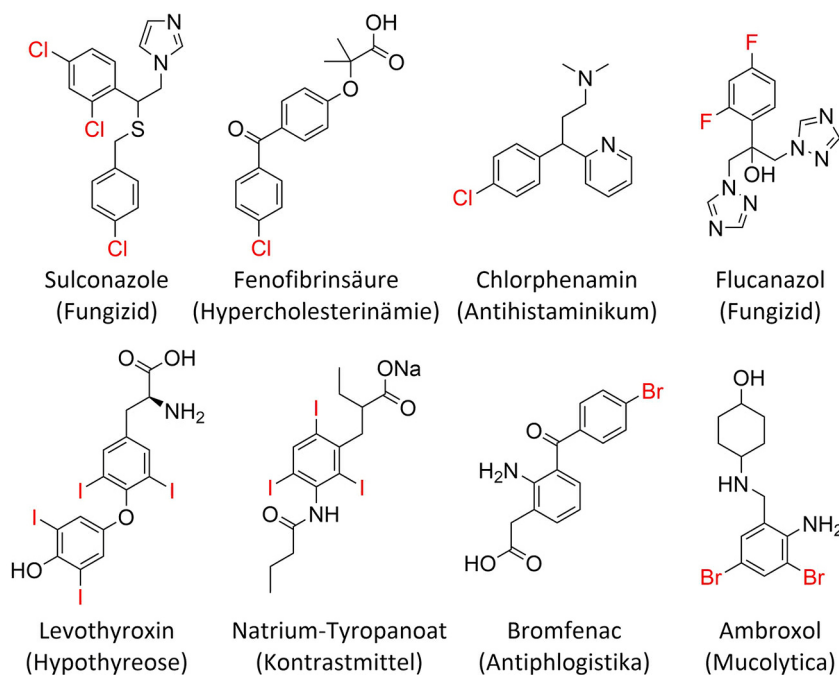


Abbildung 1.1.: Beispiele für halogenierte pharmakologisch wirksame Moleküle.^{6,7}

Im Bereich der halogenierten Substanzen sind bromierte Moleküle aufgrund ihrer breiten Anwendbarkeit in Flammenschutzmitteln, Desinfektionsmitteln, Farbstoffen und Pharmazeutika von besonderem Interesse.^{3,4,8,9} Die Bromierung von Molekülen erfolgt industriell meist über die direkte Umsetzung mit Brom als Reaktand.^{3,8,9} Hierbei können Halogenierungen (Fluorierung, Chlorierung und Bromierung) teils mit sehr harschen und auch risikobehafteten Reaktionsbedingungen verknüpft sein. Weiter sind hoch reaktive Umsetzungen oft mit einer geringen Selektivität verbunden, was Aufreinigungen und auch Prozessparameter meist zu entscheidenden Faktoren macht. Um eine erhöhte Selektivität in den Umsetzungen zu erzielen stehen daher organische Coreagenzien, welche die Umsetzungen selektiver gestalten können, im besonderen Fokus.³ Allerdings bedeutet dies, dass weitere Produktionsschritte für den Aufbau der Coreagenzien nötig sind. Bezüglich dieser Nachteile wurde in den vergangenen Jahren ein biomimetischer Ansatz interessant, welcher die Anwendung von katalytischen Prozessen zur Darstellung von halogenierten Produkten darstellt.

Aus der Natur sind eine Vielzahl von Enzymen bekannt, welche Halogenierungseigenschaften zeigen und durch die halogenierte Moleküle zugänglich sind.¹ In diesem Zusammenhang sind vier große Gruppen an Enzymen von besonderer Bedeutung (Abbildung 1.2.).

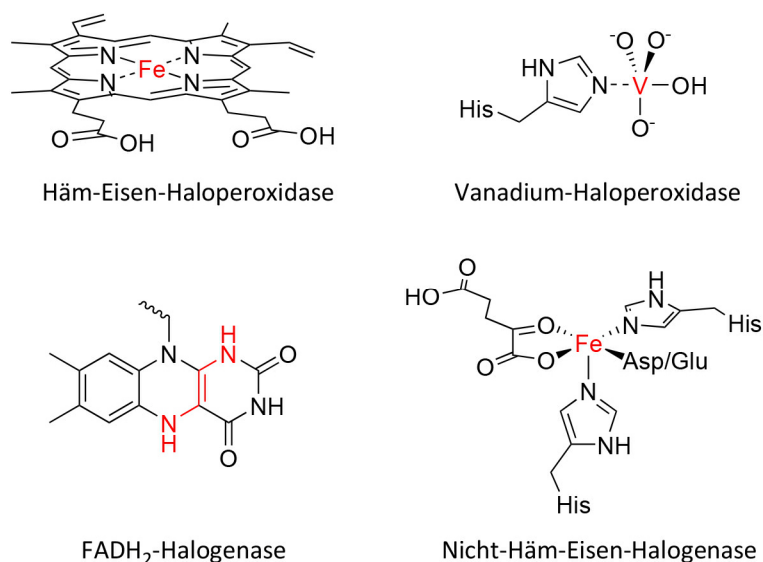
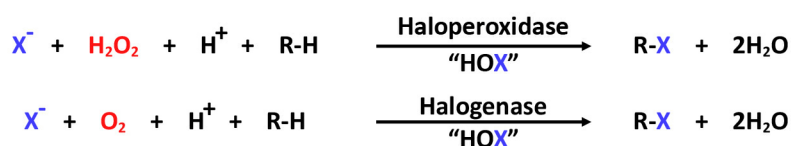


Abbildung 1.2.: Klassen der vier gebräuchlichsten Enzyme. (Oben) Haloperoxidasen. (Unten) Halogenasen.^{1,10}

Die in Abbildung 1.2. dargestellten vier Klassen (Redox-Cofaktoren: Häm-Eisen / Vanadium / Flavin-Adenin-Dinukleotid (FADH₂) / Nicht-Häm-Eisen) lassen sich noch entsprechend ihres Oxidans (Substrat für die Redox-Reaktion) in zwei Überklassen einteilen. Hierbei werden die Häm-Eisen / Vanadium Enzyme aufgrund ihres Peroxid Bedarfes (H₂O₂) als Haloperoxidasen und die FADH₂ / Nicht-Häm-Eisen Enzyme, durch die Verwendung von Sauerstoff (O₂), als Halogenasen bezeichnet.¹ Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Reaktionen, anhand des Oxidans, aufgestellt werden (Reaktionsschema 1.1.).



Reaktionsschema 1.1.: Allgemeine Reaktion beider Klassen an Haloperoxidase und Halogenase.¹¹

Haloperoxidasen und Halogenasen sind nützliche Ausgangspunkte zur Synthese von bioaktiven Naturprodukten. Durch Modifizierungen von Metaboliten, mittels Halogenierungen, wird deren Bioaktivität beeinflusst und es sind neue Substanzen

zugänglich.^{12,13} Bezüglich der Überklassen sind Haloperoxidasen von besonderem Interesse, da Wasserstoffperoxid als Substrat einfach zugänglich und gut dosierbar ist. Ein besonderer Vorteil von enzymatischen Reaktionen sind die recht milden Reaktionsbedingungen, wobei Halogenide direkt umgesetzt werden.¹⁴

Als Reaktionsprodukt der Reaktion wird oft die hypohalogenige Säure beschrieben, welche in diesem Fall als elektrophiles Agens („HOX“ mit „X⁺“) beschrieben werden kann.^{11,14} Aufgrund der hohen Reaktivität von hypohalogenigen Säuren sind diese imstande an Halogenierungen von Elektronendonator-Systemen, in Form einer elektrophilen Substitution, teilzunehmen.^{15–17} Eine weitere Möglichkeit beruht auf der Bildung eines hypohalogenigen Komplexes, ausgehend von der Haloperoxidase, welcher an weiteren Substratumsetzungen beteiligt ist. Hierbei wird von einem Modell ausgegangen bei dem die Umsetzung direkt am Enzymzentrum (Eisen oder Vanadium) zum Komplex führt und dadurch eine bessere Stabilisierung der „X⁺“ Spezies liefert.^{18–20} Die Umsetzung des jeweils elektronegativsten Halogenids gibt den Ausschlag für die Reaktivität und Bezeichnung der einzelnen Enzymeinheit. Für diese ergeben sich so Chloroperoxidasen (CPO / Substrate: Cl⁻, Br⁻, I⁻ / Bsp.: Myeloperoxidase)²¹, Bromoperoxidasen (BPO / Substrate: Br⁻, I⁻ / Bsp.: Eosinophil-Peroxidase)²² und Iodoperoxidase (IPO / Substrate: I⁻ / Bsp.: Thyreoperoxidase).²³

Die generelle Bedeutung von Enzymen zeigt sich nicht nur anhand der oxidativen Halogenierung von Substraten. Weitere interessante Umsetzungen im Bereich der enzymatisch katalysierten Reaktion sind unter anderem Metabolisierungen von Substraten (Epoxidierungen und Cyclisierungen),^{13,24–26} enantioselektive Sulfoxidationen,^{24,25,27,28} generelle Oxidationsreaktionen (Ascorbat^{29,30} / Tryptophan³¹) oder auch weitere meist oxidative Prozesse.^{29–34} Diese Prozesse stellen nur einen kleinen Teil der möglichen Reaktionen dar. Die große Vielfalt an möglichen Reaktionen und deren Nutzen zeigt allerdings die große Bedeutung von Enzymen für das alltägliche Leben.

1.2. Haloperoxidasen

1.2.1. Häm-Eisen-Haloperoxidase

Betrachtet man die Haloperoxidase-Fähigkeit der Häm-Eisen Proteine, so fällt auf, dass das aktive Zentrum stark dem von Cytochrom P450 ähnelt. Auch viele der natürlich vorkommenden Chloroperoxidasen sind Häm-Thiolat-artige Proteinstrukturen und werden oft in Pilzen gefunden.^{35–38} Abbildung 1.3. zeigt die Struktur der, aus *Caldariomyces fumago* (eine filamentöse Pilzart) aufgereinigten, Chloroperoxidase.^{35,38,39}

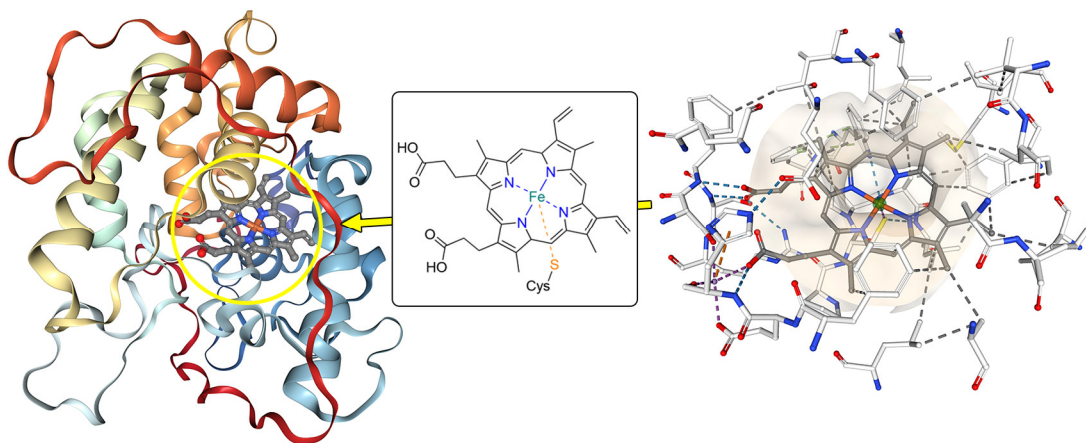


Abbildung 1.3.: Darstellung der Chloroperoxidase des Pilzes (*Caldariomyces fumago*) und dessen Darstellung des Häm-Thiolat-Zentrums (PDB Identifikationsnummer: 2CPO / dargestellt mit NGL).^{38–41}

Die Chloroperoxidase zeigt neben der eigentlichen oxidativen Chlorierung auch andere oxidative Vorgänge, welche anderen Häm-Peroxidasen, Katalasen und dem Cytochrom P450 ähneln.^{35,39} Cytochrom P450 zeigt im Gegensatz zur eigentlichen Chloroperoxidase keine Halogenierungseigenschaften. Hierbei sind die Zentren zwar ähnlich, aber dennoch durch die Polarität der Taschen (Chloroperoxidase: Polare Aminosäuren und Cytochrom P450: Nicht-Polare Aminosäuren) unterschieden.^{37,38} Weiter unterscheiden sich Chloroperoxidase und Cytochrom P450 generell in der zugänglichen Tasche und der Erreichbarkeit des aktiven Zentrums (Cytochrom P450: direkter Zugang zum aktiven Zentrum / Chloroperoxidase: kein direkter Zugang, wodurch eine Umsetzung an der Häm-Kante erfolgt). Durch diese Zugänglichkeit, bezüglich des Substrates im Fall des Cytochrom P450, ist eine hohe Stereoselektivität (Monooxygenase) vorhanden.^{35,37,38,42} Diese Stereoselektivität ist im Falle der Haloperoxidase nicht stark ausgeprägt.⁴³

Mit Bezug auf die eigentliche Haloperoxidase zeigt Abbildung 1.4. den vorgeschlagenen Katalysezyklus für einen möglichen Ablauf der Reaktion. Hierbei scheint

auch die Glutaminsäure eine entscheidende Rolle bezüglich der Substratbindung zu spielen.^{35,37,38,44}

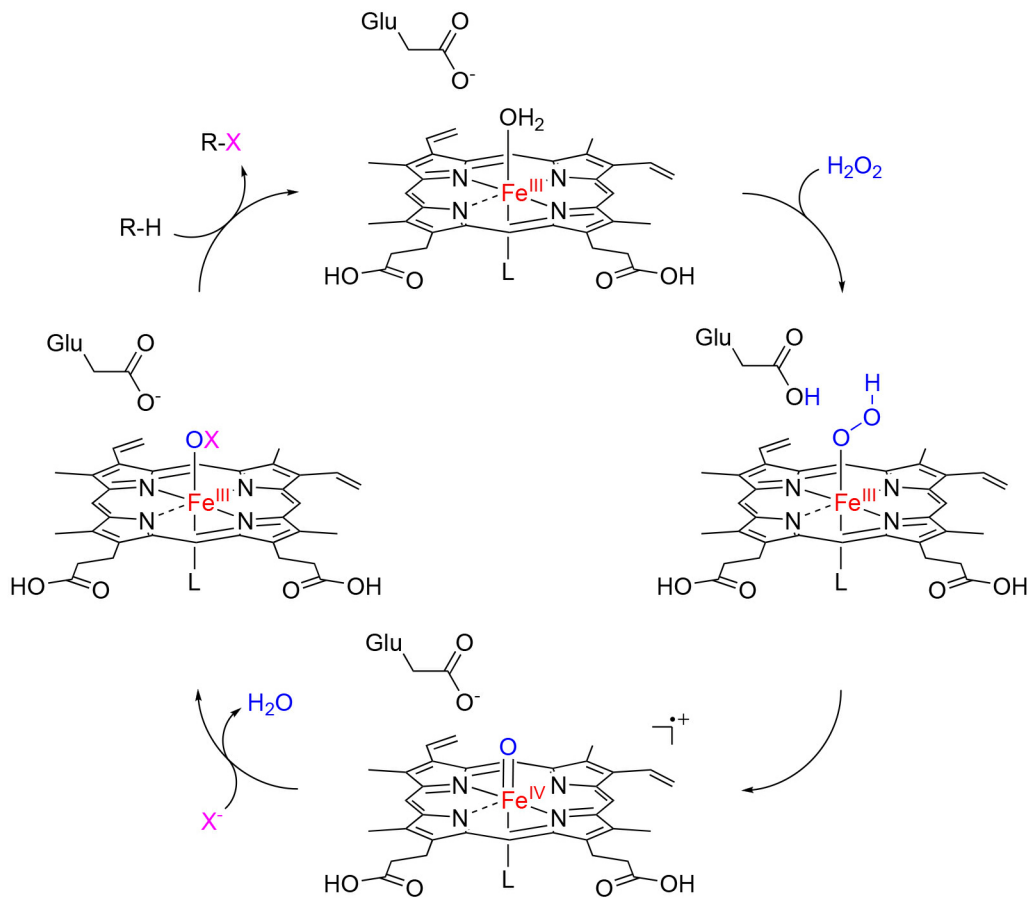


Abbildung 1.4.: Häm-Eisen Haloperoxidase Katalysezyklus.^{18,35,45}

Es ist anzumerken, dass eine reaktive hypohalogenige Säure aus dem Komplex heraus durch Protonierung (Protonierung der „OX“-Gruppe und Abgang) ebenfalls als Halogenierungsspezies entstehen kann. Dies wird unter anderem durch eine teils geringere Enzymspezifität (im Falle der Chlorperoxidase), als theoretisch möglich und bezüglich der gebildeten Produkte, gestützt. Demnach werden Produkte aus der Lösung heraus in einer Art gebildet, wie es für eine molekulare hypohalogenige Spezies zu erwarten wäre.^{18,35,43,46,47} In natürlicher Umgebung sind eine Vielzahl von Häm-Eisen-basierten Peroxidasen bekannt. Diese konnten unter anderem aus Pilzen (*Caldariomyces fumago* (Chlorperoxidase)⁴⁸ / *Agrocybe aegerita* (*A. aegerita* peroxidase (AaP))⁴⁹), Algen (*Penicillium capitatus* (Bromperoxidase)⁵⁰ / *Cystoclonium purpureum* (Bromperoxidase)⁵¹), Säugetieren (*Homo sapiens* (Myeloperoxidase)⁵²) oder auch Bakterien (*Streptomyces toyocaensis* (Chlorperoxidase / Bromperoxidase)⁵³) extrahiert werden.^{35,54}

1.2.2. Vanadium-Haloperoxidase

Eine weitere Klasse der Haloperoxidasen stellt die Vanadium-abhängige Haloperoxidase dar. Im Gegensatz zur Häm-Eisen-Haloperoxidase wird hier kein Oxidationsstufenwechsel am Vanadium, als Cofaktor, erwirkt. Vanadium wirkt hier als Lewis-Säure und kann durch die Elektronenpaarakzeptor Eigenschaften Wasserstoffperoxid als Oxidans binden.^{18,47} Die ersten Vanadium-abhängigen Haloperoxidasen wurden um 1980 entdeckt. Die Extraktion der Enzyme konnte erfolgreich aus Braunalgen (*Phaeophyceae*), speziell *Ascophyllum Nodosum*, durchgeführt werden, wobei Versuche zur Aktivität eine Iodo- und Bromoperoxidase Fähigkeit zeigten.^{18,47,55,56} Nach dieser Entdeckung wurden viele weitere Vanadium-Haloperoxidasen aus Pilzen (Chloroperoxidasen), Bakterien (Chloroperoxidasen / Bromoperoxidasen) und speziell aus Algen (Bromoperoxidasen) gewonnen.^{24,57,58} Abbildung 1.5. zeigt die Struktur einer Vanadium-Bromoperoxidase der Alge „*Ascophyllum Nodosum*“ zusammen mit seiner Vanadat-Einheit.^{40,59}

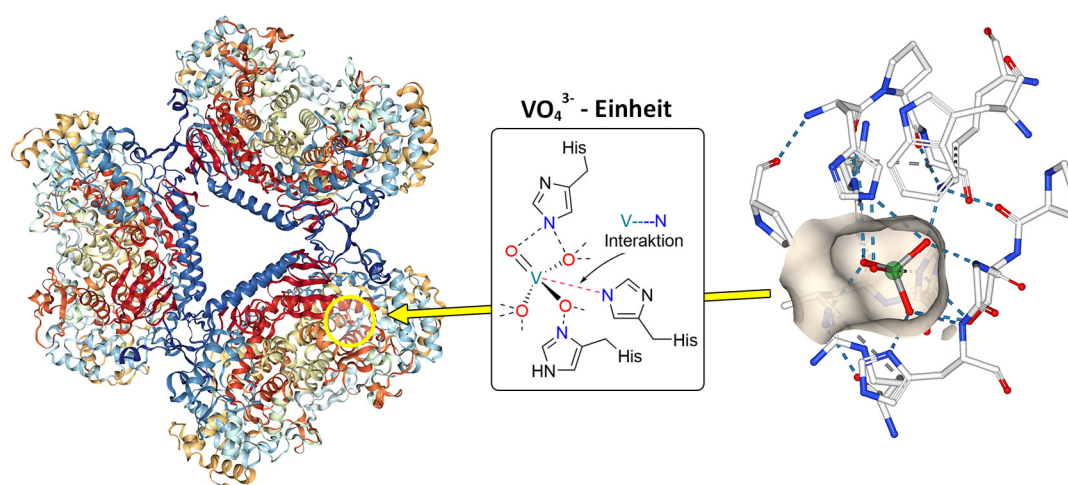
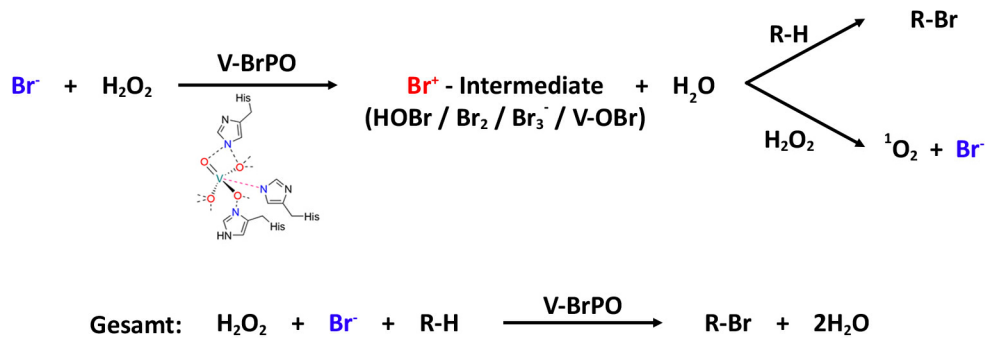


Abbildung 1.5.: Darstellung der Vanadium Bromoperoxidase der Alge *Ascophyllum nodosum* und deren VO_4^{3-} -Einheit (PDB Identifikationsnummer: 5AA6 / dargestellt mit NGL).^{40,41,59}

Der Mechanismus der oxidativen Bromierung mittels Vanadium-Haloperoxidase ist seit der Entdeckung Gegenstand der Forschung. Verschiedenste Vorschläge eines Mechanismus sind in der Literatur vorhanden und dennoch untereinander teils nicht vereinbar. Bromid als Halogenquelle wird zu einem reaktiven Intermediat (HOBr / Br_2 / Br_3^- / V-OBr) umgesetzt. Die jeweiligen Intermediate sind denkbare Kandidaten, welche sich aus der $2e^-$ -Oxidation von Bromid ergeben und eine Bromierung (oxidativ) durchführen könnten.^{24,60} Neben der Bildung des oxidativ bromierten Produktes, ist auch die Bildung von Singulett Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) über die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid unter Einfluss der aktiven Br^+ -Spezies ein möglicher und beobachteter Weg.^{61,62} Die Bildung von Singulett-Sauerstoff wurde anhand der

Chemilumineszenz, bei einer Wellenlänge von 1268 nm, beobachtet.⁶² Eine vereinfachte Darstellung der Gesamtreaktion ist im Reaktionsschema 1.2. dargestellt.^{24,63,64}



Reaktionsschema 1.2.: Vereinfachte Gesamtreaktion der Vanadium Bromoperoxidase.^{24,63,64}

Interessant ist, dass diese Chemilumineszenz auch nach Verbrauch der organischen Spezies beobachtet wurde und eine Zugabe von Histidin und Azid das „Löschen“ der Chemilumineszenz zur Folge hatte.⁶² Dies könnte ein Hinweis auf die Blockierung des aktiven Zentrums (Vanadium) geben, wodurch die Bildung einer Br^+ -Spezies unterdrückt wird.^{61,62} Die Singulett-Sauerstoff Bildung wurde in Abwesenheit einer Bromid-Quelle nicht beobachtet und zeigt, dass eine Br^+ -Spezies für die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid nötig ist. Sie kann somit keine direkte enzymatische Reaktion sein.⁶¹ Es gibt eine Vielzahl von stabilisierenden Gruppen, welche die Vanadat-Spezies umgeben und so eine Beeinflussung der Umgebung bedeuten. DFT Rechnungen und ^{51}V -Experimente zeigten, dass ein spezieller Mechanismus auch Reaktionsumgebungen wie pH-Werte berücksichtigen müsste.^{65–69} Abbildung 1.6. zeigt das (errechnete) Fraktionen-Diagramm der unterschiedlichen Vanadium(V)-Spezies unter Einfluss des pH-Wertes.

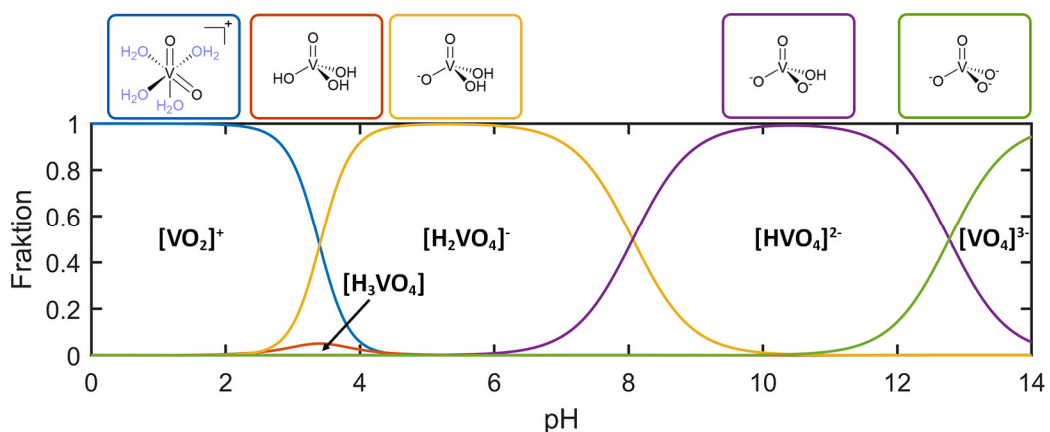


Abbildung 1.6.: Fraktionen der protonierten Vanadiumspezies („Chemical Equilibrium Diagrams“ mit einer Gesamtionenstärke von 1 M und $c(\text{V(V)})=1 \mu\text{M}$).^{65–74}

Der Umstand, dass Vanadat als dreifach negativ geladenes Ion vorliegt, ist erst bei hohen pH-Werten gesichert. Dennoch ist es innerhalb des Enzyms eine mögliche ionische Form. Eine genaue Entscheidung, in welcher Protonierungsstufe Vanadium innerhalb des Enzyms vorliegt, ist auch aufgrund der Umgebung nicht möglich. Daher wird Vanadium oft als VO_4^{3-} -Cofaktor beschrieben und gesetzt. Das der pH-Wert eine wichtige Rolle für die Aktivität spielt, zeigt sich im Unterschied der optimalen pH-Werte für Chloro- und Bromperoxidasen (VCPO: pH 4,5-5,0 und VBPO: pH 5,5-6,0). Weiter zeigen auch Modifikationen der Enzyme einen Einfluss auf den optimalen pH-Bereich, was wahrscheinlich durch die Änderung der Umgebung des Cofaktors bestimmt wird.⁷⁵ Ein möglicher Mechanismus der oxidativen Bromierung ist in Abbildung 1.7. dargestellt.^{11,18,26,76,77}

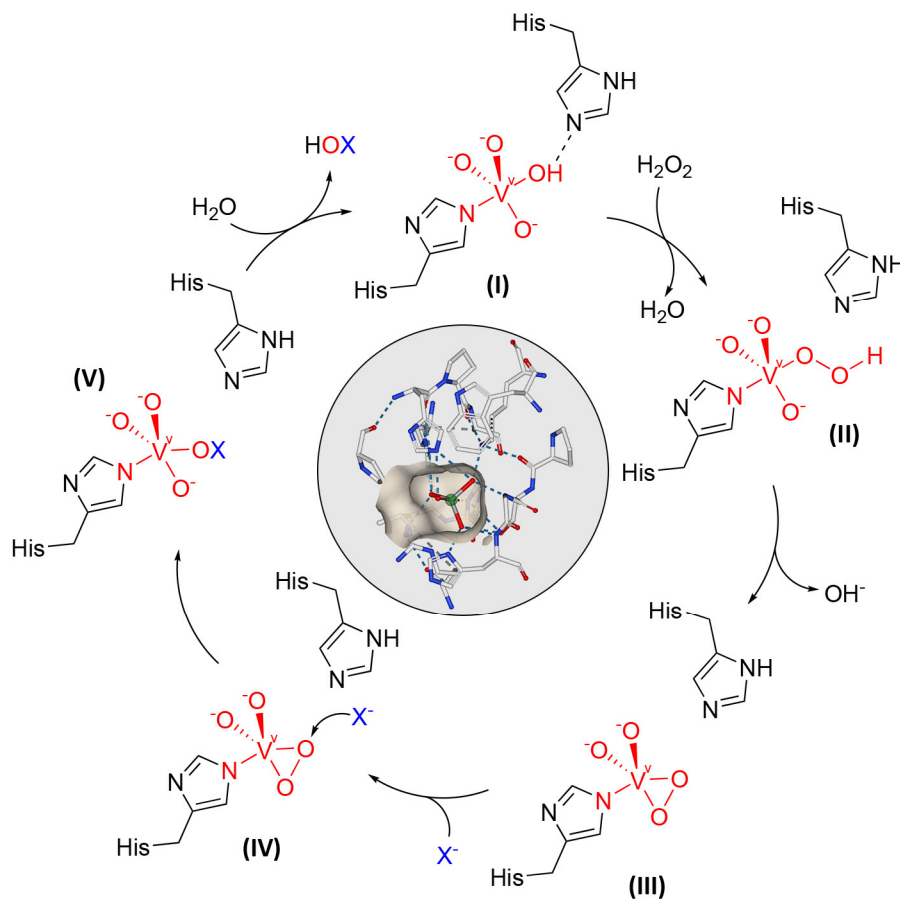


Abbildung 1.7.: Vorgeschlagener Mechanismus der Vanadium Haloperoxidase.^{11,18,26,67,76–78}

Die Vanadium-Haloperoxidase spielt eine wichtige Rolle im Bereich der marinen Umgebung und der marinen Organismen. Hier sind alle Quellen (Vanadium und Halogenide) stets präsent und werden daher von den Organismen genutzt. Es wird angenommen, dass Halogenide mit Konzentrationen von $\sim 536 \text{ mM}$ Chlorid,

~0,8 mM Bromid, ~74 μM Fluorid und ~0,4 μM Iodid in den Weltmeeren vorhanden sind und Vanadium eine Konzentration von $1,7 \text{ mg m}^{-3}$ besitzt.^{79,80} Obwohl in den Weltmeeren weit mehr Chlorid als Bromid vorhanden ist, sind es doch die Bromoperoxidasen, welche häufig im marinen System vorkommen. Im besonderem Maße sind Haloperoxidasen in der marinen Umgebung an der Bildung von flüchtigen Organohalogenespezies (Bsp. Chlormethan (CH_3Cl), Bromoform (CHBr_3), Dibrommethan (CH_2Br_2), Iodoethan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$), Bromiodomethan (CH_2BrI) und weitere) beteiligt. Diese werden in die Atmosphäre eingetragen und tragen signifikant zum Gesamthaushalt an halogenierten Gasphasenspezies bei.^{58,63,81,82} Neben den leichtflüchtigen Verbindungen stellen Organobromverbindungen biologisch aktive Moleküle dar. Besonders im Bereich der pharmazeutischen Industrie zeigen diese Moleküle fungizide, antibakterielle, antiseptische und eine Vielzahl weiterer Eigenschaften.^{8,9} Es ist bekannt, dass Bromoperoxidasen auf der Basis von Vanadium eine Vielzahl von Organobrommolekülen erzeugen und diese auch selbst nutzen.^{24,54,79,83,84} Im Laufe der Zeit konnten aus verschiedensten Algen- oder Korallenarten aktive Peroxidasen und deren Umsetzungsprodukte extrahiert und bestimmt werden (Bsp.: Braunalgen: *Ascophyllum nodosum* und *Fucus distichus* / Rotalgen: *Corallina officinalis* und *Delisea pulchra* / Korallen: *Sarcophyton* (Lederkoralle) und *Alcyonium roseum*).^{58,64,81} Viele dieser Verbindungen zeigten eine Bioaktivität gegenüber den verschiedensten Bakterien.⁸¹

1.2.3. Biofouling und Antifouling

Allgemein

Die Kolonisierung von Bakterien ist die Hauptursache zur Ausbildung von Biofilmen und damit von Fouling allgemein. Ein Biofilm ist allgemein betrachtet ein Aggregat von Bakterien, dass von einer schleimartigen Matrix aus Kohlenhydraten zusammengehalten wird. Biofilme können sich auf allen Oberflächen ausbilden, wobei die Matrix aus Kohlenhydraten (Polysaccharide) die Bakterien irreversibel auf die Oberfläche bindet.⁸⁵ Biofouling ist in vielen Bereichen des täglichen Lebens ein Problem und Strategien, dagegen vorzugehen, sind zahlreich und nicht selten von der Natur inspiriert.^{86–89}

Medizin

Fouling spielt unter anderem im medizinischen Sektor eine große Rolle und verursacht Kosten in Milliardenhöhe. Nach Angaben des CDC (US) verursachte die Bildung von Biofilmen 2002 fast 1,7 Millionen Fälle (98987 Todesfälle) von Infektionen (engl.: „*Healthcare-Associated Infections (HAIs)*“*) verbunden mit Biofilmbildungen auf Oberflächen (Türen, Betten, medizinische Instrumente, Katheter, etc.).^{90,91} 2007 wurde eine Summe von 35,7-45,0 Milliarden USD ermittelt, welche die Kosten, der durch Biofilmbildung hervorgerufenen Infektion, beziffert (20549-25903 USD pro Patient).^{91–94}

Schifffahrt und marine Umgebung

Unter Betrachtung der marinen Umgebung ist zu erkennen, dass Biofouling ebenfalls ein nicht zu unterschätzender Faktor für die Schifffahrt oder auch generell für Strukturen in Gewässern ist. Biofouling auf Oberflächen von Schiffen sorgt hierbei für eine erhöhte Reibung im Wasser, und dies führt unweigerlich zu einem erhöhten Treibstoffverbrauch. Die Minimierung der Schiffshüllenrauhigkeit ist hierbei ein nur logischer Schritt um die Reibung zu verringern.^{87,95,96} Kostenberechnungen bezogen auf die Flotte der US Navy belaufen sich auf ungefähr 180-260 Millionen USD pro Jahr an zusätzlichen Spritkosten aufgrund eines 6-45 % erhöhten Spritverbrauchs^{91,97,98} und auf fast 1 Milliarde USD als totale Kosten (Reparatur, Sprit, Hüllennachbearbeitung, etc.).⁹⁹ Berechnungen zum zusätzlichen Spritverbrauch für die global agierenden Schiffsflotten (Handelsflotten) wird für 2020 auf ca. 150 Milliarden USD geschätzt, was 1238 Millionen Tonnen zusätzliches CO₂ bedeutet.⁹⁹ Abbildung 1.8. zeigt schematisch die Bildung eines Biofilmes und des Makro-Biofouling einer Oberfläche, bezogen auf die marine Umgebung. Durch die Anhaftung der Bakterien an die Oberfläche und der Ausbildung eines Biofilms liefern diese die Grundlage für weitere makroskopische Besiedler.^{97,99–101}

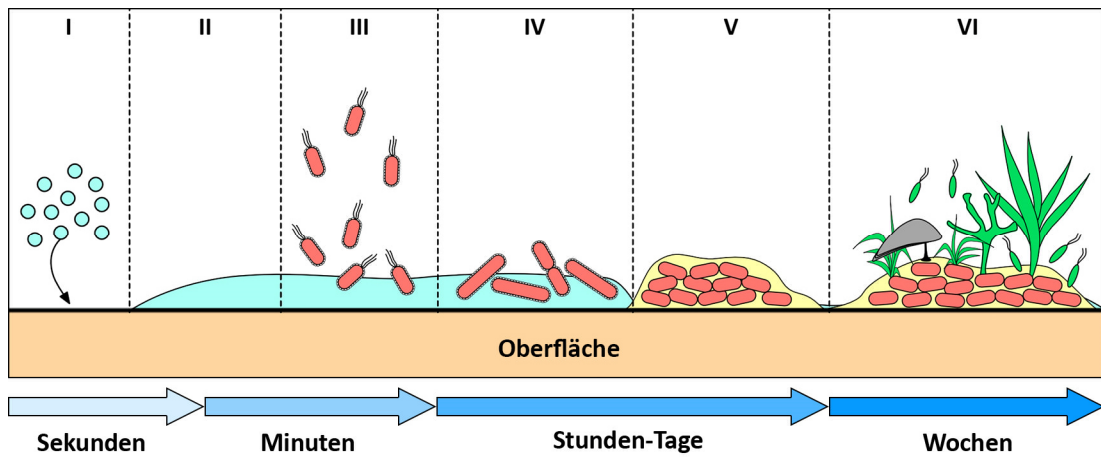


Abbildung 1.8.: Biofilmbildung auf Oberflächen im marinen Bereich. (I) Anheftung von Organik (Nährstoffe). (II) Ausbildung des Nährstofffilmes. (III) Reversible Anheftung von Bakterien. (IV) Bakterienproliferation. (V) Ausbildung des Biofilmes und der schleimigen Matrix. (VI) Anheftung makroskopischer Besiedler.^{97,99,100,102}

Natürlich nachgeahmte Lösungsansätze zur Vermeidung von Biofouling gründen sich auf physikalischen und (bio)chemischen Grundgedanken.^{95,96,102–107} In Bezug auf zur Zeit angewandter und erforschter Antifouling-Strategien stehen im besonderen Fokus Oberflächen welche morphologisch verändert (engl. „*Shark-skin-Effect*“),^{108,109} superhydrophob (keine Anlagerung von Organik),¹¹⁰ superhydrophil (permanenter Wasserfilm),¹⁰³ mit natürlichen Antifouling-Produkten versetzt,^{111–115} oder auch Enzym-basiert sind.¹⁰⁷ Bezüglich physikalischer Methoden ist hierbei von großem Nutzen, dass in offenen Gewässern ein Fluss die Anheftung weiter verringert. Ein guter Fluss und eine gute Strömung sind vorteilhaft und bedeuten eine Art mechanische Reinigung der Oberflächen.^{109,116} Ein Problem stellen dagegen statisch ausgelagerte Strukturen dar, da eine Strömung nur eingeschränkt vorhanden ist und somit die Oberfläche nicht ständig mit Medium erneuert wird (bsp.: Häfen, Piers, Kais, etc.). Sollte sich ein Biofilm auf einer Oberfläche gebildet haben, so wird dieser auch über die Zeit mit makroskopischen Besiedlern übersät werden.

Biozide

Im Antifouling Bereich wurden über die Jahre hinweg unterschiedlichste Biozide und Antifouling Reagenzien angewendet.^{117,118} Das eine teils hohe Gefahr von den verwendeten Bioziden ausgeht, zeigt sich besonders im Verbot von Irgarol (Cybutryn), welches aufgrund der erhöhten Persistenz und Toxizität der Abbauprodukte in der Kritik stand und daher seit 2016, gemäß des Durchführungsbeschlusses 2016/107 (EU) (Richtlinie 98/8/EG), nicht mehr angewendet werden darf.^{119–122} Als Alternative Strategie hat sich über die letzten Jahre besonders Kupfer in der Form von Cu_2O als

Antifoulingmittel durchgesetzt. Kupfer als Antifoulingstoff ist bereits seit Anfang des 17ten Jahrhunderts bekannt (~1618) und wurde Mitte des 19ten Jahrhunderts bereits als Farbanstrich verwendet.^{117,123} Heutzutage werden unterschiedlichste Farb- und Harzformulierungen mit zum Teil ~50 % an Cu₂O mit dazugehörigen Cobioziden und oder organischen „Booster“ Zusätzen verwendet.^{87,102,124} Obwohl die Löslichkeit von Kupferoxid nicht hoch ist ($\log_{10}m(\text{Cu})^{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = -3,40 \pm 0,01$ ($[m(\text{Cu})] = \text{mol kg}^{-1}$))¹²⁵ ist dennoch von einer Löslichkeit auszugehen, welche auch durch die Anwesenheit von Salzen und organischen Komplexbildnern beeinflusst wird.^{125,126} Die Toxizität von Kupfer beruht auf seiner Wirkung in ionischer Form (Cu(I)). Hierbei ist es allgemein nötig, dass eine hohe Konzentration an Kupferionen zur Verfügung steht, wobei diese für Bakterien und Zellen toxisch ist. Die toxische Wirkung beruht auf mehreren unterschiedlichen Wirkmöglichkeiten. Unter anderem werden ein Einfluss auf die Kupfer-Homöostase,¹²⁷ die Bildung von reaktiven Sauerstoff Spezies (engl. „*Reactive Oxygen Species (ROS)*“)¹²⁸ und die Schädigung der DNA¹²⁹ als Hauptwirkungen beschrieben.^{130,131} Aus diesem Grund stellt das Auslaugen von Kupfer aus seinen Oberflächen ein generelles Problem für die Umwelt dar, und es konnte durch mehrere Studien gezeigt werden, dass ein Einfluss auf marine Organismen wie Muscheln, Bakterien oder auch Phytoplankton besteht.^{117,132–135} Verschiedenste Studien zum Auslaugverhalten von kupferbasierten Farben zeigte, dass eine nicht unwesentliche Menge an Kupfer in die Umwelt eingebracht wird. Der Anteil an Kupfer, welcher in die Umwelt eingetragen wird, wird unter anderem durch die Matrix (Farbformulierung) und das Auslagerungsmedium bestimmt. *Valkirs et al.* (2003) zeigten, dass der Eintrag von Kupfer zu Beginn der Auslagerung von Probensträgern mit selbstpolierenden Cu₂O-Farbanstrichen 25-65 µg cm⁻² Tag⁻¹ beträgt und nach einiger Zeit auf einen Wert von 8-22 µg cm⁻² Tag⁻¹ in den ersten 2 Monaten sinkt.¹³⁶ Schon früher zeigten *Thomas et al.* (1999), ebenfalls durch Auslaugungsexperimente einer selbstpolierenden Farbe, dass ein Eintrag von 18,6-21,6 µg cm⁻² Tag⁻¹ möglich ist.¹³⁷ Experimente von *Schiff et al.* (2004) bezüglich der Verwendung von Epoxy (~57,7 % Cu₂O) und Vinyl (~37,25 % Cu₂O) basierten Farben in Kombination mit mechanischen Hüllereinigungen zeigten, dass ein passiver Eintrag von 3,71-4,32 µg cm⁻² Tag⁻¹ erfolgt. Bezogen auf einen Monat wurden so, passiv und ohne Unterwasserreinigung der Hülle, Werte von 21,4-24,9 g Monat⁻¹ beobachtet. Mit zusätzlicher mechanischer Reinigung stiegen diese nur unwesentlich auf 22,2-26,7 g Monat⁻¹, wobei die Rechnungen für ein Boot mit 2,7×9,1 m durchgeführt wurden.¹³⁸ Bezieht man die freiwerdenden Mengen an Kupfer auf die „San Diego Bay“, so erkennt man, dass pro Jahr eine Menge von ≈2,3-2,5 t Kupfer eingebracht wird.^{136,139} Weiter noch konnten *Adeleye et al.* (2016) über einen Zeitraum von 180 Tagen den Eintrag von Nanopartikeln in die Umwelt beobachten. Innerhalb der Messungen wurden mehrere Kupferspezies (Cu₂O / Cu(OH)₂ / CuO /

CuCl₂) beobachtet, welche in ihrem Verhältnis durch das Medium (Frischwasser / Seewasser) unterschiedlich stark vorhanden waren.^{124,140}

Einfluss auf die Zell-Zell Kommunikation

Als alternative Form, Biofouling von Oberflächen zu unterdrücken, rückt die Anwendung enzymatisch aktiver Oberflächen in den Fokus. Die Anwendung von halogenierenden Enzymen als antimikrobielle Materialien ist bekannt und wurde unter anderem in Patenten festgehalten.^{141–144} Hierbei ist von besonderer Bedeutung, dass nicht die eigentlichen bromierten Moleküle im Vordergrund stehen und als biocides Reagenz dienen, sondern die Zell-Zell Kommunikation von Bakterien gestört wird. Bakterien stellen, wie bereits in Abbildung 1.8. zu sehen, ein grundlegendes Problem dar. Die Kolonisierung (Proliferation in Stufe IV der Abbildung 1.8.) von Bakterien und deren Biofilmbildung erfolgt durch „Quorum-Sensing“ (QS), welches die Grundlage für die Zell-Zell-Kommunikation von Bakterien darstellt.^{145–148} Das Quorum-Sensing beruht auf der Bildung von kleinen Signalmolekülen (Autoinduktoren, engl. „Autoinducer (AI)“), welche durch Bakterien erzeugt werden.^{109,149–152} Diese Signalmoleküle sorgen dafür, dass Bakterien über ihre gesamte Population hinweg miteinander kommunizieren können und ihr Verhalten koordiniert werden kann.^{145,148,151}

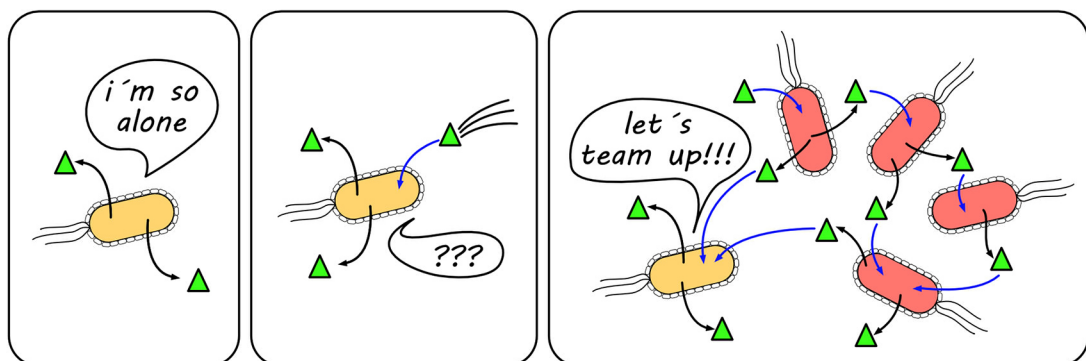


Abbildung 1.9.: Schematische Darstellung des Quorum-Sensing (▲=Autoinduktoren).^{109,149–152}

Die von Bakterien freigesetzten Moleküle zur Erkennung sind vielfältig und unterscheiden sich teils stark untereinander. Hierbei können unter anderem Aminosäuren, kürzere Peptide, Fettsäurederivate oder acylierte Homoserinlactone als Autoinduktoren dienen.¹⁵³ Die weit häufigsten Signalmoleküle sind meist acylierte Homoserinlactone (Gram-negative Bakterien Autoinduktoren-1 [AI-1]), Oligopeptide/Aminosäuren (Gram-positive Bakterien Autoinduktoren-1 [AI-1]) und Furanon-/Furanosylverbindungen (Gram-negative/positive Bakterien Autoinduktoren-2 [AI-2]).^{149,153,154} Abbildung 1.10. zeigt eine stark vereinfachte Version eines Gram-negativen Bakteriums mit zugehörigen

Homoserinlactonen. Es wird davon ausgegangen, dass beide Proteinstrukturen (LuxI und LuxR) jeweils die Produzenten und Rezeptoren der Autoinduktoren darstellen.

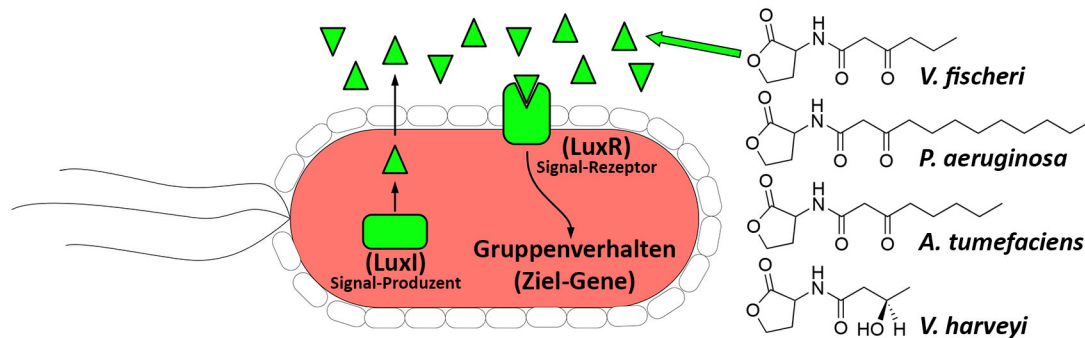


Abbildung 1.10.: (Links) stark vereinfachte schematische Darstellung eines Bakteriums. LuxI und LuxR stellen jeweils die Signalmolekül Produzenten und Rezeptoren dar. (Rechts) Darstellung einiger acylierter Homoserinlactone (▲=Autoinduktoren).^{146,149}

Nach erfolgreicher Detektion geht die Signalkaskade weiter und ein Gruppenverhalten wird ausgelöst. Dieses Gruppenverhalten führt zur Proliferation und nachfolgend zum Biofilm-Aufbau.¹⁴⁶ Bezüglich der Inhibierung des Gruppenverhaltens sollte es möglich sein, durch Entfernung oder Modifikation der Autoinduktoren die Bildung eines Biofilmes zu verhindern.^{154–160} Die Rotalge *Delisea pulchra* zeigt, dass durch die vorhandene Bromoperoxidase eine Inhibierung des Quorum-Sensing durch Bromierung der Autoinduktoren, möglich ist.¹⁴⁹ Abbildung 1.11. zeigt Autoinduktoren und deren Antagonisten, welche aus der Rotalge *Delisea pulchra* extrahiert werden konnten.¹⁴⁹

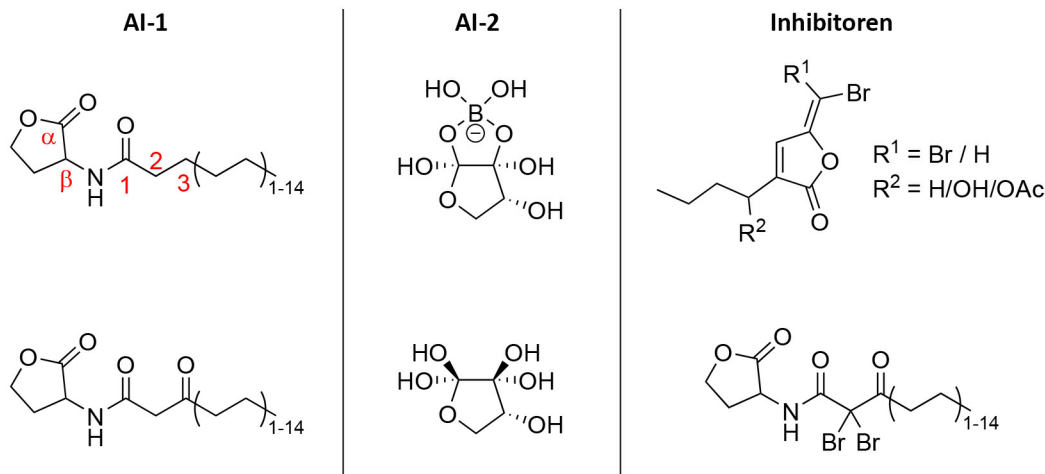
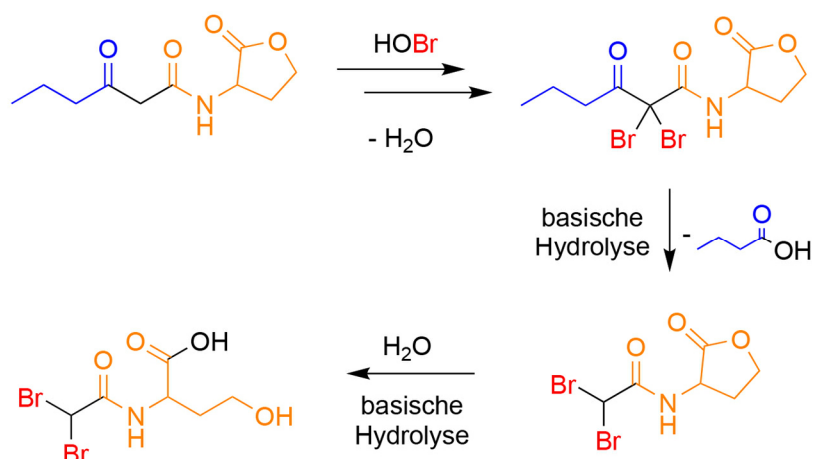


Abbildung 1.11.: Autoinduktoren (Links) [AI-1] und (Mitte) [AI-2] mit ihren zugehörigen (Rechts) Inhibitoren (Antagonisten) isoliert aus der Rotalge *Delisea pulchra*.¹⁴⁹

Hierbei ist eine Inhibierung aufgrund mehrerer Faktoren möglich: (I) Die Bromierung der Furanonkomponente als Antagonist zum [AI-2], (II) die Bromierung der

Homoserinlactonkomponente als Antagonist zum [AI-1] oder auch durch die Wirkung der gebildeten hypobromigen Säure (HOBr) selbst. Die Wirkung der Komponenten konnte mehrfach bestätigt werden, wobei Biofilme sich auch unter Zugabe der jeweiligen modifizierten Komponente beeinflussen ließen.^{149,161–163} Mehrere Studien bezüglich der Wirkung von synthetisierten acylierten Homoserinlactonen und Furanonderivaten zeigten, dass eine Wirkung auf das Quorum-Sensing zu beobachten ist. *Martinelli et al.* (2004) untersuchten die Wirkung von unterschiedlichen Furanonderivaten (Kettenmodifikation in Länge und Art) auf die Inhibierung des Quorum-Sensing des *Chromobacterium violaceum*. Zur Bestimmung der Inhibierung wurde der Aufbau von Violacein (Bis-Indol-Pigment) in Abhängigkeit der einzelnen Derivate photometrisch gemessen. Eine Quorum-Sensing-Inhibierung zeigte sich über die Abnahme der Pigmentmenge.¹⁶⁴ Ein weiterer Ansatz wurde von *Steenackers et al.* (2010) verfolgt, wobei eine Bibliothek mit unterschiedlich halogenierten Furanonderivaten als Antagonisten, bezüglich der Biofilmbildung durch *Salmonella Typhimurium* und des Quorum-Sensing von *Vibrio harveyi* (biolumineszentes Gramnegatives Bakterium) untersucht wurde. In beiden Fällen zeigte sich eine Beeinflussung. Die bromierten Furanonderivate zeigten eine Inhibierung der Biofilmbildung von *Salmonella Typhimurium*, sowie eine Abnahme der Biolumineszenz von *Vibrio harveyi*, was auf eine Inhibierung des Quorum-Sensing schließen lässt. In den getesteten Fällen zeigte sich ein Einfluss der Bromierungsstelle, sowie der Länge der Alkylkette, wobei eine Bromierung der Seitenkette den größten Effekt auf die Aktivität zeigte.^{165,166} *Borchardt et al.* (2001) zeigten, dass die Braunalgenart *Laminaria digitata* durch ihre Bromoperoxidasefähigkeit einen Einfluss auf das Quorum-Sensing des *Chromobacterium violaceum* besitzt. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Bromierung der acylierten Homoserinlactone durch (I) hypobromige Säure (HOBr) und (II) mittels der natürlichen Bromoperoxidase erfolgte und ein Quorum-Quenching zu beobachten war. Weiter konnten sie zeigen, dass die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid im Falle der natürlichen Bromoperoxidase zwingend notwendig war.¹⁶¹ *Syrpas et al.* (2014) konnten mittels der natürlichen Haloperoxidasefähigkeit der Kieselalge *Nitzschia cf. pellucida* (benthische Diatomee) ebenfalls ein positives Ergebnis bezüglich eines Quorum-Quenching des *Chromobacterium violaceum* (Abnahme des Violacein-Aufbaus) zeigen.¹⁶⁷ In beiden Fällen wurde der komplette Abbau der halogenierten Homoserinlactone beobachtet, welcher durch eine basische Hydrolyse der halogenierten Produkte erfolgt und von *Michels et al.* (2000) gezeigt werden konnte.^{161,162}



Reaktionsschema 1.3.: Bromierung und Abbau der bromierten Homoserinlacton-Spezies in Folge der basischen Hydrolyse.^{161,162}

Aufsummiert lässt sich das Quorum-Quenching durch Haloperoxidasen wie in Abbildung 1.12. dargestellt schematisch beschreiben. Durch die Halogenierung der Autoinduktoren wird die Quorum-Sensing Aktivität von Bakterien inhibiert.

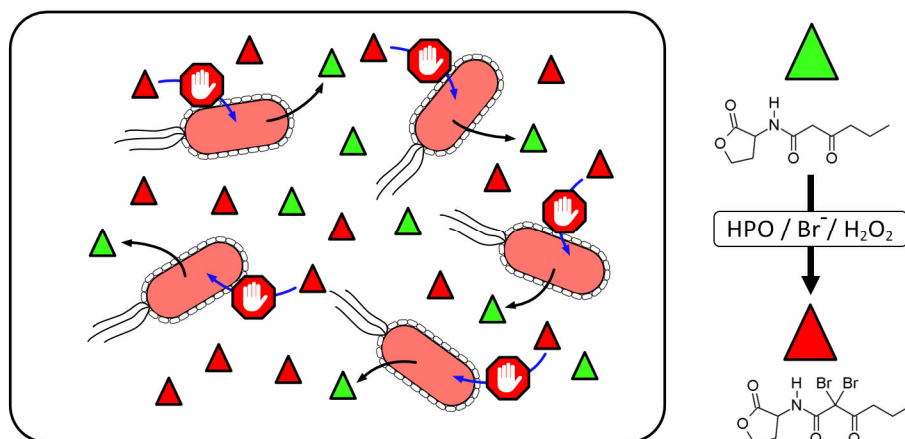


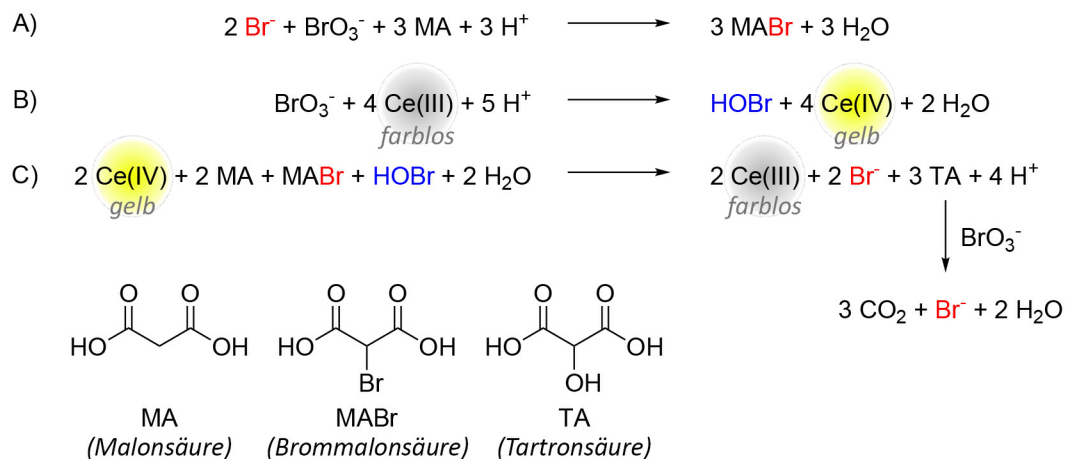
Abbildung 1.12.: Schematische Darstellung des Quorum-Quenching (HPO = Haloperoxidase, ▲ = Autoinduktor, ▲ = Antagonist).¹⁴⁵⁻¹⁴⁸

Die Ausbildung eines Biofilms bleibt dementsprechend aus, da eine Kolonisierung der Bakterien nicht stattfindet. Eine Änderung der Signalmoleküle kann entweder durch die chemische Modifikation der Signalmoleküle (Bsp. oxidative Halogenierung über Haloperoxidasen,^{149,161,164,165,167} chemischer Abbau von modifizierten Molekülen,^{161,162,167} Abbau von Signalmolekülen mittels Lactonolyse bei acylierten Homoserinlactonen^{168,169} oder mittels enzymatischer Lactonase¹⁷⁰⁻¹⁷³), aber auch durch das Ersetzen der Moleküle mit anderen Homologen erreicht werden. Beide Wege greifen hierbei direkt in das Quorum-Sensing ein und interferieren mit den Rezeptoren und/oder bewirken eine Inaktivierung von Enzymen.^{157,161}

1.2.4. Haloperoxidase Mimetik

Enzyme sind, was die Umsetzung von organischen Molekülen angeht, eine sehr nützliche und vor allem sehr effiziente Maschinerie. Ein großer Nachteil von Enzymen ist allerdings in Bezug auf die Verwendung in unterschiedlichen Medien ihre geringe Stabilität sowie ihre Labilität gegenüber äußeren Einflüssen. Ein biomimetischer Ansatz zum Aufbau von katalytisch aktiven Materialien ist die Nachahmung der aktiven Zentren der Enzyme. Unter dem Begriff „Nanozymes“ lassen sich mittlerweile eine Vielzahl von aktiven Nanopartikelsystemen zusammenfassen, welche unterschiedlichste Enzymaktivitäten nachahmen können.¹⁷⁴ So können unter anderem für Fe_3O_4 ,¹⁷⁵ FeS ,¹⁷⁶ CuO ,¹⁷⁷ CeO_2 ,¹⁷⁸ BiFeO_3 ,¹⁷⁹ oder V_2O_5 ¹⁸⁰ eine Peroxidase-Mimetik beschrieben werden. Als weitere Mimetika wurden ebenfalls Catalase für Fe_3O_4 ,¹⁸¹ und CeO_2 ,¹⁸² Oxidase für NiCo_2O_4 ,¹⁸³ MnFe_2O_4 ,¹⁸⁴ und CoFe_2O_4 ,¹⁸⁵ und auch Sulfat-Oxidase für MoO_3 ,¹⁸⁶ beschrieben. Bezüglich einer Haloperoxidase-Mimetik haben sich bereits Organometall-Vanadiumkomplexe als Möglichkeit herausgestellt, diese nachzuahmen.^{78,187–190} Die Stabilisierung von Vanadium kann über unterschiedlichste Liganden erreicht werden, wobei für die oxidative Bromierung meist Schiffssche-Base-Komplexe,^{191,192} Pincer-N-Heterozyklus-Vanadium-Komplexe,¹⁹³ Scorpionatkomplexe des Vanadium,^{194,195} Acetylacetonat-Vanadium-Komplexe^{196,197} oder auch simples Ammoniummetavanadat^{198–200} verwendet werden können. Eine weitere Entwicklung brachte der Nachweis einer Haloperoxidase-Aktivität von Vanadumpentoxid-Nanostäbchen durch *Natalio et al.* (2012).²⁰¹ Hier konnte ein heterogenes System zur oxidativen Bromierung genutzt werden. Weiter konnte die Antifouling Wirkung durch Auslagerung von beschichteten Plättchen für 60 Tage in einem Gewässer beobachtet werden. Es zeigte sich, dass die behandelten Plättchen eine weitaus geringe Beladung mit makroskopischen Besiedlern aufwiesen.²⁰¹ Obwohl die dargestellten Komplexe und auch V_2O_5 gute Alternativen zum nativen Enzym darstellen, ist die Verwendung von Vanadium, auch im Hinblick auf die Verwendung im industriellen Maßstab und in der Umwelt, nicht ungefährlich. Besonders der eventuelle Umwelteintrag von Vanadium durch Auslaugungsvorgänge und seine Toxizität sind nach REACH-Regularien ein nicht zu unterschätzender Faktor.^{202–205} Dennoch besteht eine Vielzahl von weiteren Möglichkeiten die oxidative Halogenierung, zur Modifikation von organischen Molekülen mittels heterogener Katalyse, zu gewährleisten. Eine Übersicht über viele heterogene Katalysatoren wurde durch *Herget et al.* (2018) verfasst und es sei an dieser Stelle darauf verwiesen.¹¹ Als besonders gute Alternative konnten *Herget et al.* (2017) ein System aus Ceroxid vorstellen, welches ebenfalls eine Haloperoxidase-Mimetik zeigte.^{76,206,207} Die Grundlage für die Annahme begründet sich in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion. Unter Einfluss des Oxidationsstufenwechsels von Cer ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) wird in der Belousov-Zhabotinsky

Reaktion eine Bromierung von Malonsäure erreicht, wobei die Gleichgewichte jeweils eine periodisch oszillierende Reaktion bewirken.^{208–212} Aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen kann keine genaue Angabe einzelner Schritte gemacht werden.^{209,212–214} Dennoch lässt sich eine Art Gesamtreaktion definieren, welche im Reaktionsschema 1.4. gezeigt ist.^{213–216}



Reaktionsschema 1.4.: Die Belousov-Zhabotinsky Reaktion bezogen auf 3 Hauptschritte.^{213–216}

Die einzelnen Spezies oszillieren in ihren Zuständen, wobei der Oxidationsstufenwechsel bei Cer in den Schritten (B) und (C) erfolgt. Die Reaktion lässt sich über die Farbigkeit in Lösung untersuchen, da Ce^{3+} farblos und Ce^{4+} ($\epsilon_{320 \text{ nm}} = 5580 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²¹⁷ gelblich in Lösung erscheinen. Abbildung 1.13. zeigt die Belousov-Zhabotinsky Reaktion (Messung mit Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer).

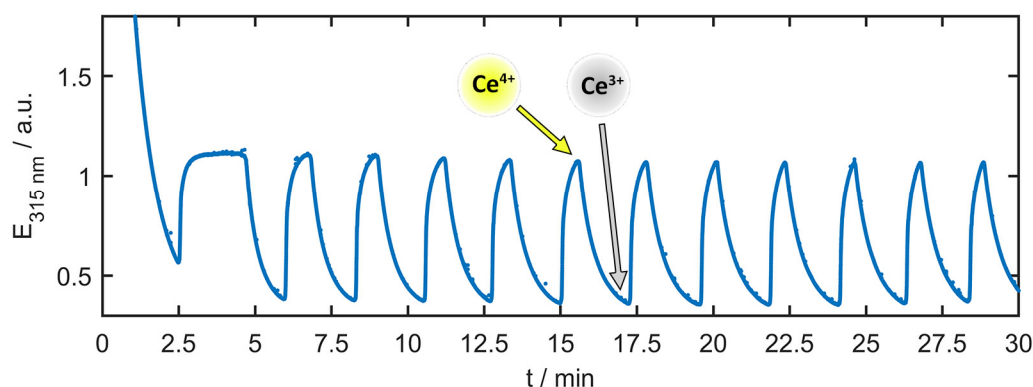


Abbildung 1.13.: Messung einer Belousov-Zhabotinsky Reaktion mit einem Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 315 \text{ nm}$ (Stammlösungen: 1,5 M Malonsäure / 0,5 M KBrO_3 / 0,3 M KBr / 5 M H_2SO_4 / 100 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow$ Messansatz: 28 mM Malonsäure / 47 mM KBrO_3 / 1,1 mM KBr / 600 mM H_2SO_4 / 1 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$).

Bezüglich der Reaktion von Ceroxid als Haloperoxidase-Mimetikum ist es literaturbekannt, dass der Festkörper eine nichtstöchiometrische Verbindung ist. Ceroxid allgemein lässt sich daher als Sauerstoff-defiziente Struktur mit der Summenformel $\text{CeO}_{2-\delta}$ beschreiben.^{76,218,219}



Reaktionsschema 1.5.: Schematische Darstellung des CeO_2 Sauerstoff Verlustes.^{76,218,219}

Durch dieses Verhalten besitzt Ceroxid einen bivalenten Charakter (III/IV). Dieser Charakter von $\text{CeO}_{2-\delta}$, das Verhalten in der Belousov-Zhabotinsky Reaktion und auch Malonsäure als Substrat (β -Dicarbonyl-Struktureinheit als äquivalent zur Homoserinlacton Struktur) scheinen ausschlaggebende Faktoren für die Wirksamkeit als Haloperoxidase-Mimetikum zu sein.^{11,76,206,207}

1.3. Oxide des Cers und Bismuts

1.3.1. Das Element Cer

Cer ist innerhalb der „seltenen Erden“ das weit häufigste Element mit einem Massenanteil von $\sim 4,3 \cdot 10^{-3} \%$ bezogen auf die Erdhülle. Mit diesem Anteil ist es sogar häufiger als andere Elemente wie Zinn ($\sim 3,5 \cdot 10^{-3} \%$), Blei ($\sim 1,8 \cdot 10^{-3} \%$), Bor ($\sim 1,6 \cdot 10^{-3} \%$) oder auch Quecksilber ($\sim 4 \cdot 10^{-5} \%$) bezogen auf die Erdhülle.^{80,220} In wässriger Lösung ist Cer in seiner +IV sowie +III Oxidationsstufe als Ion löslich und besitzt im Falle von +IV ein „hohes“ Reduktionspotential im HClO_4 -saurem Medium ($\epsilon_0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = +1,72 \text{ eV}$).^{218,221} Aufgrund dieser Eigenschaft findet Cer in seiner Ce(+IV)-Oxidationsstufe häufig Einsatz in organischen Reaktionen als Oxidationsmittel.^{222–224} Bezüglich der Festkörperchemie ist besonders die oxidische Form von Cer, als Ceroxid (Ceroxid), von Bedeutung. Der Einsatz von Ceroxid in katalytischen Umsetzungen ist allgemein durch seine Verwendung in Abgassystemen bekannt.^{225,226} Weiter findet dieses Material ebenfalls Anwendung in der Wassergas-Shift-Reaktion,^{227,228} von oxidativen Halogenierungen in der Gasphase^{229,230} oder auch der oxidativen Bromierung in der Flüssigphase (Haloperoxidase-Mimetik).⁷⁶ Reaktionen, welche auf der katalytischen Wirkung von Ceroxid beruhen, werden hierbei meist über die Nicht-Stöchiometrie des Materials beschrieben. Ceroxid zeigt ein gemischtvalentes Verhalten, welches auf den beiden Oxidationsstufen ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) und deren Verhältnis zueinander beruht.^{218,231–233} Die Möglichkeit, die Oxidationsstufen zu wechseln, macht Ceroxid daher auch zu einem interessanten Material im Hinblick auf die (solare) Wasserspaltung, und zeigt es ebenfalls die Eigenschaft eines Sauerstoffspeichers.^{234–239} Strukturell kristallisiert Ceroxid im CaF_2 -Typ (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), wie in Abbildung 1.14. graphisch dargestellt.

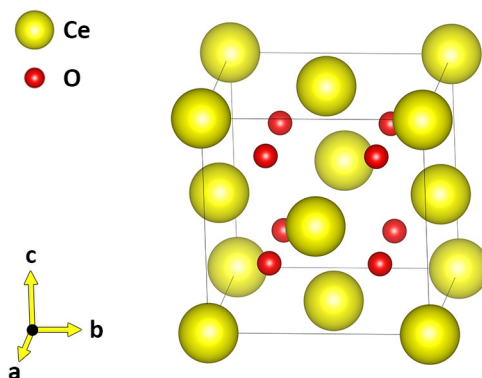


Abbildung 1.14.: Ceroxid Darstellung (CaF_2 -Typ / $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).^{240,241}

1.3.2. Das Element Bismut

Bismut besitzt einen ungefähren Anteil von $\sim 2 \cdot 10^{-5} \%$ bezogen auf die Erdkruste.^{80,220} Eine wässrige Lösung von Bismut ist unter Erhalt der Oxidationsstufe +III möglich und stabil. In seiner Oxidationsstufe +V gilt Bismut, aufgrund seines sehr hohen Standardreduktionspotentials ($e_0(\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}) = +2 \text{ eV}$), als starkes Oxidationsmittel in wässriger Lösung.^{80,242} Dieses Verhalten könnte auf den Effekt des inerten Elektronenpaares zurückgeführt werden, da die Stabilität der +V-Oxidationsstufe für Bismut gering sein sollte. Bezüglich der oxidischen Form sind für Bismutoxid mehrere unterschiedliche (temperaturabhängige) Modifikationen bekannt. Abbildung 1.15. zeigt die, bei unterschiedlichen Temperaturbereichen, vorliegenden Modifikationen.^{220,243,244}

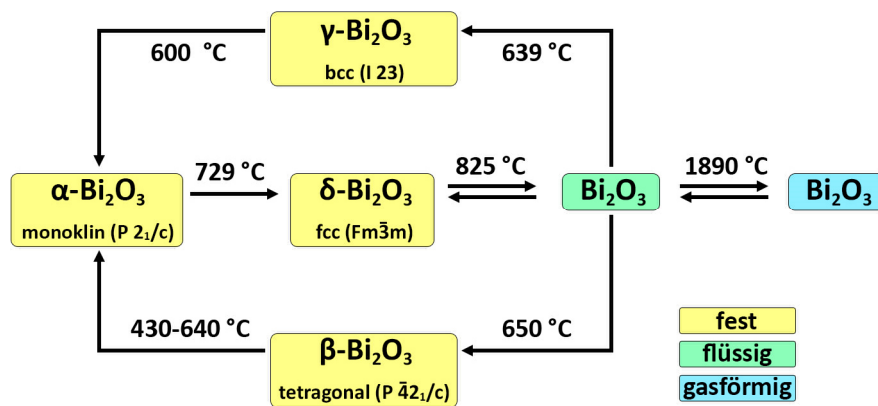


Abbildung 1.15.: Darstellung der unterschiedlichen Modifikationen von Bismutoxid.^{220,243,244}

Bei den Modifikationen sei besonders angemerkt, dass die δ und die β Modifikation von Bi_2O_3 eine gute zu Ceroxid verwandte Struktur aufzeigen. Während die δ -Modifikation im gleichen Typ ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) wie CeO_2 kristallisiert entsteht die β -Modifikation durch Symmetrieabbau ausgehend der $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Struktur über eine Gruppen-Untergruppen-Beziehung.^{245–247} Abbildung 1.16. zeigt die unterschiedlichen Modifikationen.^{248–251} Die α - Bi_2O_3 -Phase besitzt eine monokline Struktur, welche parallele Schichten der Bismutionen zur $[100]$ Ebene ausbildet. Hierbei sind verzerrte BiO_6 -Oktaeder mit BiO_5 -Pseudooktaedern über gemeinsame Ecken, sowie Kanten verknüpft.^{220,246} Im Falle der β - Bi_2O_3 -Phase ergibt sich eine tetragonale Modifikation, bei welcher die Bismutionen eine pseudo-trigonal bipyramidale Koordination aufweisen. Hierbei nimmt das freie Elektronenpaar eine äquatoriale Position ein, und die einzelnen Koordinationspolyeder zeigen eine Eckenverknüpfung.^{246,249} In seiner δ -Modifikation zeigt Bismutoxid eine fcc-artige Struktur ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Hierbei zeigten *Gattow* und *Schröder* (1962), dass das Sauerstoffuntergitter nur zu 75 % besetzt wird.^{246,250,252,253} Studien von *Battle et al.* (1983) zeigten zudem, dass nicht nur eine Unterbesetzung der Sauerstoffstellen vorhanden ist.²⁵¹ Die Sauerstoffplätze sind nach einem Model von *Willis* (1965) zu einem

kleinen Anteil aus ihrer Lage heraus in Richtung der Oktaederlücke verzerrt.^{246,251,254} Die Fehlstellen sind statistisch verteilt, wodurch die δ -Struktur einen teils guten Sauerstoffionenleiter darstellt.^{220,251,255,256} Die γ -Phase zeigt eine kompliziertere auf der bcc-Grundstruktur basierende Modifikation, wobei die BiO_4 -Tetraeder die Position $(0, 0, 0)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$ besetzen.^{220,246,250,252,257}

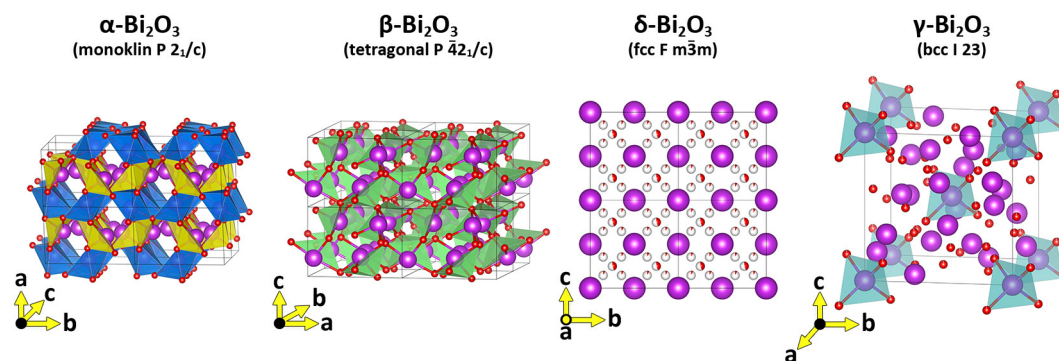


Abbildung 1.16.: Strukturelle Darstellung unterschiedlicher Bismutoxid-Modifikationen.^{248–251}

1.3.3. Die Substitution von Ceroxid mit Bismut

Die Tatsache, dass Ceroxid und Bismutoxid generell gleiche Modifikationen annehmen können, legt nahe, dass eine Substitution beider Elemente mit dem jeweilig anderen möglich sein sollte ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$). Die Annahme einer möglichen Substitution wird auch durch die Kristall- und Ionenradien gestützt ($r(\text{Ce}^{3+})=128,3/114,3$ pm; $r(\text{Ce}^{4+})=111,0/97,0$ pm; $r(\text{Bi}^{3+})=131,0/117,0$ pm (Angaben als Kristall-/Ionenradius)).²⁵⁸ Besonders im Bezug auf Ce^{3+} sollte es so möglich sein, einen Einbau von Bi^{3+} zu erreichen (aufgrund der möglichen Nicht-Stöchiometrie von $\text{CeO}_{2-\delta}$). Die Wahl der Syntheseparameter besitzt einen wesentlichen Einfluss auf die Substitution, allerdings ist es, wie die Literatur zeigt, gut möglich, hohe Bismutanteile in Ceroxid einzubauen. *Houlberg et al.* (2015) und *Sardar et al.* (2010) konnten Konzentrationen bis zu einem Verhältnis von $x=0,8$ erreichen, wobei diese Materialien einen Ausgangspunkt zur Anwendung als Sauerstoffionenleiter stellten.^{259–261} Hierbei zeigt sich, dass besonders die Stabilisierung der δ -Phase, unter anderem durch Cer, aufgrund seiner Sauerstoffionenleitung ein interessanter Ansatz ist.^{259,261–263} Im Gegenzug ist auch die Substitution von Ceroxid ein interessantes Feld, da hierbei dessen physikalische (Sauerstoffleitung,^{264,265} Oberflächenenergien²⁶⁶ oder auch Leitfähigkeit²⁶⁷) und katalytische Eigenschaften^{268–275} beeinflusst werden können. Mit Bismut substituierte Ceroxid-Materialien stellen einen interessanten Ansatz dar, strukturelle und physikalische Eigenschaften in verschiedensten Bereichen zu nutzen. Weiter stellen sie in diesem Zusammenhang die Grundlage der hier vorliegenden Arbeit dar.

*Wissenschaft besteht aus Fakten wie ein Haus
aus Backsteinen, aber eine Anhäufung von Fakten
ist genausowenig Wissenschaft wie ein Stapel
Backsteine ein Haus ist.*

○○○ *Henri Poincaré* ○○○
(frz. Mathematiker & Astronom)

2.1. Unpolare Partikelsynthesen

2.1.1. Einleitung

Eine katalytische Aktivität von Nanomaterialien wird in besonderer Weise durch die verfügbare Oberfläche beeinflusst. Um diese möglichst hoch zu halten ist es von Vorteil kleine und gut getrennte Partikel zu synthetisieren. Die Partikelsynthese in unpolaren Medien zeichnet sich dadurch aus, dass sie genau an diesen Punkten angreift. Die unpolaren Synthesen von Ceroxid wurden so gestaltet, dass eine gute Partikelmorphologie und Dispergierbarkeit in unpolaren Medien erreicht werden konnte. Als Ausgangsmaterial wurde hierbei Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) verwendet, welches bei hohen Temperaturen in einem geeigneten Lösemittel und unter Einfluss von Ölsäure und Oleylamin zersetzt wurde. Literaturbekannte Synthesen dienten als Vorlage zur Etablierung dieses Systems.^{276–279} Abbildung 2.1. zeigt schematisch die Syntheseapparatur.

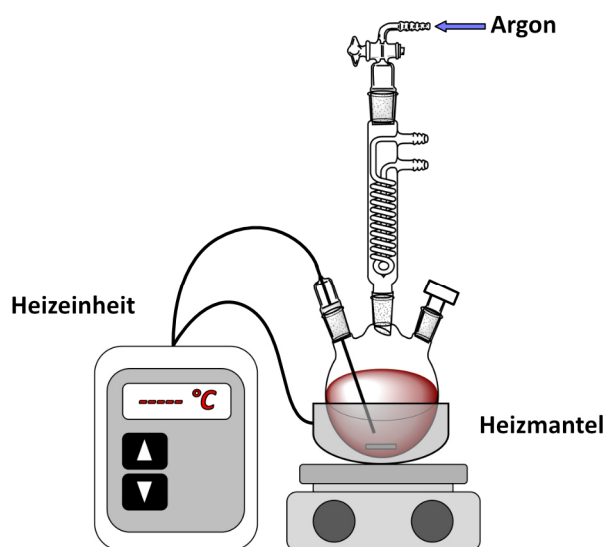


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur zur unpolaren Synthese der Nanopartikel.

Reaktionen in Octadecen mit Oleylamin lieferten sphärische und gut dispergierbare Nanopartikel. Ein wesentlicher Nachteil bei der Verwendung von Cernitrat als Ausgangsmaterial zeigte sich in Form von starken Siedeverzügen während der Synthese. Diese Siedeverzüge ließen sich, auch durch mehrfaches Entgasen und Spülen der Mischung mit Argon, nicht verhindern. Zum Entgasen und der Entfernung von leicht flüchtigen Komponenten, wurde die Mischung unter Rühren auf Temperaturen von 60 – 100 °C im Vakuum (Schlenk-Bedingungen $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) erhitzt und dort für eine Zeit gehalten (Haltezeiten sind unter den entsprechenden Abbildungen angegeben). Die weitere Umsetzung erfolgte unter Argonatmosphäre. Cernitrat wurde als Hexahydrat

Spezies eingesetzt, wobei die Anwesenheit von Wasser einen Einfluss auf die Synthese haben sollte.^{278,279} Weiterhin ist ein Morphologie-Einfluss durch Zusatz von oberflächenaktiven Modifikatoren möglich.^{277,280–284} Durch die Oberflächenbeladung mit Liganden waren die so dargestellten Partikel nicht zugänglich für eine Katalyse. Eine einfache Calcinierung der Partikel zeigte, dass diese stark agglomerieren, aber dennoch eine gute katalytische Aktivität zeigten. Im weiteren Verlauf wurden zwei Methoden entwickelt um gut dispergierbare und aktivere Partikel zu erzeugen, welche ein geringes Maß an Agglomeration aufwiesen. Zum einen konnte dies durch eine Calcinierung in Matrix (KBr) bewerkstelligt werden, wodurch gut dispergierbare und aktive Partikel erzeugt wurden. Weiter wurde auch eine nasschemische Methode eingeführt, wobei unter Zugabe von Tetramethylammonium-hydroxid die unpolar funktionalisierten Partikel entfunktionalisiert und die Oberfläche so zugänglich für die Katalyse (Haloperoxidase Mimetik) gemacht werden konnte. Weiter wurde versucht, einen Einbau von Bismut zu realisieren, da ein Einfluss auf die Aktivität untersucht werden sollte.

2.1.2. Synthesen und Charakterisierung

Die Synthese der Partikel ist stark abhängig von Syntheseparametern wie Temperatur und Zeit. Sie wird ebenfalls eine Abhängigkeit von dem im Cernitrat enthaltenen Wasser haben.²⁷⁸ Eine Mischung von Cernitrat (getrocknet für 2h unter Vakuum bei 60 °C) mit Oleylamin in Octadecen lieferte undefinierte und teils große Partikel. Dies konnte ebenfalls beobachtet werden, sobald die Haltetemperatur vor Beginn der Reaktion zu lange aufrechterhalten wurde (Entgasen der Mischung). Wurde die Mischung nach einer halben Stunde Rühren (unter Vakuum) für ungefähr zwei weitere Stunden unter Argon gerührt und anschließend bei 260 °C unter Argon erhitzt, so entwickelten sich die vorher beschriebenen großen Partikelagglomerate (Abbildung 2.2.). Am wahrscheinlichsten ist hierbei eine bereits eintretende Nukleation durch hinzugefügtes Oleylamin (Ausfällen des Hydroxids). Unter Rühren der Mischung bei 80 °C entwickelte sich eine gräulich/violette Mischung, was auf die Anwesenheit von Cerhydroxid in beiden Valenzarten (Ce(III)/Ce(IV)) hinweist.²⁸⁵ Die anschließende Reaktion bei 260 °C bewirkte die vollständige Umsetzung zu Ceroxid. Als Oxidationsagens könnte hierbei das in der Lösung enthaltene Nitrat dienen. Cernitrat für sich erfährt bei höheren Temperaturen eine Zersetzung zu Ceroxid, wobei Nitrat als Oxidans dient.^{286,287} Partiiell geschieht diese bei Temperaturen, die unterhalb der in diesen Versuchen verwendeten Temperatur liegen ($T \approx 190\text{--}220\text{ °C}$). Es zersetzt sich das Metallnitrat unter Bildung von Ceroxid und Stickstoffdioxid.^{286,287} In Abbildung 2.2. sind stark agglomerierte Partikel, allerdings auch kleinere und recht gut definierte Partikel, zu erkennen.

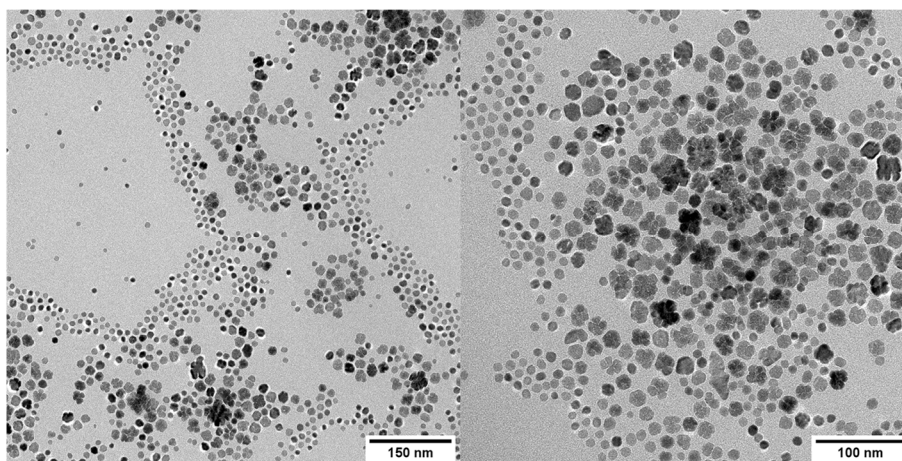


Abbildung 2.2.: Nanopartikel aus einer unpolaren Synthese mit langer Haltezeit bei 80 °C unter Argon (3 h) und anschließender Reaktion bei 260 °C (120 min).

Der Einsatz von nicht vorgetrocknetem Cernitrat, zusammen mit einer kurzen Halteperiode unter Vakuum bei 80 °C (30 min) und anschließender Heizperiode bei 260 °C (120 min) lieferte hingegen kleinere, allerdings nicht genau definierte Partikel (Abbildung 2.3.B). Die Agglomeration der Partikel konnte hierbei jedoch weitestgehend unterbunden werden. Es ist anzunehmen, dass das im Cernitrat enthaltende Kristallwasser einen positiven Einfluss auf die Synthese von getrennten Partikel haben könnte. Bereits zu Beginn der Synthese und unter Vakuum wurden erste Partikelstrukturen gebildet, welche durch die Färbung der Mischung wohl auf Cerhydroxid zurückzuführen sind. Abbildung 2.3. zeigt die erhaltenen Partikel bei einer kurzen Halteperiode (80 °C / 30 min) unter Vakuum. Es ist zu erkennen, dass die Partikel zu Beginn der Synthese und nach dem Heizen auf hohe Temperaturen kaum eine Änderung in ihrer Morphologie aufweisen (Abbildung 2.3.A: Extrahierte Partikel vor Heizen auf 260 °C und Abbildung 2.3.B: Nach Heizen auf 260 °C unter Argon). Es ist daher zu erkennen, dass bereits zu Beginn der Synthese und ohne eine direkte Zersetzung von Nitrat, bei hohen Temperaturen, Partikel vorliegen. Am wahrscheinlichsten ist daher die Bildung einer Cerhydroxid Spezies (durch die Basenzugabe (Oleylamin)), welche in diesem Fall schon direkt eine partikuläre Spezies bildet. Bezüglich der großen Agglomerate bei einer langen Halteperiode zu Beginn der Synthese (Abbildung 2.2.) ist es daher wahrscheinlich, dass die schon bei tieferen Temperaturen gebildeten Partikel agglomerieren und daher große Partikelhaufen bilden. Eine genaue Aussage über das Vorliegen der Cerhydroxid-Phase kann aufgrund der Probenpräparation nicht erfolgen. Das Hydroxid geht unter den normalen äußeren Bedingungen und ohne Schutzgasatmosphäre leicht unter Trocknung in Ceroxid über. Es ist dennoch anzunehmen, dass die erzeugten Präkursor-Partikel die Grundlage für die Reaktion bilden.

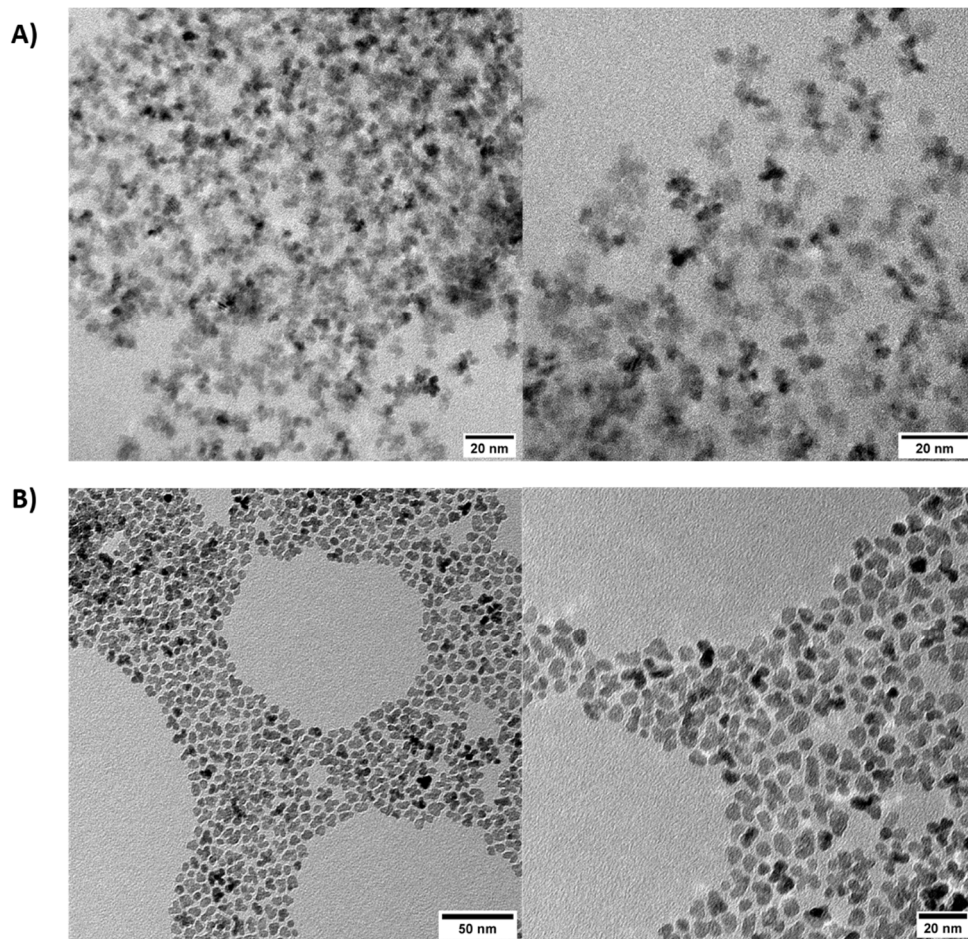


Abbildung 2.3.: Synthese mit kurzer Haltezeit bei 80 °C (30 min) unter Vakuum und anschließender Reaktion bei 260 °C (120 min) unter Argon. (A) Direkt nach Haltezeit bei 80 °C und vor Heizen auf 260 °C extrahierte Partikel. (B) Nach Reaktion für 2 h bei 260 °C unter Argon erhaltenen Partikel.

Die synthetisierten Partikel sind als dunkelbräunliche Lösung gut dispergierbar. Diese Dispersion zeigte nach längerem Stehen einen Bodensatz, welcher sich allerdings durch leichtes Schütteln wieder dispergieren ließ. Die nachfolgende Abbildung 2.4. zeigt das im TEM aufgenommene Diffraktionsmuster (CBED mit 120 kV Beschleunigungsspannung) für die Partikel. Die Auswertung des Diffraktionsmusters (Abbildung 2.4.A) zeigt eine Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten (Abbildung 2.4.B).^{288,289} Für eine genauere Analyse wurde diesbezüglich ein Kalibrierungsfaktor (KF) für den Q-Raum (Q_{KF}) des Diffraktionsmusters, durch Messung eines mit Gold beschichteten TEM-Kupfer-Netzchens ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte auf die Lageparameter für Gold und stellt in diesem Zusammenhang einen Kalibrierungsfaktor mit der internen Kameralänge des Systems dar. Die Daten, die Durchführung und die Auswertung sind im Abschnitt 5.1.2.3 des Methodenteils gezeigt. Die umgerechneten Daten der TEM-Diffraktion (Umrechnung in den Q-Raum) wurden mit dem Kalibrierungsfaktor

multipliziert. Das erhaltene Muster der Ceroxid-Nanopartikel zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Referenzmuster.^{288,289} Die synthetisierten Partikel liegen somit als Kristallite vor und lassen sich der Cerianit-Phase zuordnen.

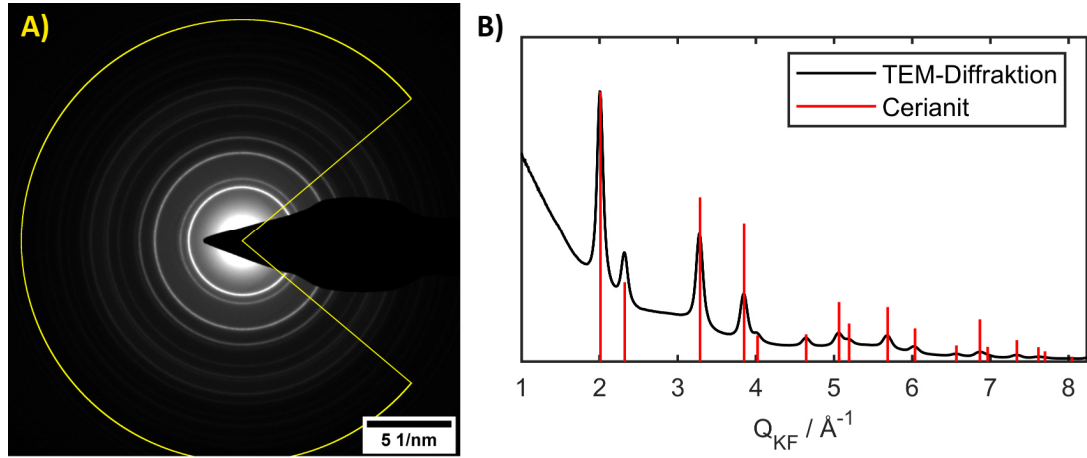


Abbildung 2.4.: TEM-Diffraktionsmuster der synthetisierten Partikel (A) und das extrahierte Diffraktionsmuster durch radiale Profilanalyse der Kameralänge 320,1 mm (B).^{288,289} (Das Diffraktionsmuster wurde durch Analyse mit der Software „Fiji“ extrahiert und über die Beziehung $Q = 2\pi/d$ umgewandelt.^{290,291} Q_{KF} stellt den korrigierten Wellenvektor dar).

Eine genaue Aussage über die Kristallitgröße kann anhand der TEM Daten und den doch stark morphologisch unterschiedlichen Partikeln nur bedingt getroffen werden. Um dennoch eine Abschätzung der Größe zu bekommen wurden die Diffraktionsdaten, vor Auswertung/Anpassung mit TOPAS Academic v6, in 2Θ Winkel (Gleichung 1 und 2) mit Bezug auf die Elektronen-Wellenlänge ($\lambda_e(120 \text{ kV})=3,3492 \text{ pm}$) konvertiert.^{292–294}

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (1)$$

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{Q \cdot \lambda}{4\pi}\right) \quad (2)$$

Über TOPAS Academic v6 konnten anschließend Pawley-Anpassungen (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (SG 225)) für die verschiedenen Kameralängen durchgeführt werden. Die Anpassung lieferte eine mittlere Kristallitgröße von $d(\text{CeO}_2)=7,517\pm0,135 \text{ nm}$ (berechnet auf sphärische Partikel), welche bei Betrachtung der TEM-Bilder aus Abbildung 2.3. plausibel scheint. Weiterhin konnte ein Gitterparameter von $a=5,426\pm0,012 \text{ \AA}$ (Durchschnitt aller Messungen) errechnet werden, welcher im Vergleich zur Literatur einen vergleichbaren Wert aufweist und im normalen Bereich zu liegen scheint.^{288,295,296} Tabelle 2.1. zeigt die ermittelten Werte der Pawley-Anpassungen bei den verschiedenen Kameralängen.

Tabelle 2.1.: Parameter der Pawley-Anpassungen für die verschiedenen Kameralängen.

Kameralänge L / mm	R_{WP}	Gitterparameter a / Å	Durchmesser d / nm	Spannung
195,6	2,05	5,41(3)	7,40(8)	0,61(5)
320,1	1,20	5,44(2)	7,70(7)	0,58(8)
448,1	0,96	5,42(4)	7,43(6)	0,35(6)

Die Anpassungen zeigen gute Übereinstimmungen. Abbildung 2.5. zeigt die Pawley-Fits der TEM-Diffraktionsdaten aufgetragen gegen den korrigierten Wellenvektor (Q_{KF}). Es ist zu erkennen, dass die Differenzkurven relativ flach verlaufen und die Fits eine gute Anpassung an die Daten zeigen.

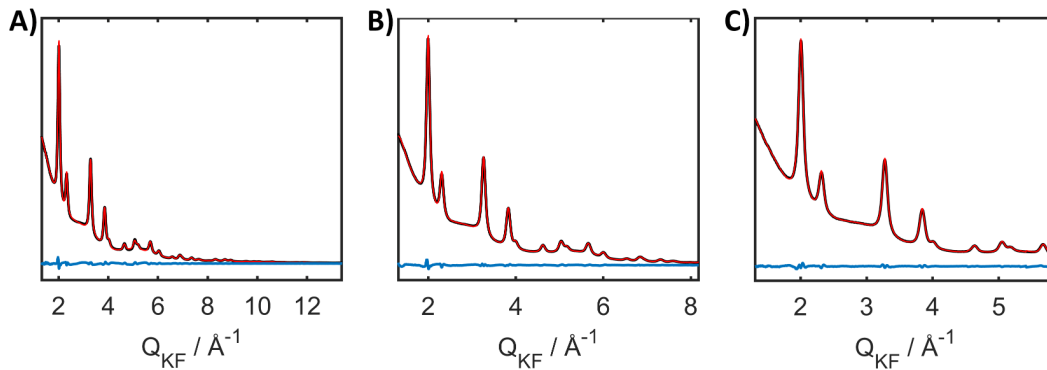


Abbildung 2.5.: Pawley-Fits der Nanopartikel unter Verwendung der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (SG 225). Die Anpassungen wurden für die verschiedenen Kameralängen durchgeführt (A) 195,6 mm (B) 320,1 mm (C) 448,1 mm. (Schwarz = Messung / Rot = Pawley-Fit / Blau = Differenzkurve).

Um die TEM-Daten weiter zu prüfen, wurden die Daten der Bilder und deren radiale Verteilungsfunktion in PDF-Daten umgerechnet. Dazu wurde mithilfe der Software eRDF-Analyser die radiale Verteilungsfunktion aus den TEM-Diffraktionsdaten extrahiert.²⁹⁷ Die erhaltene Azimutal-Verteilung (Radialplot der TEM-Diffraktion in 1D) wurde in den nachfolgenden Schritten in die radiale Verteilungsfunktion (Paarverteilungsfunktion (RDF)) umgewandelt. Eine Anpassung der Daten erfolgte mithilfe von Topas Academic v6.^{292,293,298,299} Gleichung 3 beschreibt die reduzierte Paarverteilungsfunktion.

$$G(r) = 4\pi r(g(r) - \rho_0) = 4\pi r g(r) - 4\pi r \rho_0 \quad (3)$$

Der Term $4\pi r \rho_0$ weist eine lineare Beziehung auf und kann als mittlere atomare Dichte beschrieben werden. Die erhaltenen PDF-Daten werden sich daher um genau diesen

Betrag reduzieren, da dieser die untere Grenze des Systems darstellt. Weiter ist es, aufgrund der unphysikalischen Bedeutung der Werte unterhalb der kleinsten möglichen Bindungslängen, nötig diese innerhalb der radialen Verteilungsfunktion ($G(r)$) zu entfernen. Die mittlere atomare Dichte von Ceroxid ergibt sich, durch nachfolgende Gleichung 4, zu $\rho_0=0,0255(4) \text{ \AA}^{-3}$ ($\rho(\text{CeO}_2)=7,3 \text{ g cm}^{-3} / M(\text{CeO}_2)=172,11 \text{ g mol}^{-1}$).

$$\rho_0 = \frac{\rho_{\text{Material}} \cdot N_A}{M_{\text{Material}}} \quad (4)$$

Abbildung 2.6. zeigt die angepassten PDF-Daten der unpolaren Synthese. Eine Anpassung mit der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ergibt ein zufriedenstellendes Ergebnis. Durch die Anpassung konnte ein Gitterparameter $a=5,396 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Dieser liegt, im Vergleich mit den Röntgendiffraktionsdaten, ein wenig niedriger, aber dennoch im normalen Bereich.

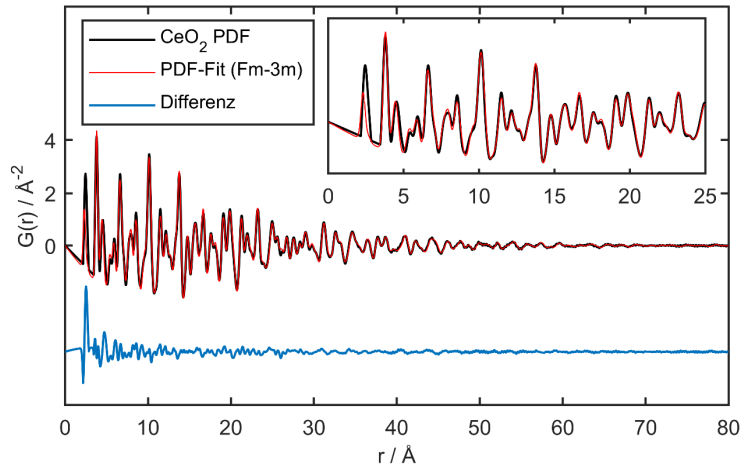


Abbildung 2.6.: PDF-Plot der Daten aus der unpolaren Synthese.

Die PDF-Daten, und deren Anpassung, flachen zu höheren r -Werten hin ab, was durch die Nanostrukturierung der Partikel zustande kommt (anzumerken ist, dass auch die endliche Geräteauflösung einen Faktor spielt). Ab einem r -Wert von ca. $50 \text{ \AA}$ verschwindet die Korrelation fast vollständig und ist bei $70 \text{ \AA}$ kaum mehr wahrnehmbar. Es kann in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass keine Korrelation der Werte mehr besteht. Diese Grenze kann für sich genommen als Nanopartikeldomäne verstanden werden und stellt einen Anhaltspunkt für die Größe der Nanopartikel dar. In der RDF-Anpassung konnte eine Domänengröße von $d(\text{CeO}_2)=68,619 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Dies steht im Einklang mit den TEM-Bildern und den durch Pawley-Anpassung ermittelten Kristallitgrößen (Tabelle 2.1.). Hierbei ist gut zu erkennen, dass die Partikel einzelne nanokristalline Domänen auch im Hinblick auf Agglomerate aufzeigen.

Die Synthese ausgehend von getrocknetem Cernitrat Hexahydrat lieferte, wie gezeigt, Partikel, welche zwar kristallin aber morphologisch nicht eindeutig sind. Bei einer Synthesetemperatur von 260 °C wurden zusätzlich Siedeverzüge beobachtet. Bei Erreichen von 260 °C fiel nach einem Siedeverzug die Temperatur jeweils auf einen Wert um die 220 °C (Mischungstemperatur). Diese Tatsache deutet auf die thermische Zersetzung von Komponenten hin. Die Zersetzung von Cernitrat besitzt eine Enthalpie von ca. $\Delta H_R = 111,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Strydom et al. (1987)).²⁸⁷ Daher sind die Siedeverzüge und der Temperaturabfall am wahrscheinlichsten auf die Zersetzung des Cernitrates zurückzuführen. Durch eine Verringerung der Synthesetemperatur auf 180 °C (120 min), konnten die starken Siedeverzüge verringert werden.

Weiterhin zeigten die Partikel eine eindeutige Morphologie, welche eher in Richtung sphärische Partikel geht. Abbildung 2.7. (links) zeigt die erhaltene Partikelsuspension in Hexan. Die Massenkonzentration der Mischung konnte als $\beta(\text{CeO}_2@\text{Oleylamin}) = 181 \text{ mg mL}^{-1}$ bestimmt werden. Um oberflächenangebundene organische Bestandteile zu entfernen (aber die Partikel dennoch voneinander möglichst getrennt zu erhalten), wurden 1 mL der Suspension mit 500 mg Gewerbesalz (Matrix) im Achatmörser verrieben, bei 60 °C eingedampft und anschließend bei 400 °C für 4 h calciniert. Die calcinierten Partikel sind in Abbildung 2.7. (rechts) gezeigt. Die ausgemessenen Breiten wurden mittels lognormal-Verteilung zur Größenauswertung angepasst (Gleichung 5 mit $x = d$ (Durchmesser der Nanopartikel)).

$$f(x|\mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5)$$

$$f_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2} - \mu\right) \Rightarrow x = \exp(\mu - \sigma^2) \quad (6)$$

$$E(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} x \frac{\exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)}{x} dx \Rightarrow E(x) = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (7)$$

Die Gleichungen 6 (Maximalwert / Modalwert) und 7 (Erwartungswert / Medianwert) zeigen die jeweiligen statistischen Größen der Verteilung.

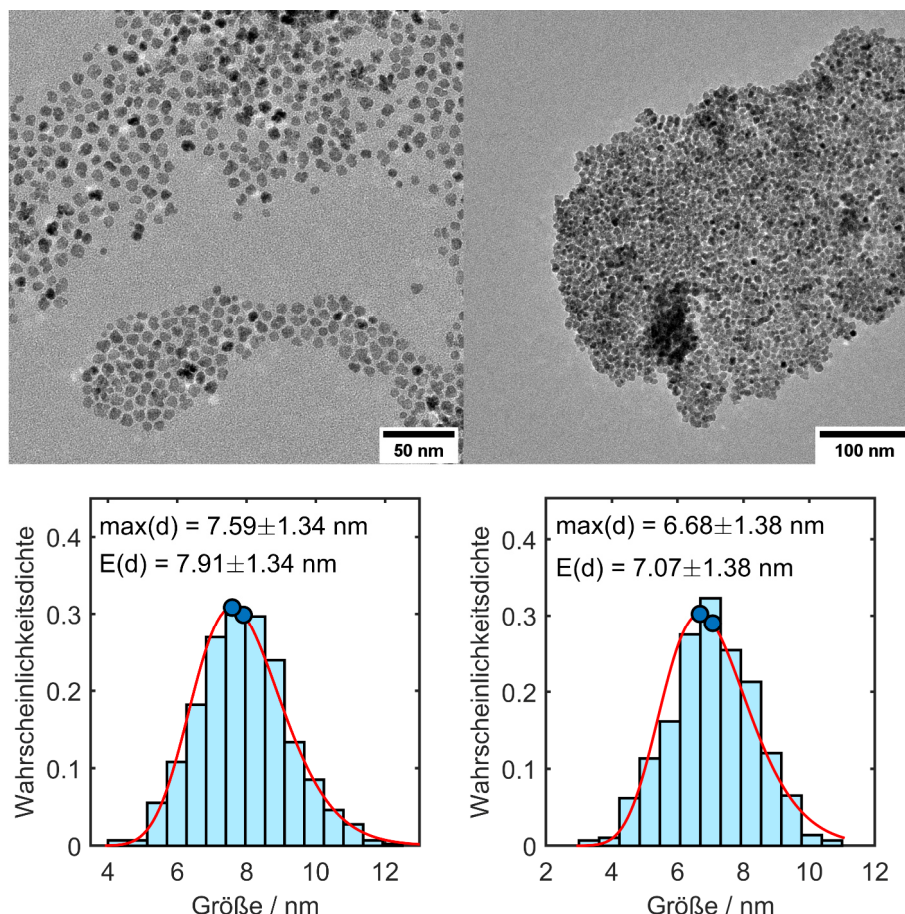


Abbildung 2.7.: Synthese bei 180 °C (120 min). (Links) TEM Bilder der Partikelsuspension mit zugehöriger lognormal-Verteilung. (Rechts) TEM Bilder der in Gewerbesalz Matrix calcinierten Partikel und deren zugehörige lognormal-Verteilung.

Zu erkennen ist, dass die calcinierten Partikel um fast einen Nanometer kleiner als die direkt aus der Suspension heraus gemessenen Partikel sind. Allerdings ist zu beachten, dass die Partikelsuspension im Vorfeld mit Gewerbesalz verrieben wurde, welches einen Einfluss auf die Partikelgröße haben könnte. Auch die Anbindung von Liganden an die Partikel bewirkt einen Oberflächeneffekt, wonach sich im Nanometerbereich eine Weitung, aufgrund der sich repulsiv verhaltenden Liganden, ergeben kann.^{300–302} Morphologisch scheinen die verriebenen Partikel eine rundere und eindeutigere Form zu besitzen. Es ist auch zu beachten, dass die Fehlerintervalle beider Bestimmungen überlappen, wodurch auch die wahren Größen einen Überlapp haben. Dennoch zeigen die hier erhaltenen Partikel eine bessere und eindeutigere Morphologie, als Partikel welche bei höheren Temperaturen und mit vorgetrockneten Edukt synthetisiert wurden. Abbildung 2.8. zeigt den Pawley-Fit der getrockneten Partikelsuspension, gemessen über Röntgenpulverdiffraktion ($d = 10,37 \pm 0,04$ nm und $a = 5,42$ Å). Die aus den Pawley-Anpassungen errechnete Größe der Nanopartikel weicht von der durch TEM bestimmten ab. Anzumerken ist allerdings, dass die Röntgendiffraktion eine Ensemble-Messung

darstellt. Es ist anzunehmen, dass sich auch in dieser Synthese große Agglomerate von Partikeln bildeten, welche durch die TEM-Auswertung wahrscheinlich nicht sichtbar sind. Daher kann die händische Auswertung der TEM-Bilder fehlerhaft sein. Dennoch zeigen die Daten der Anpassung gute und im Nanometerbereich liegende Werte. Der errechnete Gitterparameter befindet sich im normalen und erwarteten Bereich.^{288,295,296}

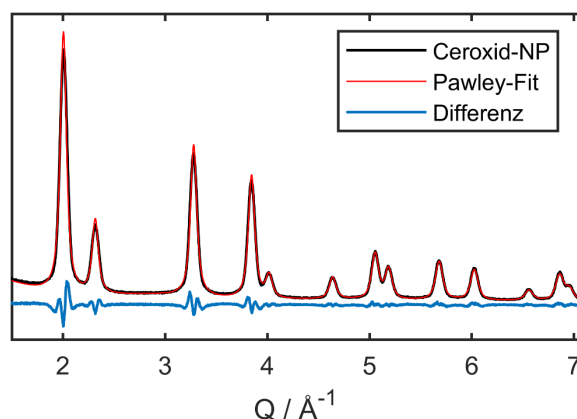


Abbildung 2.8.: Pawley-Fit der Röntgenpulverdiffraktion ($Fm\bar{3}m$ (SG 225)) der aus der unpolaren Suspension zentrifugierten und getrockneten Nanopartikel synthetisiert bei 180 °C.

Bei der Durchführung der Synthesen wurden allgemein Siedeverzüge beobachtet, dennoch konnten gut dispergierbare Partikel synthetisiert werden. Durch die Zugabe von Oleylamin entwickeln sich wahrscheinlich bereits bei niedrigeren Temperaturen Keime, welche im weiteren Verlauf der Synthese (bei höheren Temperaturen $T > 155 \text{ °C}$) wachsen. Um diesen Umstand zu untersuchen wurde zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese eine Probe entnommen und mittels TEM analysiert. Abbildung 2.9. zeigt die TEM Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten (0 h / 1 h / 2 h Reaktionszeit bei hohen Temperaturen $T > 180 \text{ °C}$ (für 45 min) dann $T > 155 \text{ °C}$ (für weitere 135 min)) und deren lognormal-Verteilungen. Nach einer Stunde Reaktionszeit hat der mittlere Erwartungswert der Partikelgröße um fast einen Nanometer zugenommen (Fehlerintervall-Überlapp ist vorhanden). Die Partikelgröße nimmt dann, wahrscheinlich aufgrund von Reifung, nach 2 Stunden weiter zu (ca. 7,5 nm). Anhand der TEM-Aufnahmen ist weiter zu erkennen, dass die Partikel nach einer langen Reaktionszeit morphologisch schlechter werden und sich teils stark unförmige Partikel entwickeln. Zu Beginn und nach einer kürzeren Reaktionszeit (ca. 1 Stunde) sind die erhaltenen Partikel am gleichmäßigsten. Die Verteilungen sind aufgrund der ähnlichen Fehler nicht groß unterschiedlich, was auf eine gleichmäßige und sich auf alle Partikel auswirkende Änderung hindeutet. Alle Häufigkeitsverteilungen zeigen eine zu erwartende lognormal-Verteilung (Messung von ca. 300 - 500 Partikeln in 2 Dimensionen). Die Differenz der Maximalwerte (Modalwerte) und der Erwartungswerte (Medianwerte) aller Verteilungen

sind ungefähr gleich groß ($\Delta(E(d)-\max(d)) = 0,55-0,74$ nm). Daher sollten gleichmäßige Änderungen in den Partikelsynthesen vorhanden sein.

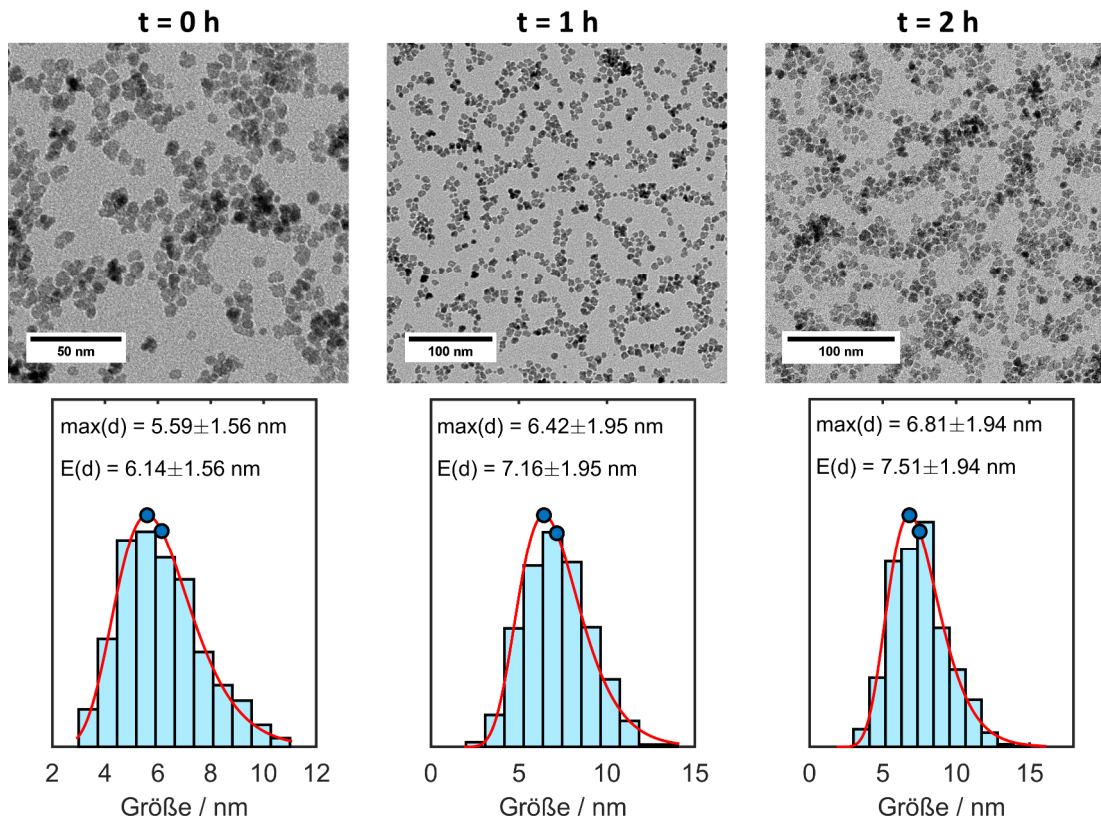


Abbildung 2.9.: Partikelanalysen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese. In den Häufigkeitsverteilungen sind die Maximalwerte und die Erwartungswerte gegeben.

In unpolaren Partikelsynthesen von Ceroxid bilden sich, ausgehend vom Präkursor Cernitrat, bereits bei niedrigen Temperaturen (80 °C) Partikel. Diese Partikel reifen dann bei höheren Temperaturen ($T > 155$ °C). Es zeigt sich auch an diesen Daten, dass sich am wahrscheinlichsten Vorläuferpartikel bei niedrigen Temperaturen bilden, welche dann unter Zersetzung von Nitrat zu Ceroxid umgesetzt werden. Ob es sich in diesem Zusammenhang um die Ausbildung von Cerhydroxid oder anderen Spezies handelt, konnte hier nicht festgestellt werden.

2.1.2.1. Calcinierung der Partikel

Um die Eigenschaft einer möglichen Haloperoxidase-Aktivität der Partikel zu untersuchen, wurden diese durch Calcinierung im Ofen (400 °C für 4 h) von organischen Bestandteilen befreit. Durch die Calcinierung der unpolar funktionalisierten Partikel ist eine starke Agglomeration nicht auszuschließen. Um diese zu unterdrücken wurde versucht eine Matrix zur Verfügung zu stellen. Bereits im vorherigen Kapitel zeigte die Verwendung von Gewerbesalz während der Calcinierung, dass sich die

Partikelmorphologie nicht ändert. Da in den Messungen zur oxidativen Bromierung eine Bromid-Quelle (KBr) zum Einsatz kommt, wurden die erhaltenen Partikel auf der einen Seite direkt calciniert, aber auch durch Verreiben der unpolaren Partikeldispersion mit Kaliumbromid als Matrix in den Ofen gebracht. Diese Matrix diente hierbei zur physikalischen Trennung der Partikel. Eine Matrix aus Kaliumbromid wurde gewählt, da sich diese wenig auf den Haloperoxidase-Test auswirken sollte. Eventuelle Verunreinigungen sind so bereits als Edukte vorhanden, und die direkte Wirkung der Bromid Konzentration bei der Haloperoxidase Kinetik spielt nur eine untergeordnete Rolle.⁷⁶ Weiterhin besitzt Kaliumbromid eine Schmelztemperatur (734 °C) oberhalb der Calciniertemperatur und eine gute Wasserlöslichkeit (67,8 mg mL⁻¹) und kann nach der Calciniertemperatur durch Waschen mit Wasser entfernt werden.³⁰³

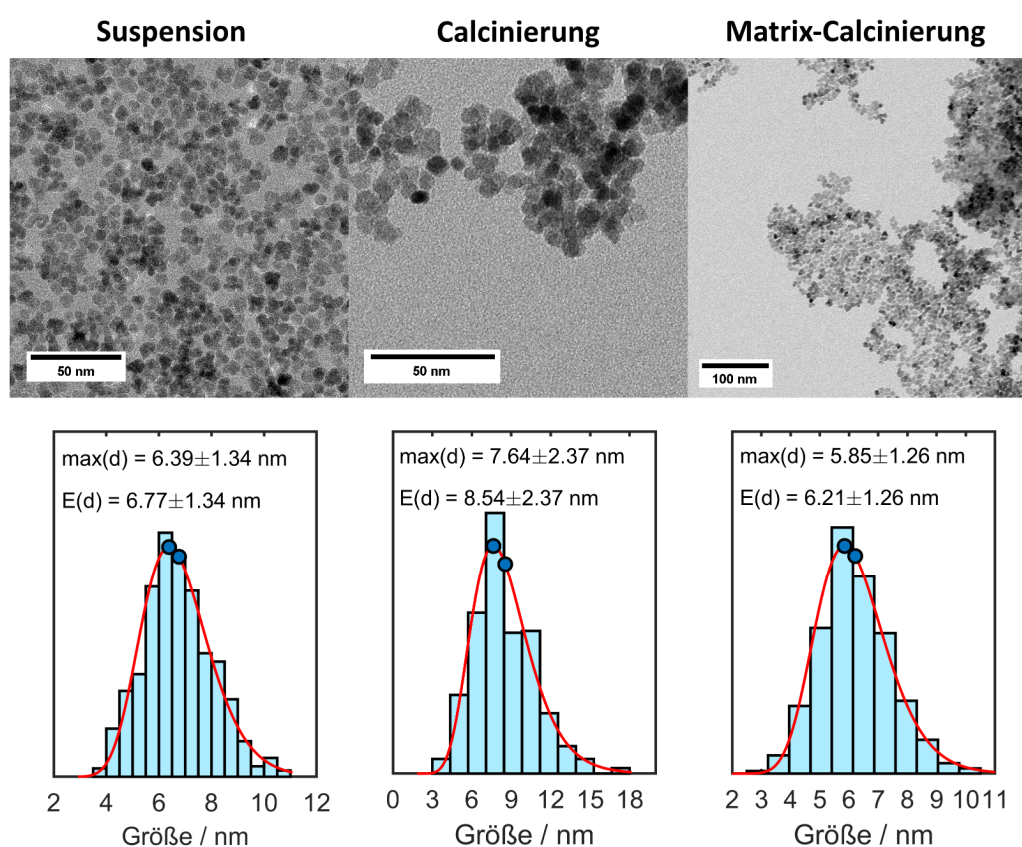


Abbildung 2.10.: Calciniert mit Kaliumbromid als Matrix zur Trennung der Partikel.

Abbildung 2.10. zeigt, dass die Partikel nach der Calciniertemperatur mit Kaliumbromid als Matrix eine relativ gleichbleibende Morphologie aufweisen. Weiter liegt die Partikelgröße mit $E(d) = 6,21 \pm 1,26$ nm im Erwartungswert ähnlich zu den vorherigen Synthesen und die Partikel scheinen teils gut getrennt voneinander vorzuliegen. Die Partikelgröße veränderte sich durch die Matrix, in Bezug auf die Ausgangssuspension, kaum und beide Fehlerbereiche überlappen. Die direkt calcinierten Partikel zeigen im Gegensatz dazu eine

erhöhte Partikelgröße, welche eventuell durch die direkte Wechselwirkung der Partikel bei der Calcinierung erklärbar ist. Es entstehen hierbei größere Agglomerate. Zu beachten ist allerdings das wesentlich höhere Fehlerintervall, welches die Partikelgrößen von Suspension und Matrix-Calcinierung einschließt. Ein wesentlicher Effekt auf die Partikelgröße ist hierbei nicht ersichtlich. Erkennbar war, dass neben der gelben Farbe der Calcinierungsprodukte auch eine verbesserte Dispergierbarkeit der Matrix-calcinieren Partikel in Wasser vorlag. Die calcinierten Partikel sind bezüglich ihrer kristallinen Domänen weiterhin nanokristallin. Abbildung 2.11. zeigt die HRTEM-Aufnahme der calcinierten Partikel.

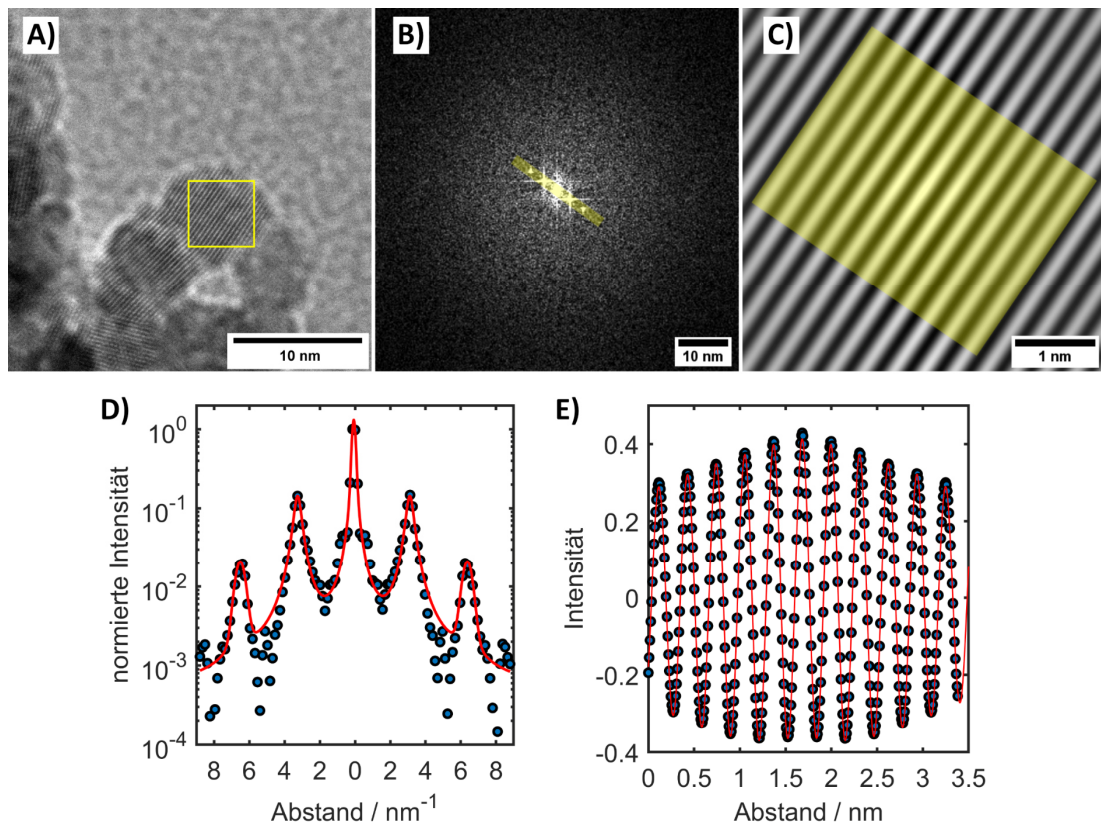


Abbildung 2.11.: (A) HRTEM-Aufnahme der calcinierten Partikel mit der zugehörigen FFT des gelben Areals (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Modell der Autokorrelation.

Zu erkennen sind die Netzebenen der Partikel (Abbildung 2.11.A). Diese Ebenen stellen sich als Domänen der Partikel dar, die an der Grenze zweier Partikel teilweise verschwimmen. Allerdings sind beide Domänen in Abbildung 2.11.A im nanokristallinen Bereich. Abbildung 2.12. zeigt die HRTEM Aufnahme der in Matrix calcinierten Partikel. Auch hier sind nanokristalline Domänen sichtbar.

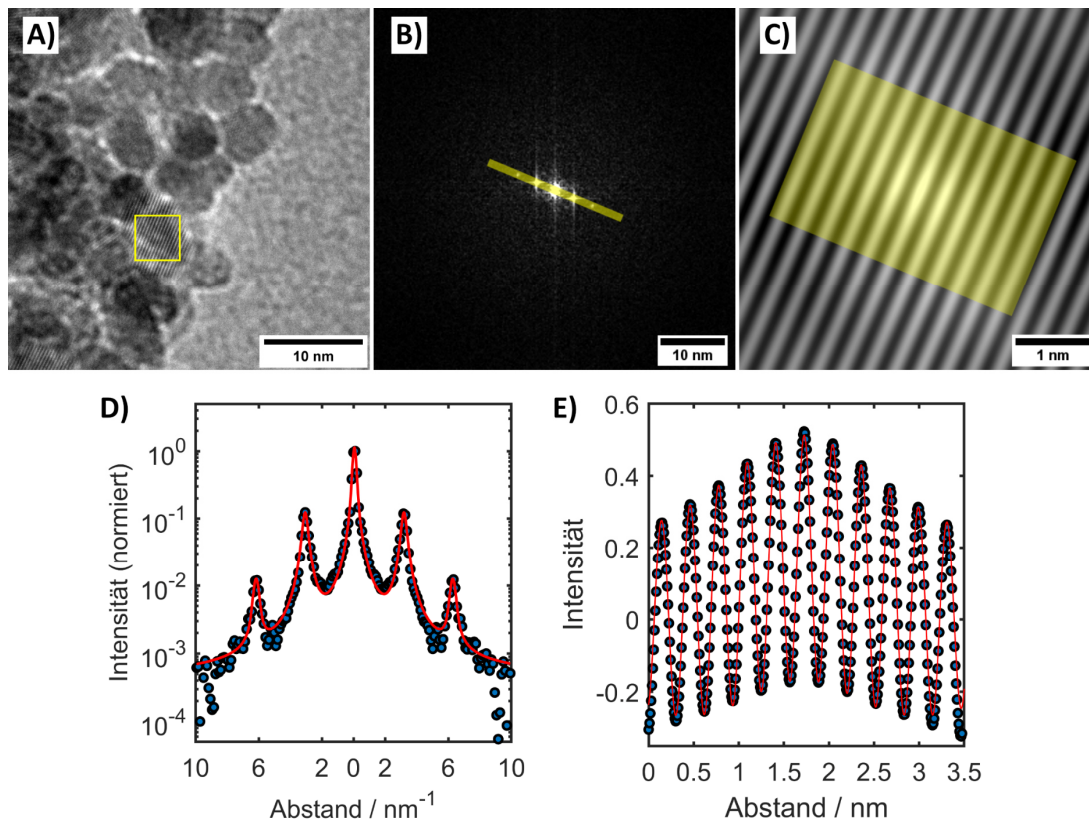


Abbildung 2.12.: (A) HRTEM-Aufnahme der calcinierten Partikel (in Kaliumbromid Matrix) mit der zugehörigen FFT des gelben Areals (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Model der Autokorrelation.

Für eine genauere Analyse der Netzebenen wurde versucht eine Anpassung der jeweils erhaltenen Fourier-Transformationen und der Autokorrelationen durchzuführen. In beiden Fällen stellt die Fourier-Transformation die verteilten Abstände innerhalb des dort gelb dargestellten Bereiches dar. Die Extraktion des Fourier-Transformationsprofils erfolgte über die Software Digital Micrograph (Version 3.30.2017.0) der Firma Gatan.³⁰⁴ Die erhaltene Fourier-Transformation des gelben Bereiches (Abbildungen 2.11.A und 2.12.A) lieferte die Komplexdarstellung. Jedem Punkt kann durch den Betrag ein Absolutwert zugeordnet werden, wodurch die Absolutdarstellung (Abbildung 2.11.B und 2.12.B) erhalten werden kann.³⁰⁵ Der Profilfit erfolgte über eine Summe von, an das Pseudo-Voigt-Profil angelehnten, Funktionen.^{306,307} Gleichung 8 zeigt die zugrunde liegende Summe der Funktionen, welche um den Mittelpunkt der Daten symmetrisch verläuft und aus anteiligen Lorentz und Gauss-Funktionen besteht. Diese Summe wurde als Anpassungsgrundlage der Fourier-Transformation gewählt. Da die Daten der Signale jeweils symmetrisch zur Mittellage verteilt sein sollten, werden in der Summe die Signalbreite ($w_{|i|}$) und die Anteile ($p_{|i|}$) als symmetrische Parameter durch den absoluten

Wert dargestellt. Der Lageparameter (μ_i) gibt antisymmetrisch die Signallage wieder, da diese zur Verfeinerung von $-\infty < x < +\infty$ verläuft.

$$\sum_{-i}^i p_{|i|} \left(\frac{L_{|i|}}{1 + \left(\frac{x - \mu_i}{w_{|i|}} \right)^2} \right) + (1 - p_{|i|}) \left(G_{|i|} \cdot \exp \left(- \left(\frac{x - \mu_i}{w_{|i|}} \right)^2 \right) \right) + b_0 \quad (8)$$

Zur besseren Darstellung der Daten wurde in den Abbildungen 2.11.D und 2.12.D der Absolutbetrag dargestellt. Tabelle 2.2. zeigt die erhaltenen Abstände der Gitterebenen.

Tabelle 2.2.: Fitparameter der Fourier-Transformationen.

Probe	FFT-Abstand d^{-1} / nm^{-1}	Abstand $d / \text{\AA}$
Calcinierung ohne Matrix	$3,20(1) \pm 0,01(9)$	$3,12(3) \pm 0,01(9)$
Calcinierung mit Matrix	$3,11(9) \pm 0,00(9)$	$3,20(5) \pm 0,00(9)$

Die bestimmten Werte können dem (111) Netzebenenabstand von Ceroxid zugeordnet werden.²³⁹ Weiter kann ein Einfluss der Calcinierungsmethode erkannt werden. Die durch eine Matrix calcinierten Partikel scheinen einen erhöhten Netzebenenabstand zu haben als ohne Matrix. Ein Einfluss der Matrix ist daher nicht vollständig auszuschließen. Ein erhöhter Netzebenenabstand könnte hierbei eventuell auf eine erhöhte Anzahl an Sauerstofffehlstellen hinweisen. Die Erhöhung von Ce(III) in Bezug auf die Menge an Ce(IV) würde eine Weitung des Gitters erzwingen und somit die Netzebenen weiten. Eine genauere Darstellung wäre nur durch Messungen mehrerer unabhängiger Partikel möglich. Weiter ist in den Abbildungen 2.11.C und 2.12.C die Autokorrelation des gelben Bereiches gezeigt. Die Autokorrelation wurde nach folgendem Muster durchgeführt: 1) Fourier-Transformation 2) Multiplikation der Fourier-Transformation mit der komplex konjugierten Transformation 3) inverse Fourier-Transformation und anschließende Normierung. Die erhaltene Realraumdarstellung zeigt dann den betrachteten Bereich. Das Linienprofil konnte anschließend ausgelesen werden, und die in den Abbildungen 2.11.E und 2.12.E dargestellten Profile zeigen das erwartete periodische Verhalten. Die Profile wurden weiter durch eine modifizierte Sinusfunktion angepasst. Gleichung 9 zeigt die den Anpassungen zugrunde liegende Funktion. Die Multiplikation mit einer Exponentialfunktion stellt in diesem Zusammenhang eine Dämpfung des Systems aufgrund des nicht unendlich weiten Bildkontrastes dar (Einfluss der endlichen Domänenbreite). Dieser Term geht gegen 1, wenn die Breite (Spreizung) des Signals (w_1) unendlich groß werden sollte. Würde eine unendlich große Kristallitdomäne analysiert,

würde dieser Term entfallen. Weiter wurde der Untergrund des Bildes mit einer gaussförmigen Kurve beschrieben, da am Mittelpunkt des autokorrelierten Bildes eine erhöhte Intensität durch die Bildberechnung (aufgrund der Fourier-Transformationen) sichtbar ist.

$$A \cdot \sin(P \cdot d + \varphi) \cdot \exp\left(-\left(\frac{d - \mu}{w_1}\right)^2\right) + G \cdot \exp\left(-\left(\frac{d - \mu}{w_2}\right)^2\right) \quad (9)$$

Die Periode (P) der Anpassung gibt den ausschlaggebenden Faktor zur Berechnung des Netzebenenabstandes, da die Translationsperiode (reziprok) proportional zum Abstand ist ($d = 2\pi/P$).

Tabelle 2.3.: Fitparameter der Autokorrelation.

Probe	Periode $P / \text{nm}^{-1}\text{cyclus}^{-1}$	Abstand $d / \text{\AA}$
Calcinierung ohne Matrix	20,04	3,13(5)
Calcinierung mit Matrix	19,84	3,16(6)

Tabelle 2.3. zeigt die durch den Sinus-Fit erhaltenen Parameter. Auch hier ist ein größerer Netzebenenabstand in Bezug auf die Matrix-Calcinierung zu erkennen. Dieser ist allerdings im Vergleich zur Auswertung mittels Fourier-Transformation nicht so stark ausgeprägt. Daher ist es an dieser Stelle schwierig eine genaue Aussage über den Einfluss einer Matrix auf die Calcinierung zu deuten.

Dennoch ist eine Calcinierung der Partikel unter Erhalt der nanokristallinen Domänen möglich. Die Dispergierbarkeit in wässrigen Medien ist nach der Matrix-Calcinierung, im Gegensatz zu nicht in Matrix calcinierten Partikel, erhöht, was durch eine verbesserte Suspendierbarkeit beobachtet werden konnte. Die oxidative Bromierung von Phenolrot diene als Anhaltspunkt für die Messung der Aktivität. In diesem Test wurde Phenolrot ($\lambda_{\text{max}}=430 \text{ nm}$) unter Einfluss von Wasserstoffperoxid und einer Bromid-Quelle (KBr) zu Bromphenolblau ($\lambda_{\text{max}}=590 \text{ nm}$) katalytisch umgesetzt. Diese Umsetzung ist wiederum mittels UV/Vis Spektroskopie verfolgbar. Anhand von Abbildung 2.13. ist zu erkennen, dass die Matrix bei der Calcinierung einen direkten Unterschied auf die Reaktivität besitzt. Die aus der Matrix stammenden Partikel sind im Vergleich um einen Faktor $\sim 2,5$ reaktiver (Proportional ermittelt anhand der Extinktion nach 240 min).

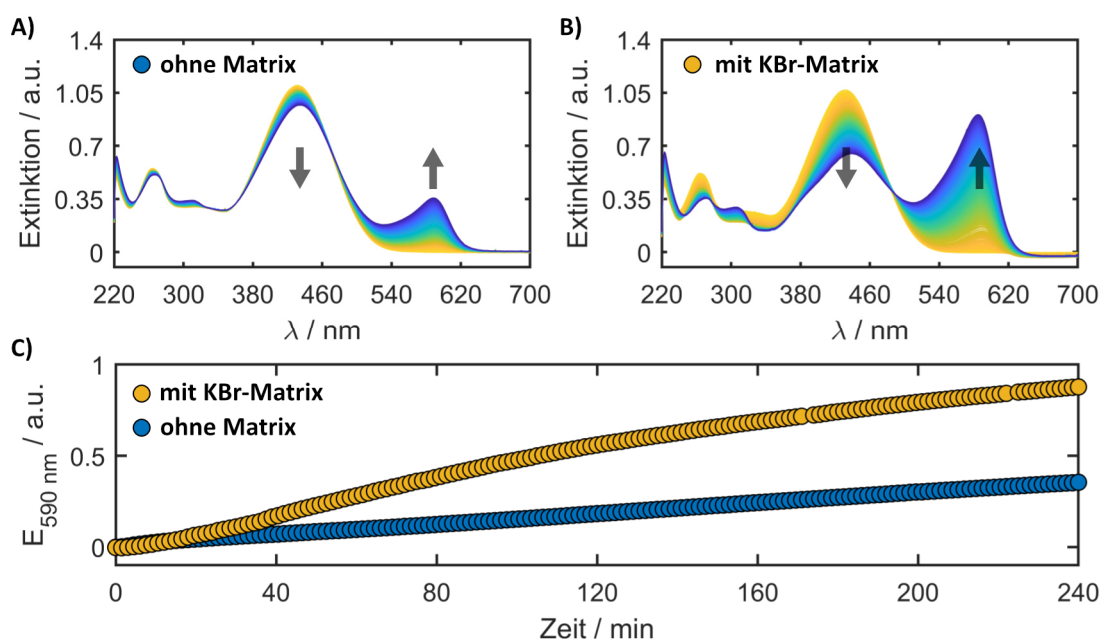


Abbildung 2.13.: Phenolrot Testergebnisse zur oxidativen Bromierung. (A) Direkt calcinierte Partikel. (B) Partikel mit Kaliumbromid als Matrix calciniert. (C) Auftragung der Extinktion gemessen bei der Wellenlänge $\lambda = 590$ nm.

Die Messung der aktiv vorhandenen Oberfläche mittels BET liefert einen jeweils ähnlich großen Wert für beide Calcinierungen. Die direkt calcinierten Partikel zeigen eine Oberfläche von $S_{\text{BET}} = (111,54 \pm 1,67) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wohingegen die in Kaliumbromid (Matrix) behandelten Partikel eine Oberfläche von $S_{\text{BET}} = (128,15 \pm 1,03) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Abbildung 2.14. zeigt die Ergebnisse der BET-Messungen. Zu erkennen ist ein homogener und linearer Verlauf der Werte.

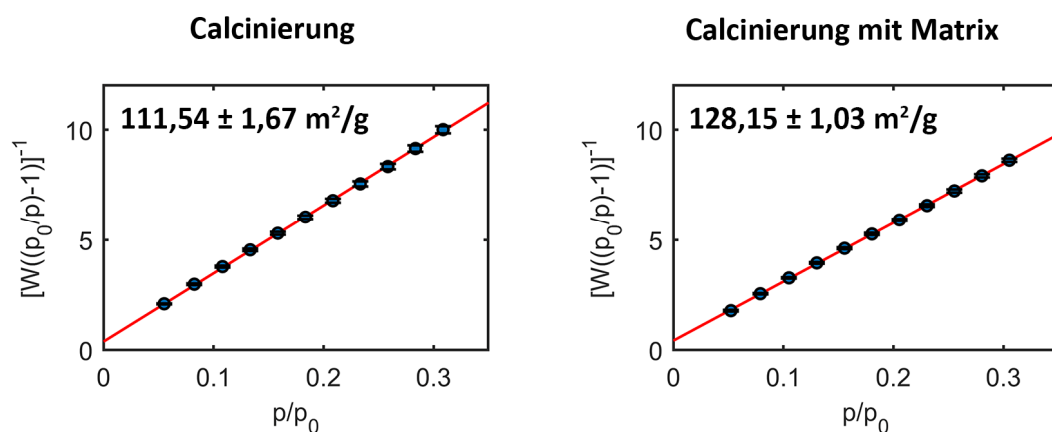


Abbildung 2.14.: BET-Messungen der calcinierten Partikel.

Die Oberfläche der in Matrix calcinierten Partikel ist hierbei nur um einen Faktor von 1,15 größer. Eine ausschließlich durch die Oberfläche veränderte Aktivität scheint dementsprechend nicht vorhanden zu sein. Vergleicht man hingegen die ζ -Potentiale der

Partikel so erkennt man einen Unterschied der jeweiligen Oberflächenladung in Abhängigkeit der Calcinierungsmethode ($\zeta_{\text{caliniert}} = +25,5(8) \pm 3,4(3) \text{ mV}$ und $\zeta_{\text{KBr-Matrix}} = +40,4(6) \pm 0,2(3) \text{ mV}$). Die aus der Kaliumbromid-Matrix heraus calcinierten Partikel zeigen einen fast doppelt so hohen Wert. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Calcinierungsart einen wesentlichen Einfluss auf die Partikeloberfläche besitzt. Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Aktivität der Matrix calcinierten Partikel, wäre die Mimetik für sich. Eine katalytische Aktivität ist meist verbunden mit der Komponentenanlagerung an die Oberfläche des Katalysators. Da die Mimetik der Haloperoxidase wiederum mit der Anlagerung von Bromid an die Katalysator Oberfläche zusammenhängt, kann hier ein positives Potential von großem Nutzen sein. Die positive Ladung begünstigt eventuell die Anlagerung von Bromid und steigert somit die Reaktivität.^{11,76} Zur weiteren Beurteilung einer Änderung der strukturellen Parameter sind in Abbildung 2.15. die gemessenen Pulverdiffraktogramme ($\lambda_{\text{MoK}\alpha_1} = 0,7093 \text{ nm}$) gezeigt (Ausgangspartikel / calcinierte Partikel / Matrix calcinierte Partikel). Die Pawley-Anpassungen zeigen, dass sich die Diffraktogramme an die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ anpassen lassen. Weiter zeigen sich keine Fremdreflexe, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass die Kristallitstruktur durch die unterschiedlichen Calcinierungsarten nicht beeinflusst wurde. Eine Änderung der strukturellen Parameter kann daher ausgeschlossen werden.

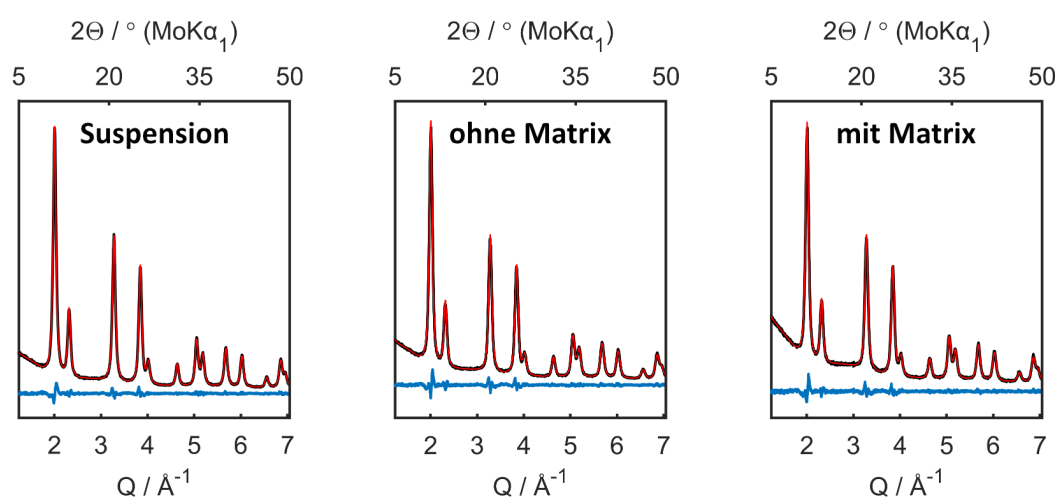


Abbildung 2.15.: Pawley-Anpassungen der unpolar funktionalisierten Partikel. Die Anpassungen für die direkt aus Suspension heraus gemessenen und ohne/mit Matrix calcinierten Partikel sind von links nach rechts angeordnet.

Anpassungen der Kristallitgröße und Gitterparameter zeigen keine Änderung zwischen den einzelnen Aufarbeitungen. Allerdings zeigt sich durch die Anpassung, dass der Spannungsterm bei der direkt calcinierten Probe abnimmt, sofern alle drei Proben mit

den gleichen Modellparametern angepasst werden. Tabelle 2.4. zeigt die Parameter der angepassten Diffraktogramme.

Tabelle 2.4.: Parameter der Pawley-Anpassungen für die direkt vermessenen Partikel, sowie für die Calcinierungen der unpolaren Proben.

Probe	R_{WP}	Gitterparameter	Durchmesser	Spannung
		$a / \text{\AA}$	d / nm	
Suspension	3,21	5,42(1)	9,87(6)	0,33(4)
Ohne Matrix	3,21	5,42(5)	9,95(2)	0.25(7)
Mit Matrix	3,21	5,42(1)	9,86(2)	0.33(2)

Die Daten zeigen, dass sich die Kristallitdomänen durch eine Calcinierung nicht oder nur unwesentlich ändern. In diesem Zusammenhang scheint eine strukturelle Änderung für die Zunahme der Aktivität nicht in Betracht zu kommen. Die Calcinierung mithilfe einer Matrix liefert im Zusammenhang mit der oxidativen Bromierung einen guten Ansatz zur Synthese von Nanopartikeln und deren Verwendung als Katalysator im Bereich der oxidativen Bromierung. Die Entfernung der organischen Oberflächenliganden ist hierbei ein entscheidender Schritt, da nur so eine ausreichende Oberflächenaktivität erreicht werden kann.^{308–312} Weiter scheint aber auch die Oberflächenladung, bezüglich der oxidativen Bromierung eine entscheidende Rolle zu spielen. Neben der Entfernung von Oberflächenliganden mittels Calcinierung war es denkbar eine nasschemische Entfernung vorzunehmen. Im Zuge dieser Möglichkeit wurde eine Methode entwickelt, durch welche sich die anhaftenden Liganden mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entfernen ließen. TMAH und dessen Analoga sind bekannt dafür Liganden von Oberflächen abzulösen und werden beispielsweise auch in der Synthese von Ferrofluiden als Oberflächenstabilisator verwendet.^{313–317} Eine Entfunktionalisierung der hier synthetisierten und oberflächenfunktionalisierten Partikel mittels TMAH konnte erfolgreich durchgeführt werden. Durch die eingeführte und etablierte Methode war es möglich ligandenfreie Partikel zu erzeugen. Abbildung 2.16. zeigt die HRTEM Aufnahme der entfunktionalisierten Partikel. Die Auswertung des FFT-Datenfits (Abbildung 2.16. D) zeigt einen Netzebenenabstand von $d = 3,113 \pm 0,012 \text{ \AA}$. Die Auswertung der periodischen Daten (Abbildung 2.16. E) ergibt einen Wert von $d = 3,136 \text{ \AA}$. Auch in diesem Fall und im Vergleich zu den Calcinierungsdaten ist die Netzebenenschar (111) wahrscheinlich die vorherrschende (Vergleich mit Literaturdaten im Bereich von $\approx 3,1 \text{ \AA}$).^{318–322}

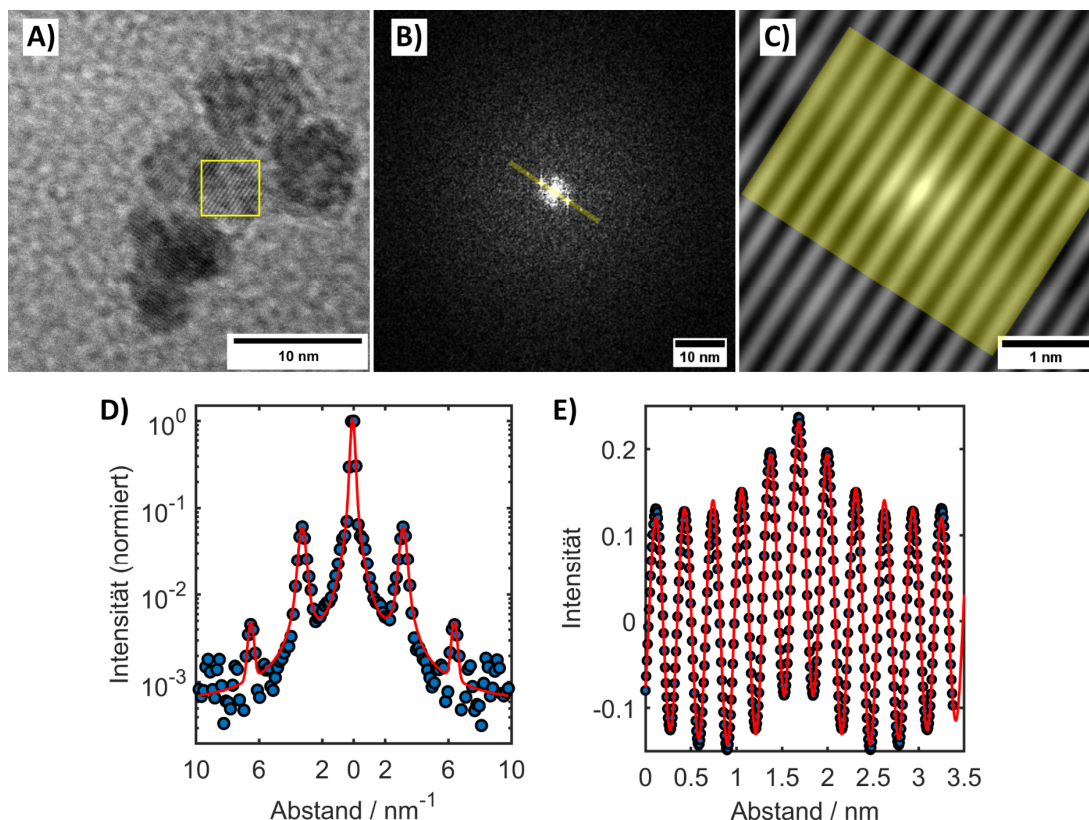


Abbildung 2.16.: (A) HRTEM-Aufnahme der durch TMAH entfunktionalisierten Partikel mit der zugehörigen FFT des gelben Areals (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Model der Autokorrelation.

Die entfunktionalisierten Partikel wurden anschließend auf ihre Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung von Phenolrot hin untersucht. Abbildung 2.17.A zeigt die Aktivität bezüglich der Umsetzung von Phenolrot zu Bromphenolblau. Die entfunktionalisierten Partikel zeigen einen sehr ähnlichen Aktivitätsverlauf, in Bezug auf die in einer Matrix calcinierten Partikel. Vergleicht man in diesem Fall auch hier die ζ -Potentiale der Proben miteinander ($\zeta_{\text{TMAH-Partikel}} = 43,3(8) \pm 0,5(6)$ mV und $\zeta_{\text{KBr-Matrix}} = 40,4(6) \pm 0,2(3)$ mV) erkennt man sehr ähnliche Werte. Die verfügbare Oberfläche, durch BET-Messung, besitzt einen Wert von $S_{\text{BET}} = (120,96 \pm 1,15)$ m² g⁻¹. Dieser Wert liegt vergleichbar zwischen den Werten für eine Calciniierung ohne und mit Matrix. Die Reaktivität der entfunktionalisierten Partikel könnte in diesem Fall ebenfalls mit dem erhöhten positiven Potential, in Bezug auf das Potential der calcinierten Partikel, zusammenhängen. Die Röntgendiffraktion (Abbildung 2.17.B) zeigt, dass die Entfunktionalisierung und Entfernung der Oberflächenliganden mittels TMAH keinen Einfluss auf die Kristallitstruktur besitzt. Abbildung 2.17.B zeigt weiter die Pawley angepassten Daten der Partikelspezies. Die ermittelten Parameter der Anpassung liegen im normalen Bereich ($R_{\text{WP}} = 3,91$ / $a = 5,42(3)$ Å / $d = 10,14(1)$ nm /

Spannung = 0,34(1)) und sind vergleichbar mit den Daten aus Tabelle 2.4. für die Calcinierung.

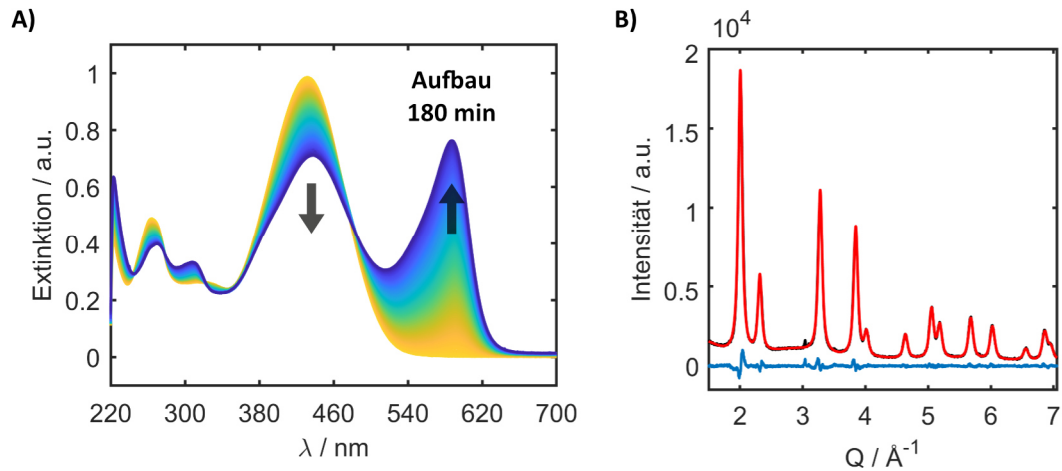


Abbildung 2.17.: (A) UV/Vis Messung der entfunktionalisierten Partikel und deren Aktivität im Phenolrot Test über einen Zeitraum von 180 min. (B) Pulverdiffraktogramm der entfunktionalisierten Probe und deren Pawley-Anpassung.

Ein Vergleich aller Aktivitäten bezüglich des Aufbaus von Bromphenolblau, gemessen bei der Wellenlänge von 590 nm, zeigt Abbildung 2.18.. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass alle Kurven eine Art sigmoidalen Verlauf aufweisen. Solche sigmoidalen Verläufe sind bekannt und können teils mit einer Induktionsperiode einhergehen.

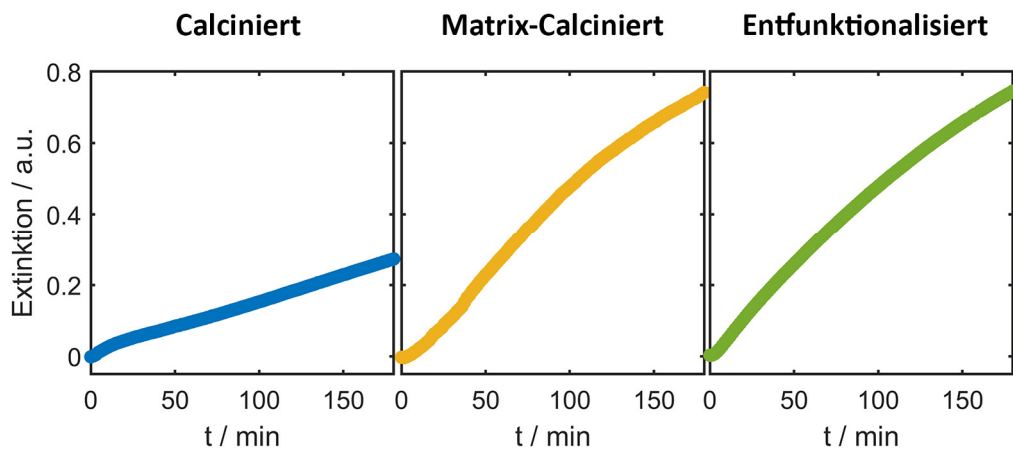


Abbildung 2.18.: UV/Vis Verläufe gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm.

Anhand Abbildung 2.18. ist weiter erkennbar, dass die aus der Matrix stammenden und entfunktionalisierten Partikel ein ähnliches Verhalten zeigen. Für eine bessere Abschätzung der Unterschiede ist die Bildung der Differenzenquotienten (Bildung einer Rate gemäß der Ableitung gegenüber der Zeit) gut geeignet. Abbildung 2.19. zeigt die Raten als Auftragung gegen die mittlere Zeit. Diese Raten wurden, ausgehend der

Annahme einer lognormal-Verteilung, angepasst. Der Grund für die Annahme eines lognormalen Verhaltens, seitens der Raten, begründet sich im sigmoidalen Verhalten der Katalyse. Eine Induktionsperiode kann nie im negativen Zeitbereich beginnen, sofern die Katalyse direkt nach Zugabe der Substrate analysiert wird. Weiter ist der Wendepunkt des Systems mit einer Maximalrate verknüpft, welche im Verlauf der Katalyse nicht wieder erreicht wird, sofern das System nicht mit zusätzlichem Substrat versetzt wird. Die wichtigste Forderung ist allerdings, dass die Raten gegen einen Grenzwert (Rate wird null) laufen, der allerdings im Unendlichen liegt. Diese Annahme ist hierbei sinnvoll, da eine Produktbildung, in Anwesenheit eines Katalysators, erst bei sehr hohen Zeiten vollständig verläuft. Die Gleichungen 10 und 11 zeigen die zugrunde liegenden Gleichungen für die Anpassungen. Das Ratenmaximum ergibt sich direkt aus dem Maximum der angepassten Funktion und stellt ein Maß für das Ende der Induktionszeit dar.

$$y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot t \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(t) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (10)$$

$$t_{\text{Ratenmaximum}} = \exp(\mu - \sigma^2) \quad (11)$$

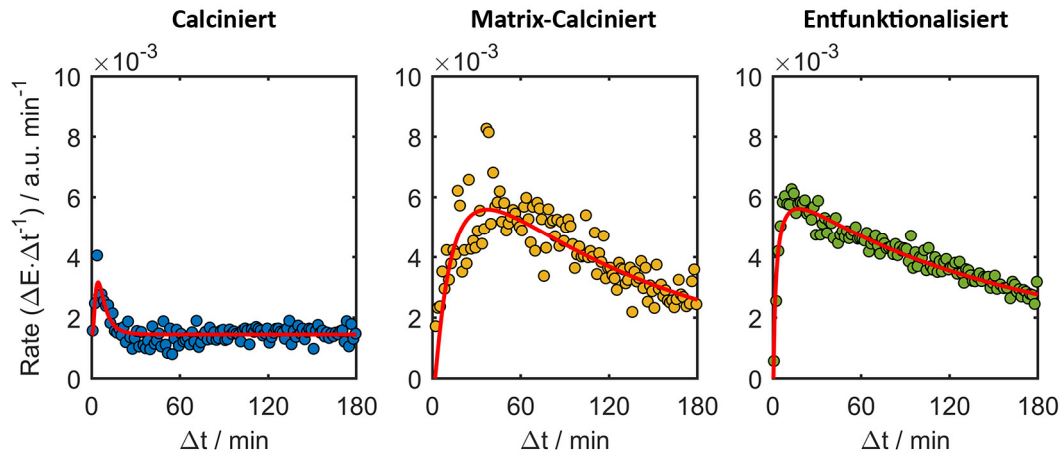


Abbildung 2.19.: Auftragung der Raten (Differenzquotienten – Steigungen) gegen die mittlere Zeit zwischen den Messpunkten. In Rot gezeigt ist die lognormalen-Anpassung für die Daten.

Zu erkennen ist, dass die entfunktionalisierten Partikel einen weiter nach links verschobenen Übergang zwischen steigender und abfallender Rate zeigen. Diese Verschiebung zeigt sich auch in den Absorbanzdaten als sigmoidaler Verlauf, da zu Beginn eine Induktionsperiode für die Katalyse zu beobachten ist. Diese Induktionsperiode ist für die entfunktionalisierten Partikel geringer und sie gehen bereits nach kurzer Zeit in einen normalen Verlauf über. Die aus der Matrix calcinierten Partikel

zeigen eine wesentlich längere Induktionsperiode, welche erst ab einer Zeit von ca. 50 min endet (Übergang von steigendem zu fallendem Kurvenverlauf) und die Katalyse in ein normales Verhalten übergeht. Gut zu sehen ist, dass die aus der Matrix calcinierten und die entfunktionalisierten Partikel von den Raten her nach Ende der Induktion einen relativ ähnlichen Verlauf zeigen und damit eine relativ ähnliche Katalysewirkung haben sollten. Die direkt calcinierten Partikel haben abweichend davon einen relativ flachen Verlauf, wodurch diese Partikel eine sehr geringe Rate aufweisen. Bei den direkt calcinierten Partikeln ist die Anpassung eines lognormalen Verhaltens nicht sinnvoll, da (wie in Abbildung 2.18. zu sehen) ein Wendepunkt innerhalb der Katalyse noch nicht zu beobachten war. Das geringe sigmoidale Verhalten zu Beginn wird daher nicht auf der Induktion beruhen, sondern kann vielleicht einer noch unvollständigen Vermischung der Komponenten zugeordnet werden. Weiter ist dieser Effekt zu gering um diesen genauer beschreiben zu müssen. Tabelle 2.5. zeigt die angepassten Zeiten für das Erreichen der maximalen Umsatzrate. Die aus der Matrix heraus calcinierten Partikel brauchen demnach fast doppelt so lange wie die entfunktionalisierten Partikel um ihre maximale Umsatzrate zu erreichen.

Tabelle 2.5.: Anpassungsparameter und Induktionsperiodenende ($t_{\max}$).

Aufarbeitung	y_0	A	μ	σ	$t_{\max}$
Calciniert	0,0015	0,0159	1,9304	0,6666	-
Matrix-Calciniert	-0,0005	1,9396	5,4556	1,3557	37,25 min
Entfunktionalisiert	-0,0032	32,3729	9,7795	2,6292	17,58 min

Bezogen auf die Reaktivität und Aufarbeitung sind dementsprechend die Matrix Calcinierung und die Entfunktionalisierung vorzuziehen.

FTIR-Messungen beider Spezies sind in Abbildung 2.20. dargestellt. Die Oberfläche ist nach der Calcinierung in KBr Matrix, sowie der Entfunktionalisierung frei von Liganden. Die Banden der aliphatischen Schwingungen (Ölsäure) liegen für die funktionalisierten Partikel im Bereich um die 3000 cm^{-1} . Diese Banden verschwinden durch Calcinierung und ebenfalls durch Behandlung mit TMAH. Die Banden gleichen hierbei denen einer reinen Referenz-Messung (Alfa Aesar Nanopulver APS 30 nm). Im Falle der TMAH entfunktionalisierten Partikel ist im Bereich um die 1500 cm^{-1} eine zusätzliche Bande erkennbar, welche aber am wahrscheinlichsten der von restlichem TMAH entsprechen könnte. Dennoch ist für beide Spezies die Entfernung der Ölsäure zu erkennen.

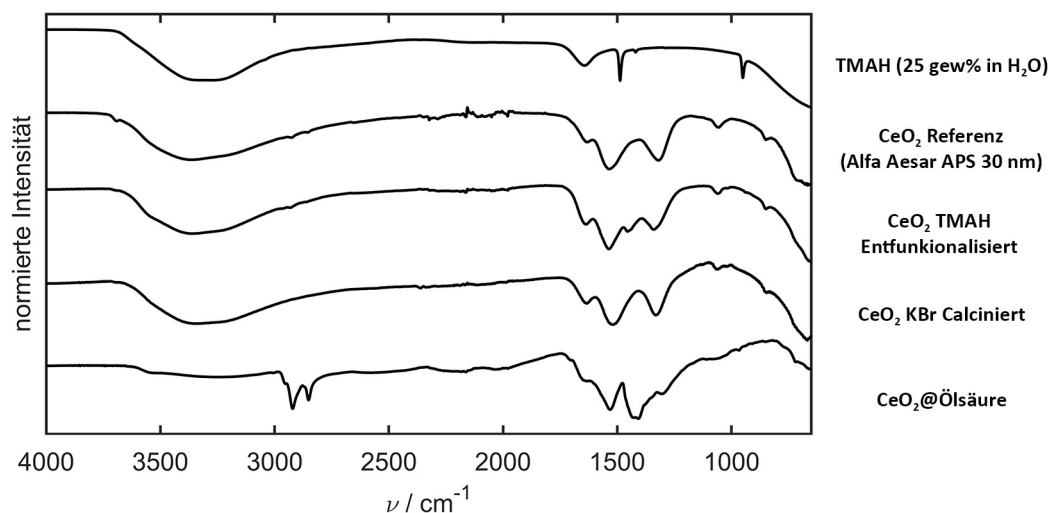


Abbildung 2.20.: FTIR-Messungen der Matrix Calcinierung und Entfunktionalisierung von Ölsäure-funktionalisierten CeO_2 -Partikeln.

2.1.2.2. Substitution mit Bismut

Zur Aktivitätssteigerung der Partikelspezies wurde ausgehend der unpolaren Synthese eine Substitution mit Bismut versucht. Bismut wurde in diesem Fall als Substitutionsion gewählt, da es einen passenden Kristall-/Ionenradius in seiner +III Oxidationsstufe aufweist ($\text{Ce}(+\text{III})$: 128,3 pm (114,3 pm) / $\text{Ce}(+\text{IV})$: 111,0 pm (97,0 pm) / $\text{Bi}(+\text{III})$: 131,0 pm (117,0 pm) Angabe: Kristallradius (Ionenradius)).²⁵⁸ Weiter sind für Bismutoxid unterschiedliche Modifikationen bekannt, wobei die α -Modifikation (monoklin) die stabilste darstellt. Allerdings sind neben α - auch β - und δ -Modifikationen (β : tetragonal / δ : fcc), als Sauerstoffdefekt-Phasen vorhanden. Diese sind zwar erst bei höheren Temperaturen stabil, lassen sich aber, wie in der Literatur teils angegeben, durch Zumischung von Cer stabilisieren.^{220,245,247,259,323,324} Die Synthese mittels unpolarer Route lieferte jedoch keine guten Ergebnisse. Innerhalb der Darstellung bildeten sich jeweils große Mengen eines Bodensatzes, welcher nicht dispergierbar war. Messungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten die Bildung einer weiteren Spezies (elementares Bismut) (Abbildung 2.21. oben). Weiter zeigten TEM Messungen, dass sich große Partikel bildeten (Abbildung 2.21. unten), welche teils über 100 nm im Durchmesser waren. Die Bildung dieser großen Partikel geht dabei am wahrscheinlichsten auf die Bildung von elementarem Bismut zurück, welches sich neben der Ceroxidphase ebenfalls indizieren lässt. Die Bildung von elementarem Bismut ist auch für Synthesen von Bismutferrit (BiFeO_3) in unpolaren Medien bekannt, wobei die organischen Komponenten der Synthese wohl die Grundlage für die Bildung stellen.³²⁵

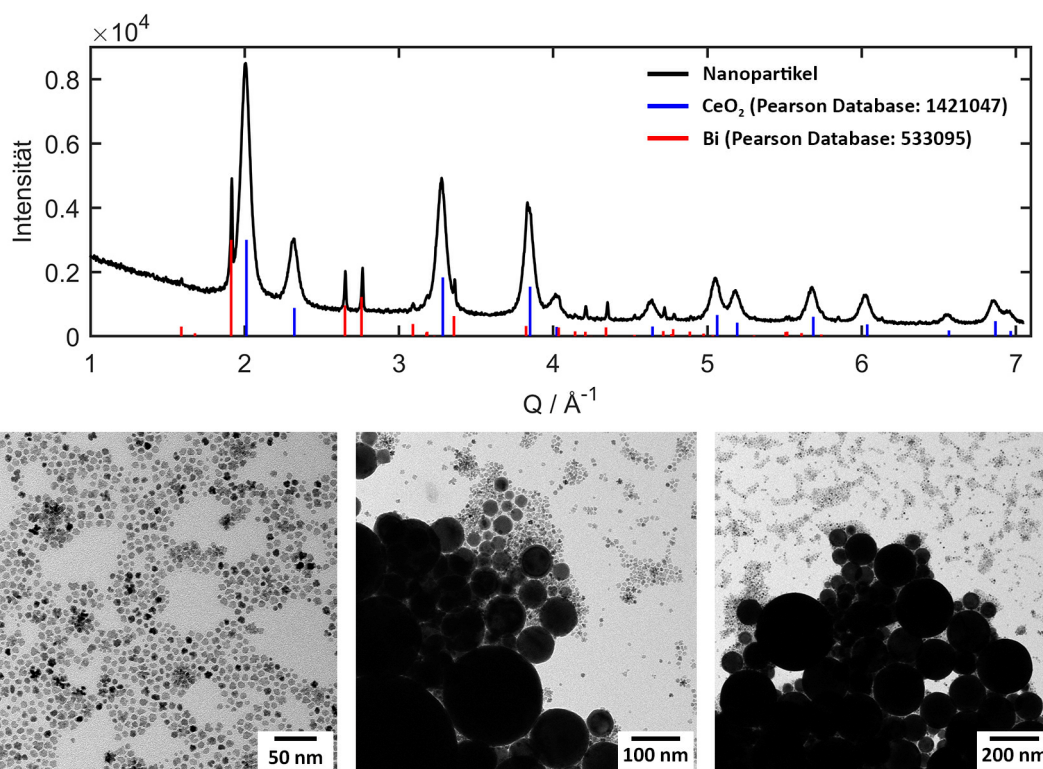


Abbildung 2.21.: Röntgenpulverdiffraktogramm und TEM Aufnahmen des Versuches einer Substitution von CeO₂ mittels Bismut.

2.1.3. Zusammenfassung

Allgemein zeigen die unpolaren Synthesen eine Möglichkeit, synthetisch Ceroxid-Nanopartikel und deren unpolare Oberflächenmodifikation zu realisieren. Wie gezeigt werden konnte, sind die Partikel nanokristallin und besitzen die charakteristischen Merkmale bezüglich der $Fm\bar{3}m$ -Struktur. Die Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung konnte durch UV/Vis Untersuchungen bestimmt werden. Hierbei stellte sich unter anderem heraus, dass das (positive) Oberflächenpotential eventuell ein entscheidender Faktor für die Aktivität sein könnte.

Die Calcinierung in Matrix und die Entfunktionalisierung mittels TMAH scheinen gute Ansatzpunkte für aktive und nanokristalline Ceroxide zu sein. Die direkte Calcinierung liefert ebenfalls eine weitere Möglichkeit aktive Nanomaterialien zu erzeugen, allerdings zeigte sich, dass diese eine stark verminderte Aktivität aufweisen. Dass die Aktivitätsminderung eine direkte Folge von agglomerierten Partikeln durch die Calcinierung sein könnte, konnte nicht bestätigt werden, da die aktive und verfügbare Oberfläche für die direkt calcinierten und Matrix calcinierten Partikel ungefähr gleich große Werte zeigte.

Ein weiterer Punkt dafür, dass die Aktivität abhängig vom entsprechenden positiven Oberflächenpotential ist, zeigte auch das fast doppelt so hohe ζ -Potential der Matrix calcinierten Partikel gegenüber den direkt calcinierten Partikel. Bei fast gleicher Oberfläche scheint dies ein wesentlicher Unterschied zu sein. Die Beobachtung konnte ebenfalls durch die Entfunktionalisierung gestützt werden, wonach, auch nach der Behandlung mit TMAH, ein ähnlich hohes Oberflächenpotential und eine ähnlich große verfügbare Oberfläche im Vergleich mit den Matrix calcinierten Partikeln erhalten werden konnte. Die Partikel aus der Entfunktionalisierung und der Matrix-Calcinierung zeigten hierbei ein ungefähr gleiches Katalyseverhalten. FTIR-Messungen der Partikel aus Matrix-Calcinierung und TMAH Entfunktionalisierung zeigen, dass keine großen Unterschiede bezüglich der Oberfläche festzustellen sind. Eine Veränderung der Oberfläche scheint demnach nicht vorzuliegen und die organischen Oberflächenbestandteile konnten in beiden Fällen effektiv entfernt werden. Die in diesem Fall eingeführte und aufgebaute Methode, mittels TMAH Oberflächenliganden zu entfernen, scheint ein guter Weg zu sein, kleine und aktive Partikel ohne harte Agglomeration zu erzeugen.

Die hier vorgestellte Synthesemethode konnte nicht für die Synthese von Bismut substituierten Partikeln genutzt werden. Innerhalb der Synthesen zeigte sich, dass Bismut in elementarer Form erzeugt wird. Zwar sollte es möglich sein, durch geeignete Calciniertemperaturen die Substitution anschließend zu erreichen, allerdings scheint dies für den Aufbau von homogenen Verteilungen nicht geeignet. Aufgrund dieser Problematiken wurde nach alternativen Wegen zur Herstellung von Bismut-substituierten Partikeln, besonders im Hinblick auf eine mögliche Aktivitätssteigerung, gesucht. Im nachfolgenden wurde daher eine hydrothermale Variante der Substitution untersucht.

2.2. Hydrothermale / Quasi-Hydrothermale Synthesen

2.2.1. Einleitung

Hydrothermale Synthesen werden oft eingesetzt, wenn es um die Synthese nanokristalliner Partikel geht, welche meist eindeutige morphologische Anforderungen besitzen. Die Wahl der Syntheseparameter sowie der aktiven Reagenzien in der Synthese sind ausschlaggebend für die entstehenden Partikel.

In der Literatur sind die unterschiedlichsten Varianten zur Synthese von ceroxidischen Materialien bekannt. Besonderes Augenmerk liegt auf der Wahl des, Cer liefernden Präkursors, welcher aus Ce(III) oder Ce(IV)-Verbindungen bestehen kann. Die Fülle an Reaktionen und an verschiedenen Systemen ist groß, doch die am häufigsten verwendeten Salze sind, aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit, unter anderem Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$),^{326–329} Ammonium-Hexanitratocerat(IV) (Cerammoniumnitrat) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ^{329–333} oder Ceracetat ($\text{Ce}(\text{OAc})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$).^{332,334–336} Die Synthese der Partikel kann unter den verschiedensten Temperaturen durchgeführt werden, wobei sich auch in diesem Fall die Morphologie bei richtiger Wahl der Temperatur beeinflussen lässt.^{337,338}

Die Synthese der hier vorgestellten Nanopartikel, erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen.^{76,206} Aufgrund der Notwendigkeit diese Synthesen auf einen größeren Maßstab zu skalieren und der Tatsache, dass die hydrothermale Syntheseweise stark durch das Volumen der Autoklaven limitiert ist, wurden die Anpassungen so gestaltet, dass die Reaktionen auch bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels) stattfinden können.

Da die Bildung von sphärischen und stäbchenförmigen CeO_2 -Partikeln bei niedrigen Temperaturen begünstigt sein sollte, wurde als Synthesetemperatur, unter anderem, unterhalb des Siedepunktes von Wasser gearbeitet.³³⁸ Die auf diese Weise durchgeführten Synthesen werden somit als „quasi“-hydrothermal bezeichnet und bildeten den Ausgangspunkt für die Aufskalierung der Synthesemenge.

Ebenfalls in diesem Abschnitt der Arbeit wurde die Substitution mit Bismut durchgeführt. Die erhaltenen Materialien wurden anschließend auf ihre Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung hin untersucht und es konnte eine Beeinflussung der Aktivität festgestellt werden. Bismut konnte bis zu einem gewissen Grad in die Struktur, unter „quasi“-hydrothermalen Bedingungen, eingebaut werden.

Ein weiterer Punkt des Abschnittes bildete die Einkompoundierung in Polymere. Die in diesem Abschnitt der Arbeit dargestellten Komposite (Polyethersulfon-Ce_{1-x}Bi_xO₂ Komposite) zeigten ebenfalls eine Wirksamkeit bezüglich der oxidativen Bromierung von Phenolrot.

2.2.2. Hochtemperatur Hydrothermalsynthesen

2.2.2.1. Synthese und Struktur

Es ist literaturbekannt, dass hohe Temperaturen während der Synthese, bei ebenfalls hohen Konzentrationen an Natronlauge die Bildung von würfelförmigen Kristalliten begünstigen.^{339,340} Um die katalytische Aktivität dieser Partikel zu untersuchen wurden würfelförmige Ceroxid-Partikel über die entsprechende hydrothermale Syntheseform hergestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 185 °C und einer 9 M Natronlauge Konzentration konnten die in Abbildung 2.22. gezeigten Partikel synthetisiert werden.

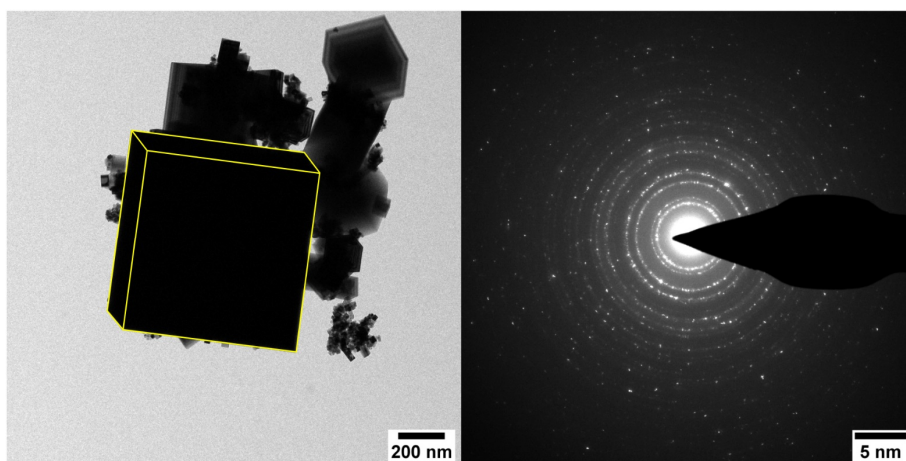


Abbildung 2.22.: TEM-Messungen der Partikel aus einer hydrothermalen Reaktion bei hohen Temperaturen. In Gelb markiert sind die Umrisse des Würfels.

Zu erkennen ist die stark würfelförmige Morphologie der Kristallite. Das Bild der Elektronendiffraktion zeigt ebenfalls, durch die teils sehr scharfen Reflexe, eine hohe Kristallinität der Partikel. Die verwendeten hohen Temperaturen zeigen somit, dass der Aufbau von großen Partikeln gefördert wird. Neben den sehr großen (teils 500 nm) Partikeln sind auch kleinere Partikel zu erkennen.

Dennoch zeigen Messungen mittels Röntgendiffraktion gut kristalline Partikel. Anzunehmen war in diesem Zusammenhang, wie auch später die Aktivität zeigte, dass solch große Partikel keine guten katalytischen Eigenschaften bezüglich der hier durchgeführten Katalyse aufweisen sollten. Abbildung 2.23. zeigt die erhaltenen

Pulverdiffraktogramme der Partikel aus den Synthesen bei hohen Temperaturen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Natronlauge.

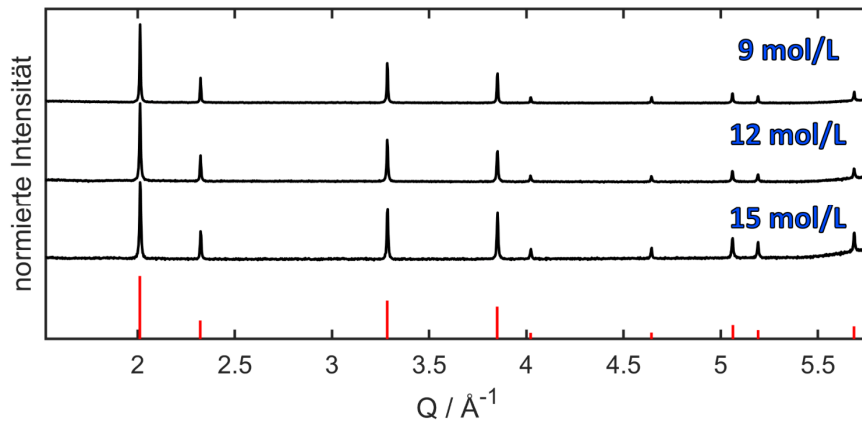


Abbildung 2.23.: Pulverdiffraktogramme der Synthesen mit unterschiedlichen Natronlauge-Konzentrationen bei 185 °C. In Rot ist die Referenz Cerianit (Pearson Database-Nr.: 1421047) gezeigt.^{289,341}

Wie bereits die TEM-Aufnahme zeigt, weisen die erhaltenen Kristallite eine hohe Kristallinität und damit große Partikelgrößen auf. Abbildung 2.24. zeigt die Pawley-Anpassungen der Partikel.

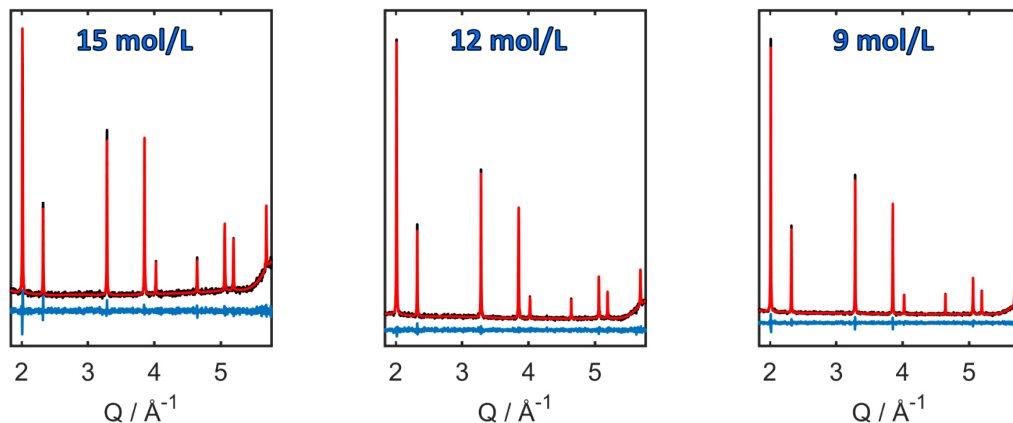


Abbildung 2.24.: Pawley-Anpassungen der bei hohen Temperaturen synthetisierten Ceroxide und verschiedenen Konzentrationen an Natronlauge.

Alle Anpassungen konnten mit dem $Fm\bar{3}m$ Strukturmodell durchgeführt werden. Tabelle 2.6. zeigt die erhaltenen Werte der Anpassungen. Es ist zu erkennen, dass die Kristallitgröße mit abnehmender Konzentration an Natronlauge zunimmt. Bei der Synthese können hierbei unterschiedliche Faktoren (beispielsweise die induzierte Ladungsmenge durch Natronlauge) eine Rolle, bezogen auf die Größe der Partikel, spielen.^{339,340} Allerdings kann aufgrund der stark polydispersen Größenverteilung, in

Bezug auf TEM-Messungen, keine genaue Aussage getroffen werden. Abbildung 2.25. zeigt die erhaltenen Partikel bei unterschiedlichen Konzentrationen an Natronlauge.

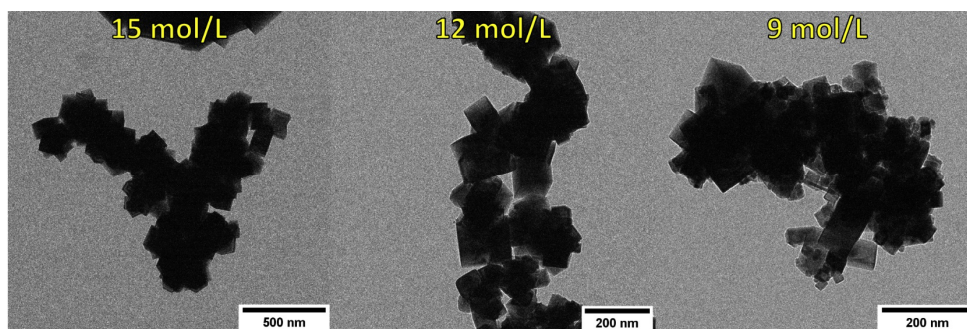


Abbildung 2.25.: TEM-Bilder der Ceroxid Partikel bei unterschiedlichen Natronlauge Konzentrationen.

In allen Bildern ist die polydisperse Verteilung klar zu erkennen. Der angepasste Spannungsterm zeigt den zu erwartenden Trend, wonach die Spannung bei größeren Partikeln abnehmen sollte.³⁴²

Tabelle 2.6.: Parameter der Pawley-Anpassungen für die direkt vermessenen Partikel, sowie für die Calcinierungen der unpolaren Proben.

c_{NaOH}	R_{WP}	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	Spannung
15 M	6,89(9)	5,41(3)	119,26(0)	0,02(1)
12 M	6,04(9)	5,41(4)	122,68(2)	0,00(2)
9 M	5,84(2)	5,41(4)	172,23(2)	0,00(0)

2.2.2.2. Materialeigenschaften

Messungen der diffusen Reflexion an diesen Materialien zeigen Bandlücken, welche im Bereich von 3,24 eV liegen und mit Literaturwerten übereinstimmen.^{343–346} Abbildung 2.26. zeigt die gemessenen Daten der direkten Bandlücke. Diese wurden über die Kubelka-Munk-Transformation in die jeweiligen Absorptionsdaten umgerechnet.³⁴⁷ Die Auftragung erfolgte dann weiter als Tauc-Graphik.³⁴⁸ Hierbei wurden die, nach der Energie gewichteten, $F(R)$ -Werte ($F(R)$ ist eine Proportionalitätskonstante zum Extinktionskoeffizienten) gegen die Energie aufgetragen. Der Abzissenschnittpunkt der angelegten Gerade wurde als Bandlücke des Materials gesetzt.^{347–349} Das hier verwendete Verfahren (mit numerischer Differentiation) zur Bestimmung der Bandlücke ist in Abschnitt 5.1.4. näher erläutert.

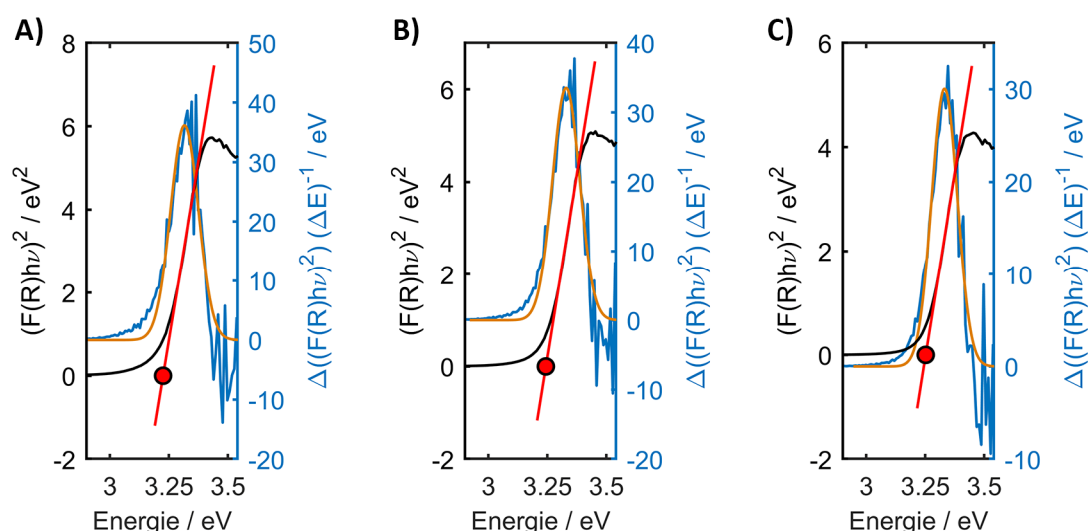


Abbildung 2.26.: Diffuse Reflexion nach Kubelka-Munk und Tauc-Transformation der synthetisierten Cerioxide. (A), (B) und (C) zeigen die jeweiligen Synthesen mit unterschiedlichen Natronlauge Konzentrationen (A: 15 M / B: 12 M / C: 9 M).

Alle Materialien zeigen ähnliche Bandlücken (A: 3,2255 eV B: 3,2437 eV C: 3,2523 eV). Weiter wurde auch die Oberfläche der synthetisierten Cerioxide durch Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersucht. Abbildung 2.27. zeigt das gemessene XPS-Spektrum der, unter einer hohen Konzentration an Natronlauge, hergestellten Probe. Zu erkennen ist die für Ceroxid typische Spektrform. Eine Verschiebung des Spektrums, durch eine auftretende Oberflächenaufladung, wurde durch Rekalibrierung mit Bezug auf das Ce(IV) Signal in der Ce 3d-Region durchgeführt. Die hier gemessenen Daten zeigen, im Bezug zur gängigen Literatur, eine Verschiebung um $\Delta E = 4,757 \text{ eV}$ zu höheren Werten auf.^{350,351} Alle Signale konnten zu den entsprechenden Linien der XPS-Daten zugeordnet werden.^{352,353} Die Profilanpassungen der Regionen wurden mit CasaXPS (Version: 2.3.19PR1.0) durchgeführt. Abbildung 2.27.B zeigt die entfalteten Signale der Ce 3d-Region unter Verwendung einer gemischten Gauss-Lorentz (GL(60)) Profilform. Der Untergrund wurde über eine einfache Kurvenanpassung modelliert, da eine Shirley Anpassung zu einer fehlerhaften Kurvenform führte. Die Entfaltung zeigt, unter Einbezug einer asymmetrischen Profilform, eine gute Anpassung an die Daten.^{354–356} Weiter wurde in der Anpassung das Verhältnis der Ce 3d_{3/2} und Ce 3d_{5/2} Flächen auf 2:3 gesetzt.^{357,358} Oberflächendefekte und das damit verbundene Ce(III)/Ce(IV)-Verhältnis wurden in diesem Zusammenhang, mit Bezug auf die Anpassung der Ce 3d Region, nicht gefunden.³⁵⁹ Die in Abbildung 2.27.C dargestellte O 1s-Region konnte durch Profilanpassung (Gauss-Lorentz Profilform GL(30)) in drei Signale zerlegt werden. Die Anpassung des Untergrundes erfolgte über eine Shirley-Funktion. Die Halbwertsbreite aller Signale, der Sauerstoffspezies, wurde als einheitlicher Anpassungsparameter gesetzt. Die angepassten Profile zeigen eine gute Übereinstimmung

mit dem Gittersauerstoff (O_G), einer Oberflächen-Hydroxylspezies (OH^-) und gebundenem Wasser (H_2O).^{360,361}

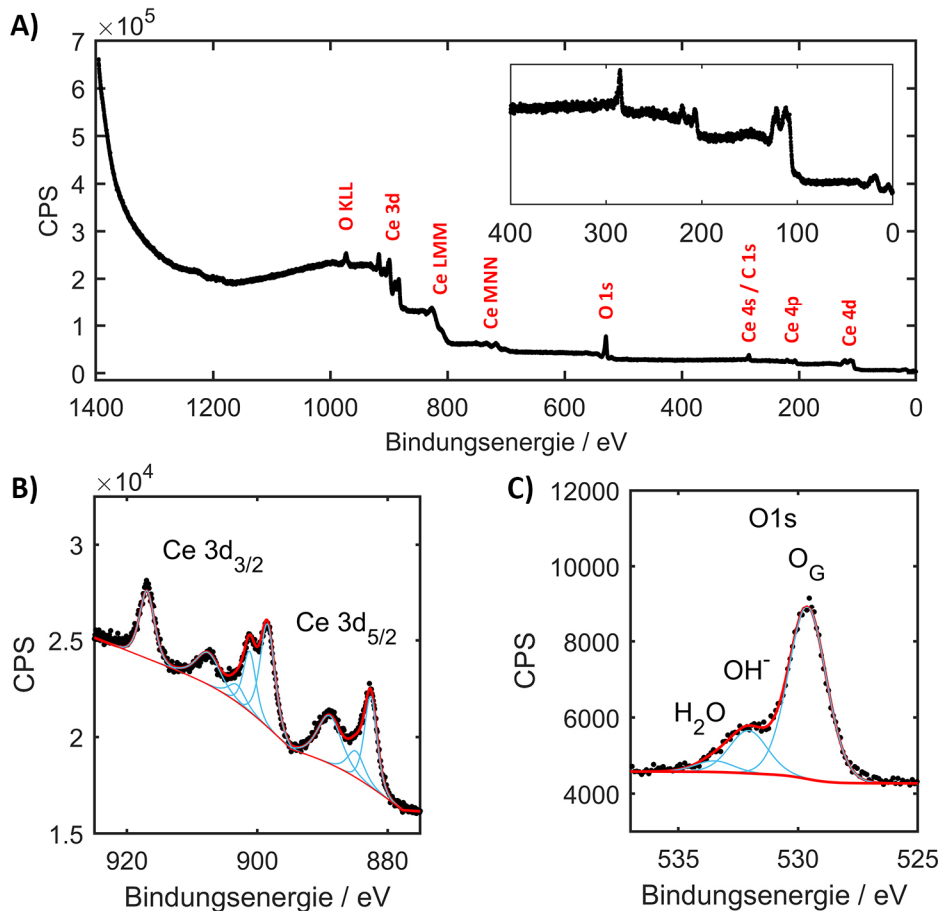


Abbildung 2.27.: XPS Messung der würfelförmigen Ceroxid-Probe. (A) Volles Spektrum der Probe. (B) Ce 3d Region mit den entfaltenen Signalen der Region. (C) O 1s Region mit den entsprechenden entfaltenen Signalen.

2.2.2.3. Katalyse-Eigenschaften

Die Untersuchung der oxidativen Bromierung, wurde über die Umsetzung von Phenolrot zu Bromphenolblau untersucht. Abbildung 2.28. zeigt die Wirkung der hier dargestellten würfelförmigen Ceroxide in der oxidativen Bromierung. Es ist zu erkennen, dass von den Partikeln keine Katalysewirkung ausgeht. Die Größe der Partikel wird hierbei einen großen Einfluss haben. Innerhalb des beobachteten Zeitraumes ($t \sim 100$ min) ist keine Reaktion zu erkennen.

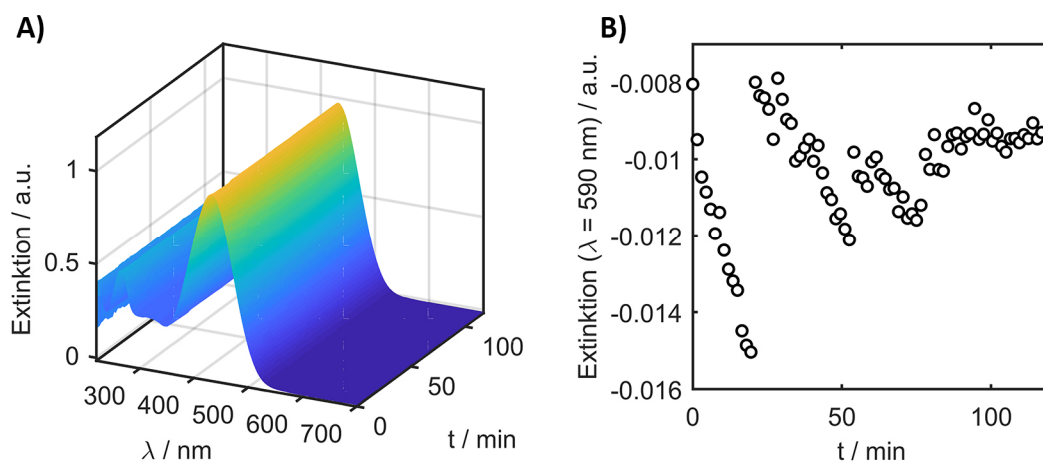


Abbildung 2.28.: Phenolrot Umsetzung zur Analyse der oxidativen Bromierung.

Aufgrund des geringen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses sind die hier synthetisierten großen Partikel wahrscheinlich nicht reaktiv. Eine generelle Reaktivität kann diesbezüglich zwar nicht ausgeschlossen werden, allerdings bezogen auf den langen Zeitraum ist diese dennoch zu gering um von Bedeutung zu sein.

2.2.3. Niedrigtemperatur „Quasi-Hydrothermal“-Synthesen

2.2.3.1. Synthese / Substitution und Strukturanalytik

Da Natronlauge auf die Partikelmorphologie anscheinend einen nur geringen Einfluss hat, war es nötig die Temperatur der Synthese niedrig genug zu wählen, um kleinere und besser nutzbare Partikel herzustellen. Im weiteren Verfahren wurde die Temperatur der Synthese auf 80 °C gesetzt. Diese „niedrige“ Temperatur sollte die Bildung von Stäbchen, unter den basischen Bedingungen, begünstigen. Wie bereits *Herget et al.* (2017) zeigten, konnten Ceroxid-Stäbchen unter hydrothermalen Bedingungen ($T=100\text{ °C}$) im wässrigen System dargestellt werden.⁷⁶ Um eine mögliche Aufskalierung der Synthese zu gewährleisten, wurde eine Synthesetemperatur von $T<100\text{ °C}$ gewählt. Die Synthese unterhalb des Siedepunktes von Wasser sollte hierbei den Vorteil einer leichteren Aufskalierung der Synthese bieten.

Weiter wurde im Hinblick auf die Optimierung der Reaktivität nach Alternativen zur Aktivitätssteigerung geschaut. Wie bereits erwähnt, sollte es generell möglich sein, die Aktivität durch Substitution von Ceroxid mit anderen Ionen zu beeinflussen. Im Fall der hier dargestellten Materialien wurde durch Substitution mit Bismut eine Erhöhung der Aktivität erzielt. Bismut wurde als Substitutionsion aufgrund seiner sehr ähnlichen Kristall- und Ionenradien, in Bezug auf Cer, gewählt. Tabelle 2.7. zeigt die Kristall- und Ionenradien der Elemente.

Tabelle 2.7.: Ionen für die Substitution.²⁵⁸

Element	Oxidationsstufe	Kristallradius	Ionenradius
		r_{CR} / pm	r_{IR} / pm
Ce	III	128,3	114,3
	IV	111,0	97,0
Bi	III	131,0	117,0

Gegenstand der hier durchgeführten Substitution stellt die Annahme dar, dass an der Oberfläche der Materialien Cer in seiner +III Oxidationsstufe vorherrschend sein sollte. Aufgrund dieser Eigenschaft Oberflächendefekte zur bilden sollten sich, unter anderem die optischen sowie die katalytischen Eigenschaften beeinflussen lassen.^{310,333,362–365} Besonders Bismut sollte in diesem Zusammenhang ein gutes Substitutionsion darstellen, da es von seinen Radien her nahe an den Cer-Radien liegt. Bismutoxid ist ebenfalls dafür bekannt, kubische Strukturen zu bilden. Die verschiedenen Polymorphe von Bismutoxid zeigen neben der gängigen α -Modifikation auch weitere Modifikationen, welche jeweils durch Phasenübergänge verknüpft sind. δ - Bi_2O_3 nimmt bei hohen Temperaturen ($T > 1000 \text{ K}$) ebenfalls eine $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ Modifikation ein, welche allerdings eine instabile Stufe darstellt. Interessanter ist in diesem Fall die β -Modifikation, welche auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden kann.²⁴³ Weiter sind auch Mischphasen von Ceroxid mit Bismutoxid bekannt, in welchen die β -Struktur durch das Zumischen von Ceroxid stabilisiert werden konnte.^{245,324,366} Im ersten Schritt der Synthese erfolgte die Darstellung im Bereich von 0 - 0,4 Äquivalenten Bismut mit Bezug auf Cer im Festkörper ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta} \mid 0 \leq x \leq 0,4$). Als Präkursoren für die Synthese wurden Cernitrat und Bismutnitrat in ihrer hydratisierten Form eingesetzt ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Diese wurden entsprechend ihrer äquivalenten Verhältnisse in Wasser gelöst / suspendiert ($c_{(\text{Ce}+\text{Bi})} = 53 \text{ mM}$), anschließend mit Natronlauge (6 M) basisch gestellt und bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen, unter statischen Bedingungen, gehalten. Die erhaltenen Rückstände wurden durch Zentrifugieren und Waschen mit MQ-Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und anschließend getrocknet. Eine genaue Beschreibung der Synthese findet sich in Abschnitt 4.2.1.2 des Experimentanteils. Abbildung 2.29. zeigt die Diffraktogramme der synthetisierten Materialien. Ceroxid in seiner normalen Modifikation nimmt die kubische Fluoritstruktur (Raumgruppe 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) ein. Für die Substitutionen mit einer äquivalenten Menge an Bismut größer 0,25 eq. lässt sich eine weitere Phase finden. Diese Phase kann α - Bi_2O_3 (Bismit, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) zugeordnet werden und taucht somit als Nebenphase bei größeren Mengen an Bismut unter den hier getesteten Synthesebedingungen auf.

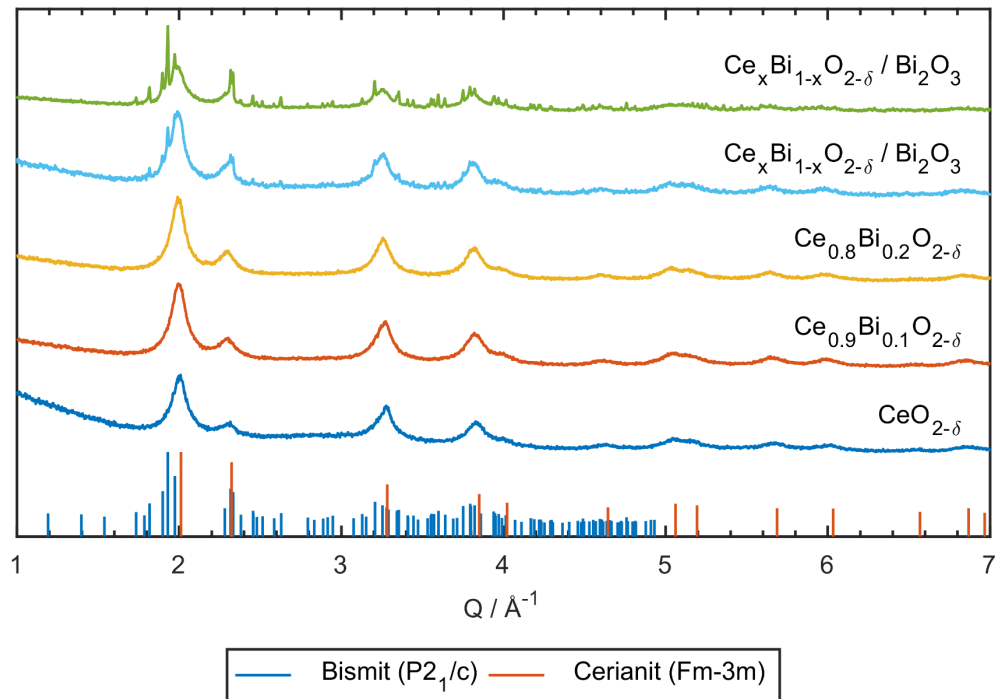


Abbildung 2.29.: Diffraktogramme der hydrothermal substituierten Partikel. Anstieg der Bismutäquivalente von unten nach oben (0/0,1/0,2/0,3/0,4 eq. Bi).

Die sehr scharfen Reflexe der Nebenphase weisen auf eine hoch kristalline Phase hin. Weiter ist eine breite Phase neben den scharfen Bismut-Reflexen zu erkennen, welche weiterhin der Fluoritstruktur, der substituierten Ceroxid-Phase, zuzuordnen ist. Abbildung 2.30. zeigt das Vegardsche-Verhalten des Gitterparameters für die synthetisierten Ceroxide. Der Gitterparameter wurde durch Pawley-Anpassung der Diffraktogramme, unter Einbeziehung der Raumgruppe 225 ($Fm\bar{3}m$), erhalten.

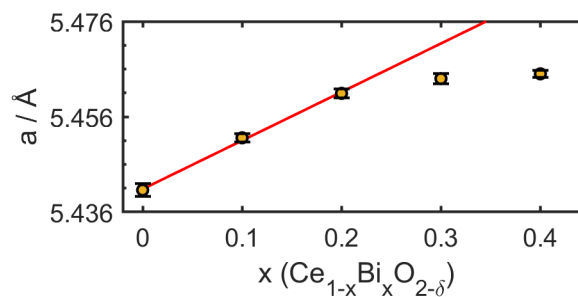


Abbildung 2.30.: Auftragung des Gitterparameters gegen die substituierte Menge an Bismut und Darstellung des vegardschen Verhaltens.

Zu erkennen ist ein linearer Zusammenhang bis zu einem Gehalt von 0,2 eq. Bismut. Bei höheren Substitutionsgraden gehen die Werte dann in einen gleichbleibenden Gitterparameter über, was unter diesen Synthesebedingungen wohl die maximal

substituierte Menge an Bismut darstellt. Abbildung 2.31. zeigt TEM Aufnahmen der Proben. Es ist zu erkennen, dass die Partikel mit steigendem Gehalt an Bismut eine morphologische Veränderung zeigen.

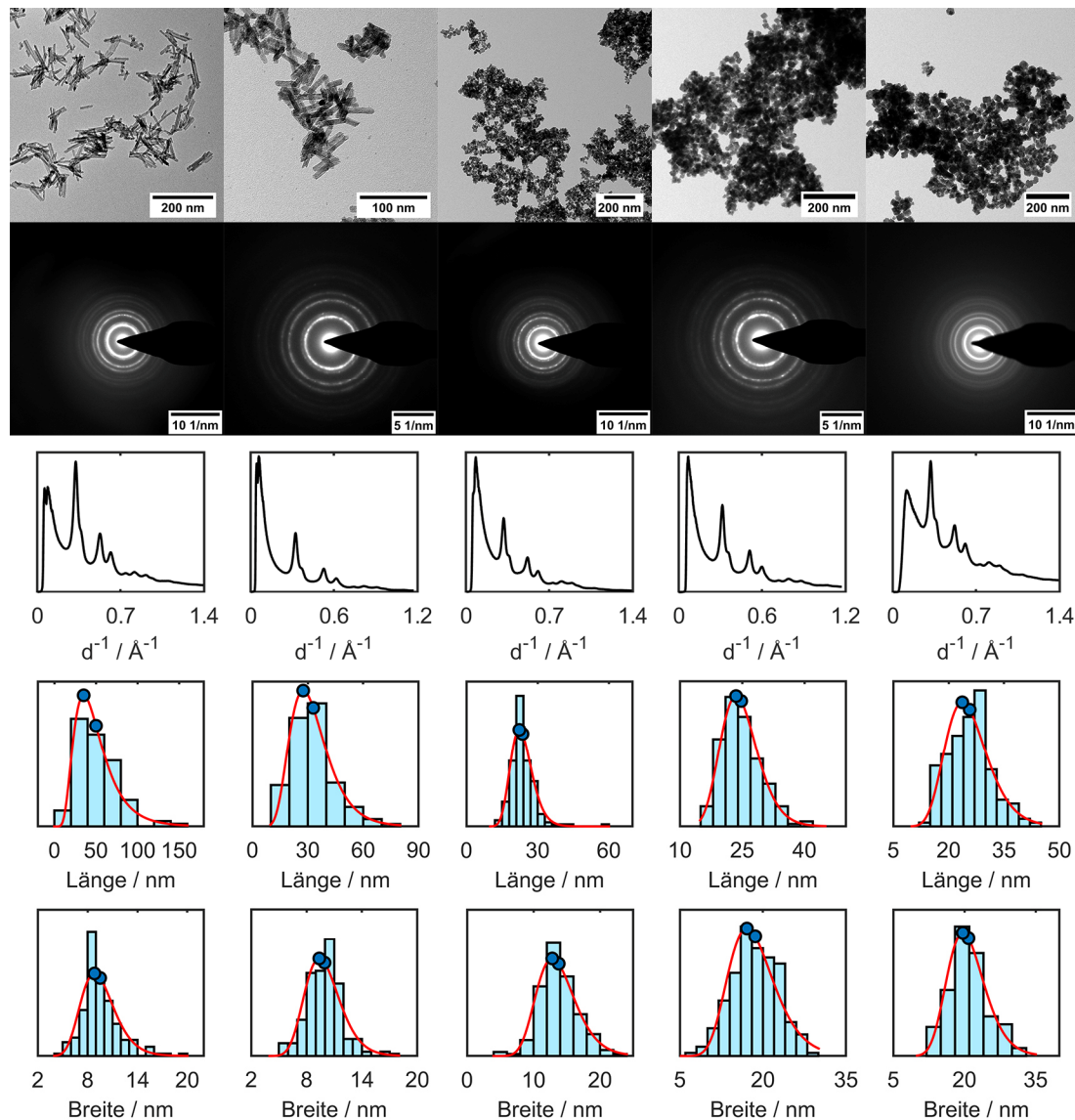


Abbildung 2.31.: TEM-Bilder der einzelnen Proben mit steigendem Bismut Anteil von links nach rechts zusammen mit den Diffractionsmustern und Längen/Breiten-Ausmessungen.

Von der unsubstituierten Stäbchenform gehen die Partikel über in eine würfelartige (Tic-Tac®) Form. Die stäbchenförmige Morphologie für Ceroxid ist bekannt und wird am wahrscheinlichsten über die Bildung einer hexagonalen $\text{Ce}(\text{OH})_3$ oder $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ Spezies in einer topotaktischen Reaktion erfolgen.³⁶⁷ Die Diffractionsdaten der Partikel zeigen, dass zu erwartende Diffractionsmuster. Bei den Proben mit einer Nebenphase an Bismut sind wie die TEM-Bilder verdeutlichen weiterhin nanokristalline Partikel der Cerianit-Spezies zu erkennen. Die Bestimmung des Aspektverhältnisses der Partikel

erfolgte durch Vermessung der Partikel in zwei Richtungen. Die gemessenen Partikellängen und -breiten wurden dann mittels einer lognormal-Verteilung angepasst, und es wurden deren Modal- sowie Erwartungswerte bestimmt. Abbildung 2.32. zeigt die Modal und Erwartungswerte der Längen und Breiten der Nanopartikel. Es ist zu erkennen, dass die Längen der Partikel abnehmen. Zur gleichen Zeit nehmen die Breiten der Partikel zu und es entwickeln sich eher würfelförmige Partikel. Besonders die Länge der Partikel nimmt mit einem steigenden Anteil an Bismut stark ab.

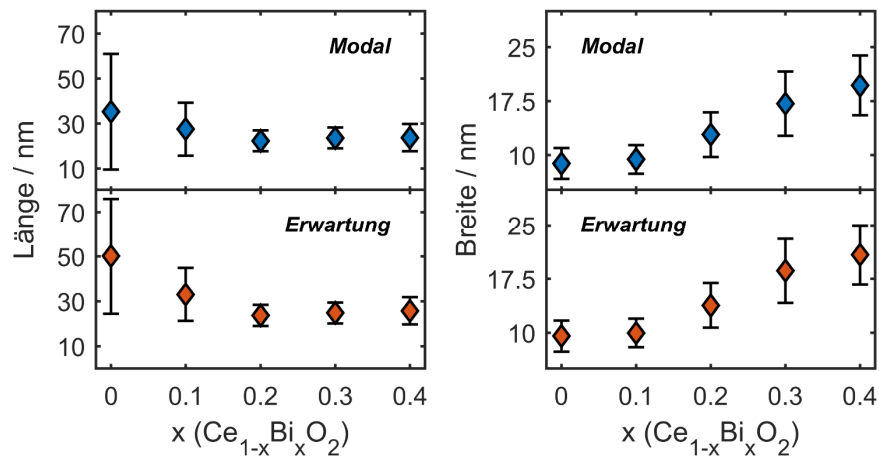


Abbildung 2.32.: Modal und Erwartungswerte der Längen und Breiten der Partikel.

Abbildung 2.33. zeigt das erhaltene Aspektverhältnis (Länge/Breite) der Partikel. Zu erkennen ist ein abnehmender Trend bis zu einem äquivalenten Verhältnis von 0,2 eq. Bismut. Ab einer höheren Menge an Bismut verändert sich dieses Verhältnis kaum noch. Das Aspektverhältnis steht somit in Einklang mit den verfeinerten Gitterparametern (Abbildung 2.30.), wonach auch hier der Gitterparameter sich nicht weiter ändert.

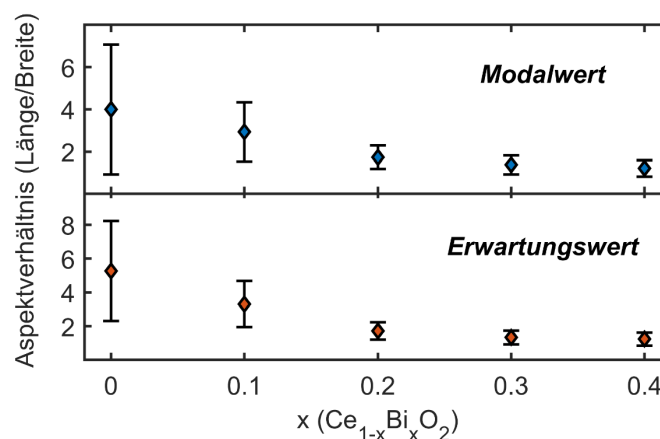


Abbildung 2.33.: Modal- und Erwartungswerte des Aspektverhältnisses der Nanopartikel.

Es zeigt sich, dass bei den hier gewählten Synthesebedingungen ab einem Anteil von 0,2 eq. Bismut in der Synthese kein weiteres Bismut in die Struktur eingebaut wird. Weiter wird überschüssiges Bismut als Bismut in einer Nebenphase abgeschieden und bildet große Kristallite. Abbildung 2.34. zeigt SEM Aufnahmen der nebenphasigen Gemische.

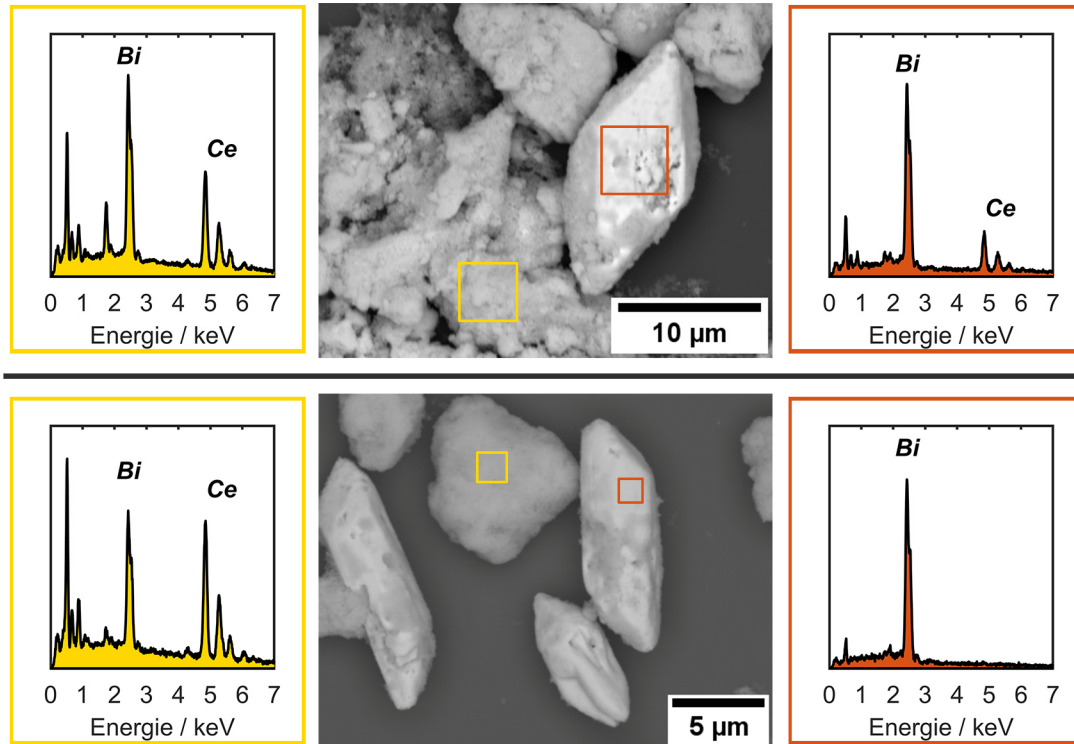


Abbildung 2.34.: SEM-Aufnahmen der Proben mit 0,3 eq. (oben) und 0,4 eq. (unten) Bismut in der Mischung, sowie EDX Aufnahmen der großen Kristallite und feinkörnigen Kristallithaufen.

Die SEM Aufnahmen zeigen, dass große Kristallite innerhalb der Mischung einen hohen Anteil an Bismut beinhalten. Teilweise ist kein Cer über die Energiedispersive-Röntgenspektroskopie (EDS) messbar.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die großen Kristallite als Nebenphase, neben den eigentlichen Partikeln vorliegen. Eine Abschätzung der tatsächlichen Komposition der rein substituierten Partikel wurde durch Quantifizierung der EDX-Spektren vorgenommen. Abbildung 2.35. zeigt die EDX-Spektren der Partikel gemessen an einem FEI Nova NanoSEM 630 mit einer EDAX-Pegasus X4M Einheit. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 15 kV gesetzt, um eine möglichst hohe Eindringtiefe zu ermöglichen. Zu erkennen ist das ansteigende Bismut-Signal innerhalb der Spektren. Die Auswertung der Daten, unter Verwendung des EDAX Genesis Software Paketes, lieferte in den Bismut substituierten Partikeln ein Verhältnis von $\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{2-8}$ und $\text{Ce}_{0,79}\text{Bi}_{0,21}\text{O}_{2-8}$. Diese Zusammensetzungen entsprechen somit gut den Soll-Zusammensetzungen der Partikel.

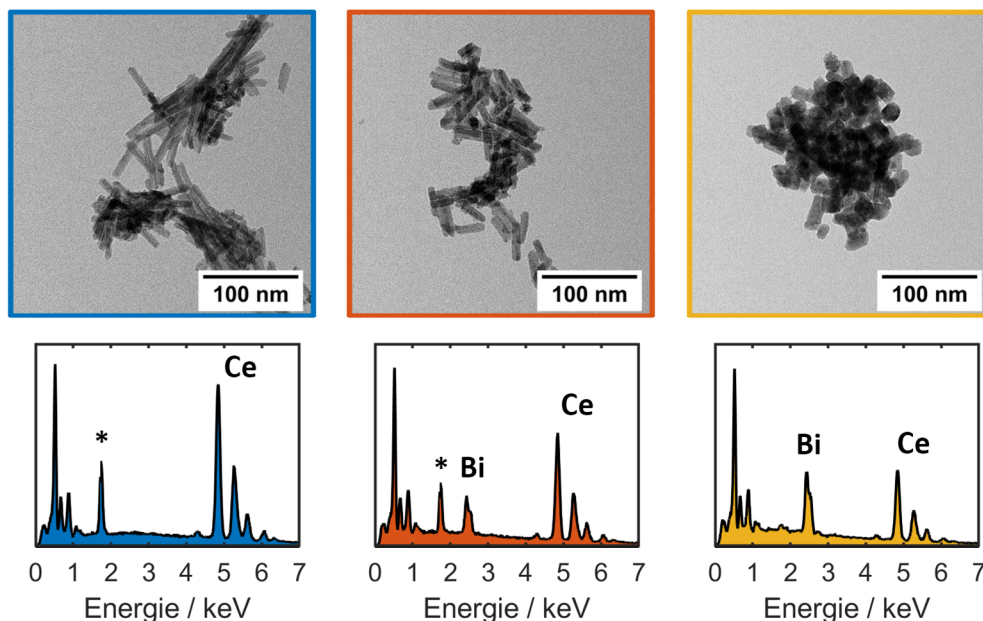


Abbildung 2.35.: EDX-Spektren der hydrothermalen Partikel. Signale gekennzeichnet mit „*“ zeigen das Silizium Signal des Untergrundes (Präparation auf Silizium-Wafer).

Die Phasenreinheit, der höchst substituierten Partikel, konnte durch Rietveld-Messungen bestätigt werden. Abbildung 2.36. zeigt die Messungen der unsubstituierten und der mit 0,2 eq. Bismut substituierten Partikel. Beide Messungen lassen sich über die Cerianit-Phase anpassen und zeigen bei näherer Betrachtung keine Fremdphase. Es ist davon auszugehen, dass beide Materialien phasenrein über die hier durchgeführte Syntheseroute, bis zur maximal bestimmten äquimolaren Menge an Bismut, darstellbar sind.

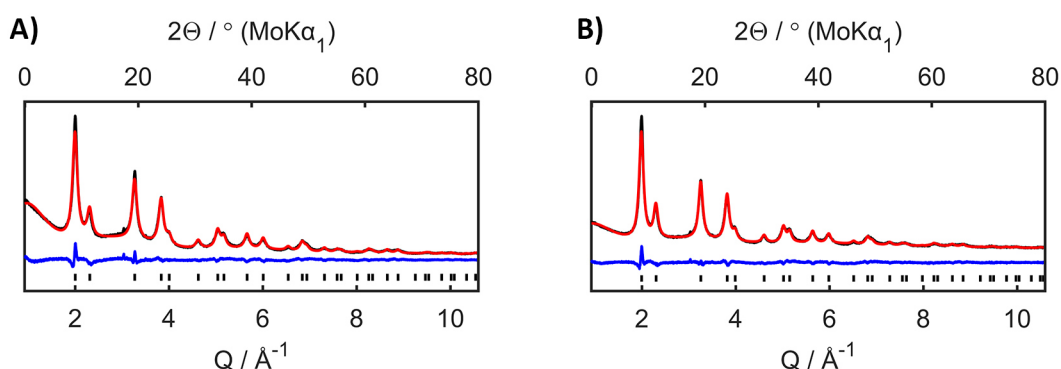


Abbildung 2.36.: Rietveld-Messungen der unsubstituierten Partikel (A) und mit 0.2 eq. Bismut substituierten Partikel (B).

Die verfeinerten Daten sind in Tabelle 2.8. gezeigt. Die Messungen erfolgten an einem STOE Stadi P Diffraktometer mit Molybdän als Strahlungsquelle ($\text{MoK}\alpha_1 = 0,7093 \text{ \AA}$). Die Datenanpassung erfolgte mit Hilfe der Software TOPAS Academic v6.^{292,293}

Tabelle 2.8.: Rietveld-Anpassungen der hydrothermal hergestellten Partikel.

Probe	R_{WP}	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	$B_{eq} / \text{\AA}^2$
CeO_2	4,40(8)	5,4325(2)	5,2(1)	0,91(2)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	2,84(6)	5,4552(1)	5,8(1)	2,52(3)

Zu erkennen sind für beide Proben ähnliche Werte im Bereich der Gitterparameters und Kristallitdurchmessers. Die Domänen der Partikel befinden sich im Nanometerbereich und sind, im Vergleich, nicht stark unterschiedlich. Der Anpassung zugrunde liegt auch die Anpassung des atomaren Auslenkungsparameters (B_{eq}). Dieser zeigt, für die mit Bismut substituierten Partikel, einen um den Faktor 2,75-fach höheren Wert, im Vergleich zu den unsubstituierten Partikeln. Dies stellt ein Indiz für eine hohe Verschiebung der atomaren Positionen dar und könnte so auf Sauerstofffehlstellen innerhalb des Gitters hindeuten. Mehr jedoch zeigt es, dass es innerhalb des Materials eine erhöhte Versetzung und Wahrscheinlichkeit gibt die Atompositionen zu finden. Es ist in diesem Fall bekannt, dass eine Substitution mit anderen Ionen Sauerstofffehlstellen induzieren kann.^{261,275,368–370} Die möglichen hohen Auslenkungsparameter könnten dementsprechend hier ebenfalls darauf hindeuten.

2.2.3.2. Materialeigenschaften

Messungen der XPS-Spektren beider Partikelspezies (CeO_2 und $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) zeigen die zu erwartenden Signale. Abbildung 2.37. zeigt die Übersichtsspektren beider Partikelsorten.

Im Falle der substituierten Probe sind zudem die Bismutsignale zu erkennen. Beide Übersichtsspektren zeigen keine außergewöhnlichen Signale und alle, in den Spektren, gezeigten Signale können zugeordnet werden. Aufladungseffekte der Proben wurden durch Verschiebung, in Bezug auf das Ce(IV)-Signal der Ce 3d-Region unter Verwendung gängiger Literatur, ausgeglichen.^{350,351}

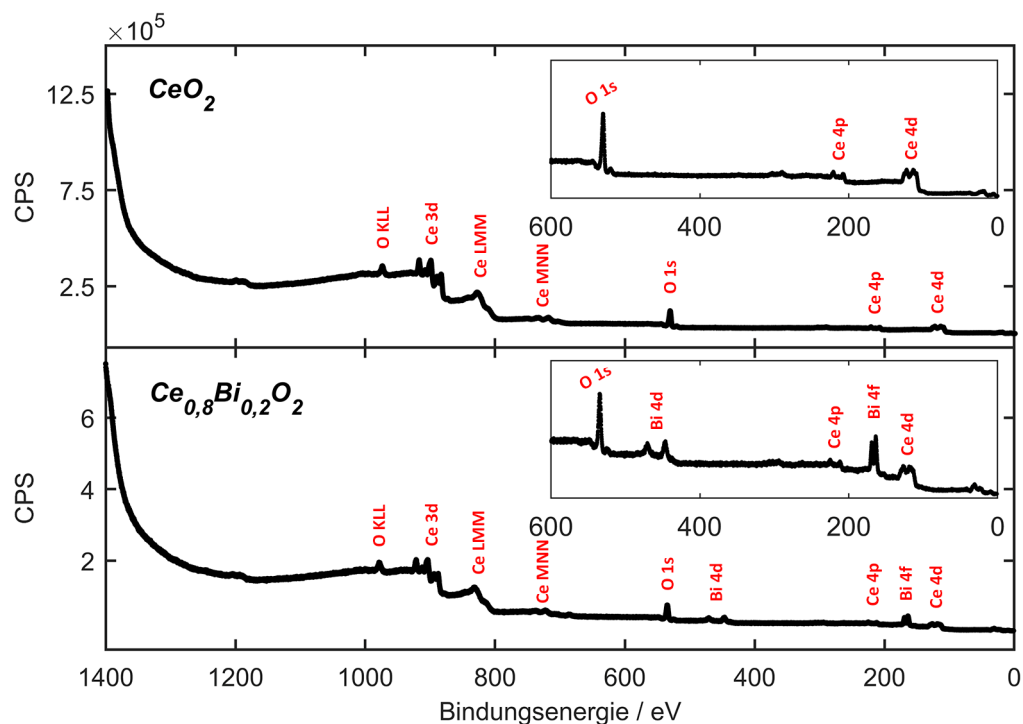


Abbildung 2.37.: XPS Spektren der unsubstituierten (oben) und mit 0,2 eq. Bismut substituierten (unten) Partikel.

Für die unsubstituierten Partikel konnte eine Verschiebung von $\Delta E = 2,961 \text{ eV}$ und für die substituierten eine Verschiebung von $\Delta E = 4,798 \text{ eV}$ festgestellt werden. Die ermittelte Verschiebung innerhalb der Übersichtsspektren wurde auf die Messungen der Einzelregionen angewendet. Abbildung 2.38. zeigt die feiner vermessene Ce 3d-Region.

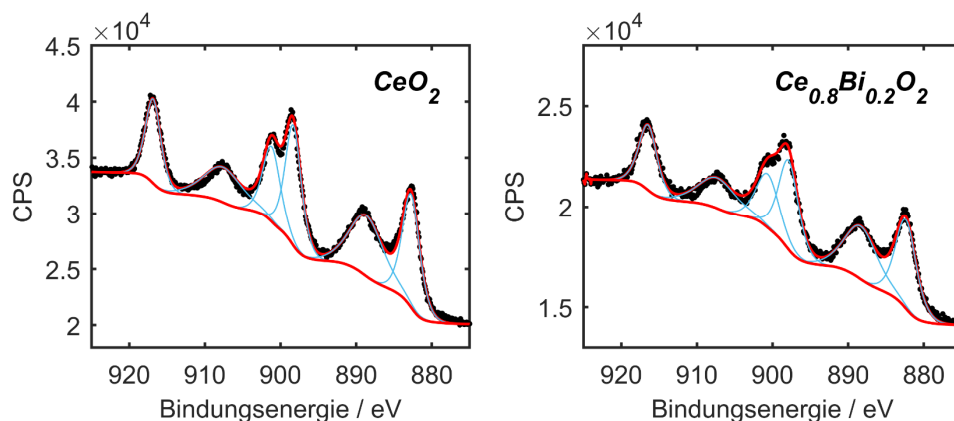


Abbildung 2.38.: XPS-Ce 3d- Region beider Partikelspezies. (Schwarz: Messpunkte / Rot: Shirley-Untergrund und Einhüllende / Hellblau: Einzelanpassungen).

Zu erkennen ist das zu erwartende Aufspaltungssignal für die Ce 3d Region.^{350,360} Die Entfaltung der Signale erfolgte unter Verwendung einer Gauss-Lorentz gemischten Signalform (GL(60)). Die substituierten Partikel zeigen hier eine, in Bezug auf unsubstituierte Partikel, leicht deformierte Form um 900 eV. Dies könnte ein Indiz für den Einfluss von Bismut auf die Cer-Spezies sein, allerdings ist diese Auswirkung quantitativ nicht fassbar und daher vernachlässigbar. Die Entfaltung der Signale konnte unter Verwendung eines reinen Ce(IV)-Einflusses erreicht werden. Oberflächendefekte und der Nachweis von Cer in seiner +III-Form konnten hier nicht ermittelt werden, da die vorliegenden Daten eine Anpassung dieser Art nicht zulassen. Tabelle 2.9. zeigt die Daten der entfalteten Signale. Die Werte sind konsistent, auch bezogen auf literaturbekannte Werte für die Ce 3d-Region.^{350,351,353,361,371} Weiter sind auch die Halbwertsbreiten der Signale in guter Übereinstimmung untereinander vergleichbar.

Tabelle 2.9.: XPS-Daten der Ce 3d-Region.

Probe		u''' /eV	u'' /eV	u /eV	v''' /eV	v'' /eV	v /eV
CeO ₂	Position	916,84	907,57	901,18	898,31	888,63	882,75
	FWHM	2,40	5,97	2,73	2,51	5,19	2,72
Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂	Position	916,45	907,33	900,64	897,88	888,33	882,38
	FWHM	2,81	5,86	3,55	3,07	5,07	3,23

Die Werte zeigen eine gute Korrelation und weisen ähnliche Breiten, bezogen auf die Aufspaltung in Ce 3d_{3/2} und Ce 3d_{5/2}, auf. Die O 1s Region der XPS-Daten ist in Abbildung 2.39. zu sehen.

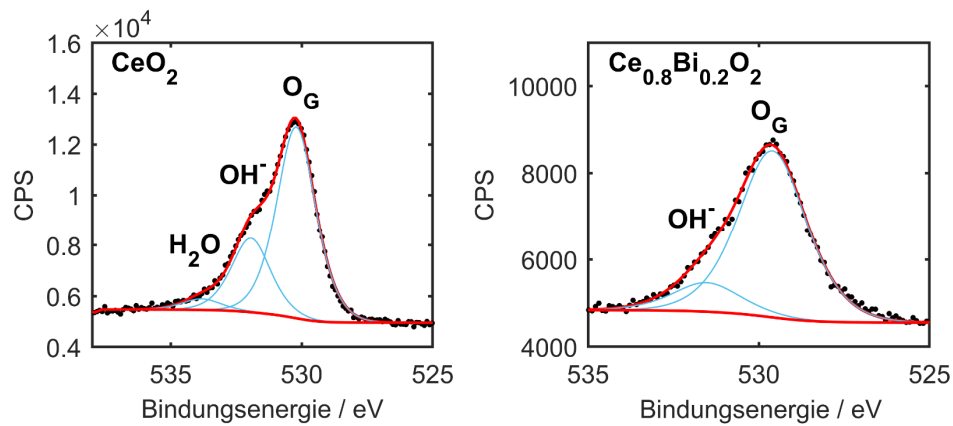


Abbildung 2.39.: XPS-O 1s- Region beider Partikelspezies. (Schwarz: Messpunkte / Rot: Shirley-Untergrund und Einhüllende / Hellblau: Einzelanpassungen).

Bei beiden Partikelspezies ist deutlich die asymmetrische Form des Signals zu erkennen. Hierbei können beide Regionen durch Entfaltung in 2-3 Signale zerlegt werden. Bei beiden Partikelspezies kann, neben dem Gittersauerstoff (O_G) auch ein Anteil von adsorbierten Hydroxylspezies zugeordnet werden.^{360,361}

Tabelle 2.10.: XPS-Daten der O 1s-Region.

Probe		O_G	OH^-	H_2O
CeO_2	Position	530,2 eV	531,9 eV	533,8 eV
	FWHM	1,75 eV (alle Signale)		
	Anteil	69 %	27 %	4 %
$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$	Position	529,6 eV	531,5 eV	-
	FWHM	2,34 eV (alle Signale)		
	Anteil	85 %	15 %	-

Anhand von Tabelle 2.10. ist zu erkennen, dass in der mit Bismut substituierten Probe der Anteil an adsorbierten Hydroxylspezies geringer gegenüber der unsubstituierten Probe ist. Weiter ist auch eine höhere Halbwertsbreite der Signale erkennbar. Dies steht im Einklang mit den Daten der Rietveld-Verfeinerungen, wonach der Deformationsparameter der atomaren Positionen bei einer Bismut-Substitution zunimmt. Eine wesentlich höhere anisotrope Umgebung würde auch im Fall der XPS-Signale, wohl eine Verbreiterung der Banden zeigen. Im Falle der Sauerstoff XPS-Banden ist es daher nicht auszuschließen, dass die verschiedenen Spezies eine andere und anisotropere Umgebung besitzen. Weiter kann die Bandenverbreiterung allerdings auch aufgrund des wesentlich höheren Aufladungseffektes, wie bereits vorher beschrieben ($\Delta E = 4,798$ eV), zustande kommen. Ein genauer Einfluss kann demnach nicht genau bestimmt werden.

Im Falle der Bismutsubstitution kann das Bi 4f-Signal beobachtet werden. Abbildung 2.40. zeigt das Bismut Signal der XPS Messung. Zu erkennen ist das erwartete Aufspaltungsverhalten des Bi 4f-Signals. Die Entfaltung der Signale kann hierbei über zwei Gauss-Lorentz Funktionen beschrieben werden, da die Signale keine asymmetrische Struktur aufweisen.

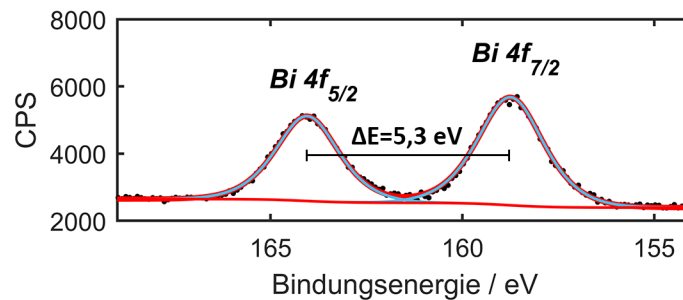


Abbildung 2.40.: XPS-Bi 4f- Region.

Die Anpassung zeigt, dass nur eine Spezies an Bismut vorhanden ist, welche durch Bi(III) in seiner Form als Bi_2O_3 beschrieben werden kann.^{372–375} Eine weitere Spezies ist, aufgrund der Entfaltung, nicht zu beobachten. Die Raman Spektren beider Materialien zeigen ein ähnliches Verhalten (Abbildung 2.41.). Bei beiden Substanzen ist die F_{2g} Mode in der Region um die 450 cm^{-1} zu sehen ($\text{CeO}_{2.8}$: 448 cm^{-1} und $\text{Ce}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{2.8}$: 444 cm^{-1}).^{346,376,377} Weiter kann eine Bande um die 1060 cm^{-1} beobachtet werden. Hierbei könnte es sich um Carbonat- oder Nitrat-Spezies handeln, welche aus der Synthese beziehungsweise durch Anlagerung von atmosphärischem Kohlendioxid stammen könnten.^{346,378–380} Beide Raman Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf, wonach die Oberfläche der Partikel eine recht ähnliche chemische Umgebung aufweisen sollte.

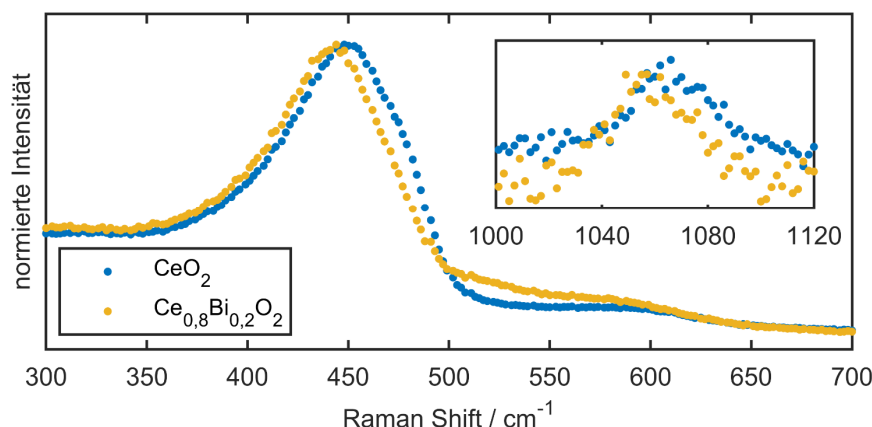


Abbildung 2.41.: Raman Spektren beider Materialien gemessen mit einer Laserwellenlänge von $\lambda=785\text{ nm}$ (blau: unsubstituiert / gelb: substituiert).

Die Bestimmung der verfügbaren Partikeloberfläche erfolgte mittels BET Messung. Die Gasadsorption wurde mit Stickstoff als Adsorbat durchgeführt. Um mögliche Verunreinigungen der Oberfläche zu entfernen wurden die Proben im Vorfeld bei 300 °C unter Vakuum ausgeheizt. Mittels der allgemeinen Formel (Gleichung 12) konnte die verfügbare Oberfläche durch Extrapolation und Geradenanpassung der Daten erhalten werden.³⁸¹

$$\frac{1}{W \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{W_m C} \quad (12)$$

Abbildung 2.42. zeigt die erhaltenen BET-Daten der Messungen. Zu erkennen ist der lineare Zusammenhang bei Auftragung der Messwerte gemäß Gleichung 12. Unsubstituierte Partikel weisen eine, um den Faktor 1,36 größere aktive Oberfläche als die durch Substitution erhaltenen Partikel auf. Hierbei kann die Partikelmorphologie einen entscheidenden Faktor darstellen. Durch die höhere anisotrope Form der unsubstituierten Partikel (Stäbchen), resultiert eine geringere Packungsdichte der Partikel. Im Gegensatz dazu packen sich die substituierten Partikel (höhere Isotropie) eventuell besser, wonach diese eine geringere Oberfläche im System stellen. Generell liegen beide Werte in einem normalen Rahmen für eine Oberfläche und scheinen durch die relativ moderat große Oberfläche geeignete Kandidaten als Katalysatoren zu sein

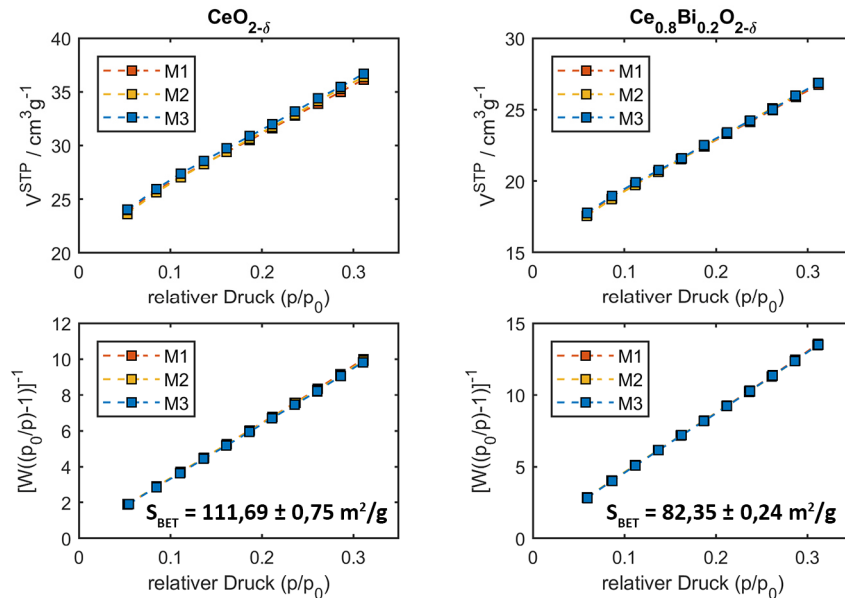


Abbildung 2.42.: BET-Messungen der Partikel.

2.2.3.3. Katalyse-Eigenschaften

Die Prüfung der Partikel als Katalysator wurde mittels oxidativer Bromierung von Phenolrot untersucht (siehe Abschnitt 5.1.9.) und der resultierenden Wellenlängen-Verschiebung von 430 nm auf 590 nm beobachtet.^{76,194,382,383} Abbildung 2.43. zeigt die durch UV/Vis Messung erhaltenen Daten. Zu sehen ist die deutlich höhere Aktivität der mit Bismut substituierten Partikel, anhand des Spektrenverlaufes. Beide Reaktionen verlaufen wie es in der Abbildung zu sehen ist gleichmäßig und ähnlich. Es ist zu erkennen, dass die Spezies (Phenolrot) bei der Wellenlänge $\lambda = 430$ nm abnimmt und zur gleichen Zeit ein Anstieg der Spezies (Bromphenolblau) bei $\lambda = 590$ nm zu beobachten ist. Die Umsetzung verläuft für beide Partikelsorten gleichmäßig und ähnlich. Abbildung 2.43.C zeigt den Verlauf bei einer Wellenlänge von 590 nm. Die mit Bismut substituierten Partikel zeigen, im Falle der oxidativen Bromierung, einen um den Faktor 1,45 erhöhten Umsatz (ermittelt anhand des Extinktionswertes bei 90 min für beide Messungen).

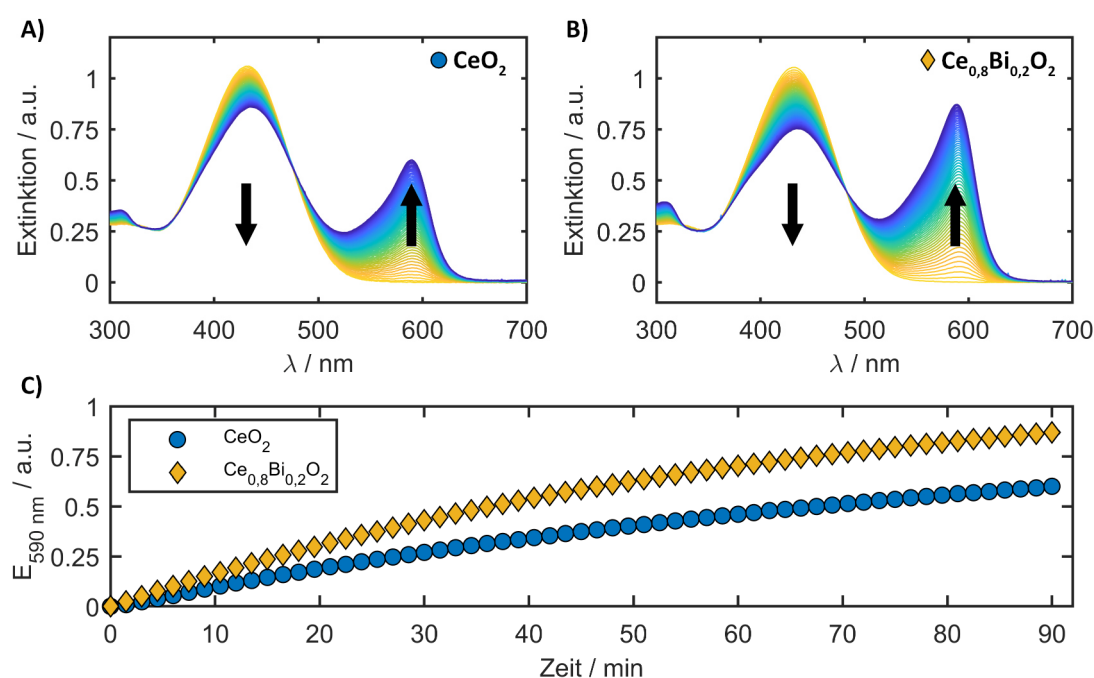


Abbildung 2.43.: Oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$). (A) Wellenlängenabhängige Kinetik von CeO_2 . (B) Wellenlängenabhängige Kinetik von $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$. (C) Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm für beide Spezies.

Da die oxidative Bromierung von der zugegebenen Menge an Wasserstoffperoxid abhängig ist und zusätzlich ein katalytisches System vorliegt, ist die Messung einer Michaelis-Menten-artigen Kinetik (Substratkinetik) möglich (Abschnitt 5.1.9.). Die

Variation der Menge an Wasserstoffperoxid sollte demnach gegen einen Grenzwert laufen, welcher sich auch über die Oberflächenaktivität definiert.

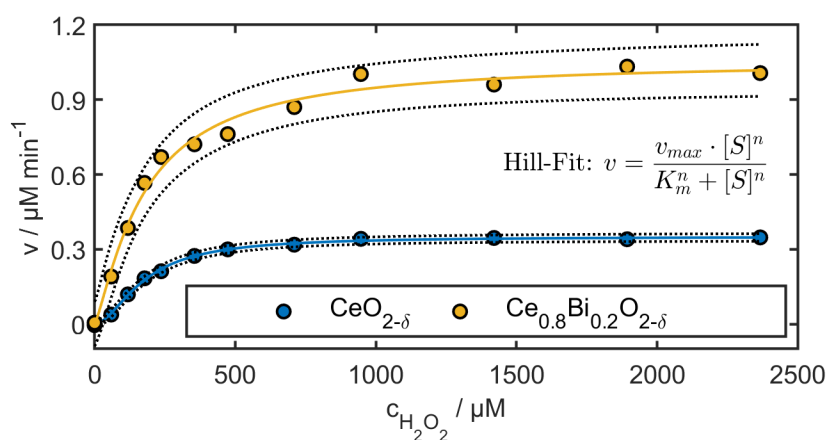


Abbildung 2.44.: Substratkinetik von Wasserstoffperoxid bezogen auf die oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Abbildung 2.44. zeigt die Michaelis-Menten-artige Kinetik bezogen auf Wasserstoffperoxid als Substrat. Tabelle 2.11. zeigt die angepassten Daten der Kinetikmessungen. Für die Anpassungen wurde das in Abbildung 2.44. dargestellte Hill-Model verwendet,³⁸⁴ wobei der Exponent „n“ ein Maß für kooperative Effekte darstellt.

Tabelle 2.11.: Kinetik-Daten der Michaelis-Menten-Kinetik von Wasserstoffperoxid.

Probe	$v_{\text{max}} / \mu\text{M min}^{-1}$	$K_m / \mu\text{M}$	n
CeO_2	0,3505	176,2289	1,7830
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	1,0580	176,9562	1,2443

Die K_m Werte der Anpassungen weisen darauf hin, dass die Oberflächen beider Spezies gleich hohe Affinitäten für Wasserstoffperoxid zeigen. K_m kann hierbei als Sättigungskonzentration interpretiert werden, wonach die jeweiligen Oberflächen, trotz unterschiedlicher BET-Oberflächen, gleichmäßig gut durch das Substrat belegt werden.

Die ermittelten Hill-Koeffizienten zeigen, dass sich für die mit Bismut substituierte Spezies ein kleinerer kooperativer Effekt ergibt. Kooperative Effekte können auftreten, wenn das bindende Molekül (in diesem Fall Wasserstoffperoxid) einen direkten Effekt auf die Affinität der Oberfläche zugunsten weiterer Substrate ausübt.³⁸⁵ Anhand der Geschwindigkeitsdaten ist zu sehen, dass für die mit Bismut substituierten Partikel, die Rate der Umsetzung (v_{max}) um den Faktor 3 höher ist.

Oft wird in der Literatur die Umsatzrate der Reaktion als „Turn Over Frequency“ (TOF) (auch k_{cat}) beschrieben.³⁸⁶ Wobei in diesen Fällen die alleinige TOF die verfügbare

Oberfläche der Materialien nicht mit einbezogen. Im Falle der hier gezeigten Kinetik wurde daher ein ROR-Wert („Rate Of Reaction“) durch nachfolgende Gleichung 13 eingeführt.

$$\text{TOF} = \frac{v_{\max}}{[\text{Cat}]_0} \xrightarrow{[\text{Cat}]_0 \rightarrow S_{\text{BET}} \cdot \beta(\text{Cat})} \text{ROR} = \frac{v_{\max}}{S_{\text{BET}} \cdot \beta_{\text{Cat}}} \quad (13)$$

Diese Gleichung bezieht die verfügbare Oberfläche der Materialien mit in die Berechnung ein. Die Katalysatorkonzentration wurde durch die verfügbare Oberfläche (ermittelt über BET) und der Massenkonzentration ersetzt, sodass abhängig von der Menge an Katalysator die Oberfläche innerhalb der Katalyse gewertet wird. Gleichung 13 kann somit als zeitabhängig ($v_{\max} / \mu\text{M min}^{-1}$), oberflächenabhängig ($S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) und abhängig von der Massenkonzentration ($\beta_{\text{Cat}} / \text{g L}^{-1}$) gesehen werden und zeigt somit die gebildete Menge an Bromphenolblau bezogen auf die Reaktion von Bromid, Phenolrot und Wasserstoffperoxid pro Flächeneinheit und Zeit. Für die Partikelspezies ergeben sich somit Umsatzraten von $\text{ROR}(\text{CeO}_2) = 0,125(5) \mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$ und $\text{ROR}(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 0,513(9) \mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$. Zu erkennen ist, dass die Umsatzrate damit, bezogen auf die zugängliche Oberfläche der Materialien, für die Bismut substituierten Partikel um den Faktor 4 höher liegt als für unsubstituierte Partikel. Die katalytische Aktivität ist somit kein reiner Effekt der verfügbaren Oberflächen. Die Daten der Katalyse und die Werte für die Reaktionsrate zeigen, dass das Substitutionsion wohl ebenfalls einen Effekt auf die Katalyse ausübt.

Ein weiterer Effekt und Einfluss auf die Katalyse könnte die Aktivierungsenergie des Systems sein. Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate zu testen, wurden Kinetik-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 2.45. zeigt die erhaltenen Daten der Messungen (siehe auch Abschnitt 5.1.9. für die Beschreibung der Durchführung). Durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die Temperatur, sollte sich anhand der Arrhenius-Beziehung ein linearer Zusammenhang zeigen. Zu erkennen ist, dass die Steigung der Messwerte für die substituierten Partikel flacher verläuft als für die unsubstituierten Partikel. Die durch Bismut-Substitution erhaltenen Partikel zeigen somit eine geringere Temperaturabhängigkeit für die Reaktion und in Folge dessen auch eine geringere Aktivierungsenergie.

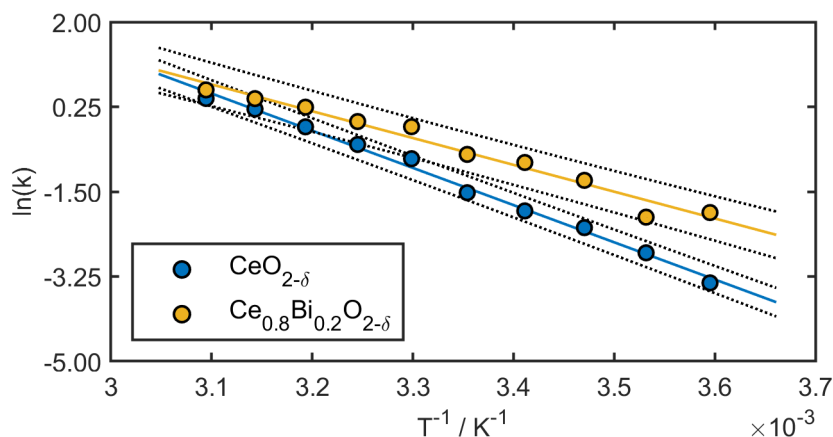


Abbildung 2.45.: Messungen der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 5–50 °C zur oxidativen Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$).

Für die einzelnen Partikelspezies ergeben sich nach Arrhenius Aktivierungsenergien von $E_A(\text{CeO}_2) = 63,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_A(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 50,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte stehen auch in Einklang mit literaturbekannten Werten für die Aktivierungsenergie.⁷⁶ Die Substitution mit Bismut zeigt daher einen direkten Einfluss auf die Aktivierungsenergie der Reaktion. Erkennbar ist, dass erst ab Temperaturen $\sim 50 \text{ °C}$ ($3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) die Reaktionsgeschwindigkeit für beide Partikelspezies nahezu gleich ist. Die geringere Aktivierungsenergie für die Reaktion könnte in einem direkten Zusammenhang mit den über Rietveld angepassten hohen Auslenkungsparametern stehen. Denkbar wäre hier, dass mögliche Sauerstofffehlstellen einen direkten Einfluss auf die Reaktivität haben. Es ist bekannt, dass die Dotierung/Substitution von Ceroxid mit dreiwertigen Ionen Aktivierungsenergien von Oxidationsprozessen senken und die Sauerstoffionenleitung erhöhen.^{264–268}

Für eine weitere Analyse der Katalysatoreigenschaften sind Bandlücken allgemein von Interesse. Abbildung 2.46. zeigt die Bandlücken der Partikelspezies (ohne Substitution und mit 0,1 – 0,2 eq. an Bismut), sowie deren Kubelka-Munk-Transformationen. Zu erkennen ist eine Erniedrigung der Bandlücke mit steigendem Bismutgehalt. Ceroxid als reines Material besitzt eine Bandlücke im Bereich von $\sim 3,2 \text{ eV}$.^{387–389} Bismutoxid hingegen besitzt aufgrund seiner verschiedenen Modifikation Bandlücken im Bereich von 2,93 eV ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) bis 2,7 eV ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).³⁹⁰ Allgemein kann die Bandlücke von Ceroxid, neben der Morphologie auch durch Dotierung/Substitution verändert werden.^{269,362,387–389} Die hier ermittelten Bandlücken für die Materialien, zeigen das erwartete Verhalten wobei eine Substitution mit 0,2 eq. an Bismut bereits eine Bandlücke vergleichbar mit der von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zeigt. Weiter ist auch für die reine Ceroxid-Partikelspezies bereits eine erniedrigte Bandlücke, im Vergleich zur Bulk-Bandlücke, messbar. Diese Erniedrigung könnte unter

anderem auf einer bereits vorhandenen Oberflächendefektdichte, der Nanostrukturierung oder auch morphologischen Aspekten beruhen.^{364,391–395}

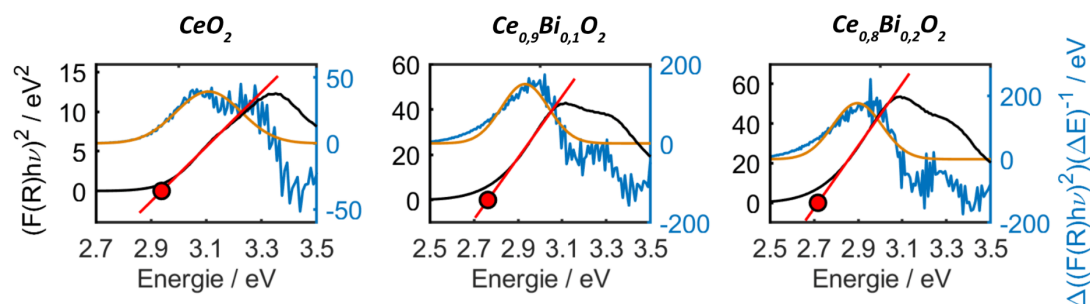


Abbildung 2.46.: Bandlücken der Materialien mit Substitutionsgraden von 0-0,2 eq. Bismut (Der rote Punkt markiert den Bandlückenwert).

Tabelle 2.12. beinhaltet die ermittelten Bandlücken der Partikel. Zu sehen ist, dass die Bandlücke der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ um einen Faktor 1,08, bezogen auf die unsubstituierten Partikel, abnimmt. Im Zusammenhang mit der oxidativen Bromierung kann durch die dennoch hohe Bandlücke ($E_G > 2,5 \text{ eV}$) ein direkter Einfluss auf die Reaktion wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Dennoch zeigen die Werte, dass eine Anregung des Systems leichter ablaufen könnte und somit der Trend einer Erniedrigung, der vorher gezeigten Aktivierungsenergie, konsistent zu sein scheint. Betrachtet man den Unterschied zwischen CeO_2 und $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ von $\Delta E_G = 0,221 \text{ eV}$ so beträgt dieser $\sim 21,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es könnte in diesem Sinne logisch sein, dass die Aktivierung der Reaktion durch Substitution leichter ablaufen kann, da die benötigte Energie dafür geringer ist. Auch in der Literatur ist bekannt, dass solch hohe Bandlücken nicht direkt für den ablaufenden Prozess stehen, aber dennoch ein Indiz für den Einfluss auf die Reaktivität geben könnten.^{266,396}

Tabelle 2.12.: Bandlücken der mit Bismut substituierten Materialien.

Probe	Bandlücke / eV
CeO_2	2,93(8)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$	2,76(3)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	2,71(7)

Die Werte der Bandlücken schließen per se einen Lichteinfluss bei der Reaktion nicht aus. Daher wurde im Zuge der Untersuchung eine qualitative Analyse unter Lichtausschluss durchgeführt. Abbildung 2.47. zeigt das Verhalten bei Lichtausschluss (die Ansatzdaten und die Durchführung sind in Abschnitt 5.2.1. beschrieben).

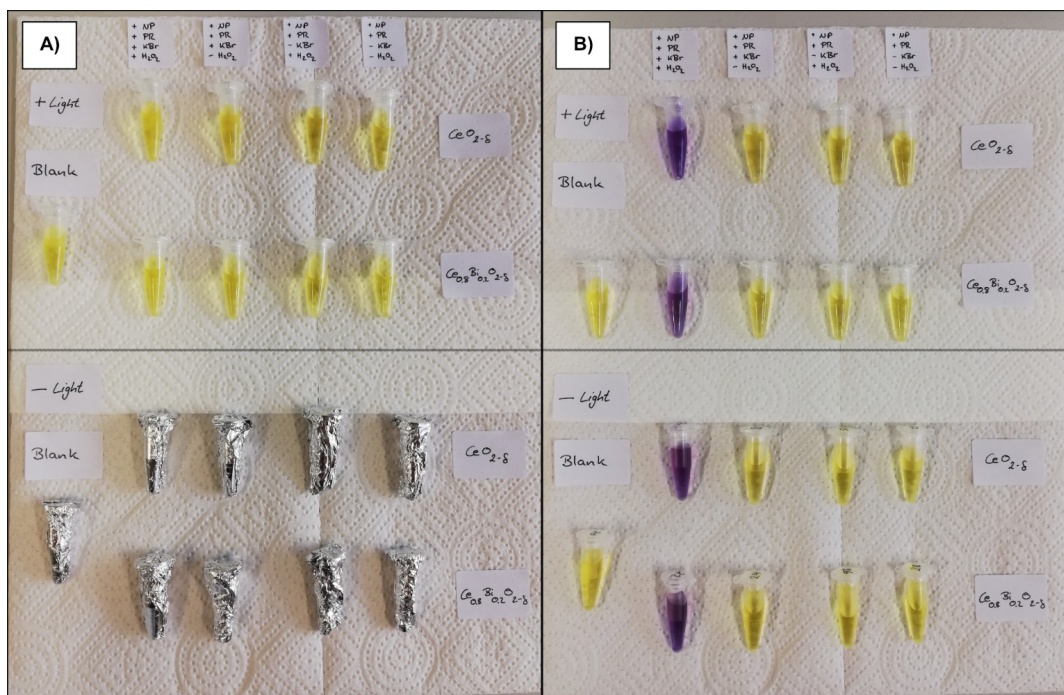


Abbildung 2.47.: Reaktion unter Lichtausschluss (A: 0 h B: 24 h Reaktionszeit).

Zu erkennen ist, dass die Reaktion kein Licht benötigt. Weiter sind alle Komponenten innerhalb der Reaktion notwendig, da sonst keine Umsetzung erfolgt.

BET-Oberfläche und ζ -Potential

Durch Messungen der Oberflächenladung (mittels Zetapotential-Messungen) konnte eine Korrelation zwischen dem Bismut-Gehalt und der Oberflächenladung gefunden werden.³⁹⁷

Tabelle 2.13.: Daten des ζ -Potentials und der gemessenen Oberfläche mittels BET.

Probe	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	ζ / mV	$\zeta \cdot S_{\text{BET}} / \text{mV m}^2 \text{g}^{-1}$
CeO ₂	$164,71 \pm 2,10$	$4,08 \pm 0,35$	$672,0 \pm 57,6$
Ce _{0,9} Bi _{0,1} O ₂	$148,80 \pm 1,29$	$15,17 \pm 0,55$	$2256,4 \pm 84,3$
Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂	$127,37 \pm 0,77$	$23,90 \pm 0,44$	$3044,2 \pm 58,5$
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O ₂	$98,14 \pm 1,50$	$28,87 \pm 0,55$	$2832,9 \pm 69,3$

Tabelle 2.13. zeigt die Daten des ζ -Potentials, der über BET bestimmten Oberfläche und dem Produkt aus beiden Faktoren. Erkennbar ist, dass Oberfläche und ζ -Potential sich gegenläufig verhalten. Wird die verfügbare Oberfläche (BET Messungen) und das Potential gegen den Bismutanteil aufgetragen, so ergibt sich das in Abbildung 2.48.A gezeigte Verhalten. Wird weiter das Produkt aus beiden Faktoren gegen die nominelle Zusammensetzung aufgetragen, so ergibt sich die in Abbildung 2.48.B gezeigte Kurve. Hierbei ist interessant, dass das Kurvenmaximum bei einem nominellen Gehalt an Bismut

von 0,2 eq. liegt und diese Verbindung auch die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die oxidative Bromierung von Phenolrot, zeigt.

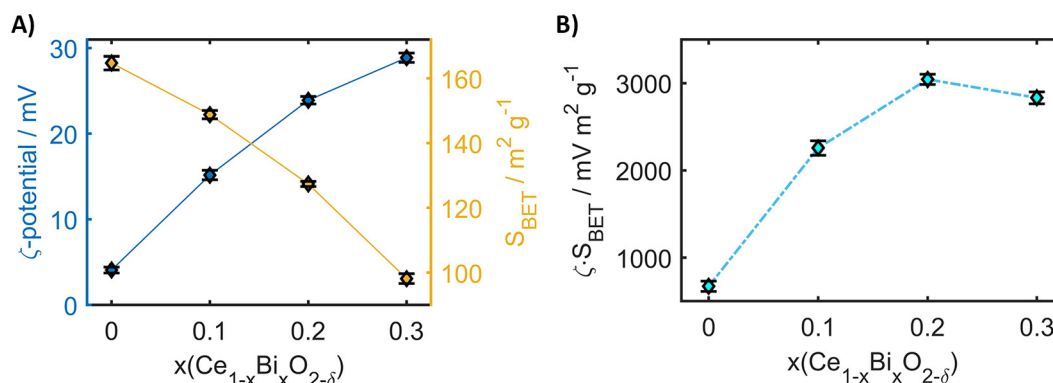


Abbildung 2.48.: A) ζ -Potential in wässriger Umgebung und verfügbare Oberfläche. B) Produkt aus ζ -Potential und Oberfläche bezogen auf die Grundmasse des Katalysators.

Das Produkt aus ζ -Potential und BET-Oberfläche scheint einen ausschlaggebenden Faktor auf die Wirksamkeit der Katalysatoren in der oxidativen Bromierung zu besitzen. Denkbar in diesem Zusammenhang könnte unter anderem die Affinität von Bromid gegenüber der Partikeloberfläche sein. Katalytische Reaktionen verlaufen generell am ehesten über einen Oberflächenumsatz der Substrate, wobei alle Komponenten der Reaktion in der Nähe zu einander stehen. Das positive ζ -Potential könnte hierbei die Wechselwirkung von Bromid zur Partikeloberfläche, durch eine erhöhte elektrostatische Wechselwirkung, beeinflussen, wodurch eine erhöhte Umsetzung erfolgt. Die Maximierung einer positiven Oberflächenladung zusammen mit einer erhöhten Oberfläche stellt somit einen grundsätzlichen und theoretisch sinnvollen Ansatz dar.

Die Daten zeigen, dass die Erhöhung der Substrataffinität (durch Erhöhung des ζ -Potentials) und die Erhöhung der Oberfläche (Belegungsdichte der Substrate) innerhalb der Synthese optimiert werden sollten, um eine möglichst hohe Katalysatorwirkung zu entfalten. Die Tatsache der erhöhten Substrataffinität könnte auch den geringeren kooperativen Effekt der durch Bismut substituierten Materialien (Tabelle 2.11.) erklären. Wonach die Reaktivität durch die zusätzliche elektrostatische Affinität von Bromid eventuell erhöht wird. Daher wird durch diesen zusätzlichen Effekt vermutlich ebenfalls der Umsatz erhöht, da die Umsatzrate von Peroxid mit Bromid erhöht wird.

Fluorid als Oberflächenmodifikator

Zum Zweck der Untersuchung eines möglichen Einflusses des ζ -Potentials wurde als Oberflächenmodifikator Fluorid eingesetzt. Fluorid ist bekannt dafür auf Ceroxid Oberflächen zu adsorbieren und diese negativ aufzuladen.^{398–400} Abbildung 2.49. zeigt die ermittelten Steigungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot (Aufbau des Signals von Bromphenolblau bei $\lambda = 590$ nm innerhalb von 6 min) unter Fluorideinfluss. Die Steigungen spiegeln den Aufbau von Bromphenolblau wieder und sind damit ein direktes Maß für die Umsetzung von Phenolrot, wobei Fluorid als Inhibitor die Reaktion quencht und die Umsatzrate erniedrigt.

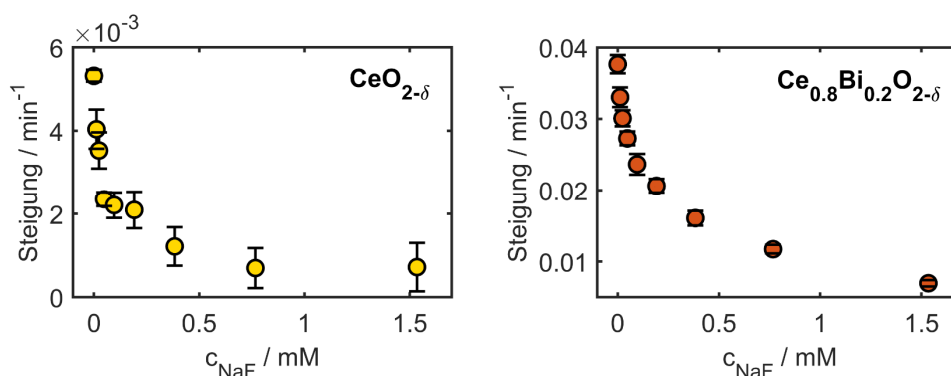


Abbildung 2.49.: Natriumfluorid abhängige Kinetik der oxidativen Bromierung. ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$, $c(\text{NaF}) = \text{variabel}$).

Es ist zu erkennen, dass die Reaktivität der Partikel direkt durch die Menge an Natriumfluorid beeinflusst wird. Der Abfall der Reaktivität kann unter anderem aufgrund der negativen Oberflächenladung mit einer verminderten Affinität von Bromid (Anion) gegenüber der Oberfläche zusammenhängen. Allerdings ist zu beachten, dass auch eine Blockierung der reaktiven Zentren durch Fluorid, genauso wie eine generelle Abschwächung der Reaktivität, die Folge sein kann.

Es ist ebenfalls literaturbekannt, dass die Oberflächenladung Katalyseprozesse unter anderem auch fördern kann. Dabei wirkt Fluorid, durch die Beeinflussung der Oberflächenladung, fördernd auf die Oxidase Mimetik von Ceroxid.⁴⁰⁰ Die Messung der Substrat abhängigen Kinetik (Michaelis-Menten-artige Kinetik für Wasserstoffperoxid als Substrat), für die mit Bismut substituierte Probe ($\text{Ce}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_2$), liefert die nachfolgende Abbildung 2.50. unter Einfluss verschiedener zugegebener Mengen an Natriumfluorid. Es ist zu erkennen, dass Natriumfluorid einen Einfluss auf die Katalysegeschwindigkeit des Systems hat.

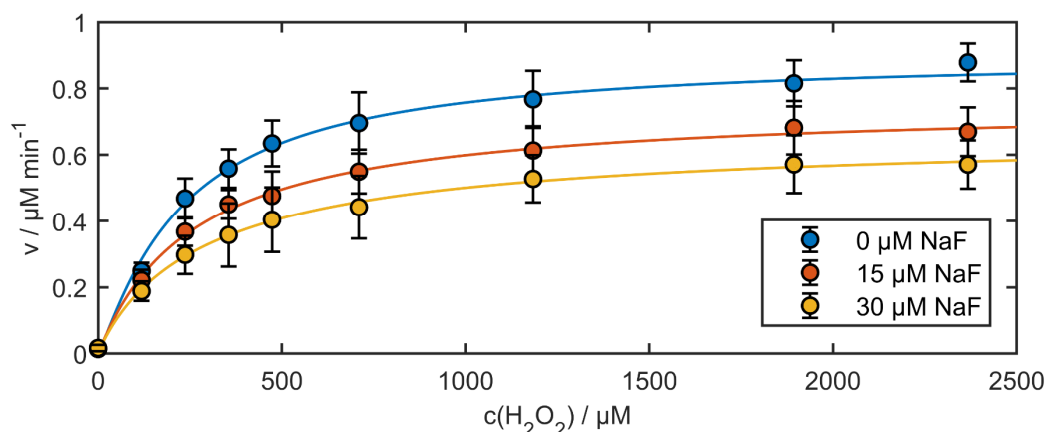


Abbildung 2.50.: Messung der Substrat abhängigen Geschwindigkeit unter Einfluss von Natriumfluorid für die mit 0,2 eq. Bismut substituierte Probe.

Es werden alle Parameter der Katalyse beeinflusst (Geschwindigkeit / Michaelis-Menten Koeffizient / Hill-Koeffizient). Die Anpassung unter Verwendung einer Hill-Gleichung^{384,401} liefert die in Tabelle 2.14. gezeigten Parameter. Die Daten zeigen, dass alle Parameter unter dem Einfluss von Natriumfluorid verändert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, wohingegen der Michaelis-Menten-Koeffizient zunimmt. Durch die Veränderung beider Parameter kann in diesem Fall der Inhibierungsmechanismus nicht aufgrund eines normalen Verhaltens analysiert werden.

Tabelle 2.14.: Angepasste Kinetikparameter der substratabhängigen Reaktionskinetik unter Einfluss von Natriumfluorid.

Gehalt NaF / μM	v_{max} / $\mu\text{M min}^{-1}$	$K_{\text{m app}}$ / μM	n
0	0,8998	232,0	1,146
15	0,7546	262,3	1,009
30	0,6648	303,8	0,9375

Im Vergleich mit normalen Enzymen, kann es sich weder um einen kompetitiven Fall (K_{m} ändert sich / v_{max} bleibt gleich) noch um einen nichtkompetitiven Fall (K_{m} bleibt gleich / v_{max} ändert sich) handeln.^{402–404} Es scheinen hierbei mehrere Faktoren die Aktivität des Katalysators zu beeinflussen. Dabei wären besonders die durch Fluorid veränderte Oberflächenladung oder auch die Blockierung reaktiver Zentren eine mögliche Ursache. Der Einfluss von Fluorid auf die Oberflächenladung, sowie ein Einsatz von Ceroxid als Adsorptionsmittel gegenüber Fluorid sind bekannt.^{398–400,405,406} Dabei wird unter anderem davon ausgegangen, dass die sich auf der Oberfläche befindenden Hydroxylgruppen durch Fluorid ausgetauscht werden könnten. Neben der Oberflächenblockierung und der dadurch erschwerten Anlagerung des Substrates, wäre die bereits im Vorfeld besprochene Anlagerung von Bromid ein weiterer wichtiger Parameter. Durch die erhöhte negative

Oberflächenladung könnte die Anlagerung von Bromid an die Oberfläche erschwert werden.

Weiter zeigt die Anpassung, dass der Hill-Koeffizient mit steigender Fluoridkonzentration abnimmt. Ohne Einwirkung von Fluorid ergibt sich ein Wert $n > 1$ für die Anpassung, wonach eine positive Kooperativität besteht und damit eine Anlagerung weiterer Substratmoleküle erleichtert wird. Im Falle der hier vorliegenden Katalyse kann dies allerdings auch eine erleichterte Umsetzung der gesamten Komponenten bedeuten und die Anlagerung von Bromid sowie Phenolrot könnte erleichtert werden. Die Abnahme des Hill-Koeffizienten über einen nicht kooperativen Bindungsfall ($n \approx 1$ für 15 mM NaF) hin zu einer negativen Kooperativität ($n < 1$ für 30 mM NaF) könnte ein weiteres Indiz dafür sein. Demnach nimmt die Affinität des Katalysators gegenüber dem Substrat weiter ab. Da bekannt ist, dass die Oxidase Mimetik durch den Einfluss von Fluorid erhöht werden kann, was einer Beeinflussung der Anlagerung von H_2O_2 entgegen spricht, ist es am wahrscheinlichsten, dass die Anlagerung von Bromid und/oder Phenolrot durch Fluorid beeinflusst wird.⁴⁰⁰

Zur besseren Beurteilung der Inhibierung durch Fluorid, wurden die Daten mit zwei unterschiedlichen Varianten der Anpassung bearbeitet.⁴⁰⁷ Es wurde für die hier interpretierten Daten auf der einen Seite eine modifizierte Langmuir-Adsorptions-Isotherme (IC_{50} -Analyse) und als zweites Model ein „*tight-binding*“ Ansatz für die Enzyminhibierung gewählt.⁴⁰⁷ Da sich Nanopartikel unterschiedlich zu realen Enzymsystemen verhalten, wurden weitere Anpassungen an den verwendeten Gleichungen durchgeführt. Die Dateninterpretation mittels der Bestimmung des IC_{50} -Wertes ist in Gleichung 14 dargestellt. Weiter wurde ein zusätzlicher Asymmetriefaktor „ n “ eingebaut, welcher bei idealem Verhalten einen Wert von $n=1$ annehmen würde.^{407,408}

$$\frac{v_i}{v_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{[I]}{\text{IC}_{50}}\right)^n} \quad (14)$$

Da es sich um eine Inhibierung handelt, ist es in diesem Fall sinnvoll die Geschwindigkeit als fraktionelle Größe (v_i/v_0 mit Bezug auf die nicht inhibierte Reaktion) darzustellen. Der erste Ansatz zur Interpretation ist daher nur von der Konzentration an Inhibitor ($[I]$) abhängig und liefert einen groben Richtwert, um welchen Punkt sich eine Inhibierung von 50 % ergibt. Der zweite Ansatz („*tight-binding*“) der Datenanpassung, wurde über eine modifizierte Morrison-Gleichung (Gleichung 15) durchgeführt.^{407,409–411}

$$\frac{v_i}{v_0} = 1 - \left[\frac{([E]_0 + [I]_i + Q) - \sqrt{([E]_0 + [I]_i + Q)^2 - 4[E]_0[I]_i}}{2[E]_0} \right]^n \quad (15)$$

In der, hier modifizierten, Variante wurde ebenfalls der Faktor „n“ als Asymmetriefaktor eingefügt. Wie bereits oben beschrieben, würde dieser einen Wert von n=1 für den idealen Fall einnehmen. Weiter ist in der Gleichung der Parameter „Q“ durch nachfolgende Gleichung 16 definiert als:

$$Q = K_I \left(1 + \frac{[S]_0}{K_m} \right) \quad (16)$$

Die von *Morrison* (1982) entwickelte Gleichung beruht ebenfalls auf dem „tight-binding“ Ansatz, wonach der Inhibitor fest an das Enzym gebunden ist.⁴⁰⁹ Eine Dissoziation und weiter folgend eine reversible Anbindung ist somit nicht vorgesehen. Innerhalb von Gleichung 15 sind mehrere Parameter in die Anpassung einzubeziehen. Unter anderem beruht die Gleichung auf der Kenntnis der Michaelis-Konstante (K_m), welche im Vorfeld zu bestimmen ist. Weiter sind die Konzentrationen des Substrates ($[S]_0$) und des Enzyms ($[E]_0$) notwendige Parameter. Da es sich in dem hier vorliegenden Fall um Nanopartikel anstelle von Enzymen handelt, ist es notwendig die Konzentration der durch die Nanopartikel bereitgestellten katalytischen Zentren zu kennen. Eine Möglichkeit, dies zu bewerkstelligen, soll im Folgenden diskutiert und erörtert werden. Unter der Annahme, dass Partikel eine nach außen bereitgestellte Oberfläche mit den jeweiligen am besten stabilisierten Facetten bietet, kann über die Kenntnis der Facetten, einer gemessenen Oberfläche (BET-Messung) und verfeinerten Zellparametern (Pulverdiffraktion) eine Art Konzentration für die mit der umgebenen Lösung in Verbindung stehenden Atome (Oberflächenatome der Partikel) errechnet werden.

Es sei in diesem Falle erwähnt, dass hierbei einige Annahmen zu machen sind und ein errechneter Wert nur einen Rahmen mit einem großen Spielraum darstellt. Die Diskussion basiert hierbei auf theoretischen Annahmen, stellt aber bei der Wahl der richtigen experimentellen Daten eine Möglichkeit dar, verlässlichere Werte zu errechnen. Im ersten Schritt ist die Definition der nach außenstehenden Facetten der Partikel notwendig. Der Einfachheit halber wird im Zuge von Ceroxid die (100)-Fläche betrachtet. Es ist nötig die relativen Dichten der Atomflächen sowie der Atomanzahl auf der Fläche zu bestimmen, wobei Atome im eindimensionalen Fall behandelt werden können, da nur ein Verhältnis auf der Facetten-Fläche bestimmt werden muss.

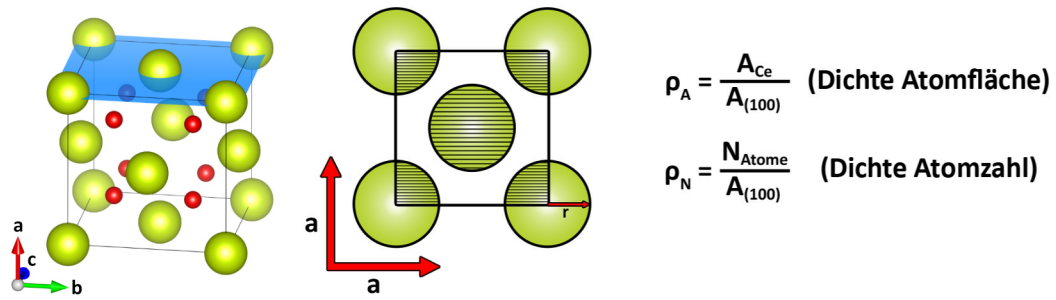


Abbildung 2.51.: Darstellung der (100)-Fläche von Ceroxid. Betrachtet wird die Elementarzelle für den $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (CaF_2) Typ unter der Annahme, dass Partikel diese Fläche nach außen hin besitzen.

Für die Dichten gelten die in Abbildung 2.51. gezeigten Zusammenhänge und Gleichungen. Die Gleichungen 17 und 18 zeigen die den Dichten zugrunde liegenden Gleichungen.

$$\rho_A = \frac{A_{\text{Ce}}}{A_{(100)}} = \frac{\pi r^2 \cdot N_{\text{Atome}}}{a^2} \quad (17)$$

$$\rho_N = \frac{N_{\text{Atome}}}{A_{(100)}} = \frac{N_{\text{Atome}}}{a^2} \quad (18)$$

Unter der Annahme, dass die Radien der Atome, gemäß ihrer tabellierten Kristallradien, vorliegen ($r(\text{Ce}^{4+} / \text{VIII}) = 1,11 \text{ \AA}$ und $r(\text{Bi}^{3+} / \text{VIII}) = 1,31 \text{ \AA}$) und der Gitterparameter ebenfalls dem Wert, der grundlegenden Elementarzelle ($a = 5,411 \text{ \AA}$), entspricht,^{258,289,341} ergeben sich für beide Dichten Werte von $\rho_A = 0,28$ und $\rho_N = 0,0683 \text{ Atome \AA}^{-2}$. Für den Radius der Atome wurde ein mittlerer Radius von $\bar{r} = 1,15 \text{ \AA}$ (Bei einer Zusammensetzung von $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ gilt der mittlere Radius als $\bar{r} = 0,8 r_{\text{Ce}} + 0,2 r_{\text{Bi}}$) angenommen. Zur weiteren Beschreibung der mit der Lösung in Kontakt stehenden Atome sind die gesamte verfügbare Oberfläche (S_{BET}) sowie die Massenkonzentration (β) der Lösung notwendige Größen. Die Oberfläche ist unter anderem durch BET-Messung zugänglich (wobei auf das verwendete Messgas zu achten ist). Ausgehend einer Oberfläche um die $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (welche eine ungefähr normale Größe der hier dargestellten Partikel darstellt) und einer Massenkonzentration von $0,03 \text{ g L}^{-1}$ (Konzentration für die Durchführung der Phenolrot Aktivitätstests) kann die Konzentration, der in Kontakt mit der Lösung befindlichen Atome der (100) Fläche, gemäß Gleichung 19 bestimmt werden.

$$c_{100-\text{Atome}} = \frac{S_{\text{BET}} \cdot \beta \cdot \rho_A \cdot \rho_N}{N_A} \quad (19)$$

Die gezeigte Gleichung stellt in diesem Zusammenhang die molare Menge an Atomen dar. Das Produkt aus S_{BET} mit der Massenkonzentration (β) kann als Partikelfläche aufgefasst werden, welche mit der Umgebung in Wechselwirkung treten kann. Wird dieses Produkt mit der relativen Fläche (q_A : Fläche die Atome annehmen können) multipliziert, wird die atomare Verhältnisdichte erhalten. Diese stellt durch Multiplizieren mit der atomaren Dichte (q_N) einen Faktor der Teilchenkonzentration dar. Grundlegend können alle Faktoren der Gleichung experimentell bestimmt werden. Für die hier verwendeten Werte ergibt sich ein Wert der Konzentration von $c_{100\text{-Atome}} = 11,43 \mu\text{M}$ an Oberflächenatomen, für die Annahme von rein (100)-facettierten Partikeln. Unter Verwendung dieses Wertes als $[E]_0$ Faktor in Gleichung 15 und einem Wert von $K_m = 232,0 \mu\text{M}$ (für eine nicht inhibierte Reaktion aus Tabelle 2.14.) kann die nach Morrison (1982) aufgestellte Gleichung 15 angepasst werden. Abbildung 2.52. zeigt die Anpassungen der Daten in der Auftragung als fraktionelle Umsatzgeschwindigkeit gegen die Konzentration des Inhibitors.

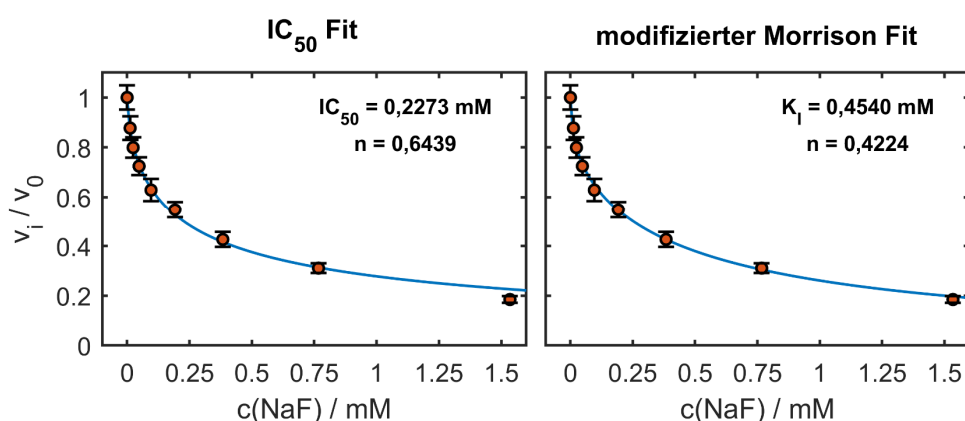


Abbildung 2.52.: Anpassung der Inhibition durch Natriumfluorid. (Links) Anpassung gemäß Gleichung 14 als IC_{50} Faktor. (Rechts) modifizierter Morrison-Anpassung für die Werte gemäß Gleichung 15.

Zu erkennen ist, dass beide Kurven und Anpassungen einen recht ähnlichen Verlauf zeigen. Anhand der Werte ist allerdings zu erkennen, dass sich der IC_{50} und der K_I Wert um den Faktor 2 unterscheiden. Dieser Unterschied liegt an dem Kurvenverlauf beider Anpassungen, da beide Faktoren eine Konzentration, gemäß welcher eine Inhibition um 50 % vorliegt, beschreiben. In diesem Bereich kann bereits eine kleine Änderung in der Anpassung eine große Wirkung auf die errechneten Werte besitzen. Insgesamt zeigen beide Anpassungen eine Abweichung vom idealen Verhalten, welche am wahrscheinlichsten durch die Idealisierung der Nanopartikel als Enzyme hervorgerufen wird. Dennoch liefern die Anpassungen Werte, welche plausibel den Kurvenverlauf beschreiben und auch im normalen Verhältnis zu den K_m Werten (Tabelle 2.14.) stehen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine Inhibierung durch Natriumfluorid möglich ist. Fluoridhaltige Umgebungen sind daher für die Reaktivität in der oxidativen Halogenierung von organischen Substanzen hinderlich und sollten vermieden werden. Eine mögliche Erklärung der absinkenden Reaktivität stellt hierbei die Beeinflussung des Oberflächenpotentials durch eine Anlagerung von Fluorid dar.

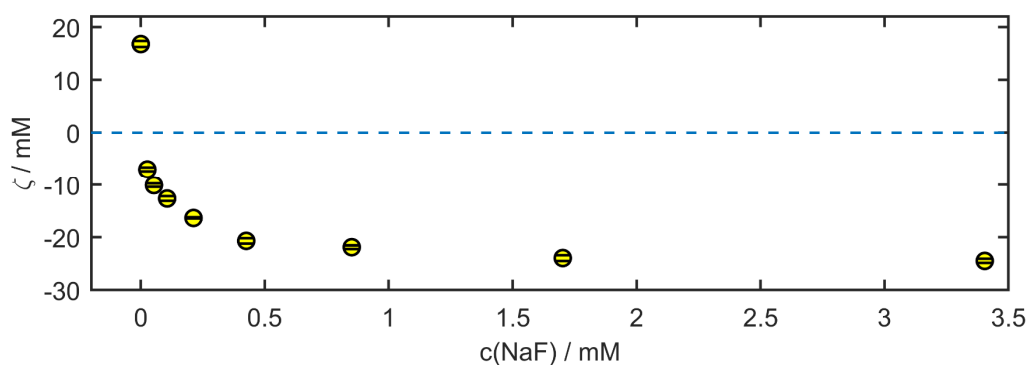


Abbildung 2.53.: ζ -Potential des substituierten Ceroxides ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{2,6}$) gemessen in Wasser mit verschiedenen Zugaben an Natriumfluorid.

Abbildung 2.53. zeigt die gemessenen ζ -Potentiale, aufgetragen gegen die Konzentration von Natriumfluorid in Wasser. Zu erkennen ist, dass bereits kleine Mengen an Fluorid das Oberflächenpotential der Partikel in den negativen Bereich verschiebt. Die Anlagerung von Fluorid und das dadurch negative Oberflächenpotential sind wohl die ausschlaggebenden Faktoren für die Inhibierung der Reaktion. Auffällig ist, der gleichartige Kurvenverlauf des ζ -Potentials (Abbildung 2.53.) im Vergleich mit den Inhibierungskurven (Abbildung 2.52.).

2.2.3.4. Katalysatorstabilität

Um die Stabilität des Katalysators zu prüfen wurden die Materialien in einer größer angelegten Katalyse untersucht (42 μmol Phenolrot / 11,8 mmol Kaliumbromid / 10 mg Partikel / 348 μmol H_2O_2 in 30 mL). Nach der Katalyse (21,5 h) wurden die Materialien aufgereinigt und mittels Röntgendiffraktion untersucht. Abbildung 2.54. zeigt die Röntgendiffraktogramme, sowie UV/Vis-Spektren der katalytischen Umsetzung. Die Rietveld-Messungen zeigen, dass sich die Struktur durch die Katalyse nicht geändert hat und dass beide Materialien (substituiert und unsubstituiert) nach der Umsetzung von Phenolrot keine Fremdphasenreflexe aufweisen. Die UV/Vis Messungen zeigen weiter, dass bei einer höheren Reaktionszeit (6,5 h) bei beiden Partikelsorten eine annähernd gleiche Extinktion der Produktspezies zu beobachten ist. Weiter ist allerdings zu sehen, dass bei einer kurzen Reaktionszeit (0,5 h) die substituierten Partikel eine verbesserte Umsetzung zeigen, welche bereits hier nahe an der eigentlichen End-Extinktion liegt.

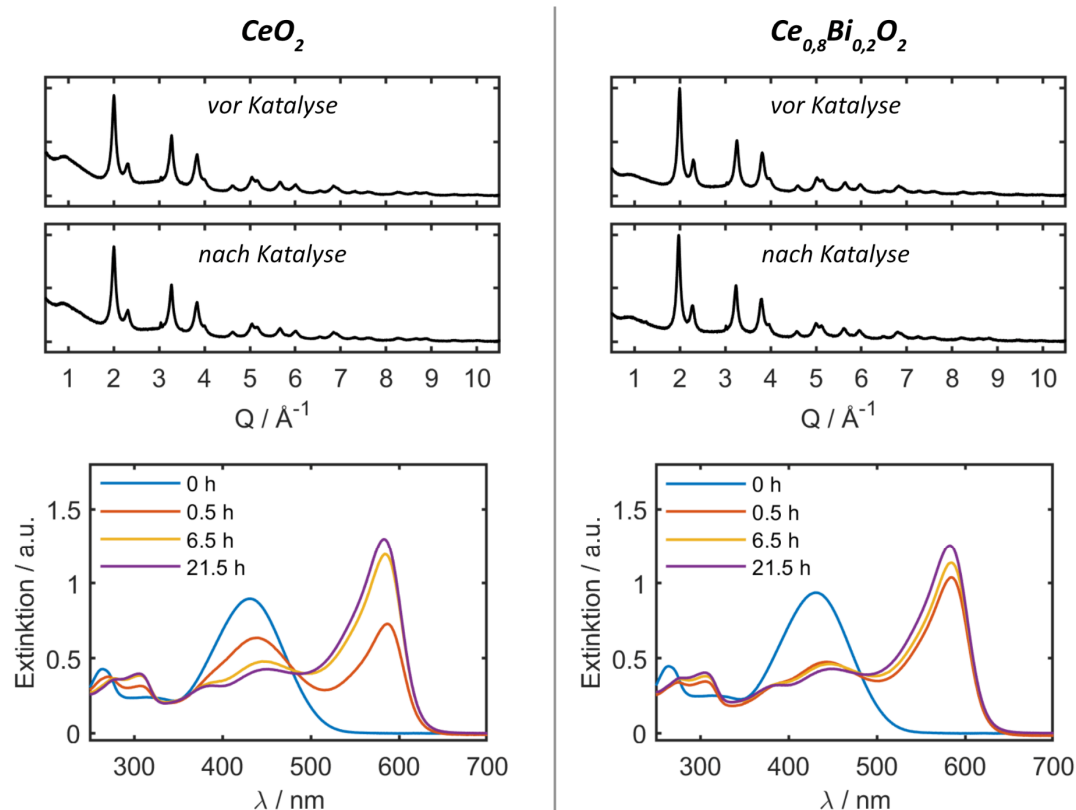


Abbildung 2.54.: Messung der Katalysatorstabilität bezogen auf die Struktur (Röntgendiffraktogramme oben) und Produktbildung (UV/Vis-Spektren unten). (42 μmol Phenolrot / 11,8 mmol Kaliumbromid / 10 mg Partikel / 348 μmol H_2O_2 in 30 mL).

Die hier dargestellten Materialien zeigen eine gute Haltbarkeit, unter den getesteten Bedingungen. Eine strukturelle Änderung lässt sich nicht feststellen und die Katalysatoren konnten aus der Mischung durch Zentrifugieren extrahiert werden.

Für eine quantitative Auswertung der Röntgendaten, wurden die Rietveld-Messungen (aus Abbildung 2.54.) mittels TOPAS Academic v6 ausgewertet.^{292,293} Tabelle 2.15. zeigt die durch Rietveld-Anpassung ermittelten Parameter. Die Daten wurden, unter Einbezug einer von der sphärischen Partikelgeometrie abweichenden Morphologie, mit dem „spherical harmonics“ Model angepasst.^{292,293} Weiter wurde als Anpassungsparameter, in alle Daten, eine Sauerstoffbesetzung hinzugefügt und für die Bismut substituierten Partikel eine Besetzung der Cer-Positionen mit einem variablen Bismutanteil-Parameter versehen. Die verfeinerten Daten zeigen, dass sich die Parameter nach der Katalyse nicht stark von den ermittelten Parametern vor der Katalyse unterscheiden.

Tabelle 2.15.: Rietveld-Anpassungen der Materialien vor und nach der Katalyse.

	CeO₂		Ce_{0,8}Bi_{0,2}O₂	
	vorher	nachher	vorher	nachher
Gitterparameter a / Å	5,44(0)	5,43(9)	5,46(2)	5,47(3)
Kristallitgröße d / nm	5,19(2)	5,26(0)	5,77(4)	5,84(4)
Besetzung (O)	1,00(0)	1,00(0)	0,86(5)	0,85(1)
Besetzung (Bi)	-	-	0,17(1)	0,17(1)
B _{eq} / Å ²	1,08(5)	1,08(2)	1,32(9)	1,31(4)
R _{wp}	3,24(5)	3,11(3)	2,17(9)	2,15(8)
GOF	1,79(5)	1,62(2)	1,60(2)	1,52(2)

Der verfeinerte Bismutanteil der Proben ist hier niedriger als der nominell vorhandene Anteil. Dies kann allerdings auf einen erhöhten Bismutanteil an der Partikeloberfläche hindeuten.²⁶¹ Da Bismut als Ion einen größeren Radius aufweist, ist eine erhöhte Oberflächenkonzentration von Bismut wahrscheinlich.²⁵⁸ Dieser Oberflächenanteil ist daher nicht zugänglich für die Pulverdiffraktion und deshalb nicht ohne weiteres zu verfeinern. Weiter wurde zusätzlich, wie erwähnt, ein Sauerstoffparameter in die Anpassung mit einbezogen. Hier zeigt sich ein Unterschied zwischen substituierten und nicht substituierten Proben, wonach die substituierten Proben einen wesentlich niedrigeren Sauerstoffgehalt aufweisen. Die ermittelten Werte sind allerdings mit Vorsicht zu behandeln, da die Materialien selbst Sauerstoffionenleiter-Eigenschaften zeigen sollten und somit eine Verfeinerung direkt schwierig bis nicht möglich ist.^{255,261,265}

Dennoch ist ein Trend zwischen beiden Partikelsorten zu erkennen, wonach, auch aus logischen Gesichtspunkten, die Sauerstoffkonzentration innerhalb der substituierten Materialien geringer sein sollte.²⁶¹ Der Auslenkungsparameter zeigt für die substituierten Materialien einen erhöhten Wert, welcher in Einklang mit den restlichen Verfeinerungsparametern, aufgrund der Substitution, steht. Die Daten vor und nach der Katalyse zeigen allerdings keine Auffälligkeiten und es ist daher anzunehmen, dass die Materialien eine gute Haltbarkeit, unter den hier getesteten Bedingungen, aufweisen.

Weiter wurde im Zusammenhang der Katalyse auch der Einfluss von mehreren Katalysezyklen auf die substituierten Partikel untersucht. Dazu wurden die Partikel mehrfach in einer Katalyse eingesetzt und das Verhalten auf die Umsetzung von Phenolrot betrachtet (Experimentelle Details sind in Abschnitt 5.1.10. gezeigt). Abbildung 2.55. zeigt den Zyklentest der substituierten Partikelsorte. Auch nach

mehreren Zyklen ist keine wesentliche Abnahme der Aktivität zu beobachten. Weiter wurde ebenfalls keine Veränderung in der Morphologie der Partikel festgestellt. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den Messungen zur Katalysatorstabilität, wonach sich keine strukturelle Änderung nach einer Katalyse ergibt. Es kann festgestellt werden, dass der Katalysator auch nach Substitution mit Bismut eine gleichbleibend hohe Aktivität, auch nach mehreren Zyklen, aufweist.

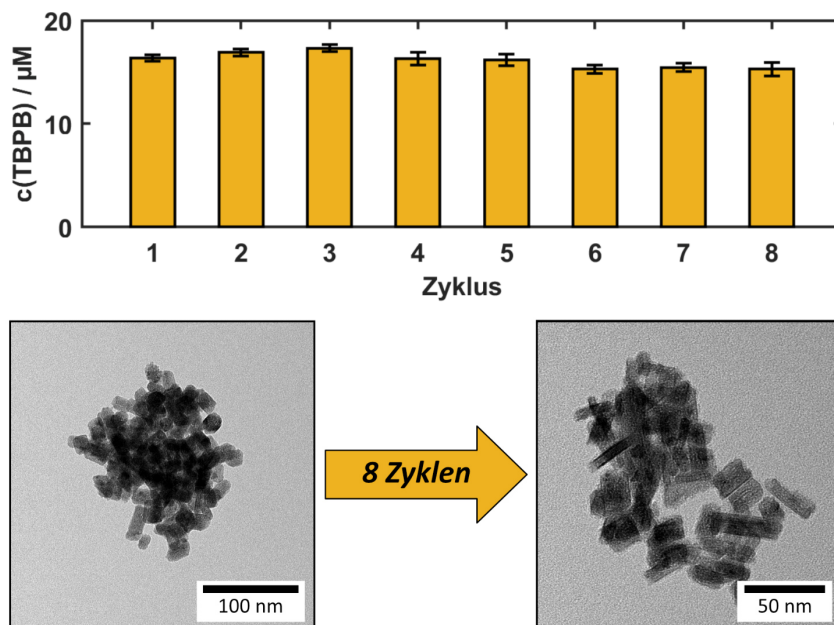


Abbildung 2.55.: Zyklentest der substituierten Partikelsorte. Oben UV/Vis Messungen der Überstände nach 20 min Reaktionszeit. Unten TEM-Aufnahmen der Partikel vor und nach den Katalysezyklen.

2.2.4. Grob-synthese der Nanopartikel

2.2.4.1. Synthese und Produktcharakterisierung

Aufgrund der niedrigen Temperatur der Nanopartikelsynthese, konnte die Darstellung der Nanopartikel leicht in den höheren Gramm-Maßstab skaliert werden. Aufgrund der Anpassungen wurde hierbei die Konzentration der Metallnitrats innerhalb der Mischung, im Vergleich zu den bereits beschriebenen Synthesen (kleiner Maßstab (53 mM (n(Ce)+n(Bi)) mit 6 M Natronlauge im Volumen von 30 mL im Autoklavenmaßstab von 50 mL)) stark erhöht. Für die Grob-synthesen wurden Mischungen (zur Darstellung der CeO_2 und $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel) mit einer Metallkonzentration von 480 mM, sowie einer Natronlauge Konzentration von 7,83 M (bezogen auf ein Volumen von 600 mL) in einem 1 L Teflonbecher zur Reaktion bei 80-90 °C gebracht (experimentelle Details sind in Abschnitt 4.2.1.2 gegeben). Die Aufarbeitung der Synthesen erfolgte hierbei nicht durch Zentrifugieren, sondern durch einfaches Dekantieren. Hierbei wurde der erhaltene Bodensatz mehrfach in einem großen Volumen destillierten Wassers suspendiert und nach einstündigem Stehen der Mischung dekantiert. Dieser Vorgang wurde bis zum Neutralpunkt des Überstandes durchgeführt und die Partikel anschließend durch Unterdruckfiltration (Weißbandfilter) abgetrennt. Nach Trocknen konnte so jeweils eine Menge von ca. 50 g Partikel erhalten werden. Abbildung 2.56. zeigt die Diffraktogramme beider Grob-synthesen.

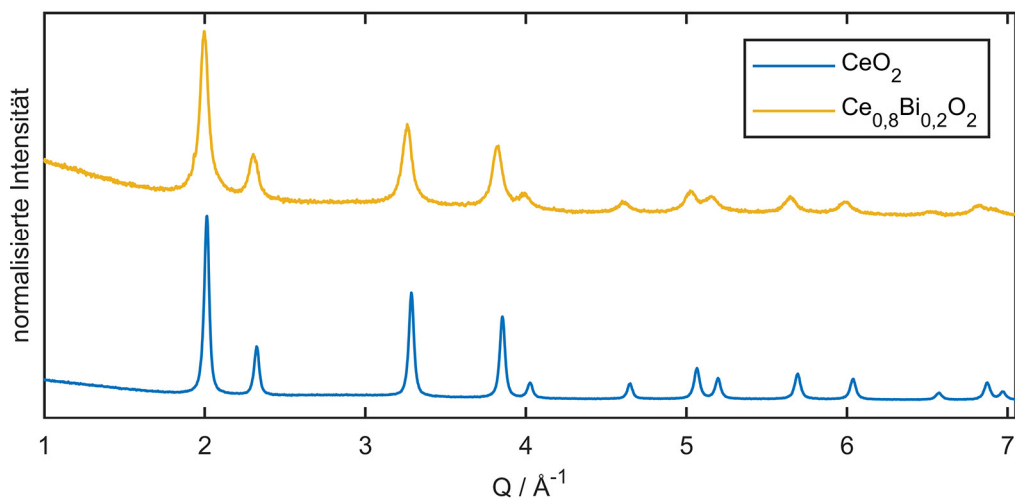


Abbildung 2.56.: Röntgenpulverdiffraktogramme (intensitätsnormalisiert) der Grob-synthesen für beide Partikelspezies.

Pawley-Anpassungen beider Partikelspezies (Tabelle 2.16.) zeigen auch hier den Einfluss der Bismut Substitution auf die strukturellen Parameter. Der Gitterparameter nimmt im Vergleich einen höheren Wert aufgrund des Bismut-Einbaus an, wohingegen

der Domänendurchmesser der Partikel abnimmt. Die Großkatalysen zeigen für beide Partikelspezies höhere Werte der kristallinen Domänen im Vergleich zu den Synthesen mit kleineren Volumina, allerdings wurde die Gesamtkonzentration der Metallnitrates in den hier durchgeführten Synthesen auch um den Faktor ~ 9 erhöht. Daher kann der Einfluss auf die Größe der kristallinen Domänen unter anderem ein Effekt der hohen Konzentration sein.

Tabelle 2.16.: Daten der Pawley-Anpassungen der großsynthetisch hergestellten Partikel.

Probe	R_{WP} GOF	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	Spannung
CeO_2	3,06(2) 1,15(1)	5,411(7)	24,5(3)	0,19(8)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	2,77(2) 1,06(8)	5,457(3)	10,6(4)	0,35(7)

Durch die Aufskalierung der Synthese wurde die Morphologie nicht beeinflusst (konsistent mit normaler kleinerer Synthese). Abbildung 2.57. zeigt die Partikel mit der zugehörigen Elektronenbeugung. Eine morphologische Veränderung in Bezug auf die Synthese im kleineren Maßstab ist kaum erkennbar.

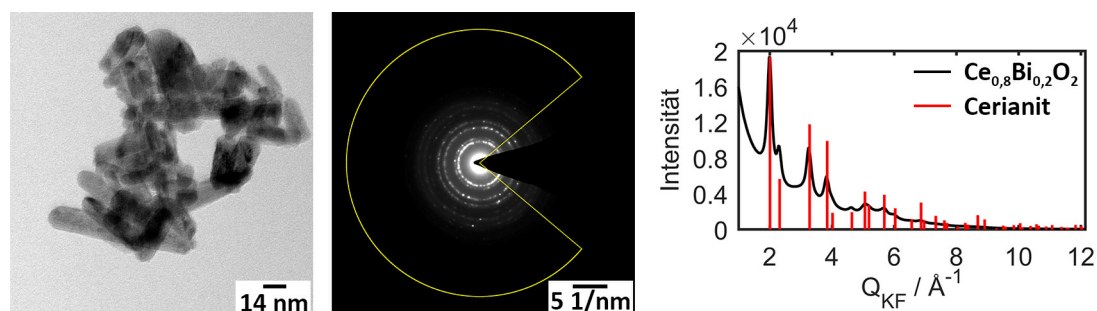


Abbildung 2.57.: Morphologie der substituierten Nanopartikel ausgehend der aufskalierten Synthese. Gezeigt ist auch das zugehörige Beugungsmuster, sowie deren radiale Integration.

2.2.4.2. Katalysatoraktivität

Bezüglich der Aktivität folgt diese dem, auch bereits zuvor beobachteten, Trend. Auch hier zeigt sich, dass eine Substitution mit Bismut eine Aktivitätssteigerung mit sich bringt. Auch die Synthese im größeren Maßstab liefert daher Partikel, mit einer guten Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung. Abbildung 2.58. zeigt das katalytische Verhalten.

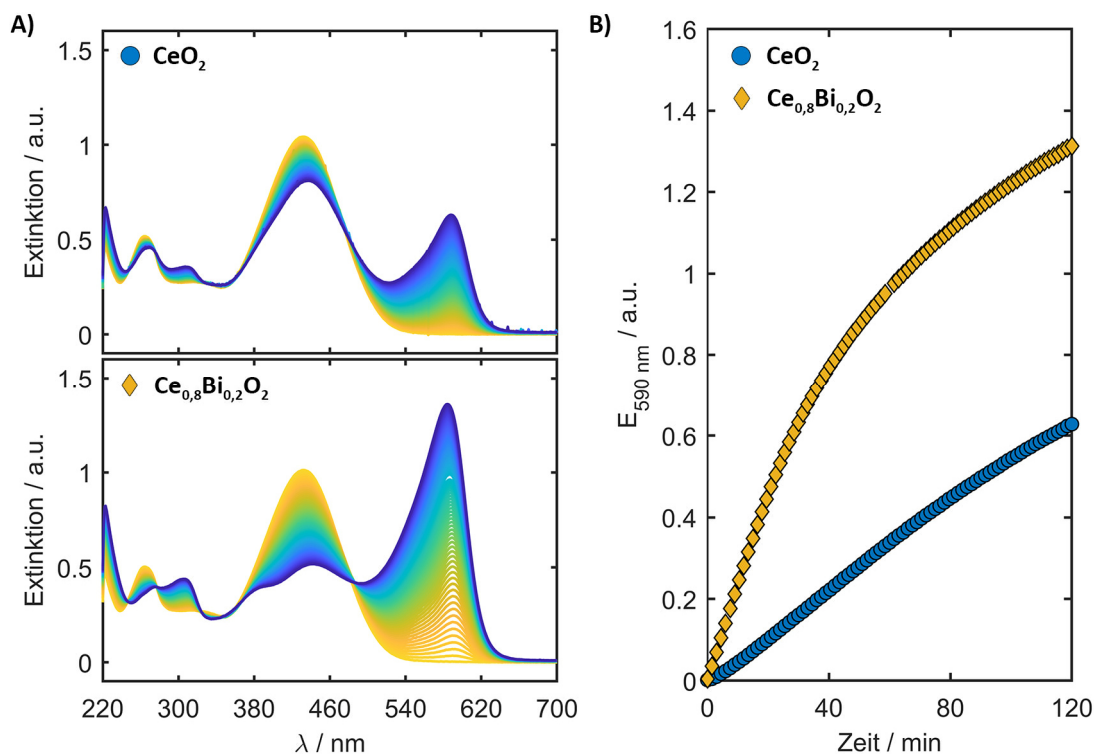


Abbildung 2.58.: Phenolrot Umsetzung bezüglich der jeweiligen Partikelspezies. (A) Scan-Profil über 120 min Umsetzungsdauer. (B) Darstellung der Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm.

Die Aufskalierung der Synthese ist im Zusammenhang mit der Produktion von aktiven Partikeln daher gut möglich. Die Messung der substratabhängigen Kinetik (Michaelis-Menten) für die substituierten Partikel, liefert die in Tabelle 2.17. gezeigten Parameter (Ermittlung mittels Hill-Anpassung). Zu erkennen ist im Vergleich zur kleineren Synthese (30 mL Ansatz), dass sich die Werte für die Maximalgeschwindigkeit (v_{max}) und für den Hill-Koeffizienten (n), beider Synthesevolumina, nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Der leicht verringerte v_{max} -Wert (der aufskalierten Synthese) kann eine Folge der fast doppelt so großen kristallinen Domänen (in Bezug auf die nicht skalierte Synthese) sein. Bezüglich eines kooperativen Effektes oder auch der Umsatzrate ist allerdings kaum ein Unterschied erkennbar. Es zeigt sich allerdings ein wesentlicher Unterschied im Wert der Michaelis-Konstanten (K_m). Demnach hat die aufskalierte Synthese einen wesentlich höheren Wert, als die Kleinstmengensynthese. Somit ist zum

Erreichen der halben Geschwindigkeit für die aufskalierte Synthese eine wesentlich höhere Menge an Substrat (H_2O_2) nötig. Der höhere Peroxidbedarf kann allerdings auch eine Folge der größeren kristallinen Domänen sein, wonach die größeren Partikel eine erhöhte Menge an Substrat benötigen. Dennoch zeigen die Daten, dass eine Aufskalierung der Partikelsynthese in den Grammmaßstab gut funktionierte.

Tabelle 2.17.: Daten der Hill-Anpassung einer aufskalierten Synthese (600 mL Ansatz) im Vergleich zur konventionellen Kleinstmengensynthese (30 mL Ansatz).

Probe $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	$K_m / \mu\text{M}$	$v_{\max} / \mu\text{M min}^{-1}$	n
30 mL Synthese	176,9562	1,0580	1,2443
600 mL Synthese	231,9810	0,8998	1,1462

2.2.4.3. Bestimmung des Cer- und Bismutgehaltes

Die Bestimmung des Cer- und Bismutgehaltes für die Bismut-substituierte Verbindung erfolgte spektrophotometrisch. Zu diesem Zweck wurde eine Vorgehensweise zur Ermittlung der jeweiligen Mengen unter Adaption literaturbekannter Messverfahren entwickelt. Es wurde im Vorfeld eine definierte Menge des Katalysators (~ 100 mg) in konzentrierter Salpetersäure (2 mL / 70 %) unter Siedehitze gelöst. Die rötliche Lösung (Ce^{4+}) wurde anschließend durch Zugabe von Wasserstoffperoxid, bei Raumtemperatur, entfärbt und überschüssiges Peroxid bei mäßigen Temperaturen (~ 60 °C) über einen längeren Zeitraum zersetzt. Die so entstandene farblose Lösung wurde dann auf eine Konzentration von 1 mg mL^{-1} an Probe verdünnt (1,4 % Salpetersäure am Ende durch Verdünnung). Zur Quantifizierung wurden anschließend für beide enthaltenen Ionensorten eine jeweils spezifische Bestimmung durchgeführt (experimentelle Details sind in Abschnitt 5.1.12. gezeigt).

Der Nachweis und die Quantifizierung von Bismut erfolgte über die spezifische Färbung mittels Xylenolorange im sauren Medium.^{217,412–414} Eine externe Kalibrierung wurde ausgehend von Aliquoten einer 1 mM Bismutnitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Lösung in 1,4 % Salpetersäure durchgeführt. Die Färbung der Kalibrierlösungen, sowie der Probe wurde durch Zugabe einer 4 mM Xylenolorange Lösung (in 5 gew% Ascorbinsäure) erreicht.

Die Quantifizierung von Cer erfolgte über die photometrische Messung des 8-Hydroxychinolin-Komplexes. Cer (als Ce^{3+} -Ion) bildet im basischen Medium mit 8-Hydroxychinolin einen rötlich braun gefärbten Komplex, welcher mit Chloroform

extrahiert werden kann. Die Färbung ist spezifisch für Cer.^{217,412,413,415} Die externe Kalibrierung erfolgte ausgehend von Aliquoten einer 1 mM Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 1,4 % Salpetersäure. Aliquote der Stammlösung wurden mittels Ammoniak/Ammoniumchlorid Puffer (1 M / pH=10,227) basisch gestellt und eine definierte Menge einer 1 g/100 mL 8-Hydroxychinolin-Lösung (in Chloroform) zugegeben. Nach Extraktion (Vermischen beider Phasen) wurde die Chloroformphase (rötlich gefärbt) gemessen. Abbildung 2.59. zeigt die wellenlängenabhängigen Extinktionsmessungen ($E(\lambda)$) der Kalibrierlösungen und der Proben. Zu erkennen ist in beiden Fällen (für Cer und Bismut) ein Anstieg der Spektren. Weiter ist in beiden Fällen keine Blindextinktion durch das jeweilig andere Ion, unter den durchgeführten Bedingungen, zu erkennen. Die Quantifizierungen konnten daher für beide Ionen direkt aus der Probelösung erfolgen, ohne eine Maskierung der jeweilig anderen Spezies vornehmen zu müssen.

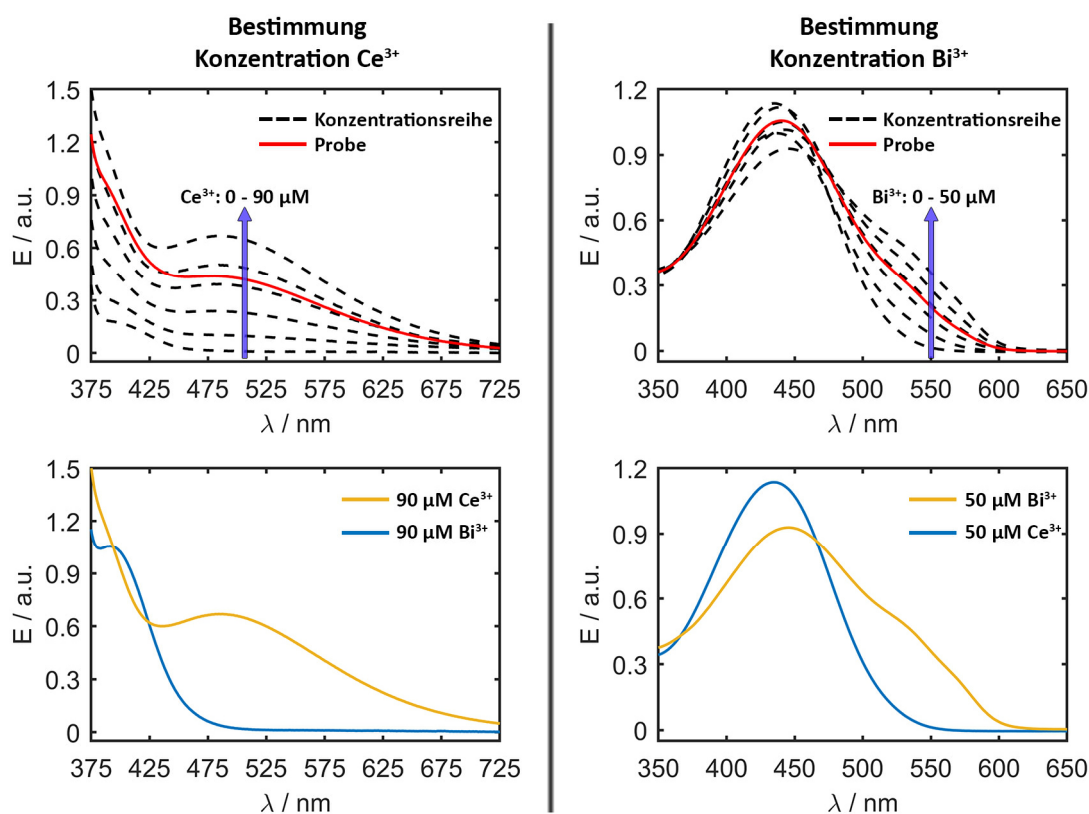


Abbildung 2.59.: Darstellung wellenlängenabhängiger UV/Vis Spektren der Kalibrierlösungen, sowie der Probelösung. (Links) Bestimmung von Ce^{3+} mittels 8-Hydroxychinolin. (Rechts) Bestimmung von Bi^{3+} mittels Xylenorange. In den jeweiligen Abschnitten sind „oben“ die einzelnen Kalibrierlösungen mit Probe gezeigt und „unten“ die Messung des Blindspektrums mit dem jeweils anderen Ion in seiner höchsten Konzentration.

Für die eigentlichen Quantifizierungen wurden Wellenlängen von $\lambda=505\text{ nm}$ für die Cer-Bestimmung und $\lambda=550\text{ nm}$ für die Bismut-Bestimmung verwendet (die verwendeten Wellenlängen korrelieren mit Werten, welche aus der Literatur vorgeschlagen werden).^{217,412–415} Abbildung 2.60. zeigt die ermittelten Regressionsgeraden für die externe Kalibrierung sowie der Probemessung. Zu erkennen ist, dass beide Kalibrierungen eine gute lineare Übereinstimmung im betrachteten Intervall zeigen.

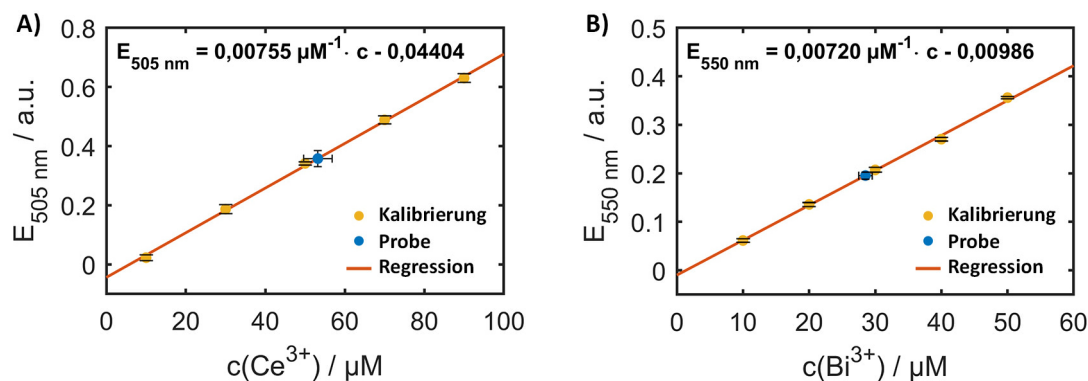


Abbildung 2.60.: Externe Kalibrierung und Bestimmung von Cer (A) und Bismut (B). Die Fehlerintervalle der Kalibrierungsmessungen beruhen auf der Messung von Triplikaten. Die Fehlerintervalle der Probenmessungen resultieren aus den Triplikatmessungen der Probe, sowie einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung für die quantifizierte Menge.

Anhand der Daten und ausgehend der Ansätze konnten die molaren Mengen an Cer und Bismut zu $n(\text{Ce})=354,8\text{ }\mu\text{mol}$ und $n(\text{Bi})=95,08\text{ }\mu\text{mol}$ bestimmt werden. Die Verhältnisbildung beider Molmengen ergibt ein Verhältnis von $n(\text{Ce})$ zu $n(\text{Bi})$ von $0,7886\pm 0,0113$ zu $0,2114\pm 0,0059$. Dieses Verhältnis liegt nahe an dem Soll Verhältnis des Katalysators ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{2,8}$) ausgehend der eingesetzten Mengen an Cer- und Bismutnitrat. Die Soll-Zusammensetzung des Katalysators scheint gut mit den tatsächlich gefundenen Mengen übereinzustimmen. Ein quantitativer Einbau von Bismut ist daher wahrscheinlich.

2.2.5. Produktnachweis der oxidativen Bromierung von Phenolrot

Im Zuge der Untersuchung zur katalytischen Aktivität wurde, neben der reinen colorimetrischen Untersuchung, auch eine Produktanalytik durchgeführt. Dies ist notwendig um einen Nachweis des tetrabromierten Produktes, im Zusammenhang mit der Umsetzung von Phenolrot, durchzuführen. Bromphenolblau ist bekannt für seine dichromatischen Eigenschaften, wonach in Abhängigkeit der Konzentration und der Weglänge des Lichtes durch die Lösung eine Änderung des Absorptionsverhaltens auftritt.^{416,417} Weiter konnte schon früh in Bezug auf Bromphenolblau die Zusammenlagerung und Bildung helikaler Strukturen beobachtet werden.^{418–421} Diese helikalen Strukturen von Bromphenolblau entstehen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Molekülen, wobei sich in wässrigen Systemen die Strukturen durch interne van der Waals und Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren.^{421,422}

In Vorversuchen wurden konzentrierte Mischungen aus Phenolrot, Kaliumbromid, $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ als Katalysator und Wasserstoffperoxid als Substrat eingesetzt und diese im wässrigen Medium umgesetzt. Es wurde hierbei beobachtet, dass die Mischungen tief rötlich gefärbt verblieben, was ebenfalls für eine bereits 1 mM stark konzentrierte Bromphenolblau Mischung beobachtet wird. Bromphenolblau zeigt erst im stark verdünnten Zustand die entsprechende blaue Farbe. Colorimetrische Messungen zeigen, für konzentrierte Lösungen, dass bereits besprochene dichromatische Verhalten und somit zwei Absorbanzmaxima (im Bereich von 430 nm und 560-590 nm). Eine Extraktion des Produktes konnte in diesem Zusammenhang nicht erfolgen und die Produktanalytik mittels NMR gestaltete sich, auch aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen von Bromphenolblau, im konzentrierten Zustand, schwierig. Aufgenommene NMR-Spektren zeigten dabei breite und stark überlagerte Signale, welche den Protonen, aufgrund der Zusammenlagerung, nicht genau zugeordnet werden konnten. Es wurde in diesem Zusammenhang nach einer Möglichkeit gesucht, die Produktanalytik dennoch am beschriebenen Produkt vorzunehmen.

Diese Methode wurde anhand gängiger Literatur und ausgehend einer stark verdünnten Katalysemischung entwickelt.^{423,424} Genaue experimentelle Details sind in Abschnitt 5.1.8.3 gezeigt. Als Äquivalente, bezogen auf die molare Menge an Phenolrot, wurde ein Verhältnis von Phenolrot : Ammoniumbromid : Wasserstoffperoxid von 1:517:16 verwendet. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde die wellenlängenabhängige Absorbanz bestimmt (Abbildung 2.61.).

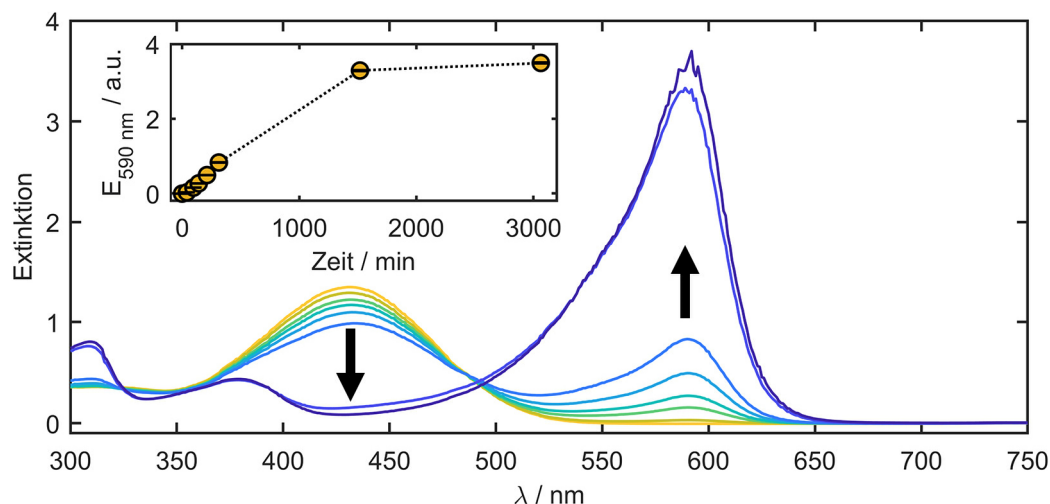


Abbildung 2.61.: Messung der UV/Vis Spektren des größeren Ansatzes (106 μM Phenolrot / 54,8 mM Ammoniumbromid / 8,75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Katalysator ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) und 1,74 mM Wasserstoffperoxid (Gesamtmenge aufgeteilt auf 6 sukzessive Zugaben über 5 Stunden)).

Anhand der Abbildung 2.61. ist die Verschiebung der Banden klar zu erkennen. Gegen Ende zeigt sich die reine Bromphenolblau-Spezies (gemäß Wellenlängenverschiebung auf 590 nm). Abschließend erfolgte die Extraktion der Produktspezies mit einer Chloroform / t-nOABr (Tetra-n-Octylammoniumbromid) Mischung (Konzentration von 0,75 mg mL^{-1}) aus der Wasserphase heraus. Der Phasentransferkatalysator bewirkte neben der Überführung von Bromphenolblau in die organische Phase, auch die Trennung der Farbmoleküle. Abbildung 2.62. zeigt die Extraktion und deren Phasentrennung. Zu erkennen, ist das Aufhellen der wässrigen Phase (obere Phase) und die tiefblaue Färbung der Chloroformphase (untere Phase).

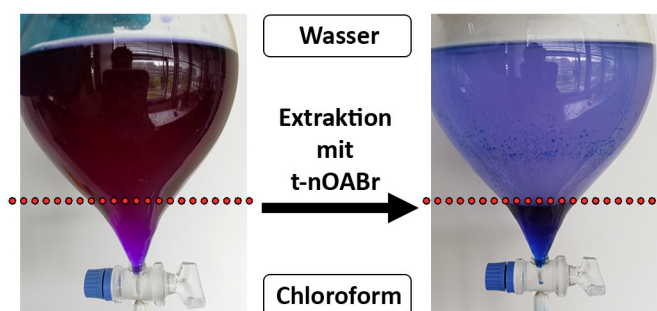


Abbildung 2.62.: Extraktion des Produktes mit Tetra-n-Octylammoniumbromid aus der Wasserphase in die Chloroformphase.

Die mit Wasser gegengeschüttelte und gewaschene organische Phase wurde anschließend getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und bis zur Trockne eingedampft. Durch das Versetzen mit einem organischen Phasenschlepper (Phasentransferkatalysator), welcher weiter auch eine sterische Hinderung (aufgrund der Größe des Kations) darstellt, sollte

das entstandene Bromphenolblau keine Wechselwirkungen mit weiteren Molekülen ausbilden können. Durch diese Methode war es möglich isoliertes Bromphenolblau mittels NMR Spektroskopie zu untersuchen. In Abbildung 2.63. ist die Auswertung der NMR Messungen gezeigt.

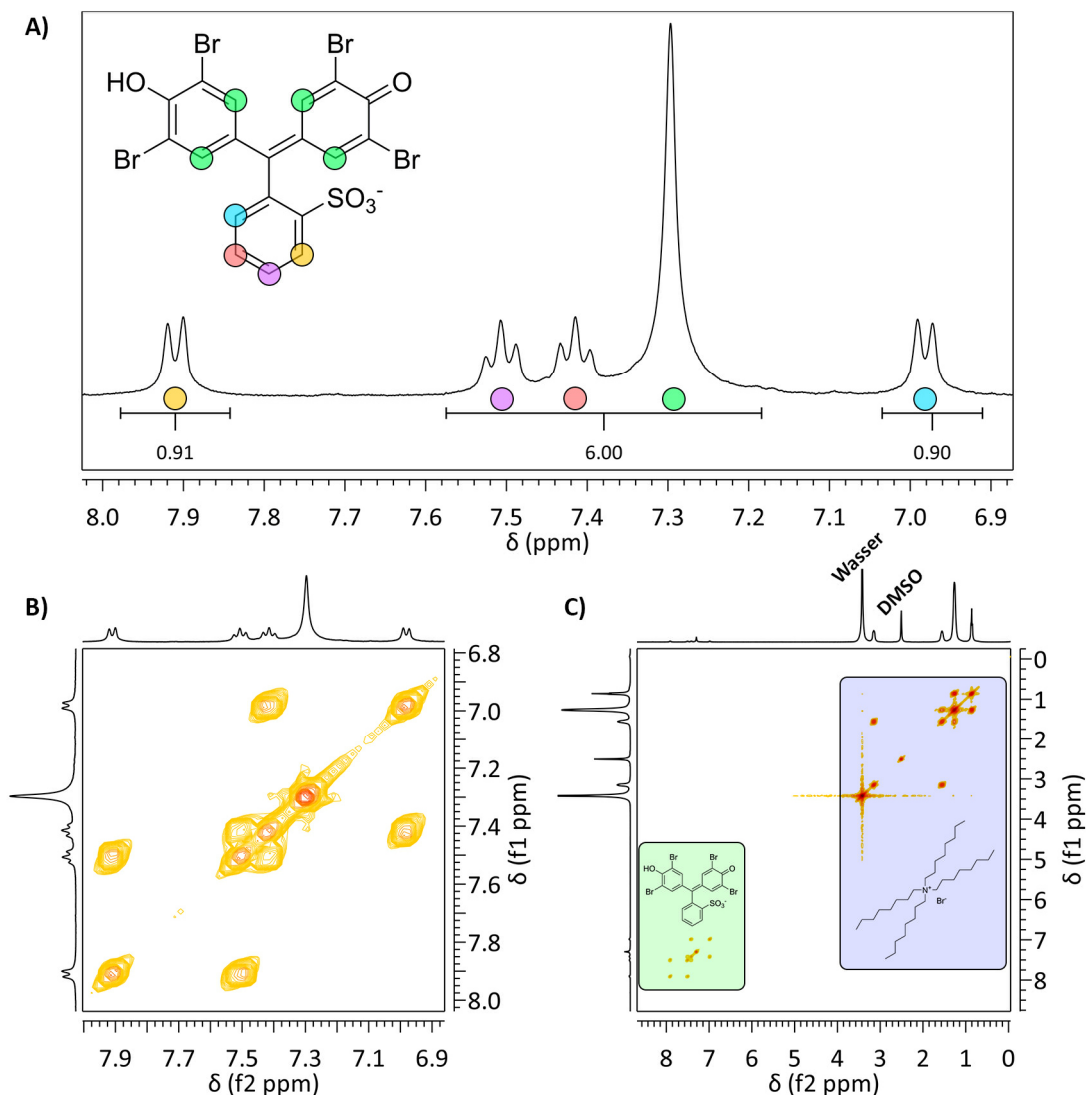


Abbildung 2.63.: NMR Messungen des extrahierten Produktes. (A) Aromatische Region mit Integration der Signale. (B) ^1H - ^1H -COSY der aromatischen Region. (C) ^1H - ^1H -COSY der Gesamtmessung.

Es ist zu erkennen, dass die Signale der aromatischen Region, bezogen auf die Integration sowie der Multiplizität, denen einer substituierten Verbindung entsprechen. Weiter zeigt die COSY Messung, dass das scharfe Signal bei ca. 7,3 ppm keine Kopplung zu weiteren Protonen aufweist. Dieses Signal wird daher auf die einzelnen Protonen (ohne Nachbarn) innerhalb des bromierten Ringsystems entfallen. Weiter zeigt sich, dass das Ringsystem unter Einfluss der Sulfonat-Gruppe erhalten bleibt (Dubletts und Triplets

sind zu erkennen und bleiben bestehen). Die Bromierung geschieht somit an den elektronenreichen Stellen des Gesamtsystems. Die NMR Daten stützen die Annahme der Synthese von Bromphenolblau als Produkt innerhalb der Katalyse. Es ist davon auszugehen, dass der Katalysator seine Funktion als Bromierungskatalysator erfüllt. Die COSY Daten konnten durch Messung von Referenzen, welche unter gleichen Bedingungen extrahiert wurden, bestätigt werden. Dazu wurden die Reinsubstanzen unter Zugabe von Natriumcarbonat-Lösung leicht basisch gestellt (pH=10-12), anschließend durch Extraktion mit einer Tetra-n-Octylammoniumbromid / Chloroform Mischung in die organische Phase überführt und abschließend aufgearbeitet. Eine identische Prozedur erfolgte auch für Phenolrot. Abbildung 2.64. zeigt die ^1H - ^1H -COSY Spektren von Bromphenolblau und Phenolrot nach der Extraktion. Die NMR-Daten des extrahierten Produktes, der größeren Katalyse, in Abbildung 2.63. zeigen eine hohe Ähnlichkeit mit den Daten der Referenz von Bromphenolblau. Das sich die Ausgangsverbindung (Phenolrot) und die Endverbindung (Bromphenolblau) stark in ihren jeweiligen Kopplungsmustern unterscheiden, ist eine Übereinstimmung zwischen dem Katalyseprodukt und der Endverbindung deutlich zu erkennen.

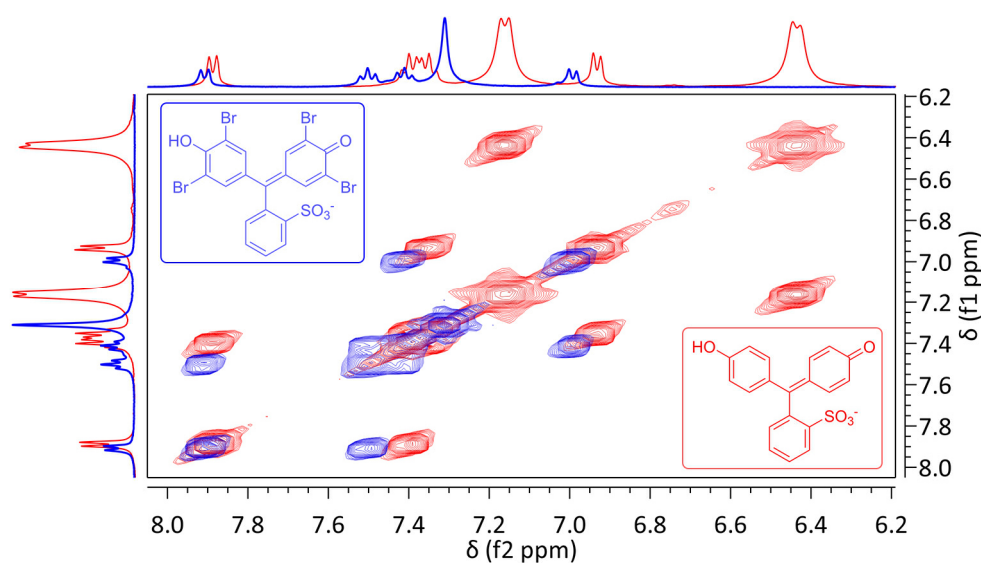


Abbildung 2.64.: COSY-Referenzmessungen für die Extraktion von Bromphenolblau mit tetra-n-octylammoniumbromid (Blau: Bromphenolblau / Rot: Phenolrot).

2.2.6. Oxidative Bromierung von Thymol und NMR Untersuchung

Für die weitere Untersuchung der oxidativen Bromierung wurde zusätzlich zum UV/Vis System der Bromierung von Phenolrot ein weiteres System, basierend auf der Bromierung von Thymol, untersucht und eingeführt. Mit Bezug auf die Literatur ist die Bromierung von Thymol für Ammoniumvanadat oder auch Wolframoxid bekannt.^{425,426} Für die hier dargestellte Variante wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt.

Ex-Situ NMR-Untersuchung der Bromierung

In dieser Methode wurde zuerst eine größere Menge an Thymol katalysiert umgesetzt. Es erfolgte dann die Extraktion des Reaktionsproduktes. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze ohne und mit Nanopartikeln untersucht. Genauere experimentelle Details zur Durchführung sind in Abschnitt 5.2.2. beschrieben. Die Synthese erfolgte, ausgehend einer Thymol/Kaliumbromid-Mischung, in einem Methanol/Wasser (10:1 v/v) Gemisch. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Perchlorsäure angesäuert (es bildete sich ein Niederschlag von Kaliumperchlorat). Das über Diethylether aus der wässrigen Phase (nach Verdünnung mit Wasser) extrahierte Produkt wurde anschließend mittels NMR untersucht. Abbildung 2.65. zeigt die erhaltenen NMR-Spektren für die Umsetzungen ohne und mit Partikeln in der Katalyse.

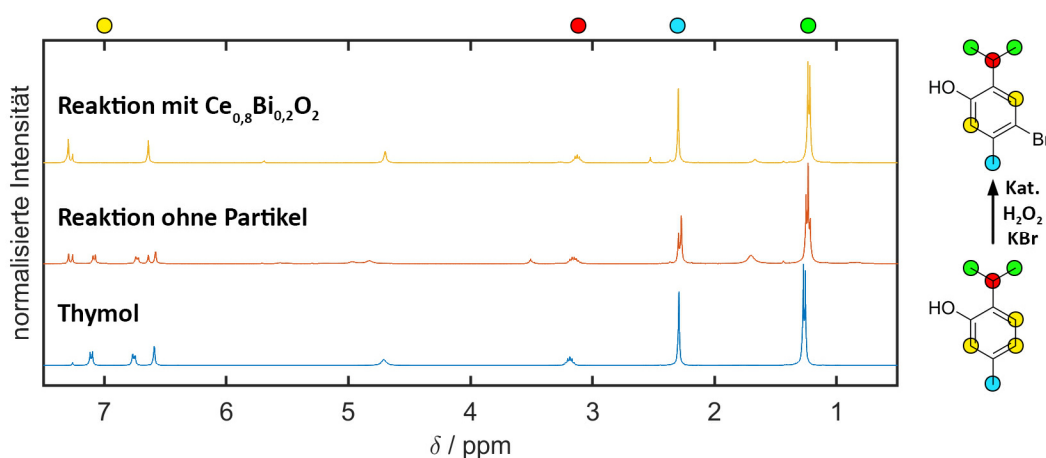


Abbildung 2.65.: ¹H-NMR Spektren der unterschiedlichen Umsetzungen (Rot: ohne Partikel / Gelb: mit Partikel). In Blau dargestellt ist die Referenz Thymol.

Zu erkennen sind die Unterschiede zur reinen Thymol-Referenz. Der Bereich zwischen 1-4 ppm zeigt keine großen Veränderungen, dennoch ist im Verlauf der Reaktion eine Verschiebung der Signale für die Methylgruppen, sowie der Isopropylgruppe zu beobachten. Weiter zeigt sich eine Veränderung im aromatischen Bereich (Bereich um die 7 ppm), wobei im Zuge der Veränderung des aromatischen Systems die Protonen hier stark verschoben werden. Abbildung 2.66. zeigt die erhaltenen

Spektren des aromatischen Bereiches. Für die Umsetzung ohne Katalysator (II) ist klar zu erkennen, dass zwar eine Reaktion stattfindet, diese aber im Vergleich zur katalysierten Reaktion (III) dennoch geringer ist. Die katalysierte Reaktion zeigt, dass sich der aromatische Bereich stark verändert hat (III mit Bezug zu I).

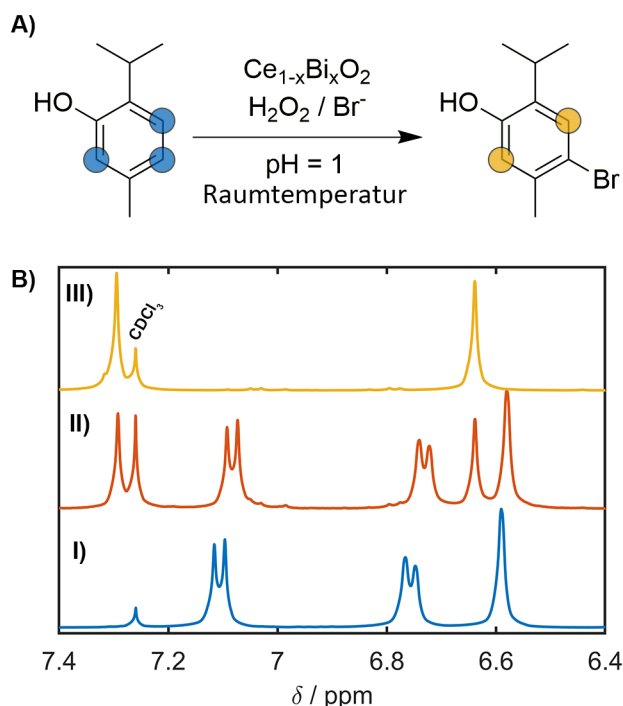


Abbildung 2.66.: ^1H -NMR des aromatischen Bereiches. (A) Darstellung der Reaktion. Farblich markiert sind die Protonen des aromatischen Bereiches, welche auch in B zu finden sind (I und III). (B) I_{blau}: Referenzmessung von Thymol / II_{rot}: Messung der Umsetzung ohne Partikel / III_{gelb}: Messung der Umsetzung mit Partikel.

Aus der für Thymol erwarteten Signallage (I), welche aus einem Singulett für das zur OH-Gruppe *ortho*-ständige Proton und den beiden Dubletts für die benachbarten Protonen besteht, geht für die katalysiert umgesetzte Verbindung eine neue hervor, welche aus zwei Singulett besteht. Es ist daher anzunehmen, dass das zur OH-Gruppe *para*-ständige Proton (aufgrund der elektrophilen aromatischen Substitution) ersetzt worden ist. Eine genauere Untersuchung des entstandenen Produktes liefert die Betrachtung eines COSY Spektrums (^1H - ^1H Korrelation). Abbildung 2.67. zeigt das gemessene COSY Spektrum. Zu erkennen sind die erwarteten Kopplungen zwischen den einzelnen Signalen für den vorderen aliphatischen Bereich. Dabei ist die Kopplung der Methinkomponente (CH) der Isopropylgruppe mit den beiden endständigen Methylgruppen zu erkennen. Weiter zeigt die Methylgruppe des aromatischen Rings keine Kopplung was ebenfalls zu erwarten ist. Für den aromatischen Bereich ist ebenfalls keine Kopplung zwischen den beiden Singulett erkennbar. Dies spricht für den Aufbau des

4-Bromthymol, wonach beide aromatischen Protonen in einer *para*-Stellung zueinanderstehen und damit keine Kopplung untereinander zeigen.

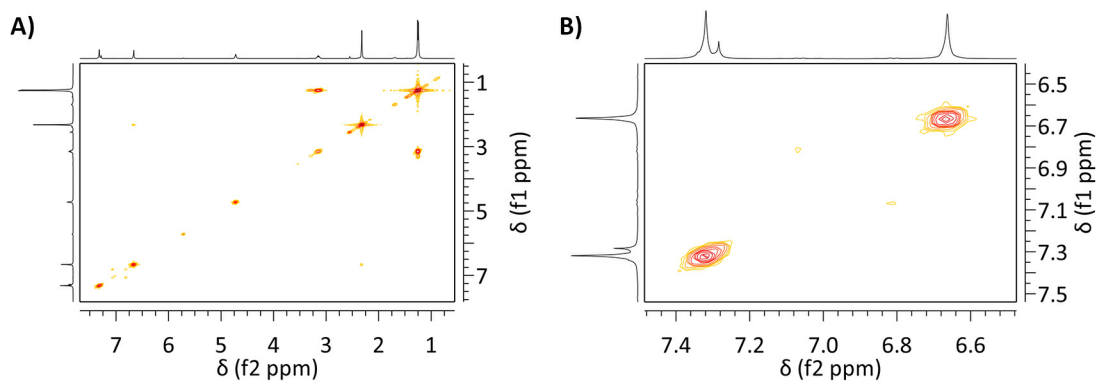


Abbildung 2.67.: ^1H - ^1H -COSY Messung des Produktes aus der katalytischen Umsetzung. (A) Gesamt COSY Messung. (B) Ausschnitt des aromatischen Bereiches.

Die Messungen zeigen, dass die Bromierung von Thymol unter Verwendung des hier vorgestellten Katalysatorsystems möglich ist.

In-Situ NMR-Untersuchung der Bromierung

Um weiter eine mögliche Aussage über die Kinetik zu erhalten, wurde versucht die Reaktion in-situ zu verfolgen. Die Komponenten wurden dazu direkt im NMR unter statischen Bedingungen innerhalb einer Zeitspanne von 300 min (8 min pro Messung) gemessen.

Die Mischung der Komponenten erfolgte in leicht abgewandelter Form verglichen mit dem ex-situ Ansatz. Genauere Details zu den Ansätzen sind in Abschnitt 5.2.2. gezeigt. Abbildung 2.68. zeigt den Verlauf der gemessenen Kinetik. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass die katalysierte Reaktion im Bereich der Methylgruppensignale unruhiger verläuft, als die nicht katalysierte Reaktion. Dies wird unter anderem durch die stattfindende Reaktion verursacht. Weiter ist sichtbar, dass im vorderen Bereich der NMR Spektren keine große Veränderung zu beobachten ist. Dennoch ist in beiden Messungen (katalysiert und nicht katalysiert) eine Änderung im aromatischen Bereich zu beobachten. Diese Änderung ist in der katalysierten Reaktion wesentlich stärker ausgeprägt.

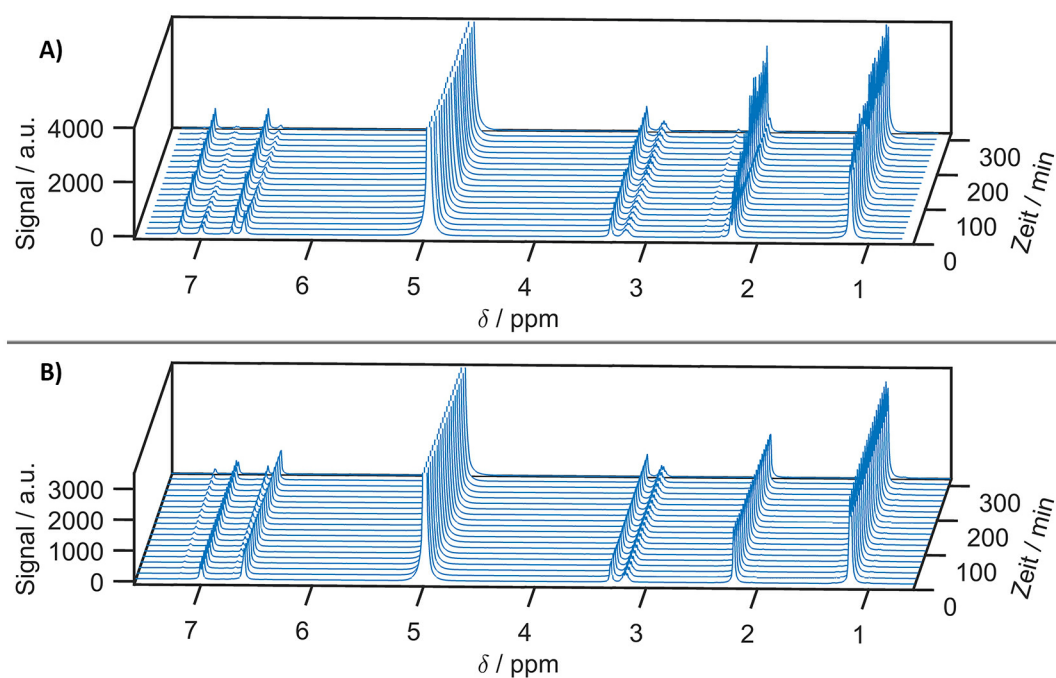


Abbildung 2.68.: Kinetikverlauf der Reaktion von Thymol im katalytischen System. (A) Reaktion mit Partikeln ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$). (B) Blindreaktion ohne Partikel.

Abbildung 2.69. zeigt die aromatischen Bereiche der katalysierten und nicht katalysierten Variante der Reaktion. Die Berechnung der Flächen erfolgte in Bezug auf die Methingruppe der Isopropylgruppe. Da sich diese im Verlauf der Reaktion nicht ändert, wurde das Proton dieser Gruppe als interne Flächenkalibrierung verwendet. Anhand der Flächen der Reaktion ist zu erkennen, dass im katalysierten Fall der Aufbau

und der Abbau der Signale jeweils eine kinetische Kurve beschreibt. Hierbei scheint es so, dass die abnehmenden Signale gegen null und die sich aufbauenden Signale gegen eins verlaufen.

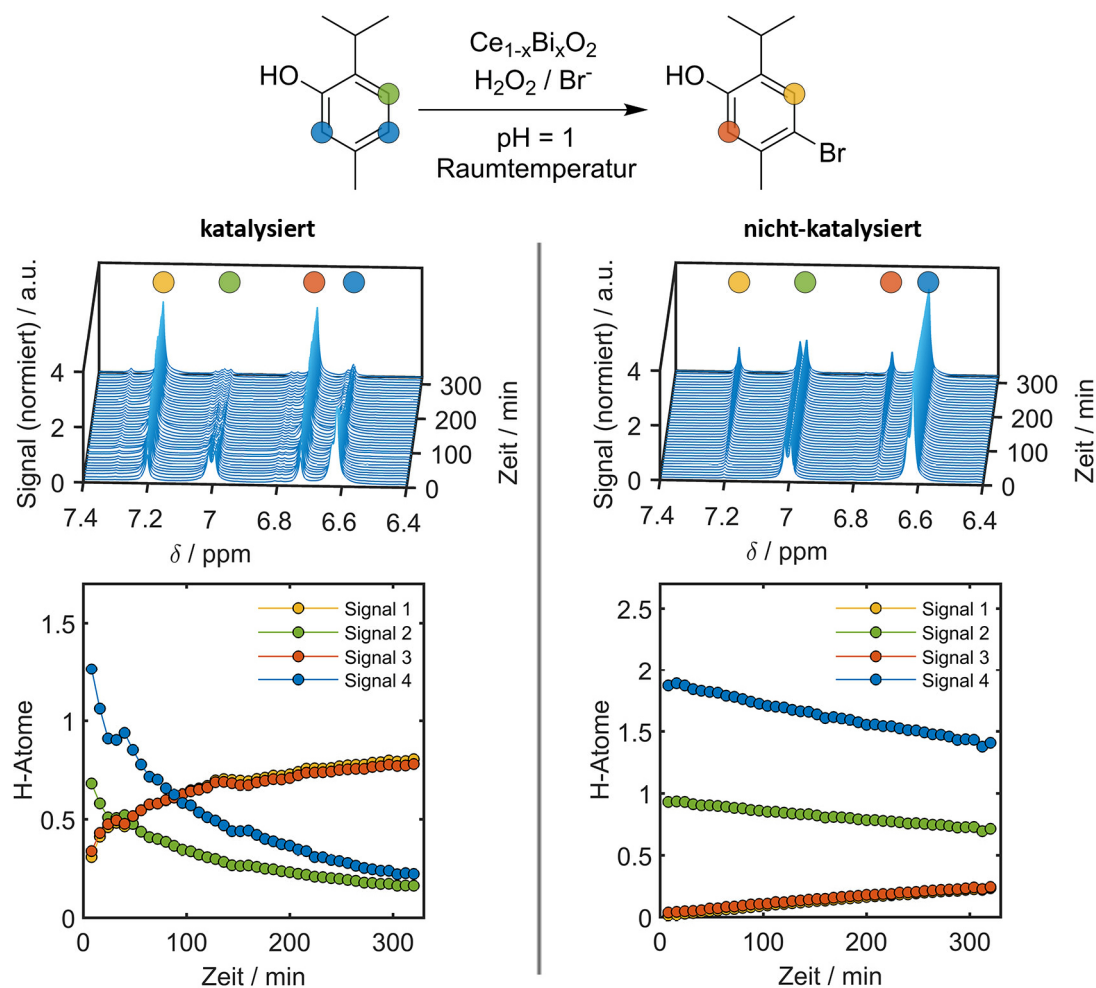


Abbildung 2.69.: Aromatische Bereiche der Thymol Reaktion. (Links) katalysierte Variante mit $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ als Katalysator. (Rechts) nicht katalysierte Variante zum Vergleich. Die jeweiligen Protonen sind durch Farbcodierung zugeordnet.

Das Verhalten der Signale entspricht dem zu erwartenden Verhalten der Reaktion. Es ist weiter zu erkennen, dass die Signaländerung für die katalysierte Variante schneller verläuft. Das nach der Reaktion entstandene Produkt wurde, wie bereits zuvor gezeigt, mittels COSY Messung auf die Signalkorrelation hin untersucht. Abbildung 2.70. zeigt die COSY Messung des Produktes und der Ausgangsverbindung (Thymol in gleicher Probenmatrix ohne Peroxid und Partikel). Zu erkennen ist das für Thymol typische COSY Spektrum. Beide Signale koppeln hierbei miteinander und zeigen daher eine Korrelation. Bezogen auf das Endprodukt zeigt sich, wie auch zuvor in der Kolbenkatalyse (Abbildung 2.67.), das normale und erwartete Muster. Hierbei sind neben

den beiden Hauptsignalen auch noch weitere Korrelationen zu beobachten. Diese könnten auf der einen Seite auf noch nicht vollständig umgesetztes Edukt hindeuten. Es könnte sich hierbei allerdings auch um eine weitere bromierte Spezies (neben 4-Bromthymol) handeln. Generell sind die zusätzlichen Signale allerdings nicht stark ausgeprägt und sind damit nicht in der Hauptmasse vorhanden.

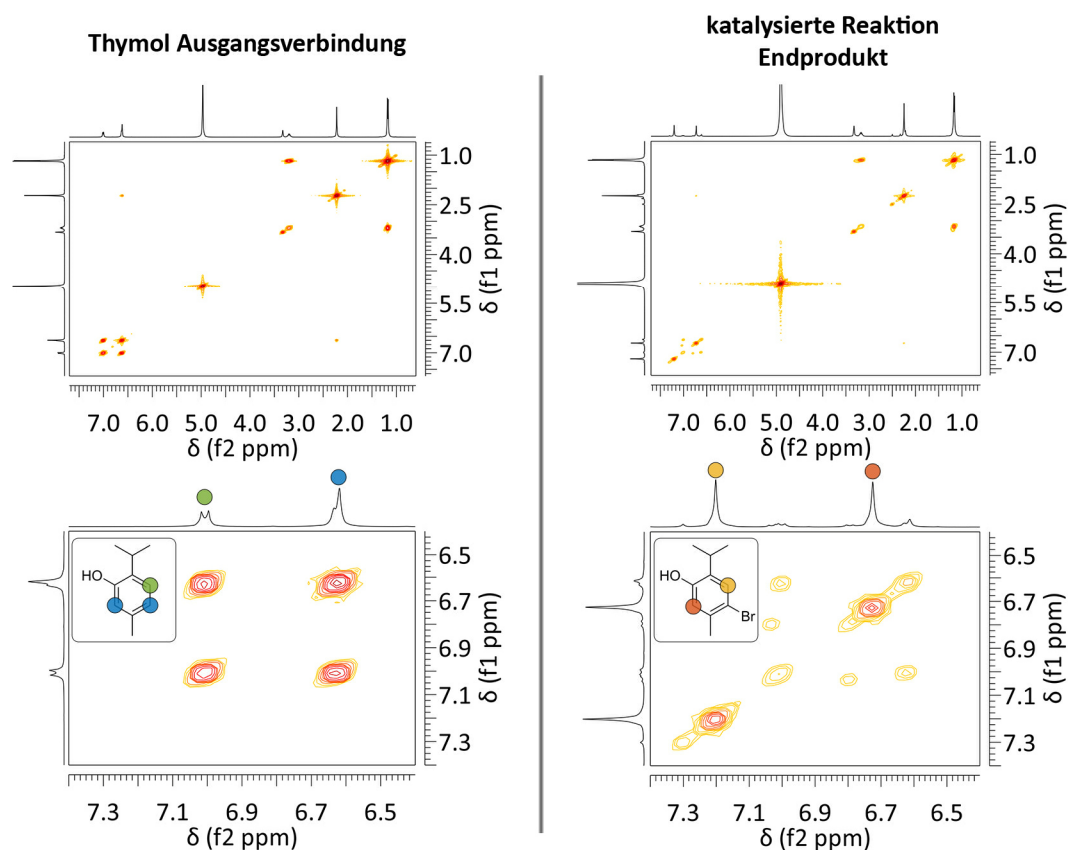


Abbildung 2.70.: (Links) Thymol als Ausgangsverbindung gemessen in einem System ohne Partikel und H₂O₂ (LM: Methanol-d₄ / D₂O) (Zusatz an KBr und HClO₄ für gleichbleibende Matrix). (Rechts) Endprodukt der katalysierten Reaktion (mit Partikeln / H₂O₂ / KBr / HClO₄).

Um die Kinetik genauer zu beurteilen, wurden weitergehend Versuche durch Nachtmessung der Mischung durchgeführt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die nicht starke Durchmischung zu Beginn. Nach Zugabe aller Komponenten wurde die Grundmischung (bestehend aus Thymol, Kaliumbromid, Wasserstoffperoxid und Perchlorsäure) als Nullpunktmessung gesetzt. Die eigentliche Messung erfolgte dann durch Zugabe der Nanopartikel als Feststoff. Die Messzeit wurde auf 8 min pro Zyklus gesetzt. Die relativen Flächen wurden gegen die Methingruppe der Isopropylgruppe (als internen Standard) berechnet. Abbildung 2.71. zeigt den aromatischen Teil einer 560 min Messung mit optimierten Parametern. Zu erkennen ist der normale Verlauf mit

abnehmenden und zunehmenden Signalen. Durch die lange Messung war es möglich, den Verlauf der Signale bis zu einem stetigen Bereich (Grenzwert) zu beobachten. Der Verlauf der Flächen gegen die Zeit wurde mit einer exponentiellen Anpassung zur Produktbildung und Substratabnahme verfeinert. Die Gleichungen 20 und 21 zeigen die den Anpassungen zugrunde liegenden Formeln.

$$S = S_0 \cdot \exp(-k \cdot t) + c \quad (20)$$

$$P = P_{\infty} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) + c \quad (21)$$

Die in Abbildung 2.71. gezeigten Anpassungen scheinen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Daten zu haben.

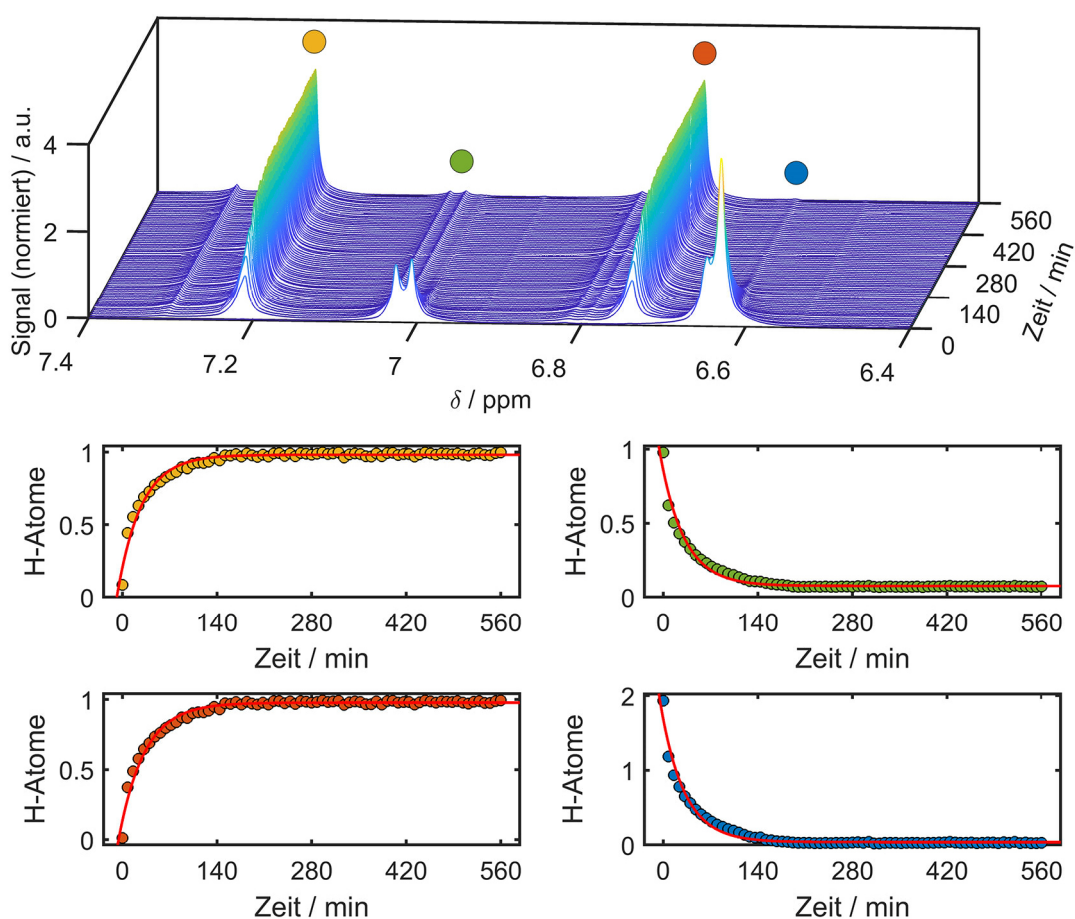


Abbildung 2.71.: Aromatischer Bereich der oxidativen Bromierung von Thymol. Oben gezeigt ist der spektroskopisch nachverfolgte Verlauf der Signale. Unten sind die einzelnen Flächen (äquivalente H-Atome) gegen die Zeit aufgetragen.

Anhand der Anpassungen ließen sich die kinetischen Faktoren der Reaktion ermitteln. Tabelle 2.18. zeigt die ermittelten Daten der Anpassung. Alle vier Signale zeigen hierbei eine recht ähnliche Umsatzrate, für welche ein Mittelwert von $\bar{k} = 0,02783 \pm 0,00092 \text{ min}^{-1}$ ermittelt werden konnte.

Tabelle 2.18.: Kinetische Daten der NMR-Anpassung.

Signal	P_{∞} / H	S_0 / H	k / min^{-1}	c / H
1 (Gelb)	0,8446		0,02626	0,1331
2 (Grün)		0,7852	0,02830	0,07624
3 (Rot)	0,7793		0,02818	0,2022
4 (Blau)		1,656	0,02858	0,03708

Insgesamt scheint die hier vorgestellte Methode ein guter Anhaltspunkt für die Analyse der oxidativen Bromierung mittels NMR zu sein. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass die Methode nur statisch durchgeführt werden konnte. Eine direkte Vermischung innerhalb des NMR Röhrchens ist nicht gewährleistet. Daher sind die Ergebnisse stark von der jeweiligen Durchführung abhängig. Eine Signalverschiebung und eine Änderung der Integrale zeigt dennoch, dass ein direkt kinetischer Zusammenhang gemessen werden kann.

Alternatives System zur Bromierung von Thymol

Problematisch im Zusammenhang mit der Katalyse war die Bildung eines Bodensatzes von Kaliumperchlorat, wobei dieses in geschlossenen Systemen unter Umständen ein Risiko darstellen könnte. Weiter stellt die geringe Löslichkeit von Thymol im wässrigen Medium, aber auch die geringe Löslichkeit von Kaliumbromid im organischen Medium ein Problem dar. Im Zuge des alternativen Systems wurde der Ansatz verfolgt, eine Umsetzung von Thymol mittels einer organischen Bromid-Spezies (Tetramethylammoniumbromid) durchzuführen (experimentelle Details sind in Abschnitt 5.2.2.3 gegeben). Beide Spezies (Thymol und Tetramethylammoniumbromid) zeigen eine erhöhte Löslichkeit in Methanol, welches die organische Hauptkomponente des Lösemittelgemisches stellt. Als Säurekomponente wurde Trifluoressigsäure, aufgrund der ebenfalls guten Mischbarkeit, verwendet. Testansätze zur Wirkung von Trifluoressigsäure auf die Katalyse sind in Abbildung 2.72. dargestellt.

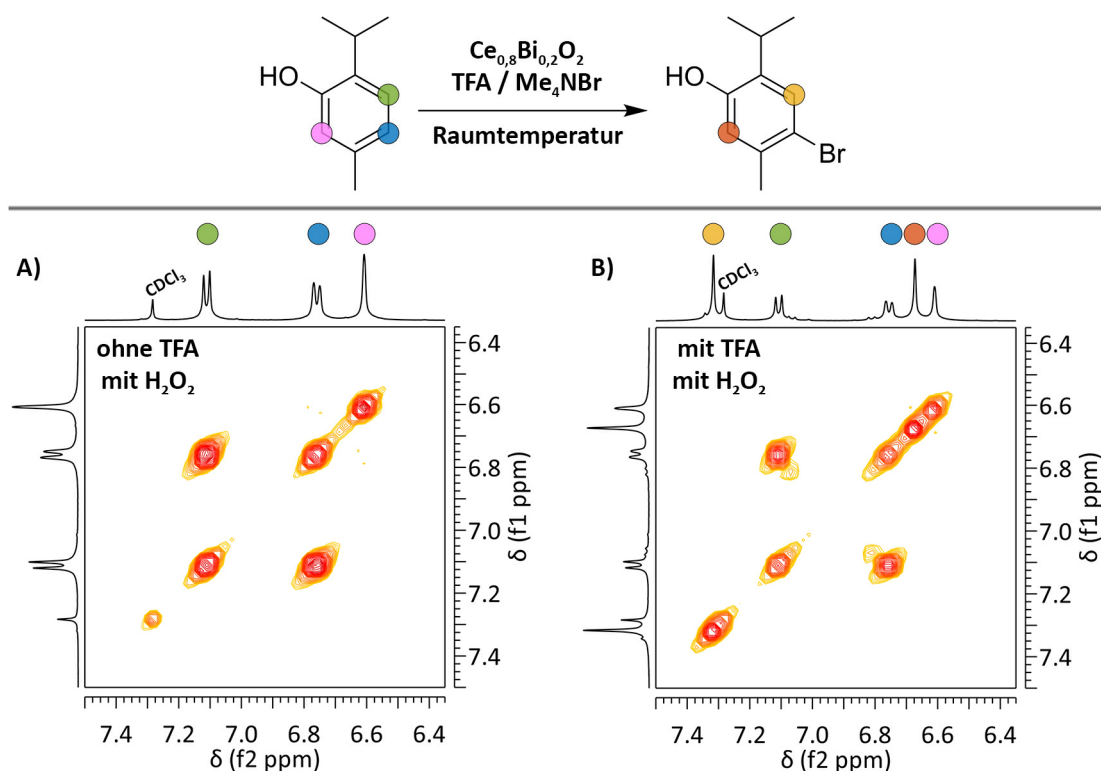


Abbildung 2.72.: Auswirkung von Trifluoressigsäure auf die Katalyse der oxidativen Bromierung von Thymol. (A) Katalyse ohne Trifluoressigsäure. (B) Katalyse mit Trifluoressigsäure.

Nach der Extraktion und Aufarbeitung zeigen die ^1H - ^1H -COSY Spektren der Ansätze, ohne und mit Zugabe von Trifluoressigsäure, deren deutliche Notwendigkeit zur Produktbildung. Erkennbar ist der Aufbau der einzelnen Signale für die zwei zueinander *para* stehenden Protonen, wobei diese, wie bereits zuvor diskutiert, keine Kopplung

untereinander zeigen. Trifluoressigsäure und Tetramethylammoniumbromid scheinen somit eine alternative Wahl gegenüber Kaliumbromid und Perchlorsäure zu sein. Wie die Abbildung zeigt, ist die Katalyse nicht vollständig verlaufen, dies kann allerdings einer zu geringen Katalysezeit geschuldet sein. Um eine sauer katalysierte Autokatalyse auszuschließen, wurde auch der Partikeleinfluss auf die Katalyse untersucht. Abbildung 2.73. zeigt die erhaltenen NMR Spektren. Es ist klar zu erkennen, dass die Katalyse unter Zugabe der Partikel wesentlich schneller verläuft, als in deren Abwesenheit.

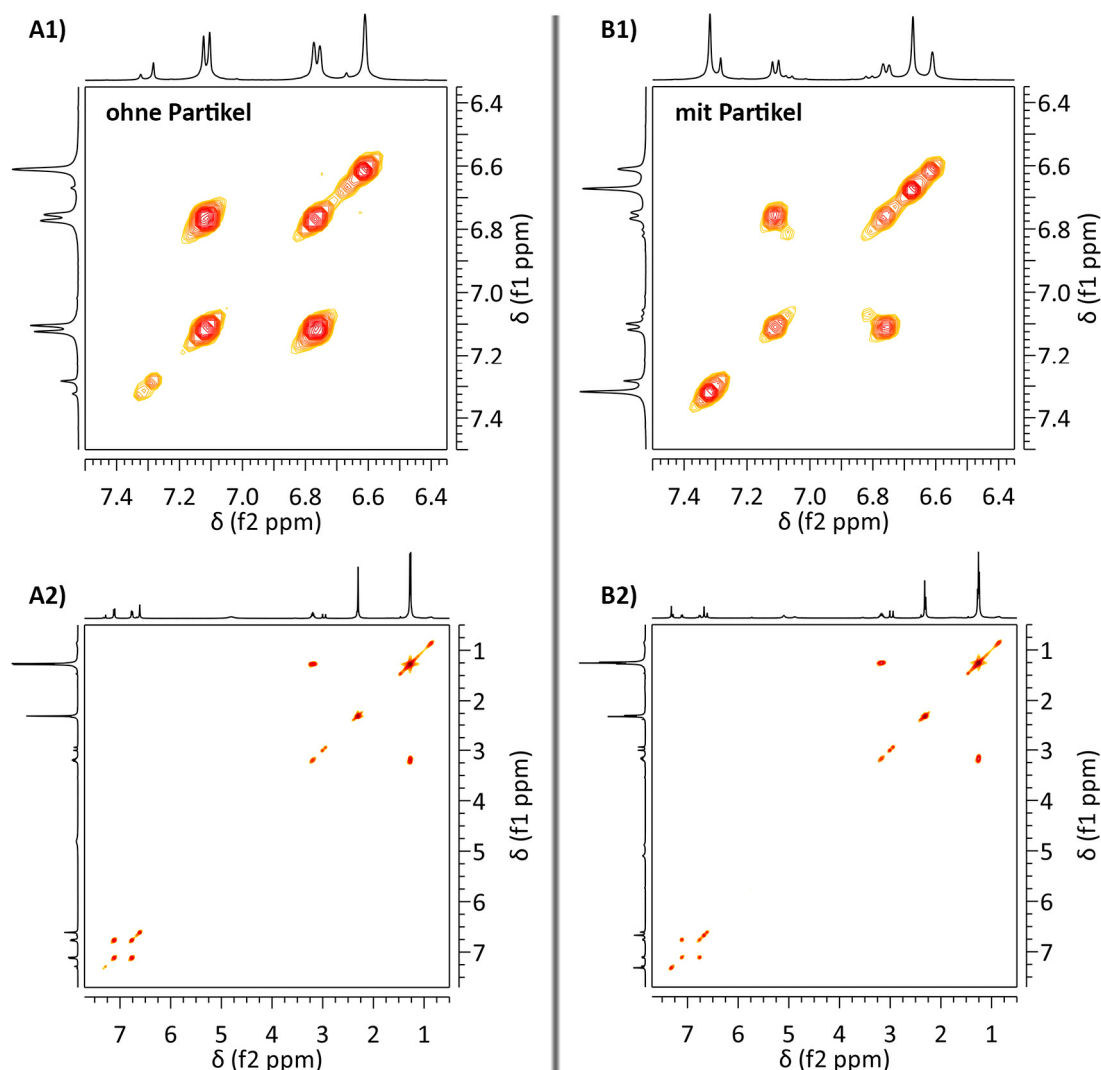


Abbildung 2.73.: Auswirkung der Zugabe von Nanopartikeln auf die Katalyse. (A 1/2) COSY Spektren einer Synthese ohne Nanopartikel. (B 1/2) COSY Spektren einer Katalyse mit Nanopartikeln ($\text{Ce}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_2$).

Die Daten zeigen, dass eine Katalyse unter Einfluss von Trifluoressigsäure und Tetramethylammoniumbromid zur Produktbildung führt. Unterschiede in der Vollständigkeit der Umsetzung sind eventuell der Katalysezeit geschuldet, wobei diese in

beiden System unterschiedlich lang war (Kaliumbromid-Perchlorsäure-System: Reaktionszeit 3 h und Tetramethylammoniumbromid-Trifluoressigsäure-System: Reaktionszeit 1 h). Weiter zeigen die Daten, dass die Zugabe von Säure in beiden Systemen für eine Reaktion notwendig ist, was auch einen zu erwartenden Verhalten entspricht.^{425,426}

Umsetzung im Halbgramm-Maßstab

Um beide Systeme auf ihre Tauglichkeit zur Katalyse größerer Mengen an Edukt zu untersuchen, wurden Umsetzungen im Halbgramm-Maßstab durchgeführt. Für beide Systeme erfolgte eine Umsetzung von 500 mg an Thymol mit 5 gew% an $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ als Katalysator in einem Methanol/Wasser Medium (10:1 v/v). Die Zugabe an Wasserstoffperoxid erfolgte langsam über eine Spritzenpumpe ($560 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$ (35 %) mit $50 \mu\text{L min}^{-1}$). Die Mischungen wurden anschließend bei Raumtemperatur (3 h) gerührt. Die Extraktion erfolgte unter Verdünnen der Mischung mit Wasser und anschließender Extraktion mit Diethylether. Das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend aus Petrolether kristallisiert. Abbildung 2.74. zeigt die gemessenen ^1H - ^1H -COSY Spektren beider Ansätze.

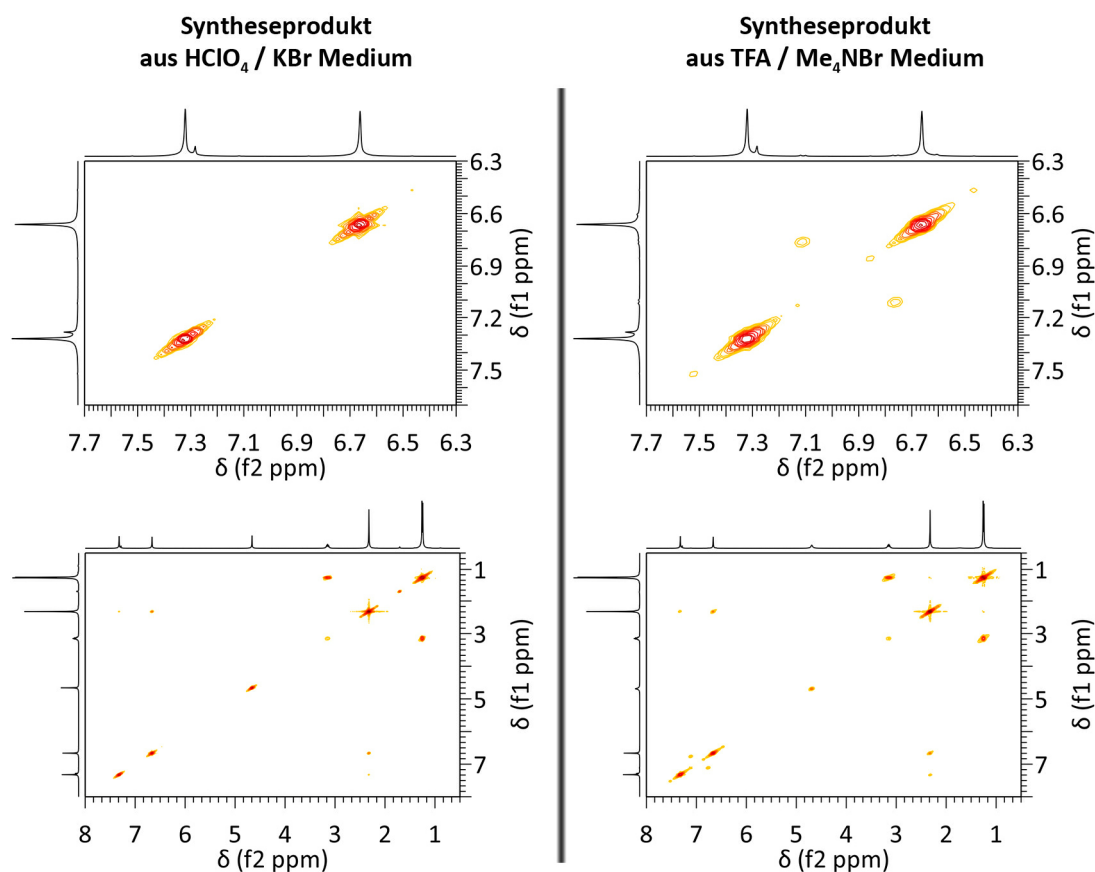


Abbildung 2.74.: ^1H - ^1H -COSY Messungen der Produkte des Halbgramm Maßstabes. (Links) Syntheseprodukt aus dem Perchlorsäure/Kaliumbromid Medium. (Rechts) Syntheseprodukt aus dem Trifluoressigsäure/Tetramethylammoniumbromid Medium.

Es zeigt sich in beiden Fällen, dass das kristallisierte Produkt einer substituierten Spezies entspricht. Bezüglich des Produktes aus dem TFA/ Me_4NBr zeigen sich auch weitere Kopplungen neben den beiden Hauptkopplungen, was auf die Anwesenheit eines weiteren Produktes schließen lässt, allerdings sind diese kaum wahrnehmbar und sehr

gering. Es könnte neben dem eigentlichen 4-Bromthymol (*para*-Substitution bezüglich der Hydroxylgruppe) auch das 2-Bromthymol (*ortho*-Substitution bezüglich der Hydroxylgruppe) entstanden sein (Bei genauer Betrachtung sind zwei Dubletts zu erkennen). Hierbei ist allerdings anzumerken, dass auch in der Rohmischung der HClO_4/KBr Mischung eine Produktmischung vorlag, diese sich allerdings durch die Kristallisation trennen ließ. Bei geeigneter Wahl der Parameter wird dies wahrscheinlich auch für die $\text{TFA}/\text{Me}_4\text{NBr}$ Umsetzung möglich sein. Das enthaltene Nebenprodukt in der zweiten Umsetzungsvariante ist dennoch bezüglich der Protonenspektren sehr gering. FD-MS Messungen ergaben zusätzlich, für beide Produkte, Massen im erwarteten Bereich (HClO_4/KBr : $[\text{M}^+]=227,9798$ und $\text{TFA}/\text{Me}_4\text{NBr}$: $[\text{M}^+]=227,9896$ (erwartet: 228,0150)). Für die Ausbeuten ergaben sich bezüglich der Menge allerdings Unterschiede. So konnten im Fall des HClO_4/KBr Mediums 57,2 % und für das $\text{TFA}/\text{Me}_4\text{NBr}$ Medium 45,0 % der theoretischen Ausbeute erzielt werden. Es ist in diesem Fall zu beachten, dass es sich jeweils um eine Einzelbestimmung handelt. Beide Medien scheinen dennoch gut für eine Umsetzung geeignet zu sein. Eine Änderung der strukturellen Eigenschaften konnte für die Partikel nach der Katalyse nicht festgestellt werden. Abbildung 2.75. zeigt die Pulverdiffraktogramme vor und nach der Katalyse in den entsprechenden Medien mit ihren jeweiligen Pawley-Anpassungen.

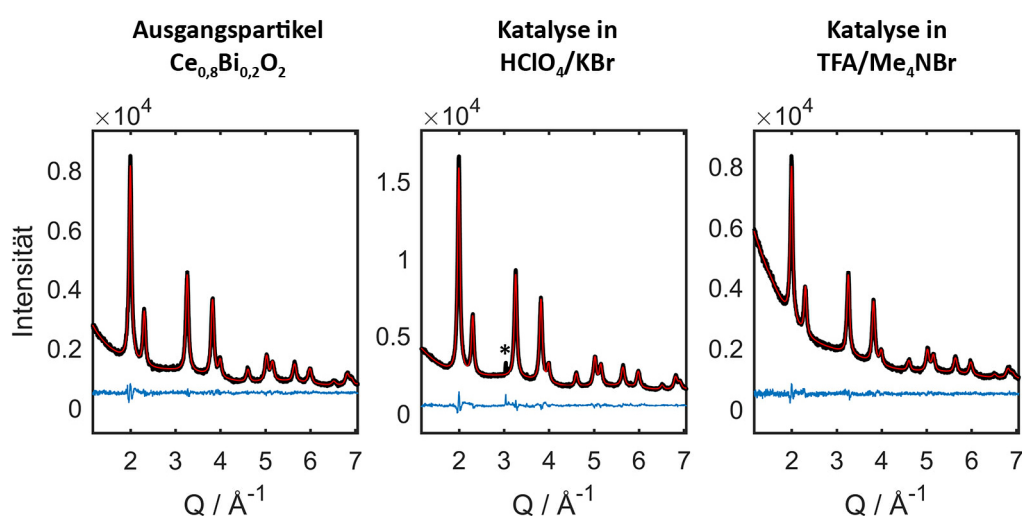


Abbildung 2.75.: Pulverdiffraktogramme mit den entsprechenden Pawley-Anpassungen für die Ausgangspartikel vor der Katalyse und der Partikel nach einer durchgeführten Katalyse im jeweiligen Medium. (Schwarz: Messdaten / Rot: Pawley-Anpassung / Blau: Differenzkurve / *: Reflex durch Probenpräparation mittels Polyvinylacetat/Fromblin Y).

Erkennbar ist das gleichbleibende Diffraktionsmuster. Weiter sind keine Fremdreﬂexe zu erkennen, welche auf eine Änderung der strukturellen Eigenschaften schließen würden. Die durch Pawley-Anpassung erhaltenen Parameter, sind in sich konsistent und

zeigen weiter, dass die Reaktion keine merkbare Änderung gegenüber der Ausgangspartikel bewirkt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 2.19. gezeigt. Der Gitterparameter scheint sich nach der Katalyse in beiden Fällen leicht erhöht zu haben. Allerdings ist der Wert einer solchen Vergrößerung nur gering und daher nicht signifikant. Eine leichte Erhöhung scheint der Durchmesser der Partikel erfahren zu haben, dennoch ist auch hier die Änderung nur gering und kaum als signifikant anzusehen. Die Gitterspannung hingegen zeigt, für Partikel aus dem Perchlorsäure/Kaliumbromid System, einen deutlichen Unterschied gegenüber den Ausgangspartikeln. Hier wäre es denkbar, dass das Katalysemedium einen Einfluss hat, auch da im zweiten getesteten System die Gitterspannung vergleichbar gegenüber der Ausgangspartikel ist. Dennoch sollte eine Aussage mit Sorgfalt getroffen werden, da es sich bei diesen Systemen weiterhin um nanopartikuläre Systeme handelt, welche an sich eine große Fehleranfälligkeit in der Anpassung darstellen. Dennoch zeigen auch die angepassten Parameter, dass selbst ein stark saures Katalysemedium wohl keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften aufweist. Die Stabilität der Partikel sollte somit gewahrt bleiben.

Tabelle 2.19.: Daten der Pawley-Anpassungen der großsynthetisch hergestellten Partikel.

Probe	Rwp GOF	Gitterparameter a / Å	Durchmesser d / nm	Spannung
Ausgangspartikel	2,77(2)	5,457±0,000	10,641±0,075	0,357±0,007
Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂	1,06(8)			
Katalyse	2,736	5,461±0,000	10,878±0,068	0,300±0,007
HClO ₄ /KBr	1,440			
Katalyse	2,126	5,461±0,001	11,297±0,111	0,366±0,008
TFA/Me ₄ NBr	0,985			

2.2.7. Polyethersulfon-Komposite

Die Darstellung der Polyethersulfon / Partikelkomposite erfolgte durch Koagulieren einer Mischung aus 18,3 wt% Polyethersulfon (PES) / 7 wt% Polyvinylpyrrolidon (PVP) / 75 wt% Dimethylacetamid (DMAc) zusammen mit den Partikeln (CeO_2 und $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$). Diese Koagulationsmischung stellt ein weit verbreitetes System zur Herstellung von Membranmaterialien, bestehend aus Polyethersulfon, dar.

Die Polymere (PES ($M_w=58\,000$), sowie PVP ($M_w=50\,000$)) sind im entsprechenden Lösemittel (Dimethylacetamid) gut löslich.^{427–435} Die erhaltenen Kompositmischungen wurden über eine Lösemittelmischung (Wasser/Isopropanol Mischung (7:3 v/v) oder Wasser/Ethanol (7:3 v/v)) koaguliert. Das Trocknen der Kompositmaterialien erfolgte unter anderem im Vakuum (Vakuumtrockenschrank 40°C). Genauere experimentelle Details sind in Abschnitt 4.6. des Experimentanteils gegeben.

Vorversuche mit kommerziellem CeO_2 -Pulver

Als Vorversuch wurden Mischungen mit kommerziellem CeO_2 -Nanopulver (Alfa Aesar / Cerium Oxide 15-30nm APS Powder) verwendet. Abbildung 2.76. zeigt SEM Aufnahmen der koagulierten Polymere (Koagulation in Kügelchen-Form mit 0 gew%, 2,5 gew% und 7 gew% an Ceroxid) mit unterschiedlichen Mengen an CeO_2 .

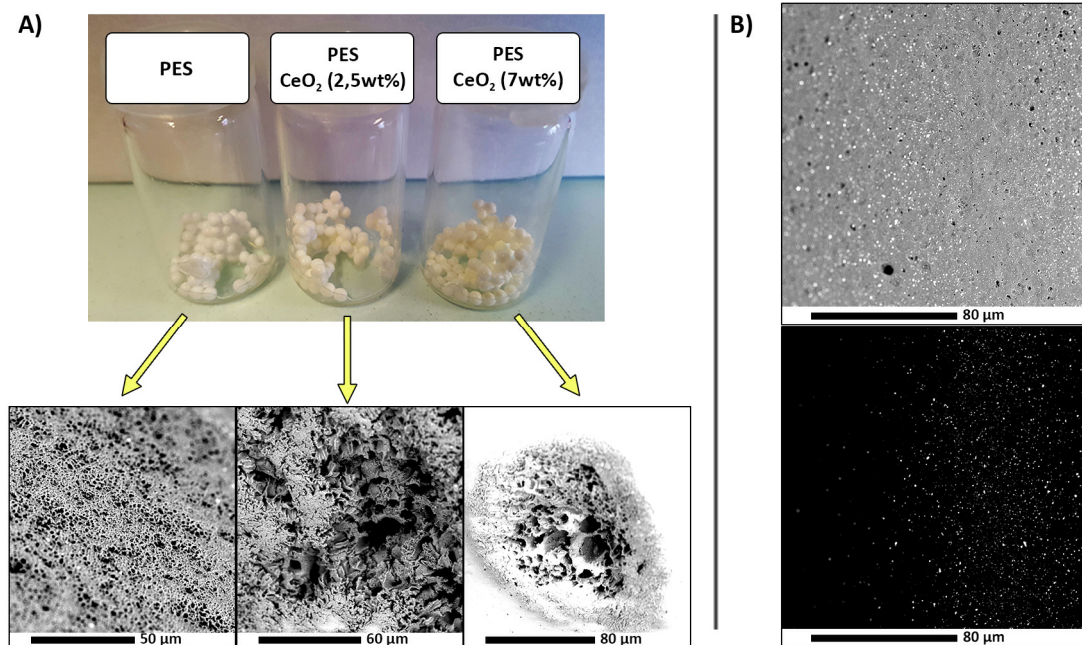


Abbildung 2.76.: (A) koagulierte Polymerpartikel und deren zugehörige SEM Aufnahmen der Oberfläche. (B) Messung mit mittlerem Kontrast und hohem Kontrast zur Darstellung schwererer Elemente.

Erkennbar ist eine leichte gelbliche Verfärbung der Polymere. Weiter zeigt Abbildung 2.76.A die SEM Aufnahmen der Polymeroberfläche, wobei die poröse Oberfläche der Polymerkugeln erkennbar ist. In Abbildung 2.76.B sind zudem, durch Anpassung der Helligkeit und des Kontrastes, innerhalb der SEM-Messung, hell leuchtende Punkte auf der Oberfläche zu erkennen. Der Kontrastunterschied, innerhalb der Messung, kann auf die Anwesenheit von schwereren Elementen deuten, wonach die CeO_2 -Partikel aufgrund ihrer höheren Ordnungszahl gegenüber der leichten Elemente aus den Polymeren einen wesentlich höheren Kontrast liefern und damit heller erscheinen.

Abbildung 2.77. zeigt die FTIR-Spektren der Ausgangssubstanzen und der mit Partikeln versetzten und koagulierten Polymere. Bei beiden Polymerkompositen ist eine klare Mischung beider Polymerarten zu erkennen. Im Bereich der 1500 cm^{-1} ist auch in den Polymerkompositen eine Bande des PVP zu erkennen. PVP scheint daher, auch aufgrund seiner Größe ($M_w = \text{ca. } 58\,000$), nicht komplett aus der Struktur entfernt werden zu können. Dennoch zeigen die erhaltenen Polymere keine auffälligen Änderungen und es kann davon ausgegangen werden, dass die Polymere durch den Einbau von CeO_2 nicht beeinflusst werden.

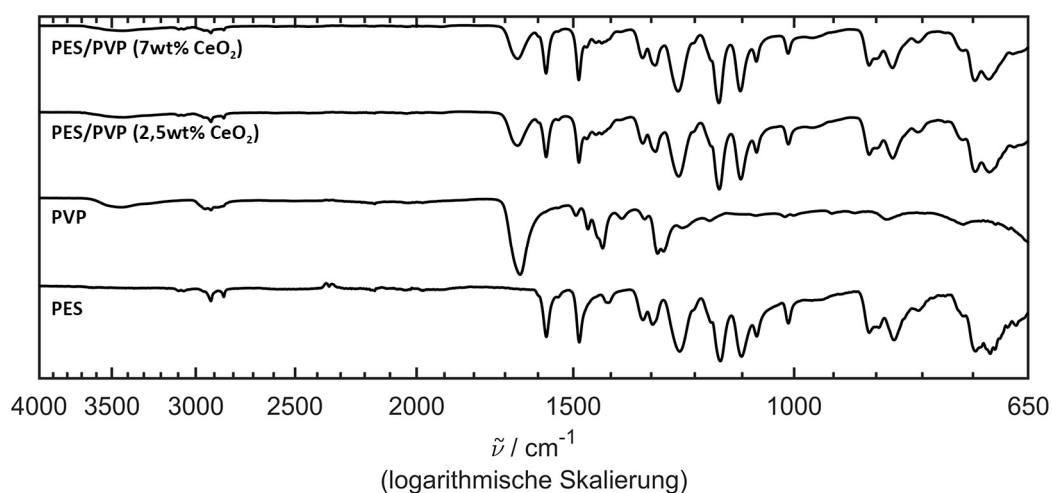


Abbildung 2.77.: FTIR-Daten der koagulierten Polymere (Unten nach Oben: PES // PVP // PES/PVP 2,5 wt% CeO_2 // PES/PVP 7 wt% CeO_2).

Um im Vorfeld eine qualitative Aussage über die verbleibende Aktivität der Polymerkomposite zu erhalten wurden die Kügelchen in einer Phenolrot / KBr / Wasserstoffperoxid ausgelagert. Abbildung 2.78. zeigt die Reaktion der Polymerkomposite, in Bezug auf eine mögliche Anwendung als Katalysatormaterial. Die Reaktion wird besonders durch die Verfärbung der Kompositkügelchen deutlich. Der

entstehende Farbstoff (Bromphenolblau) wird anscheinend direkt an die Oberfläche angebunden. Nach längerer Zeit verfärbt sich ebenfalls die überstehende Lösung. Es ist davon auszugehen, dass der Farbstoff nicht irreversibel an die Oberfläche gebunden wird. Dies bestätigt sich auch durch die Beobachtung, dass sich die gefärbten Kompositkügelchen mit Ethanol entfärben.

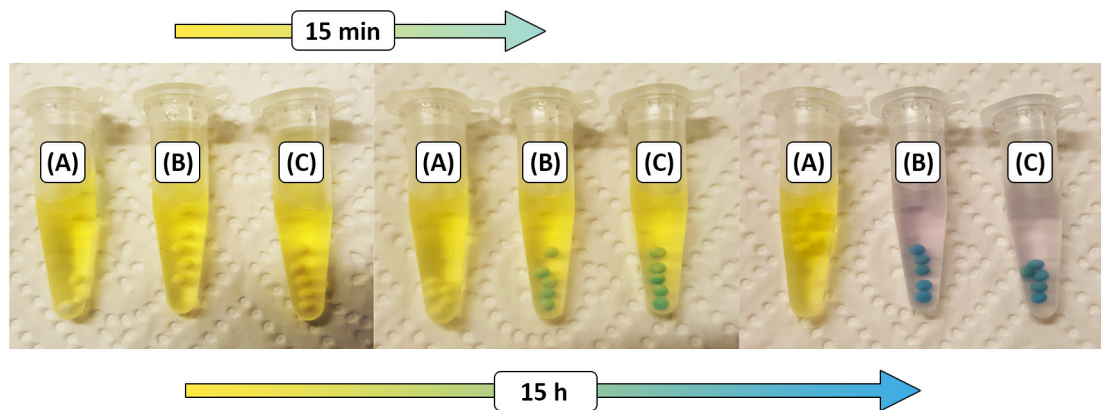


Abbildung 2.78.: Qualitativer Test ($20\ \mu\text{M}$ PR / $20\ \text{mM}$ KBr / $566\ \mu\text{M}$ H_2O_2) zur oxidativen Bromierung von Phenolrot (A: PES / B: PES+2,5 gew% CeO_2 / C: PES+7 gew% CeO_2).

Polymerkomposite mit hydrothermal synthetisierten Partikeln

Im nachfolgenden Schritt wurden hydrothermal synthetisierten Ceroxid Nanopulver in die Struktur eingebaut. Durch Koagulation in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (3:7 v/v) wurden kleine Kompositkügelchen hergestellt. Abbildung 2.79. zeigt die poröse Struktur der Polymerkügelchen (weitere Aufnahmen sind in Abschnitt 6.1. des Anhangs gezeigt).

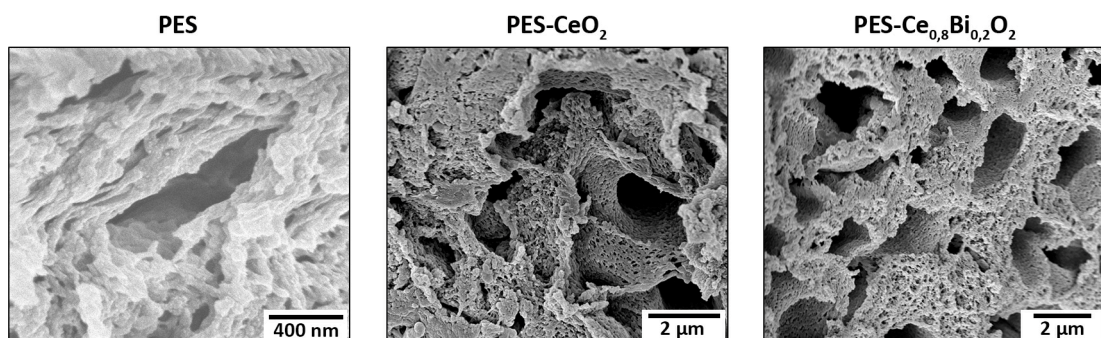


Abbildung 2.79.: SEM-Aufnahmen der porösen Struktur der Kugeln ((Links) ohne Partikel (Mitte) mit 0,5 gew% CeO_2 (Rechts) mit 0,5 gew% $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$).

Die poröse Struktur der Polymerkomposite ergab sich nach Behandlung im Ultraschallbad. Die Kügelchen wurden dazu nach der Koagulation wechselnd mit Ultraschall und neuem MilliQ-Wasser behandelt. Um den Einbau der Partikel in die

Polymere zu untersuchen wurden SEM/EDX Aufnahmen der Polymeroberflächen durchgeführt. Abbildung 2.80. zeigt die gemessenen EDX-Spektren mit ihren zugehörigen Messarealen auf den Polymeroberflächen. Durch Anhebung der Beschleunigungsspannung (30 kV) und Erhöhung des Kontrastes können helle Strukturen unter der Oberfläche erkannt werden. Diese deuten auf den Einbau von Nanopartikeln hin. Zu erkennen sind die typischen und erwarteten Signale für das PES-Polymer (dunkle Areale mit Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff) und für die Partikel (helle Areale mit Cer und/oder Bismut zusätzlich zu Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff).

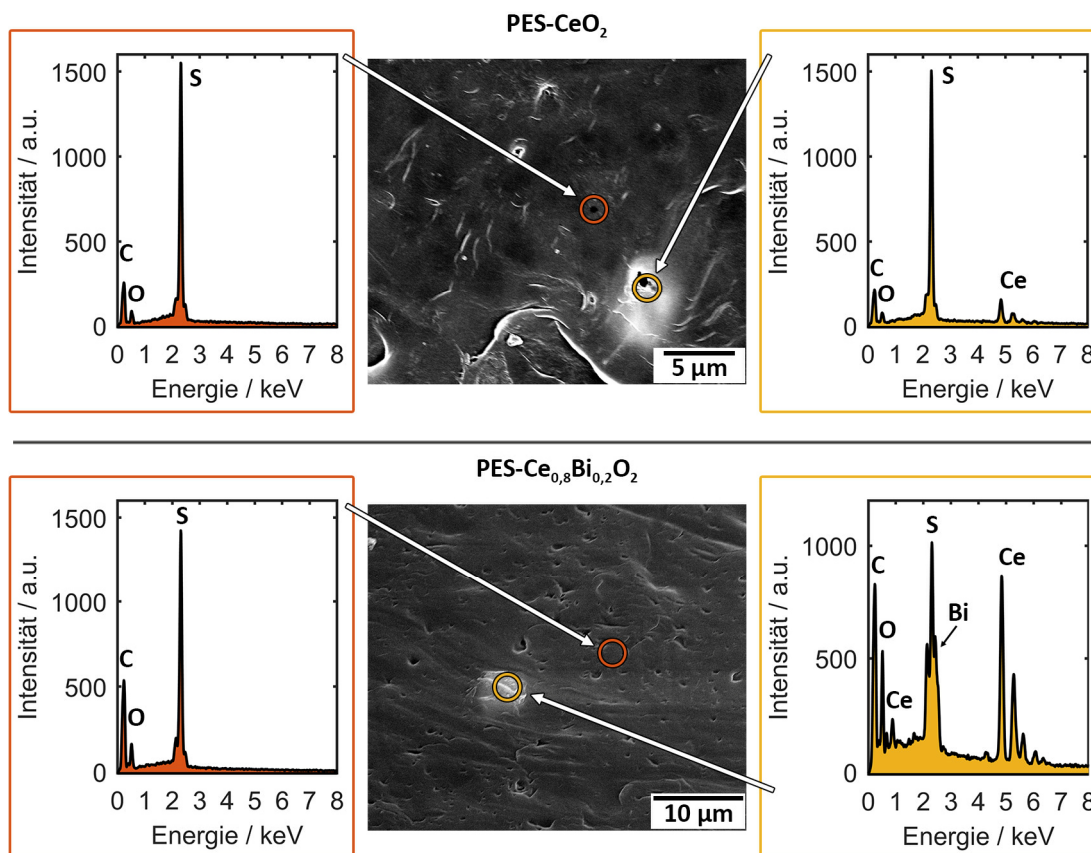


Abbildung 2.80.: SEM-EDX Messungen der Polymerkügelchen (0,5 gew% Partikel) mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. Die EDX Spektren wurden an den eingezeichneten Arealen aufgezeichnet. (Spektrennachbearbeitung mittels Savitzky-Golay-Filter (Ordnung: 2 / Länge: 9)).

Die Spektren zeigen, dass Partikel (Partikelagglomerate) nahe der Oberfläche erkannt werden können. Aufgeschnittene Polymerkugeln (mit einem hohen Gehalt von 13,1 gew% $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ bezogen auf die eingesetzte Menge an PES) zeigen die Anwesenheit von Partikelagglomeraten innerhalb dieser. Abbildung 2.81. zeigt SEM Messungen des Kugellinneren. Durch Erhöhung des Kontrastes sind auch hier die hellen

Areale mit Partikeln wiederum gut sichtbar. Die EDX-Spektren zeigen die normalen und erwarteten Signale für die jeweiligen Elemente. Zu erkennen ist, dass neben kleineren Anhäufungen auch große stark agglomerierte Partikelhaufen sichtbar sind. Eine genaue und gute Verteilung der Partikel innerhalb der Polymere scheint daher schwierig. Unter den gegebenen und technischen Bedingungen zeigen die Ergebnisse dennoch, dass ein Einbau in die Polymere möglich ist.

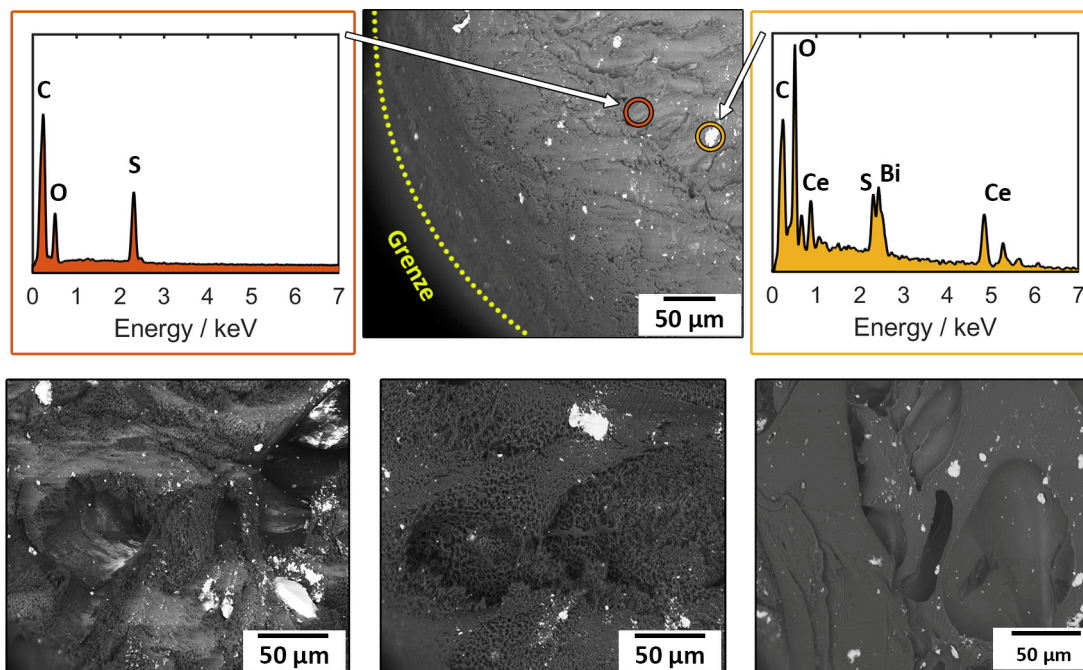


Abbildung 2.81.: SEM-EDX Messungen der Polymerkügelchen mit $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ (13,1 gew% an Partikel bezogen auf PES). Gemessen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV unter 50 Pa Wasserdruckatmosphäre. Die EDX Spektren wurden an den eingezeichneten Arealen aufgezeichnet. (Spektrennachbearbeitung mittels Savitzky-Golay-Filter (Ordnung: 3 / Länge: 11) mit MATLAB®).

Die Aktivität von porösen Polymerkügelchen (mit einem niedrigen Gehalt von 0,5 gew% Partikel bezogen auf die Menge an PES) konnte anhand der oxidativen Bromierung von Phenolrot qualitativ nachgewiesen werden.³⁹⁷ Abbildung 2.82. zeigt die UV/Vis Spektren nach einer Reaktionszeit von 24 h, wobei die Aktivität der Komposite (trotz niedrigem Gehaltes an Partikeln) zu erkennen ist. Weiter ist auch sichtbar, dass von den Polymeren allein keine Blindaktivität ausgeht. Hierbei scheinen die Polymere auch die pH-Umgebung nicht zu stören, da ein Einfluss auf die Spektren von Phenolrot (als Säure-Base-Einfluss) ebenfalls nicht beobachtet werden konnte. Nach 24-stündiger Reaktionszeit kann somit davon ausgegangen werden, dass die Reaktivität der Komposite rein auf der Nanopartikelkomponente beruht. Zu erkennen ist außerdem, dass die Aktivität für die mit Bismut substituierten Partikel größer zu sein scheint. Allerdings ist der hier gezeigte

Aktivitätsunterschied nicht groß und könnte durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse des Farbstoffes an die Polymeroberfläche stark gestört sein.

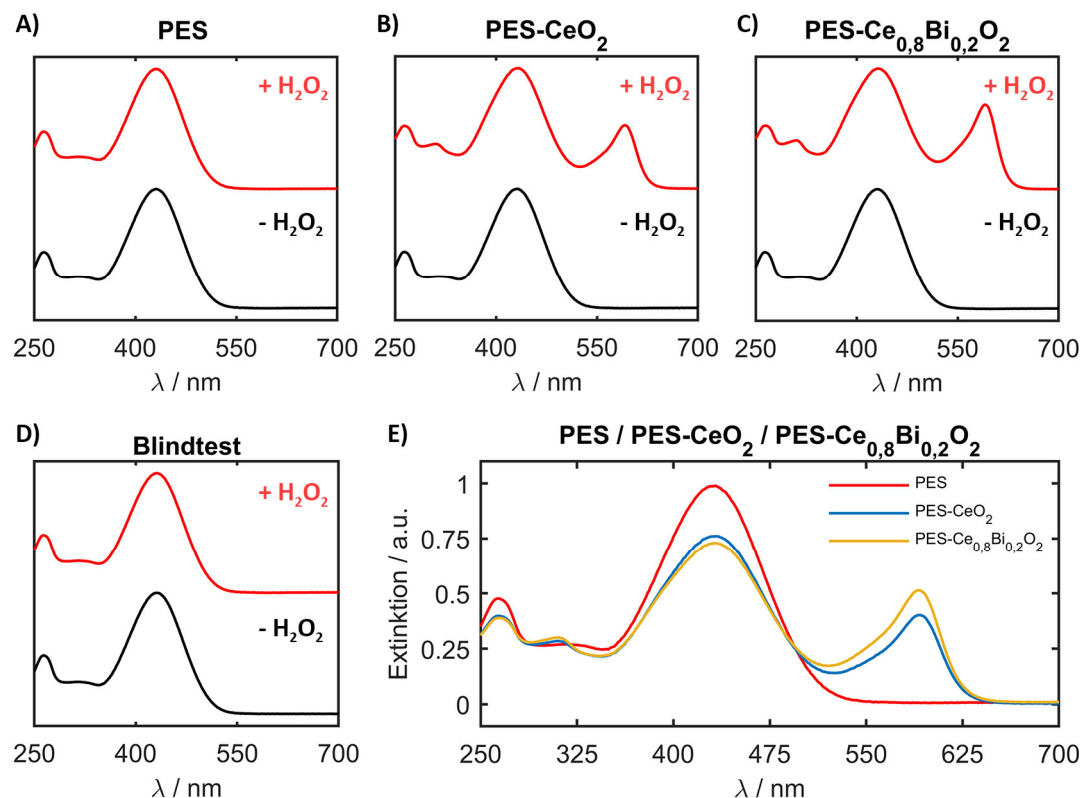


Abbildung 2.82.: UV/Vis Untersuchung der Überstände nach 24 h Reaktionszeit in einer Mischung aus Phenolrot und Kaliumbromid ($53 \mu\text{M}$ PR / 25 mM KBr). (A/B/C) jeweils dargestellt sind die PES Kugeln ohne Partikel und die PES-Nanopartikel Komposite mit 0,5 wt% an Partikeln (ohne H_2O_2 (schwarz) / mit $319 \mu\text{M}$ H_2O_2 (rot)). (D) Blindtests ohne PES-Komposite (ohne H_2O_2 (schwarz) / mit $319 \mu\text{M}$ H_2O_2 (rot)). (E) Alle Messkurven der PES Polymerkugeln ohne und mit Partikel nach 24 h.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymerkomposite aktive Materialien darstellen. Dabei zeigen die Polymere allein keine Aktivität und stellen somit nur Trägermaterialien für die Partikel dar. Die poröse Struktur konnte durch SEM Messungen bestätigt werden, und die Kugeln sind bis in den Kern hinweg von poröser Art (auch bei hohen Partikelgehalten von bis zu 13,1 gew%).

Um einen besseren Einblick in den kinetischen Ablauf der Reaktion zu bekommen, wurden die Polymerkugeln als Säule in eine 1 mL Spritze gepackt. Diese Säule wurde dann über eine selbst gebaute Durchflusszelle mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (die Darstellung der Durchflusszelle ist in Abschnitt 5.1.11. gezeigt). Abbildung 2.83. zeigt die Messung, wobei ein normales katalytisches Verhalten zu beobachten ist. Der Aufbau von

Bromphenolblau (Signal bei 590 nm) ähnelt hierbei stark den Katalysen normaler Partikel. Interessant ist, dass die Katalyse sehr homogen verläuft. Die Adsorption und Desorption des Farbstoffes scheint ein normales Verhalten zu haben, da der Verlauf, wie in Abbildung 2.83.B zu sehen ist, einem lognormal-Verhalten ähnelt. Dieses lognormale-Verhalten zeigt, dass die Katalyse selbst einen Punkt maximaler Geschwindigkeit durchläuft und Adsorptions- und Desorptionsprozesse die eigentliche Katalyse nicht zu stören scheinen. Im Grunde scheint die Katalyse mittels der Durchflusszelle untersuchbar zu sein, allerdings sind auch die Adsorption und Desorption des Farbstoffes kein zu unterschätzender Faktor, wobei beide Spezies (Phenolrot / Bromphenolblau) wahrscheinlich unterschiedlich stark binden. Der Modalwert der lognormalen-Anpassung liegt bei $t=22,84$ min. Dieser Wert entspricht dabei dem Punkt mit der maximalen Reaktionsrate.

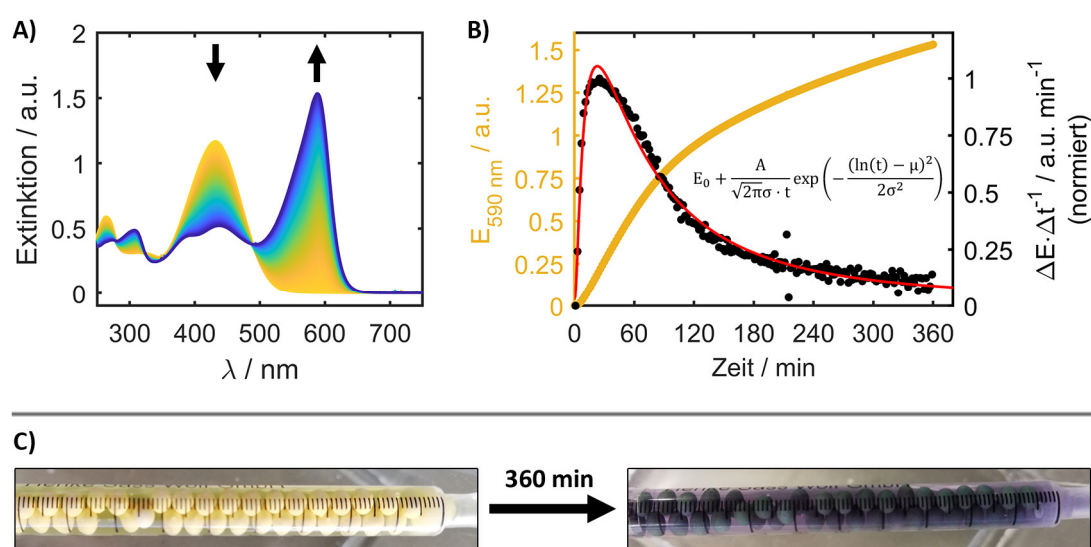


Abbildung 2.83.: Darstellung der wellenlängenabhängigen Scans einer Polymerkugeln Säule mit hydrothermal hergestellten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikeln. Polymerkomposit mit 13 gew% an Partikeln bezogen auf Menge an PES. (A) Darstellung der Spektren und deren Verlauf während der Reaktion. (B) Darstellung des Signals bei 590 nm (gelb), dessen Ableitung nach der Zeit (schwarz) und die, den Daten zugehörige, lognormal-Anpassung (rot). Parameter der Anpassung: $A: 130,84 / \mu: 4,4546 / \sigma: 1,1516 / E_0: 0,0314$. (C) Veränderung der Polymerkugeln während der Reaktion zu Beginn und nach 360 min. (Katalyseansatz: $74 \mu\text{M}$ PR / 45 mM KBr / $1,35 \text{ mM}$ H_2O_2).

Generell scheint die Form einer Katalysesäule für die Untersuchung zwar möglich zu sein, allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die Anbindung des Farbstoffes an die Polymeroberfläche ebenfalls ein Faktor in der Katalyse ist. Ein positiver Nebenaspekt der Farbstoffanbindung ist die direkte Umgebung des Probenmoleküls zu den Katalysezentren. Es besteht dadurch die Möglichkeit, Umsetzungen des Farbstoffes

direkt an der Oberfläche eines Trägermaterials durchzuführen. Unter Betrachtung des Systemes, könnte die Katalyse direkt über die Probenmolekülaffinität gesteuert werden. Es wäre so denkbar, Polymere mit hohen Affinitäten gegenüber den umzusetzenden Molekülen einzusetzen um eine bessere Reaktionskontrolle zu erzielen.

NMR Produktanalytik der Säulenkatalysierten Reaktion

Im Falle der säulenkatalysierten Reaktion wurde ebenfalls eine Produktanalytik (Aufbau des Bromphenolblau) durchgeführt. Hierbei war es nötig, die Menge an Phenolrot innerhalb der Katalyse zu erhöhen (aufgrund einer größeren benötigten Menge bezüglich der NMR-Analytik) und dabei gleichzeitig die Messung der UV/Vis-Spektren zu ermöglichen. Um einen genaueren Zeitablauf der Reaktion nachvollziehbar darzustellen, wurde wiederum die Synthese mittels Durchflusszelle untersucht. Dazu wurde die Durchflusszelle leicht umgebaut, um auch größere Mengen an Farbstoff bei gleichzeitig hohem Wasservolumen (um eine Aggregation der Farbstoffmoleküle zu vermeiden) umsetzen zu können. Im Anhang 5.1.11. ist der verwendete Aufbau der Durchflusszelle gezeigt. Abbildung 2.84. zeigt die wellenlängenabhängigen Scans über einen Zeitraum von 240 min eines Polymerkomposites mit 15 gew% an $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$.

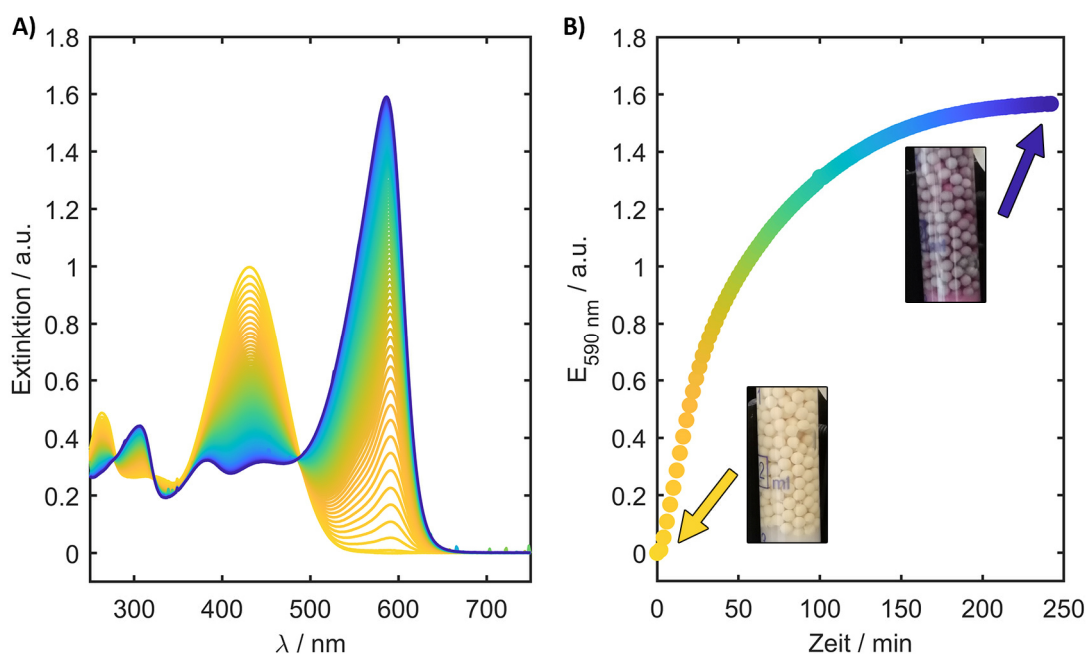


Abbildung 2.84.: (A) Wellenlängenabhängige Scans mit einer Zykluszeit von 2 min der Polymerkompositkatalyse (Phenolrot: 1,6 mg (45 μM) / KBr: 269,2 mg (22,6 mM) / H_2O_2 (35 %): 6,2 μL (719 μM) in 100 mL MQ-Wasser). (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei der Wellenlänge von 590 nm mit den jeweiligen farblichen Änderungen der Polymerkügelchen.

Der Verlauf der Katalyse zeigt ein normales Verhalten. Die Extraktion des Produktes erfolgte analog zur vorherigen Durchführung der reinen Partikelkatalyse durch Phasentransfer zwischen Wasser- und Chloroform (Extraktion mittels tetra-n-Octylammoniumbromid), wobei die wässrige Durchflusslösung zur Extraktion verwendet wurde. Abbildung 2.85. zeigt die Auswertung der NMR-Messung (gemessen

in DMSO-d₆). Hier zeigt sich im Vergleich zur größer angelegten reinen Partikelkatalyse (Abbildung 2.63.) und zu den Referenzmessungen (Abbildung 2.64.) kein Unterschied im extrahierten Endprodukt. Die PES/Partikel-Komposite stellen daher eine gute Möglichkeit zur Immobilisierung der Partikel dar. Weiter scheinen die Polymerkomposite die Reaktion bezüglich der Bromierung von Phenolrot als Modellmolekül nicht zu stören.

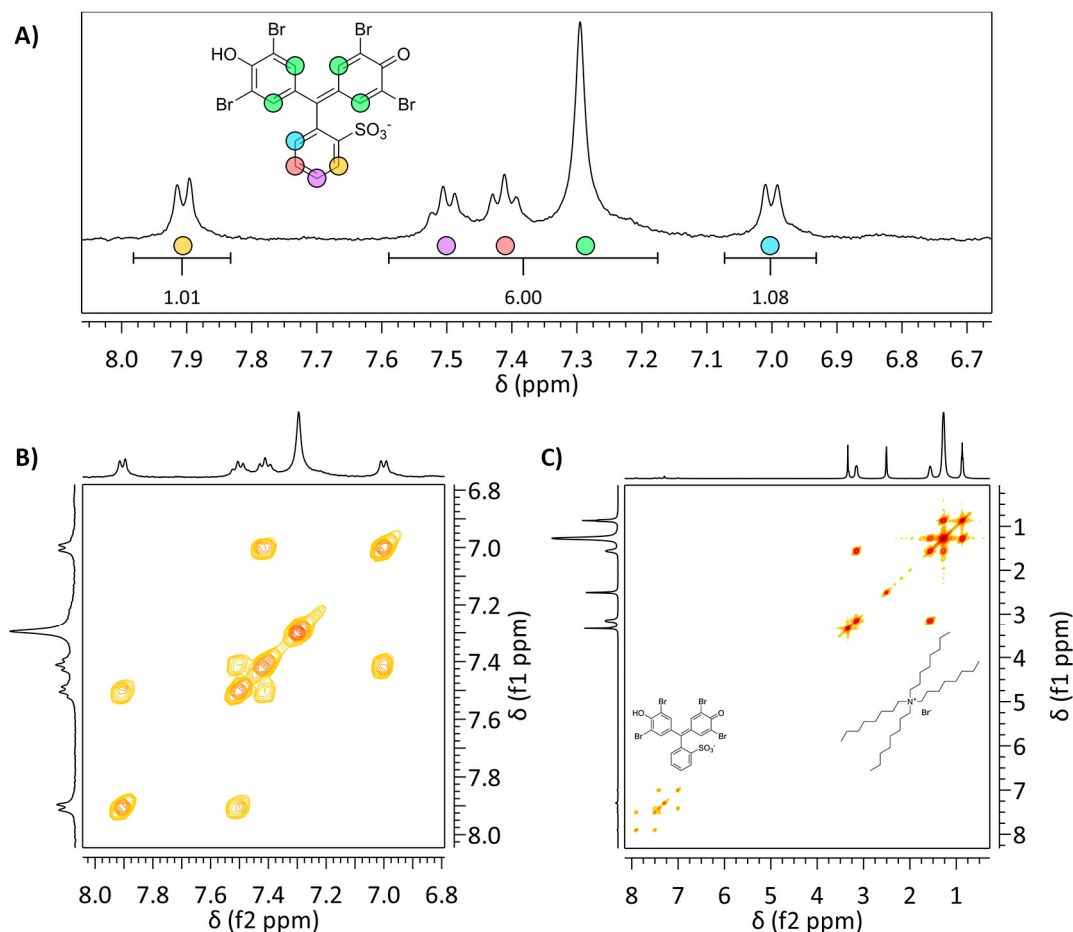


Abbildung 2.85.: NMR Messung des Produktes aus der Umsetzung über die Polymerkomposit-Säule. (A) ¹H-NMR der aromatischen Region und dessen Signalintegration. (B) H-H-COSY der aromatischen Region. (C) Gesamt H-H-COSY Darstellung.

2.2.8. Zusammenfassung

In dem hier beschriebenen Abschnitt konnte die Synthese von Ceroxid und deren Bismut substituierten Analoga, ausgehend einer hydrothermalen Variante beschrieben werden. Allgemein konnte festgestellt werden, dass bei hohen Temperaturen große, würfelförmige und hochkristalline Ceroxid-Partikel entstehen. Diese zeigten im Test auf eine mögliche Haloperoxidase Mimetik keine Aktivität. Der Einfluss der Basenmenge zeigte sich in diesen Fällen in der Kristallitdomänengröße, wonach bei einer hohen Menge an Base kleinere Partikelgrößen erhalten wurden.³³⁸ Die Darstellung von Nanomaterialien auf Basis von Ceroxid kann unter anderem durch die Erniedrigung der Temperatur erreicht werden. Dabei zeigen verschiedene Literaturstellen Synthesen, welche mit Temperaturen von $T > 100\text{ °C}$ arbeiten.^{76,337,338,436,437} Die so synthetisierten Partikel zeigen eine Mimetik bezogen auf die Haloperoxidase und sind von nanokristalliner Natur.⁷⁶ Dennoch sind Temperaturen im Bereich der Lösemittelsiedepunkte immer mit einem Druck innerhalb des Systems verbunden und lassen sich daher oft nicht gut skalieren. Im weiteren Teil der Arbeit wurde daher ein System entwickelt, welches als „quasi“-hydrothermale Synthese bei niedrigeren Temperaturen ($T < 100\text{ °C}$) arbeitet, aber dennoch morphologisch eindeutige, nanokristalline und Bi-substituierte Produkte bildet.

Im weiteren Verlauf konnte eine Substitution mit Bismut als Ion durchgeführt werden, wobei diese nur bis zu einem Anteil von 0,2 eq. Bismut erfolgreich war. Messungen mittels Röntgendiffraktion und XPS zeigten die strukturelle Integrität der Proben. Hierbei zeigten sich kaum Unterschiede innerhalb der ermittelten Kristallitdomänengröße ($d(\text{CeO}_2) = 5,2(1)\text{ nm}$ / $d(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 5,8(1)\text{ nm}$), wohl aber im Gitterparameter ($a(\text{CeO}_2) = 5,4325\text{ Å}$ / $a(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 5,4552\text{ Å}$). Der erhöhte Gitterparameter ist daher ein gutes Indiz für die Substitution, da das größere Bismut das Gitter weiten sollte. Weiter zeigten Messungen der Bandlücke abnehmende Werte für die substituierten Materialien, wonach die elektronischen Eigenschaften der Materialien direkt beeinflusst werden. Insgesamt zeigen die Daten, dass die Substitution mit Bismut möglich ist und einen direkten Einfluss auf strukturelle wie auch elektronische Eigenschaften der Materialien hat.

Bezüglich der Eigenschaften in der Katalyse konnte eine Steigerung der Aktivität (oxidative Bromierung von Phenolrot) um den Faktor 3 (bezogen auf die Geschwindigkeit v_{max} der Kinetik) durch Substitution mit 0,2 eq. Bismut, unter gleichzeitiger Verringerung der Kooperativität (Verringerung des Hill-Koeffizienten) erreicht werden. Bezogen auf die Nanopartikeloberfläche wurde ein ROR-Wert („Rate of Reaction“) eingeführt. Dieser wichtet die verfügbare Oberfläche mit der Umsatzrate ($\text{ROR}(\text{CeO}_2) = 0,125(5)\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}\text{ min}^{-1}$ und $\text{ROR}(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 0,513(9)\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}\text{ min}^{-1}$).

Für die unsubstituierten und mit 0,2 eq. an Bismut substituierten Partikel konnte eine Erhöhung um den Faktor 4 (bezogen auf den ROR-Wert) festgestellt werden, wonach neben der eigentlichen Substitution auch die Oberfläche des Systems ein wichtiger Parameter ist.

Messungen der BET-Oberfläche und des ζ -Potentials zeigten, dass durch die Substitution die verfügbare Oberfläche zwar abnimmt, aber das positive Potential mit steigendem Bismutgehalt zunimmt. Bezogen auf die Aktivität zeigte sich, dass das Produkt aus beiden Faktoren ein Maximum bei der Nanopartikelkomposition von $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ zeigt, wobei diese Zusammensetzung auch die höchste Bromierungsaktivität zeigte. Es ist daher anzunehmen, dass besonders Oberfläche und ζ -Potential Parameter darstellen, welche die Aktivität stark beeinflussen.

Die Stabilität der Katalysatormaterialien konnte durch Rietveld- und TEM-Messungen bestätigt werden, wonach die wieder extrahierten Partikel keine Änderungen in ihren morphologischen und strukturellen Parametern aufwiesen. Zyklentests zeigten, dass die Partikel eine wiederkehrende und über 8 Zyklen nicht stark unterschiedliche Aktivität aufweisen.

Bezogen auf das Endprodukt in den Phenolrot-Tests zur oxidativen Bromierung, konnte Bromphenolblau als Produkt durch NMR Messungen bestätigt werden. Interessant zeigte sich die Zugabe von Fluorid zur Reaktion, da diese Zugabe eine Inhibierung der Reaktion zur Folge hatte. Durch die Zugabe von Fluorid zeigte sich eine Abnahme der Umsatzrate, welche durch ein Inhibierungsmodell bestätigt werden konnte. Eine mögliche Erklärung kann anhand mehrerer Faktoren (Oberflächenladung, Oberflächenpassivierung oder Belegung der reaktiven Zentren) erfolgen. Besonders sei allerdings hervorzuheben, dass sich durch die Zugabe das ζ -Potential der Materialien stark ändert und von positiv zu negativ wechselt. Die Anbindung von Fluorid an Ceroxid als Material ist vielfach beschrieben und deutet auf die Adsorption von Fluorid an die Oberfläche hin.^{398,400,405,438,439} Durch die negative Oberfläche könnte eine Anlagerung von Bromid, aufgrund von elektrostatischer Abstoßung, erschwert sein. Es scheinen allerdings mehrere Faktoren eine Rolle zu spielen, da die Anpassungen der Inhibierung einen starken kooperativen Effekt (aufgrund eines stark von 1 abweichenden Asymmetriefaktors im Anpassungsmodell) zeigen.

Als weiteres Testmolekül konnte Thymol in der Bromierungsreaktion erfolgreich getestet werden und eine Isolierung von Bromthymol erfolgen. Hierbei konnte die Synthese auf einfache Weise in einen Halbgramm-Maßstab aufskaliert werden und die

Bildung von Bromthymol durch Messung der NMR Spektren, sowie der Isotopenmasse (FD-MS) bestätigt werden. Die harschen Bedingungen der Synthese (pH=1 durch Zugabe von Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure) zeigten keine Änderung bezüglich des Katalysators, da auch hier die Röntgendiffraktion keine Änderung in den strukturellen Parametern aufwies.

Bezüglich der Verwendung als Katalysator konnten die Partikel erfolgreich in eine Polymermatrix bestehend aus Polyethersulfon eingebettet werden. Dabei konnten poröse Polymerkugeln erzeugt werden. Diese Polymerkomposite wurden dann in einer Art Säule und mittels einer Durchflusszelle auf deren Aktivität hin untersucht. Die so dargestellten Nanopartikel-Polymerkomposite zeigten eine Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung von Phenolrot. Die Materialien färbten sich mit der Zeit blau, wobei dies auf die Oberflächenanbindung von Phenolrot und Bromphenolblau an die Polymere hindeutet.

Um den Katalysator für weitere Anwendungen nutzbar zu machen, wurde die Synthese auf den Gramm-Maßstab skaliert. Hierbei war es, aufgrund der niedrigen Temperaturen, möglich die Synthese ohne größere Probleme vom Volumen her zu erhöhen und in einem geeigneten Teflongefäß durchzuführen. Für die Nanopartikelmenge der Synthese wurde so ein 50 g Maßstab bei einem Volumen von 600 mL erreicht.

2.3. Sol-Gel-Synthesen

2.3.1. Einleitung

Mit Betrachtung der Ergebnisse der hydrothermalen Synthesen, ist der Einfluss von Bismut auf die Aktivität innerhalb der oxidativen Bromierung erkennbar. Da in den dort vorgestellten Synthesen nur eine äquivalente Menge von 0,2 eq. Bismut eingebaut werden konnte, stellte sich die Frage, ob eine weitere Steigerung der Aktivität mit einem noch höheren Bismutanteil einhergehen könnte. Die Kristall- und Ionenradien der einzelnen Spezies zeigen keinen großen Unterschied (siehe Tabelle 2.20.) und es ist literaturbekannt, dass auch hohe Mengen an Bismut in die Ceroxid Struktur eingebaut werden können.^{245,261} In Hinblick auf die mögliche Nutzung höher substituierter Partikel, für die oxidative Bromierung, wurde daher ein Sol-Gel Ansatz bezüglich der Substitution verfolgt.

Tabelle 2.20.: Ionen für die Substitution.²⁵⁸

Element	Oxidationsstufe	Kristallradius	Ionenradius
		$r_{\text{CR}} / \text{pm}$	$r_{\text{IR}} / \text{pm}$
Ce	III	128,3	114,3
	IV	111,0	97,0
Bi	III	131,0	117,0

Neben der Fragestellung, ob höhere Substitutionsgrade auch eine erhöhte Aktivität bedeuten, wurde durch den Sol-Gel Ansatz auch eine mögliche Mengenskalierung verfolgt. Sol-Gel Methoden können leicht in kontinuierliche Prozesse überführt werden, wobei im besonderen die „Spray-Pyrolyse“ genannt sein sollte.^{440–444} Die Methode der Sol-Gel Synthesen bietet den Vorteil einer leicht durchführbaren und rückstandsfreien Materialsynthese.^{445–450}

Im Vorfeld der Untersuchung wurde bezüglich der Aktivität zuerst ein Screening der Prozessparameter durchgeführt. Da es sich um einen Pyrolyse-Prozess handelt, wurden daher die Wirkung von Calcinerungstemperatur und -zeit hinsichtlich der Aktivität untersucht. Da die Gelbildung und die Komplexierung der Ionen stark durch den pH-Wert beeinflusst wird, wurde dieser als dritter Prozessparameter, hinsichtlich der Aktivität optimiert. Die Optimierung dieser Parameter erfolgte mittels Faktorenplananalyse (2^3 -Faktorenplan).^{451–453} Hinsichtlich des Faktorenplans wurde die Wirkung der Parameter auf die Aktivität, bezüglich der oxidativen Bromierung, von Ceroxid untersucht. Weiter wurden auch die Wirkung der Parameter auf die Kristallitgröße, sowie Gitterspannung untersucht. Diese optimierten Parameter stellten die Grundlage für die Darstellung der mit Bismut substituierten Partikel dar.

Aufgrund der Beeinflussung der Bandlücke, durch die Substitution mit Bismut, wurden die erhaltenen Materialien auch auf eine photokatalytische Aktivität hin untersucht. Dazu erfolgte der Aufbau von geeigneten LED Systemen. Hinsichtlich der Anregung von Photoprozessen, über LEDs, wurde im Vorfeld ein Modellsystem, bestehend aus graphitiertem Kohlenstoffnitrid, als LED-Testsystem untersucht. Dabei wurde der photokatalytische Aufbau von Wasserstoffperoxid durch modifiziertes graphitiertes Kohlenstoffnitrid, als Wirksamkeitstest der LEDs genutzt.^{454,455}

2.3.2. Faktorenplan Synthesen und Analyse

Da die Bildung der Partikel und deren Aktivität von Calcinierungsfaktoren wie Temperatur, Zeit und pH-Wert abhängen, war es im Vorfeld nötig, diese Parameter zu optimieren. Hierbei wurde die Aktivität (oxidative Bromierung von Phenolrot) als Größe für die Güte der Parameter gesetzt. Mit Bezug auf die Aktivität von Ceroxid wurde eine Faktorenplananalyse der Parameter mit einem 2^3 -Faktorenplan durchgeführt.^{451,453}

Die drei Parameter der Analyse (Temperatur, Calcinierungszeit und pH-Wert) wurden gemäß des Planes in zwei Grenzen variiert. Bei der Variation der Parameter wurde auf Löslichkeiten, Mischbarkeiten und auch auf Geräte spezifische Eigenschaften geachtet. Tabelle 2.21. zeigt die Grenzen der einzelnen Parameter innerhalb der Faktorenplan Optimierung.

Tabelle 2.21.: Grenzen der Sol-Gel-Synthese des 2^3 -Faktorenplans.

Grenze	Temperatur T / °C	pH-Wert	Calcinierungszeit t / h
Untere (-)	400	6	3
Obere (+)	600	9	6

Die Temperaturuntersuchung wurde auf eine Spanne von 400 – 600 °C gesetzt, da ab einer Temperatur von 400 °C die gesamte Organik verbrennen sollte. 600 °C wiederum stellte in Vorversuchen das Maximum der Temperatur dar, bei welcher das verwendete Borosilikatglas (Bechergläser) im Ofen intakt blieb. Der pH-Wert wurde auf eine Spanne von 6 – 9 festgelegt, da die verwendete Citronensäure durch ihre pK_s -Werte ($pK_{s1}=3,13$ / $pK_{s2}=4,76$ / $pK_{s3}=6,40$) um einen pH-Wert von 6 fast vollständig und bei 9 vollständig deprotoniert sein sollte.³⁰³ Weiter stellt auch der pK_s -Wert von Ammoniak als verwendete Base hier ein Limit ($pK_s=9,25$).³⁰³ Die Calcinierungszeit wurde auf eine Mindestzeit von 3 h gesetzt, da in Vorversuchen bei dieser Zeit die komplette Mischung (aufgequollener Feststoff) im Ofen nicht mehr geschwärzt vorlag (überschüssige Organik war ab diesem Zeitpunkt vollständig verbrannt). Die genaue Versuchsbeschreibung ist in Abschnitt 4.3.1. beschrieben.

Die Mischungen wurden aus Cernitrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (98 mM) mit Citronensäure (784 mM) in Wasser angesetzt und durch Zugabe von Ammoniak (25 % konzentriert) auf den jeweiligen pH-Wert eingestellt. Nachfolgend wurden die Mischungen zu einem Gel, unter erhöhter Temperatur (100 °C), eingeeengt und anschließend im Ofen calciniert.

Die Faktorenplanmatrix wurde aus den zu optimierenden Parametern, gemäß Abbildung 2.86., erstellt und durchgeführt.

Design-Matrix				Faktor-Matrix								Effekt
	p ₁	p ₂	p ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	x ₈	
n	T	pH	t	I	T	pH	T×pH	t	T×t	pH×t	T×pH×t	
1	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	y ₁
2	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	y ₂
3	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	y ₃
4	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	y ₄
5	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	y ₅
6	+	-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	y ₆
7	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	y ₇
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	y ₈
	$\hat{A}$	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_T$	$\hat{\beta}_{pH}$	$\hat{\beta}_{T \times pH}$	$\hat{\beta}_t$	$\hat{\beta}_{T \times t}$	$\hat{\beta}_{pH \times t}$	$\hat{\beta}_{T \times pH \times t}$			

Abbildung 2.86.: Faktorenplan-Matrix für die Sol-Gel-Synthesen. Design-Matrix: codiert in (Rot / -) untere Grenze (Grün / +) obere Grenze des Parameters (p). Faktor-Matrix: codiert in (Blau / -) negative (Gelb / +) positive Parameterkombination (x). Effekt: Antwortgröße (y) (Bsp.: Aktivität der Partikel, Kristallitgröße, Gitterspannung, etc.). Unten ist das Regressionspolynom basierend auf den Faktoren gezeigt.

Die Faktor-Matrix besteht aus einem Gesamtparameter (I), den jeweiligen Einzelparametern (T / pH / t), deren Wechselwirkungen (T×pH / T×t / pH×t) und dem Gesamtwechselwirkungsparameter (T×pH×t).

Die Versuche wurden als Triplikate durchgeführt und eine Randomisierung der Ofenposition durch die willkürliche Anordnung der Bechergläser innerhalb des Ofens erreicht.

Abbildung 2.87. zeigt die gemessenen Diffraktogramme aller Triplikate aufgeteilt nach ihren Matrix-Elementen. Alle synthetisierten Proben zeigen, dass für CeO₂, typische Diffraktionsmuster in der Pulverdiffraktion. Es ist zu erkennen, dass die Pulverdiffraktogramme der Proben bei hohen Temperaturen schärfere Reflexe aufweisen. Die Kristallinität geht somit auch mit der Temperatur einher, wonach eine höhere Kristallinität bei höheren Temperaturen erreicht wird.

Weiter ist zu erkennen, dass alle Diffraktogramme die typische Form der Fm $\bar{3}$ m-Struktur aufweisen. Die hier gewählten Parameter haben damit keinen Einfluss auf die Phase und es entwickeln sich keine Nebenphasen innerhalb der Synthese.

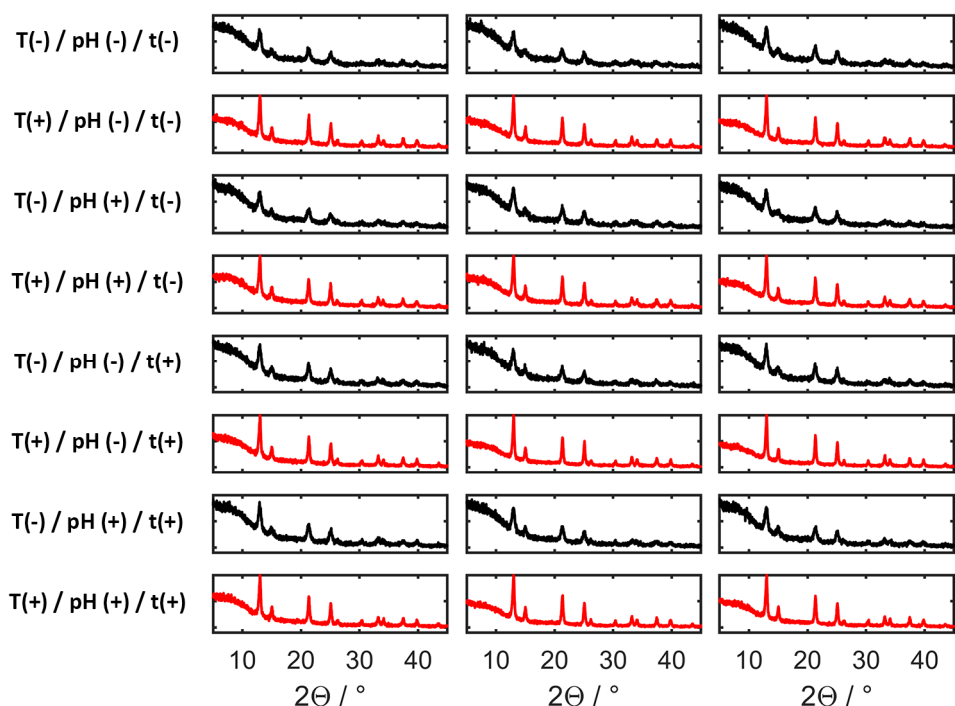


Abbildung 2.87.: Pulverdiffraktogramme der Faktorenplan-Messungen.

Die Daten konnten weiter unter Verwendung von TOPAS Academic v6 mit der entsprechenden Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ angepasst werden.^{292,293} Es wurden in diesem Zusammenhang der Gitterparameter („a“), die Kristallitgröße („d“) und der Gitterspannungsterm als Anpassungsparameter gewählt. Tabelle 2.22. zeigt die angepassten Parameter (Mittelwerte der Triplikate) gemäß ihrer Kombination innerhalb des Faktorenplans.

Tabelle 2.22.: Darstellung der Gitterparameter, Kristallitgröße und Spannung des Sol-Gel-2³-Faktorenplans gemäß der Versuchskombination.

Kombination			Gitterparameter	Kristallitgröße	Spannung
T	pH	t	a / Å	d / nm	
-	-	-	5,409±0,003	8,036±0,533	0,493±0,028
+	-	-	5,408±0,000	15,443±0,374	0,202±0,006
-	+	-	5,408±0,003	7,827±0,082	0,533±0,096
+	+	-	5,408±0,001	14,722±0,584	0,249±0,025
-	-	+	5,411±0,003	9,082±0,224	0,405±0,033
+	-	+	5,409±0,000	16,702±1,251	0,135±0,056
-	+	+	5,410±0,001	9,278±0,899	0,455±0,103
+	+	+	5,410±0,001	15,908±0,409	0,156±0,011

Die ermittelten Parameter zeigen einen relativ gleichbleibenden Gitterparameter, welcher nur in geringem Maße schwankt. Weiter ist erkennbar, dass die Temperatur ein entscheidender Faktor bezüglich der Kristallitgröße ist. Die ermittelte Gitterspannung zeigt ein erwartetes Verhalten, da sie für kleinere Kristallitgrößen höhere Werte besitzt. Die Entspannung des Gitters wird hierbei eher durch eine erhöhte Temperatur, als durch den längeren Zeitraum der Calcinierung erreicht. Weiter wird der geringste Spannungswert bei einer hohen Temperatur und langen Calcinierungszeit erreicht, was einem normalen Verhalten entspricht. Die weitere Auswertung der Kristallitgrößen und der Gitterspannung ist zu einem späteren Abschnitt dieses Kapitels beschrieben (Abschnitt 2.3.2.2)

2.3.2.1. Faktorenplanauswertung bezüglich der oxidativen Bromierung

Nach der Calcinierung bei der jeweiligen Temperatur wurden nachfolgend die Aktivitäten der Partikel gemäß ihrer Fähigkeit Phenolrot oxidativ zu bromieren bestimmt (Beschreibung der Testdurchführung siehe Abschnitt 5.3.1.). Dazu wurden die jeweiligen Proben mit einem Plattenleser (TECAN Infinite 200Pro) gemäß der Umsetzung von Phenolrot zu Bromphenolblau hin untersucht. Die ermittelten Werte der Steigungen (ermittelt bei der Wellenlänge von 590 nm innerhalb der ersten Minuten) sind hierbei proportional zur Aktivität der Partikel. Die ermittelte Aktivität stellt die Antwortgröße (Effekt) des Systems dar und kann damit entsprechend der Matrizendarstellung über ein Regressionsmodell beschrieben werden (Abbildung 2.86).^{451,452} Gleichung 22 beschreibt das dem 2³-Faktorenplan zugrunde liegende lineare Regressionsmodell. Hierbei gilt für die Regressionsparameter, dass $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ entspricht, sodass die Wechselwirkungsparameter nicht doppelt aufsummiert werden.

$$\hat{A} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i p_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} p_i p_j + \sum_{i=1}^{k-2} \sum_{j=i+1}^{k-1} \sum_{l=i+2}^k \beta_{ijl} p_i p_j p_l + \epsilon \quad (22)$$

Werden nun die hier verwendeten Parameter in das Model eingebracht, so ergibt sich für den durchgeführten Faktorenplan Gleichung 23, welche das Regressionspolynom zeigt.

$$\begin{aligned} \hat{A} = & \beta_0 + \beta_T \cdot T + \beta_{pH} \cdot pH + \beta_{T \times pH} \cdot T \times pH + \beta_t \cdot t + \beta_{T \times t} \cdot T \times t \\ & + \beta_{pH \times t} \cdot pH \times t + \beta_{T \times pH \times t} \cdot T \times pH \times t \end{aligned} \quad (23)$$

Das erhaltene Regressionspolynom spiegelt die jeweiligen Effekte der Einzel-, sowie Wechselwirkungskomponenten dar. Die Regressionsparameter (β -Parameter) sind durch die Korrelation zwischen Effekt (Systemantwort) und Faktoren-Matrix gegeben. Sie

spiegeln den mittleren Einfluss auf das Regressionspolynom dar. Die einzelnen Regressionsparameter sind über Gleichung 24 zugänglich.

$$\beta_i = \frac{\sum_1^n x_{i,n} \cdot y_n}{n} \quad (24)$$

Hierbei erfolgt die Aufsummierung, bezüglich der Vorzeichen aus dem Faktorenplan ($x_{i,n}$) und der jeweiligen Antwortgröße (y_n Aktivität des Versuches) (siehe auch Abbildung 2.86.). Tabelle 2.23. zeigt die ermittelten Steigungen (y_n mit n als Versuchsnummernindex) der oxidativen Bromierung, sowie die ermittelten Regressionsparameter (β_i mit i als Parameterindex für die Haupt- und Wechselwirkungen).

Tabelle 2.23.: Systemantworten der Messung und Regressionsparameter. „ y_n “ zeigt die ermittelten Steigungen der oxidativen Bromierung. „ β_i “ zeigt die Regressionsparameter ermittelt für die einzelnen Faktoren der Faktoren-Matrix.

n	y_n	i (x_i)		β_i
Versuchsnummer	a.u. $s^{-1} \cdot 10^{-4}$	Parameterindex		a.u. $s^{-1} \cdot 10^{-4}$
1	1,414±0,300	1	I	1,40
2	2,047±0,200	2	T	0,089
3	1,599±0,315	3	pH	0,0383
4	2,180±0,659	4	T×pH	-0,0660
5	1,008±0,691	5	t	-0,406
6	0,995±0,446	6	T×t	-0,215
7	1,240±0,255	7	pH×t	-0,0413
8	0,751±0,222	8	T×pH×t	-0,0530

Durch Summation der einzelnen Regressionsparameter sind die Hauptwirkungen der einzelnen Komponenten bestimmbar. Dabei wird der entsprechende Regressionsparameter der Hauptwirkung (T / pH / t) zusammen mit dem Gesamtparameter (I) im betrachteten Intervall (-1 (untere Grenze) / +1 (obere Grenze)) berechnet. Exemplarisch ist dies in Gleichung 25 für die Temperatur gezeigt.

$$\begin{aligned} T - \text{Effekt}(400 \text{ }^{\circ}\text{C}) &= \beta_0 + \beta_T \cdot (-1) \\ T - \text{Effekt}(600 \text{ }^{\circ}\text{C}) &= \beta_0 + \beta_T \cdot (+1) \end{aligned} \quad (25)$$

Die so berechneten Werte sind ein direktes Maß für die Hauptwirkung des Parameters aus dem Regressionsmodel. Abbildung 2.88. zeigt die Haupteffektwirkungen der einzelnen Parameter auf die Bromierung von Phenolrot. Qualitativ sind bei einer hohen Temperatur und einer niedrigen Calcinierungszeit die höchsten Steigungen und damit auch die höchsten Aktivitäten erkennbar. Diese erste qualitative Analyse zeigt, dass eine

Kombination aus hoher Temperatur und niedrigen Zeiten Partikel mit einer hohen Aktivität bildet.

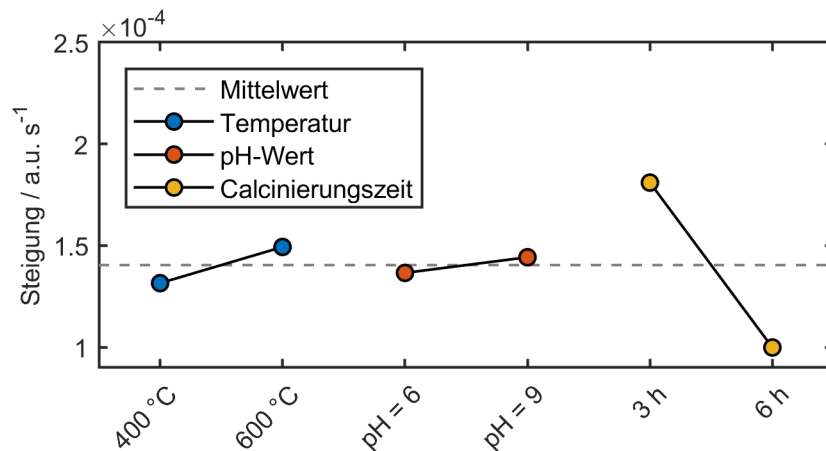


Abbildung 2.88.: Hauptwirkungen des Faktorenplanes.

Es ist zu erkennen, dass die Calciniierungszeit einen starken Effekt auf die Aktivität der Partikel hat. Dieser Faktor scheint klar dominierend, gegenüber den anderen Parametern, zu sein. Eine kurze Reaktionszeit ist daher zu favorisieren. Weiter liefern eine hohe Temperatur, sowie ein hoher pH-Wert die aktivsten Partikel. Ob diese Parameterwahl erfolgsversprechend ist, kann nur durch die Analyse der Wechselwirkungen entschieden werden. Abbildung 2.89. zeigt die Wechselwirkungseffekte der jeweiligen Kombination. Hierbei ist es entscheidend, ob die Parameter voneinander abhängig oder unabhängig variierbar sind. Die Wechselwirkungseffekte werden ebenfalls durch Summation bestimmt, wobei hier die jeweiligen gekreuzten Produkte zu ermitteln sind.^{451–453}

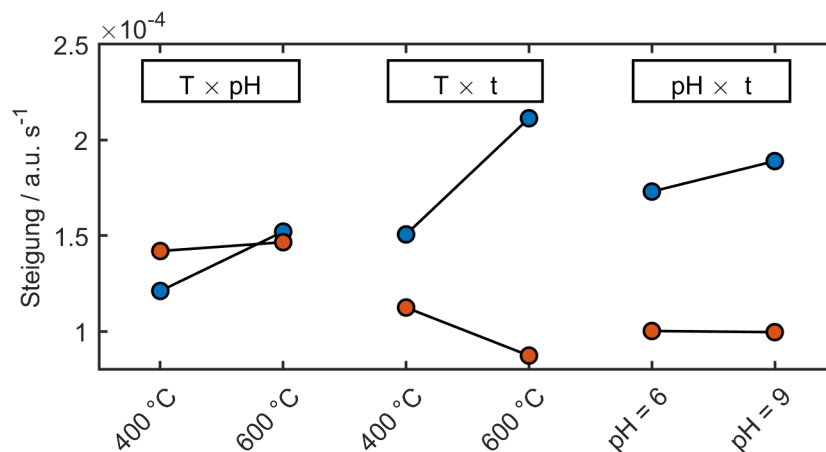


Abbildung 2.89.: Wechselwirkungseffekte der einzelnen Parameterkombinationen. Der erste Kombinationsparameter ist auf der Abszissenachse dargestellt, der zweite Parameter der Kombination ist farblich markiert (Rot: obere Grenze / Blau: untere Grenze).

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass die jeweiligen Kombinationen voneinander nicht unabhängig und somit nicht variabel veränderbar sind. Die $T \times \text{pH}$ Wechselwirkung hat im betrachteten Intervall einen Schnittpunkt, wodurch diese beiden Parameter eine starke Abhängigkeit voneinander zeigen.

Temperatur und pH-Wert sind daher nicht frei wählbar und es zeigt sich, dass ein hoher (basischer) pH-Wert (rote Werte der $T \times \text{pH}$ Wechselwirkung) durch den annähernd parallelen Verlauf gegenüber der Abszisse von der Temperatur her relativ unbeeinflusst ist. Dem entgegen steht, dass bei einem niedrigen (sauren) pH-Wert (blaue Werte der $T \times \text{pH}$ Wechselwirkung) eine hohe Temperatur besser geeignet ist.

Die beiden anderen Wechselwirkungen zeigen zwar ebenfalls eine Abhängigkeit voneinander, sie zeigen allerdings keinen Schnittpunkt im betrachteten Intervall. Wiederum zeigt die $\text{pH} \times t$ Wechselwirkung die geringste Abhängigkeit, da beide Geraden annähernd parallel im betrachteten Bereich verlaufen.

Es ist weiter zu erkennen, dass die Kombination aus einer hohen Temperatur und einer niedrigen Calcinierungszeit ($T \times t$) den größten Nutzen hat. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass bei einer hohen Calcinierungszeit, eine niedrigere Temperatur die höhere Aktivität aufweist. Im Grunde verlaufen auch hier beide Wechselwirkungsfaktoren nicht parallel zur Abszisse und zeigen daher eine Abhängigkeit. Ein hoher Zeitfaktor zusammen mit einer niedrigen Temperatur könnte darauf hindeuten, dass besonders die Kristallinität (hoch bei hohen Zeiten und hohen Temperaturen / niedrig bei niedrigen Zeiten und niedrigen Temperaturen) einen entscheidenden Faktor für die Aktivität darstellt. Es zeigt sich bei den Wechselwirkungen weiter, dass eine niedrige Calcinierungszeit, die jeweils höchste Aktivität aufweist und diese der fast alleinige ausschlaggebende Faktor zu sein scheint.

Um einen weiteren Einblick in die Abhängigkeiten zu bekommen, ist die Betrachtung der berechneten Hyperflächen, ausgehend des linearen Regressionsmodells, möglich. Für die Berechnung wurden die dritten Parameter, der einzelnen Wechselwirkungen, konstant gehalten und die Hyperfläche ausgehend der variablen Wechselwirkungen berechnet. Abbildung 2.90. zeigt die ermittelten Flächendarstellungen. Die erhaltenen Konturauftragungen zeigen die Krümmung der jeweiligen Flächen. Anhand dieser Flächen ist erkennbar, dass sich eine kurze Calcinierungszeit besonders stark auf die Aktivität der Partikel auswirkt.

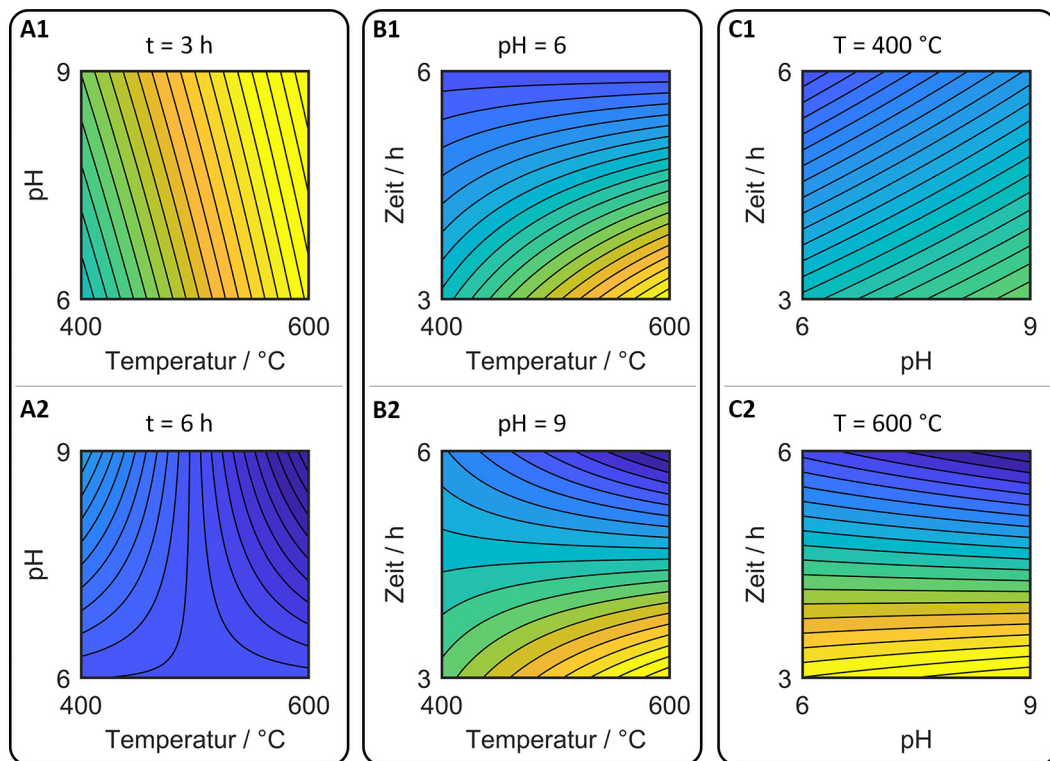


Abbildung 2.90.: Wechselwirkungshyperflächen der Regressionsparameter. Die jeweils konstant gehaltene Größe ist über den Diagrammen angegeben. Die Höhe der Aktivität ist durch die Farbe der Flächen gegeben (blau: $8 \cdot 10^{-5}$ a.u. s^{-1} / gelb: $2 \cdot 10^{-4}$ a.u. s^{-1}).

Die T-pH Hyperfläche (Abbildung 2.90.A1) zeigt, dass die maximale Aktivität bei einem hohen pH-Wert der Ausgangsmischung, sowie einer hohen Temperatur erreicht wird. Bei einer langen Calcinierungszeit hingegen (Abbildung 2.90.A2) ist die Aktivität innerhalb des gesamten Bereiches niedrig. Weiter verläuft sie dort nicht homogen und die Fläche ist dementsprechend gekrümmt. Die Betrachtung der T-t Hyperflächen (Abbildung 2.90.B1 und B2) zeigt weiter, dass sich auch in diesem Fall bei beiden pH-Werten eine maximale Aktivität für eine hohe Temperatur, sowie einer kurzen Calcinierungszeit finden lässt. Die Hyperflächen sind dementsprechend in Richtung dieser Kombination gekrümmt. Bei Betrachtung der pH-t Hyperfläche für den Fall einer hohen Temperatur (Abbildung 2.90.C2) verläuft die Hyperfläche fast parallel mit dem pH-Wert. Daher kann gesagt werden, dass bei einer kurzen Calcinierungszeit und hohen Temperatur, der pH-Wert sehr variabel zu sein scheint.

Ein variabler pH-Wert könnte sich in Bezug auf die Substitution als gut herausstellen, da so die Fällung von Metallsalzen bei zu basischen Bedingungen vermieden werden könnte. Um die wahren Effekte von einer eventuellen Zufallsstreuung der Effekte zu unterscheiden wurde weiter ein Wahrscheinlichkeitsnetz (Normal-Wahrscheinlichkeits-Diagramm) der Werte erstellt. Für diese Darstellung wurden die Regressionsparameter

(Effekteinflüsse) nach ihren Zahlenwerten hin von klein nach groß geordnet. Anschließend erfolgte die Wahrscheinlichkeitsbildung aufgrund ihrer Position ($i = 1, 2, 3, \dots, n$ mit $n = \text{Anzahl der Regressionsparameter}$), welche den Bezug zur Normalverteilung darstellt.^{456,457} Gleichung 26 zeigt die zugrunde liegende Gleichung.^{456,457}

$$P' = \frac{(i - 0,5)}{n} \quad (26)$$

Die den Wahrscheinlichkeiten zugeordneten Effekte wurden dann im Diagramm gegeneinander aufgetragen. Wahre Effekte sollten, gemäß des Modells einer Normalverteilung, nicht normalverteilt sein und somit nicht entlang der Geraden liegen. Abbildung 2.91. zeigt die ermittelten Daten und deren Auftragung.^{451,452,457,458}

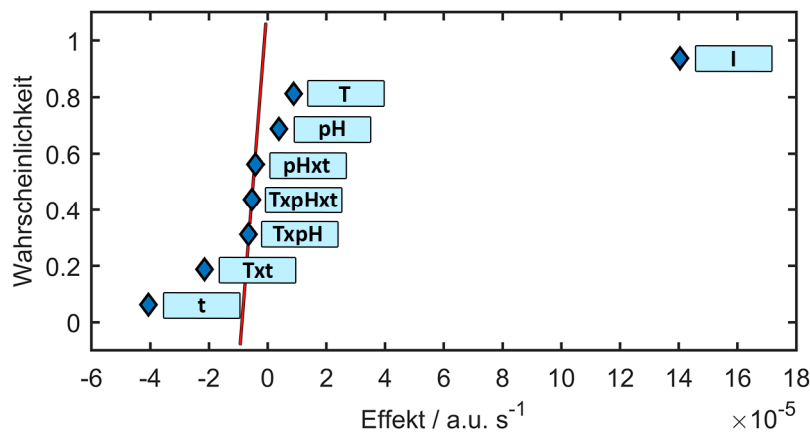


Abbildung 2.91.: Normalenauftragung der Effekte.

Auch in dieser Auftragung zeigt die Calcinierungszeit, die größte Abweichung, bezogen auf die normalen Effekte. Der Parameter „I“ ist hierbei ein Gesamteffektparameter, welcher bereits an sich nicht normalverteilt vorliegen kann und daher eine große Abweichung gegenüber der Geraden zeigt. Die jeweiligen Wechselwirkungseffekte liegen, bis auf die $T \times t$ -Wechselwirkung, auf einer Geraden, wodurch in diesem Fall ein wahrer Effekt der Wechselwirkungen ($pH \times t$, $T \times pH \times t$ und $T \times pH$) zwar nicht auszuschließen ist, dennoch scheinen diese Effekte eher normalverteilt zu sein. Alle Haupteffekte liegen nicht auf der Geraden und scheinen somit weitestgehend wahre Effekte zu sein, dabei ist zu erkennen, dass der pH-Wert als Effekt den geringsten Einfluss auf die Aktivität hat. Die Prüfung auf Normalverteilung zeigt, dass besonders die Temperatur und die Calcinierungszeit einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Materialien haben. Abbildung 2.92. zeigt die Auftragung sortiert nach der Calcinierungszeit. Alle Effektwerte / Aktivitäten sind bei niedrigen Calcinierungszeiten erhöht. Weiter sind diese für hohe Temperaturen ebenfalls am höchsten.

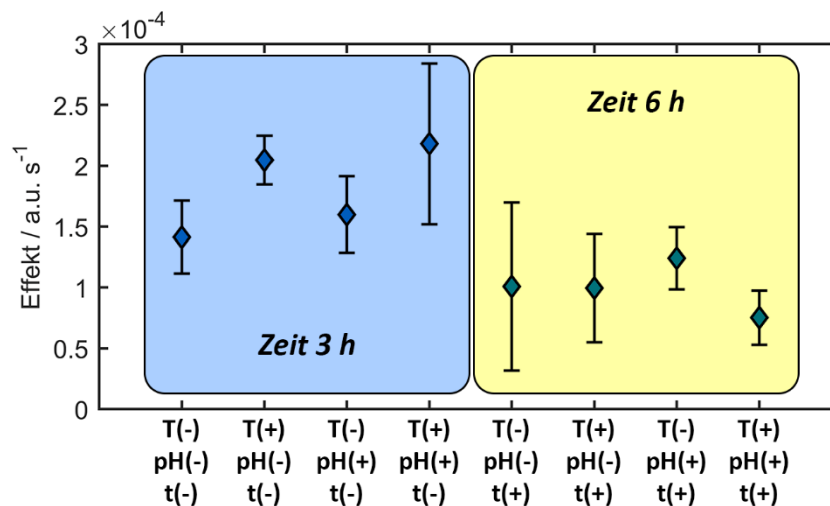


Abbildung 2.92.: Auftragung der Aktivität gegenüber der Sortierung nach der Calcinierungszeit. Die jeweiligen Ober- und Untergrenzen sind durch + und - gekennzeichnet.

Der hier vorliegende Faktorenplan zeigt, dass generell eine hohe Temperatur gewählt werden sollte. Weiter ist die Calcinierungszeit möglichst niedrig einzustellen. Als optimale Prozessfaktoren wurden daher für den hier vorliegenden Fall, auch bezüglich der Substitution mit anderen Ionen, eine hohe Temperatur, eine niedrige Calcinierungszeit und ein hoher pH-Wert als optimale Faktoren festgelegt.

2.3.2.2. Faktorenplanauswertung bezüglich Kristallitgröße und Gitterspannung

Eine weitere Datenauswertung anhand der Effekt- und Regressionsparameter des Faktorenplanes konnte über die ermittelten Kristallitparameter (Kristallitgröße und Gitterspannung) erfolgen. Hierbei wurden die durch Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme erhaltenen Parameter wiederum als Antwort in den Faktorenplan eingepflegt und ausgewertet.

Abbildung 2.93. zeigt die Abhängigkeit der Kristallitdomänenengröße und der Gitterspannung von den jeweiligen Haupteffekten. Wie zu erwarten, verlaufen beide Parameter gegenläufig. Aufgrund einer hohen Temperatur nehmen die kristallinen Domänen von ihrer Größe her stärker zu, als bei einer niedrigen Temperatur. Im Gegenzug dazu nimmt die Gitterspannung, wie zu erwarten, bei einer hohen Temperatur ab. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Temperatur in diesen Fällen den entscheidenden Faktor ausmacht und die Zeit für die Calcinierung weniger stark ins Gewicht fällt. Ebenfalls scheint der pH-Wert keinen großen Einfluss auf die beiden Parameter zu haben, wobei man für höhere pH-Werte eine größere Gitterspannung beobachtet, welche durch eventuelle Oberflächenladungen und deren Abstoßung zustande kommen könnte.

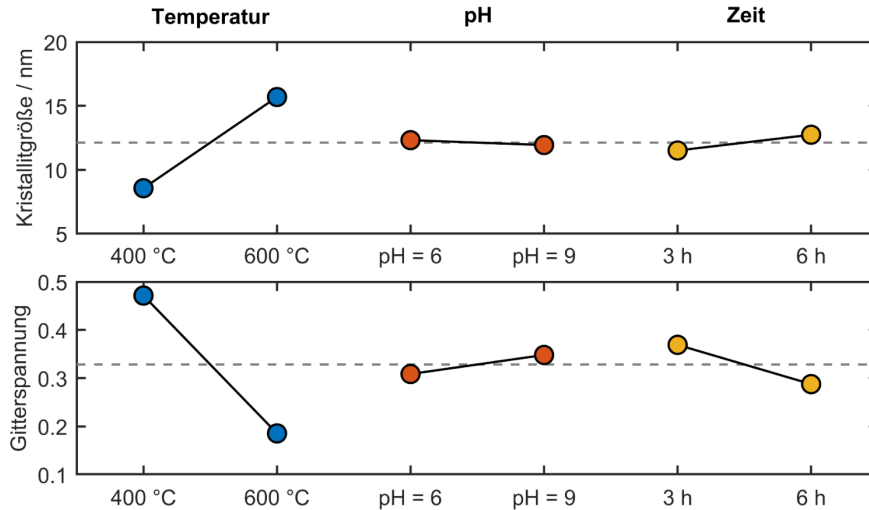


Abbildung 2.93.: Darstellung der Haupteffekte und deren Einfluss auf die Kristallitgröße (oben) und Gitterspannung (unten).

Die Haupteffekte und deren Wirkung auf die Kristallitgröße sowie Spannung sind daher im normalen und erwarteten Bereich. Die Darstellung der Wechselwirkungsparameter ist in Abbildung 2.94. gezeigt.

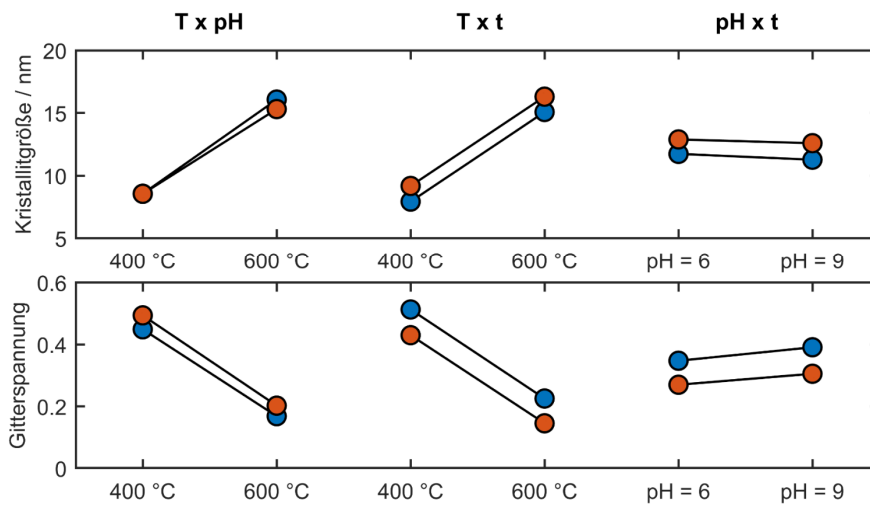


Abbildung 2.94.: Darstellung der Wechselwirkungseffekte und deren Einfluss auf die Kristallitgröße (oben) und Gitterspannung (unten). Aufgetragen ist die Antwortgröße gegen den ersten Kreuzparameter. Der zweite Parameter ist in Farben codiert (Rot: obere Grenze / Blau: untere Grenze).

Anhand der Wechselwirkungseffekte ist zu erkennen, dass alle Parameter nahezu parallel zueinander verlaufen. Daher lassen sich diese innerhalb der Synthese unabhängig voneinander ändern und weisen keine Beziehung zueinander auf. Wiederum ist auch zu erkennen, dass in den Wechselwirkungsparametern ein normales und erwartetes

Verhalten besteht. In beiden Wechselwirkungen, bezüglich der Temperatur, sind die Änderungen stark durch die Temperatur vorgegeben. Die Wechselwirkung bezüglich des pH-Wertes und der Zeit ist wiederum gering und hat kaum einen Einfluss auf die Antwortparameter (Kristallitgröße und Gitterspannung). Bezüglich der Hyperflächen und deren Darstellung, zeigen die Abbildungen 2.95. (Kristallitdomänengröße) und 2.96. (Gitterspannung) ebenfalls ein normales und erwartetes Verhalten. Die beiden Hyperflächendarstellungen sehen hierbei fast spiegelbildähnlich in allen Faktoren aus. Es wird daher angenommen, dass besonders in Bezug auf die Aktivität, keiner der beiden Faktoren (Domänengröße oder Gitterspannung) im Vordergrund stehen kann. Weiter ist, durch die Wahl der Parameter aus der Aktivitätsuntersuchung (T : 600 °C / pH: 9 / t : 3 h), eine große Domänengröße bei kleiner Gitterspannung wohl am besten geeignet. Das dies allerdings die besten morphologischen und strukturellen Faktoren bezüglich des Partikels sind, ist allerdings fraglich, da kleinere Partikel mit höheren Defektdichten reaktiver sein sollten.

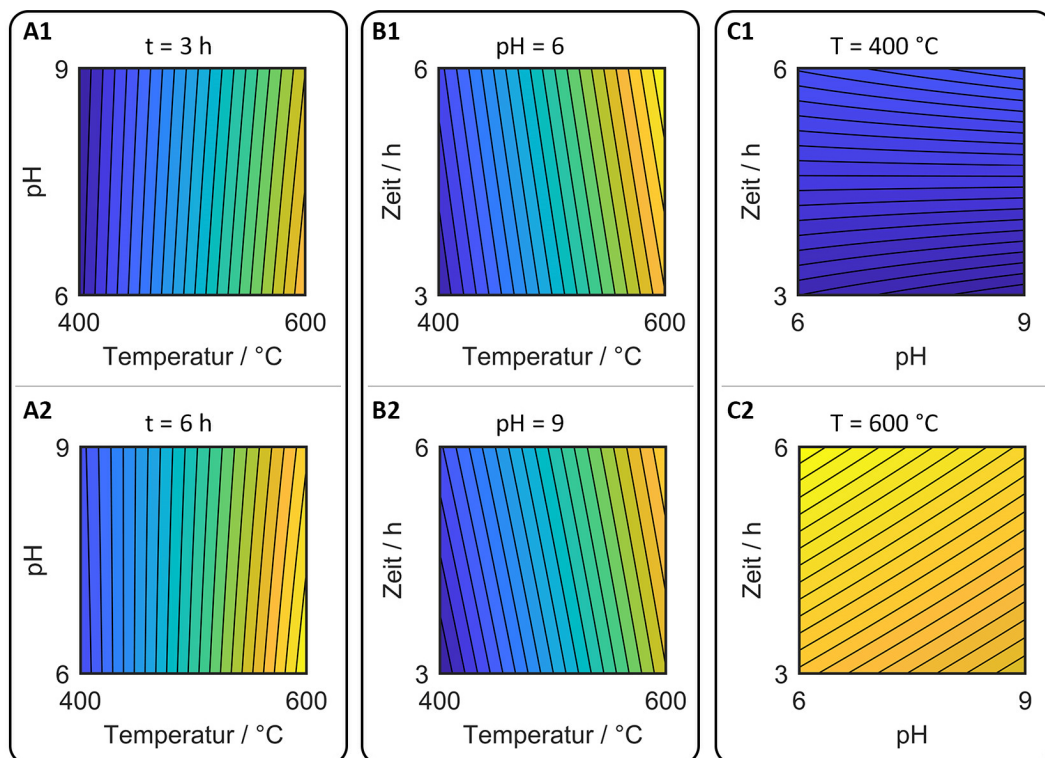


Abbildung 2.95.: Darstellung der errechneten Hyperflächen zur Kristallitdomänengröße aus dem Regressionspolynom unter Betrachtung eines statischen Faktors. Statische Faktoren: A1/2 (Zeit 3 h / 6 h) | B1/2 (pH 6 / 9) | C1/2 (Temperatur 400 °C / 600 °C). (Farbskala-Kristallitgröße: Blau=7,8 nm nach Gelb=16,7 nm).

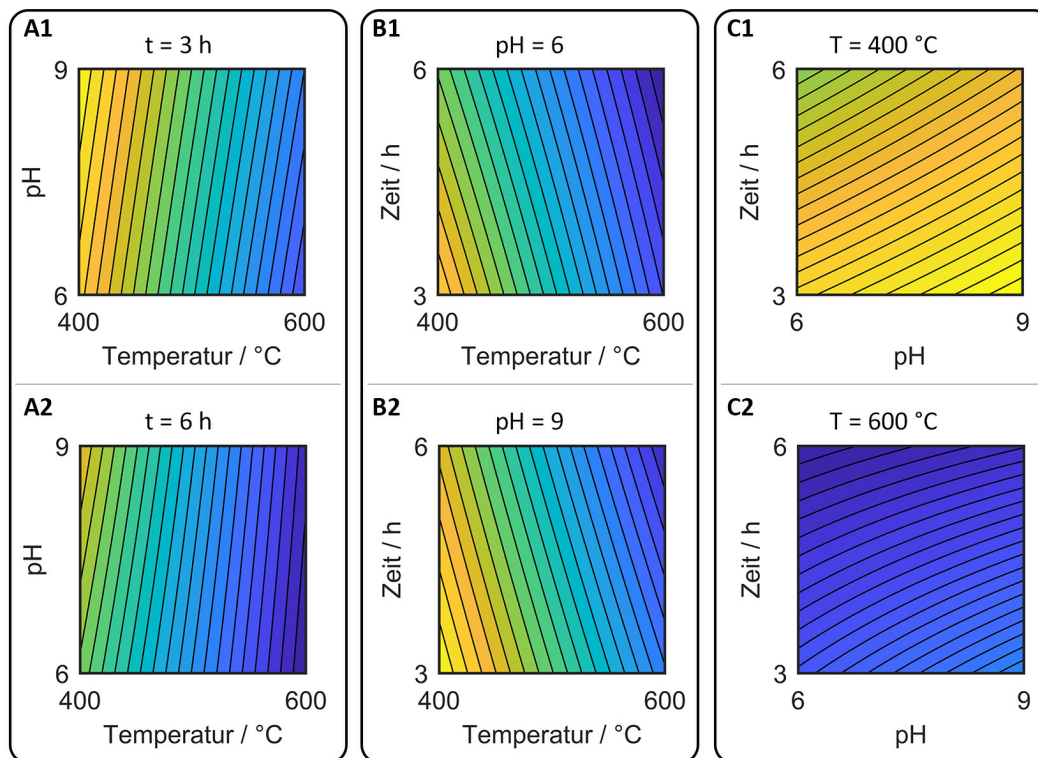


Abbildung 2.96.: Darstellung der errechneten Hyperflächen zur Gitterspannung aus dem Regressionspolynom unter Betrachtung eines statischen Faktors. Statische Faktoren: A1/2 (Zeit 3 h / 6 h) | B1/2 (pH 6 / 9) | C1/2 (Temperatur 400 °C / 600 °C). (Farbskala-Gitterspannung: Blau=0,135 nach Gelb=0,533).

Bei den Faktoren der Kristallitdomänenengröße und der Gitterspannung wird es sich wohl um ein ausbalanciertes System handeln, wobei alle Parameter bezüglich der Kristallitgröße und Gitterspannung im Einklang mit einer Reaktivität stehen werden.

Bezüglich der Kombination aus T: 600 °C / pH: 9 / t: 3 h (Tabelle 2.22.) ist erkennbar, dass die Domänenengröße und die Gitterspannung jeweils mittlere Werte, in Bezug auf die Maximalwerte aufweisen (Kristallitgröße $d=14,722\pm0,584$ nm / Gitterspannung $0,249\pm0,025$). Dennoch zeigen die ermittelten Hyperflächen der Abbildungen 2.95. und 2.96. ein erwartetes Verhalten.

Bezüglich der Auswertung von möglichen wahren Effekten und deren Unterscheidung zu statistisch normalverteilten, zeigt Abbildung 2.97., dass im Falle der Kristallitdomänenengröße nur die Temperatur als wahrer Faktor anzunehmen ist. Die Zeit zeigt nur eine leichte Abweichung von der Normalverteilung könnte allerdings ebenfalls einen wahren Faktor darstellen. Im Falle der Gitterspannung zeigt sich deutlicher, dass die Zeit hier einen stärkeren Einfluss zu haben scheint, da sie weiter von der idealen Linie abweicht. Hier ist auch zu erkennen, dass der pH-Wert ein wahrer Faktor bezüglich der Änderung der Gitterspannung sein könnte. Dies wäre aufgrund von Ladungen auf der

Oberfläche und der damit verbundenen Abstoßung denkbar, allerdings ist zu beachten, dass die Abweichung von der Ideallinie nur gering ist.

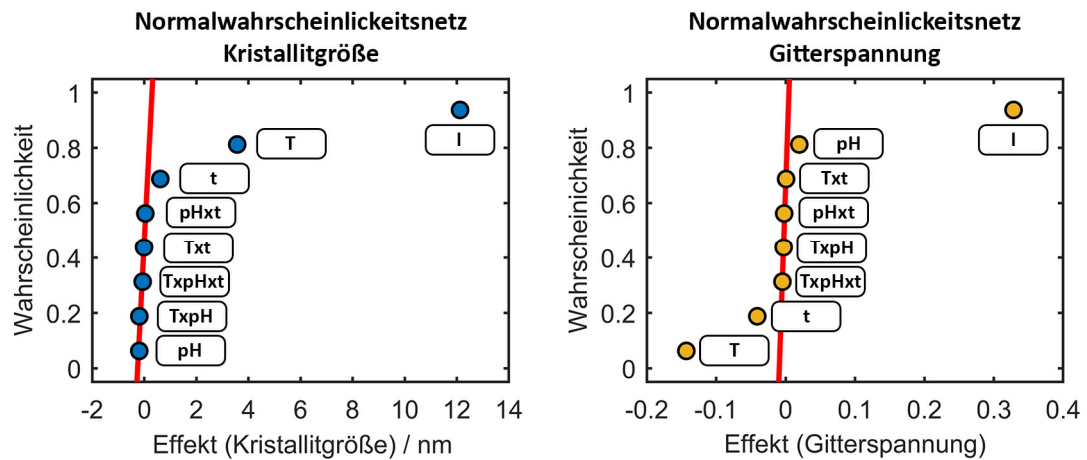


Abbildung 2.97.: Normalwahrscheinlichkeiten und deren Verteilung bezüglich der Kristallitgröße (links) und Gitterspannung (rechts).

Insgesamt zeigt die Faktorenplananalyse, dass die Partikel bezüglich ihrer Aktivität eine eindeutige Abhängigkeit von der Calcinierungszeit und Temperatur aufweisen. Der letztgenannte Parameter spielt allerdings im morphologischen/strukturellen Bereich eine große Rolle. Die Zeit hingegen hat hier nur eine untergeordnete Rolle. Es lässt sich somit sagen, dass besonders die Optimierung der Temperatur den höchsten Stellenwert innerhalb der Synthese beigemessen werden muss.

2.3.3. Bismut Substitution und Charakterisierung

2.3.3.1. Synthese bei 600 °C gemäß Faktorenplan

Die Substitution mit Bismut erfolgte zunächst nach dem Muster der Faktorenplan Untersuchung (genaue Synthese siehe Abschnitt 4.3.2.). Mischungen von Cernitrat mit den entsprechenden Mengen an Bismutnitrat wurden zuerst in einer wässrigen Citronensäure-Lösung gelöst/dispergiert. Bismutnitrat zeigt sich hier als schwer in wässriger Umgebung löslich. Auch in citronensaurer-Lösung konnte Bismutnitrat nicht direkt gelöst werden. Durch Zugabe von Ammoniak und Einstellen eines basischen pH-Wertes wurden allerdings transparente, bei hohen Cerkonzentrationen gefärbte, Mischungen erhalten. Bismutnitrat löste sich in citronensaurer Lösung erst durch Zugabe der Base. Abbildung 2.98. zeigt die erhaltenen Sole nach basisch stellen der Mischungen. Zu erkennen ist eine gelbe Farbe, welche auf die Anwesenheit von Cer in seiner +IV-Oxidationsstufe hindeutet.⁴⁵⁹ Die Mischungen entfärben sich mit zunehmenden

Bismutgehalt, wobei sich in diesem Fall am wahrscheinlichsten Bismutcitrat als farblose Komponente bildet.

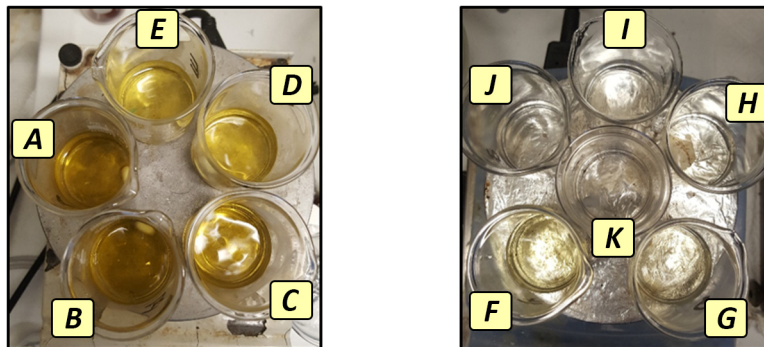


Abbildung 2.98.: Mischungen der Substitution mit steigendem Bismut Gehalt bei gleichbleibender Gesamtstoffmenge ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ mit A: $x=0$ - K: $x=1$).

Die zu farblosen Gelen verarbeiteten Sole wurden anschließend im Ofen bei 600 °C calciniert. Abbildung 2.99. zeigt die Pulverdiffraktogramme mit steigendem Gehalt an Bismut.

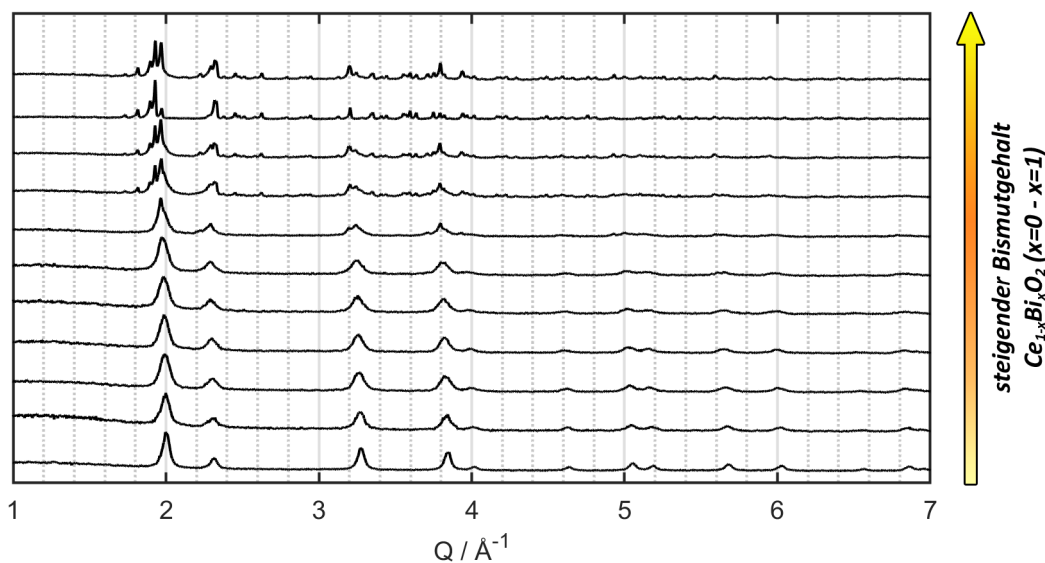


Abbildung 2.99.: Pulverdiffraktogramme der Sol-Gel Partikel mit steigendem Bismutgehalt synthetisiert bei 600 °C.

Die Farbe der erhaltenen Pulver geht von einem fahlen Gelb über einen rötlichen Ton in ein starkes Gelb über. Anhand der Diffraktogramme ist zu erkennen, dass ab einer äquivalenten Menge von 0,5 - 0,6 eq. Bismut eine weitere Phase erhalten wird. Ab 0,7 eq. Bismut ist deutlich eine stark kristalline Nebenphase zu beobachten. Die hier erhaltene(n) Nebenphase(n) konnten, durch Anpassungen der Probe (ohne Cergehalt) zu zwei unterschiedlichen Bismutoxid-Phasen zugeordnet werden. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristallisiert monoklin

in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Raumgruppe 14) und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ in einer tetragonalen $P\bar{4}2_1c$ Modifikation (Raumgruppe 114). Abbildung 2.100. zeigt die Anpassung für die Probe hergestellt aus Bismutnitrat in der Sol-Gel Synthese.

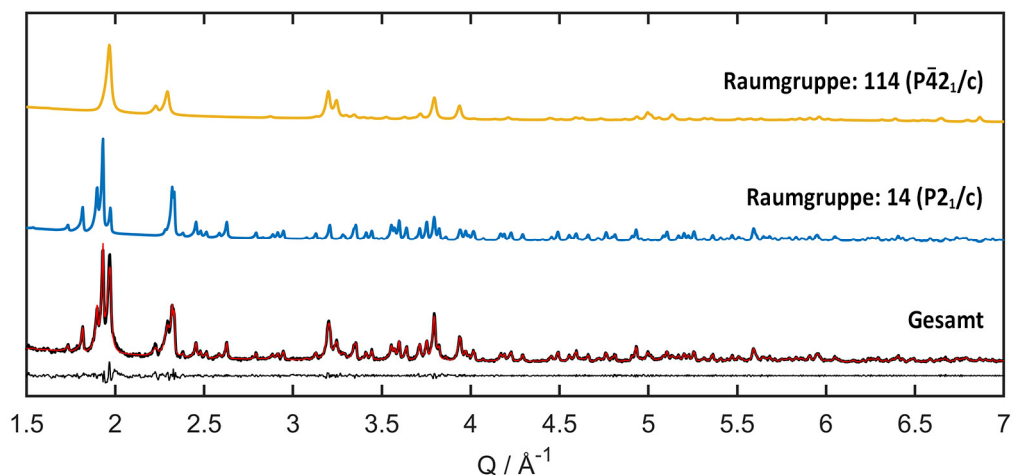


Abbildung 2.100.: Anpassung der reinen Bismutoxid Probe aus der Sol-Gel Synthese. Gezeigt ist das Gesamtdiffraktogramm mit der Differenzkurve und die beiden verfeinerten Einzelspezies.

Es ist zu erkennen, dass die nur aus Bismutnitrat hergestellte Probe (mindestens) zwei Phasen enthält. Die α und β -Phase von Bismutoxid scheinen jeweils vorhanden zu sein. Um einen genaueren Eindruck von der erfolgreichen Substitution zu bekommen, wurde der Gitterparameter durch Pawley-Anpassung der einzelnen Proben bestimmt (Abbildung 2.101.A).

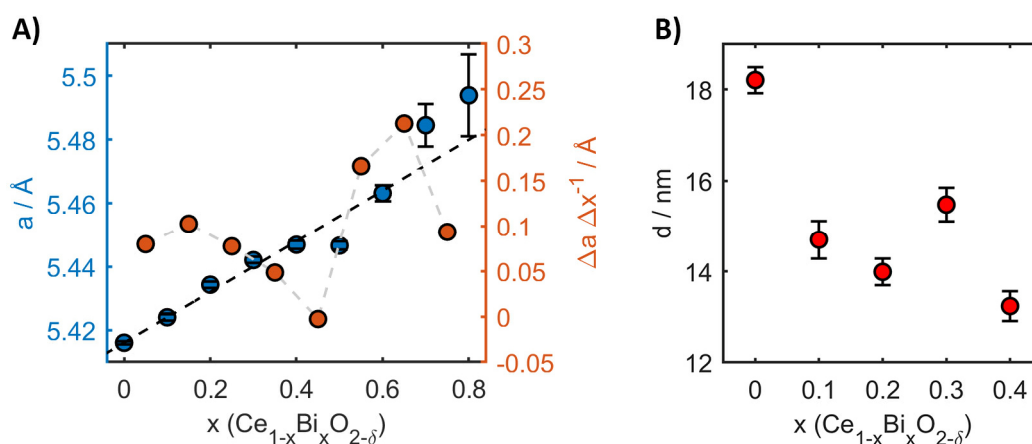


Abbildung 2.101.: (A) Auftragung des Gitterparameters gegen die Soll Konzentration an Bismut innerhalb des Festkörpers. (B) Kristallitgrößen ermittelt mittels Pawley-Anpassung.

Die Anpassung an die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}m$, wurde bis zu einem Gehalt von 0,8 eq. Bismut durchgeführt. Erkennbar ist anhand der Abbildung, dass ab einem Gehalt von

0,4 eq. eine starke Abweichung vom linearen Vegard-Verhalten eintritt. Ab diesem Zeitpunkt liegt wahrscheinlich keine weitere Substitution mit Bismut vor. Im qualitativen Vergleich der ermittelten Werte mit den Diffraktogrammen (Abbildung 2.99.) ist erkennbar, dass sich auch das Diffraktionsmuster ab diesem Zeitpunkt bereits leicht ändert. Weiter zeigt der Verlauf der Ableitung in Abbildung 2.101.A einen Sprung ab einem Gehalt zwischen 0,4 eq. und 0,5 eq. Bismut. Es ist in diesem Sinne davon auszugehen, dass eine weitere Erhöhung des Bismut Anteils im Festkörper bei dieser Methode (bzw. den hier gegebenen Reaktionsbedingungen) nicht durchführbar ist. Im Vergleich zur quasi-hydrothermalen Synthese aus Abschnitt 2.2.3. ist eine leichte Erhöhung des Bismutanteils anhand der Röntgendaten zu erkennen. Weiter ist auch eine Abnahme der Kristallitgröße bei Substitution erkennbar (Abbildung 2.101.B). Die Aktivität, der hier synthetisierten Materialien, wurde über die oxidative Bromierung von Phenolrot untersucht. Abbildung 2.102. zeigt die ermittelte Aktivität der Materialien.

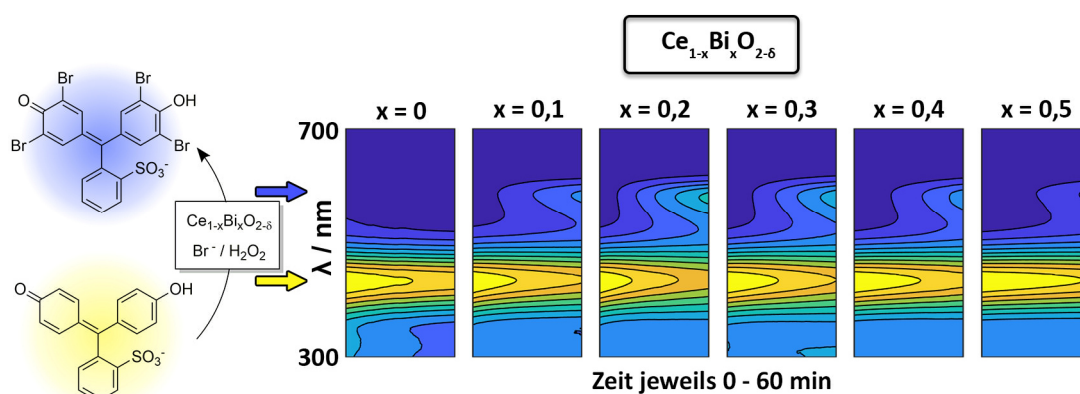


Abbildung 2.102.: Aktivitätsmessung der oxidativen Halogenierung der Sol-Gel Partikel.

Erkennbar ist, dass auch im Falle der Sol-Gel Umsetzung (bei 600 °C) die beste und höchste Aktivität für einen Substitutionsgehalt um die 0,2 eq. Bismut erreicht wird (vergleiche quasi-hydrothermale Synthesen Abschnitt 2.2.3.). Die weitere Aktivität nimmt mit höher steigendem Bismutgehalt ab. Die hier dargestellten Partikel mit geringen Mengen an Bismut scheinen daher für den Einsatz als Katalysator geeignet zu sein. Abbildung 2.103. zeigt die TEM Bilder für die, nach dem linearen vegardschen Verhalten, mit Bismut substituierten Partikel. Zu erkennen sind nanokristalline Domänen von Partikelhaufen. Durch die hier durchgeführte Methode lassen sich aufgrund der Reaktionsbedingungen keine einheitlichen, morphologisch eindeutigen und isolierten Partikel synthetisieren. Dennoch sind die Domänen der agglomerierten Partikel, wie auch nach den Röntgendaten zu urteilen, im nanokristallinen Bereich.

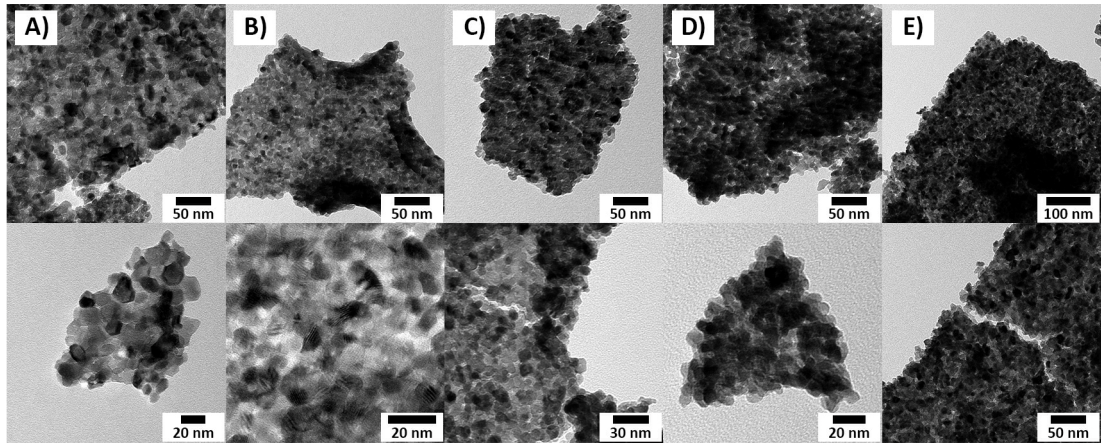


Abbildung 2.103.: TEM Aufnahmen der Sol-Gel Partikel mit unterschiedlichen Bismutgehalten (A – E: 0 – 0,4 eq. Bi) jeweils von oben nach unten gestaffelt.

Die Bestimmung der Oberfläche mittels BET Messung lieferte einen abfallenden Trend in der verfügbaren Oberfläche. Abbildung 2.104. zeigt die verfügbare Oberfläche bezogen auf den Substitutionsgrad an Bismut.

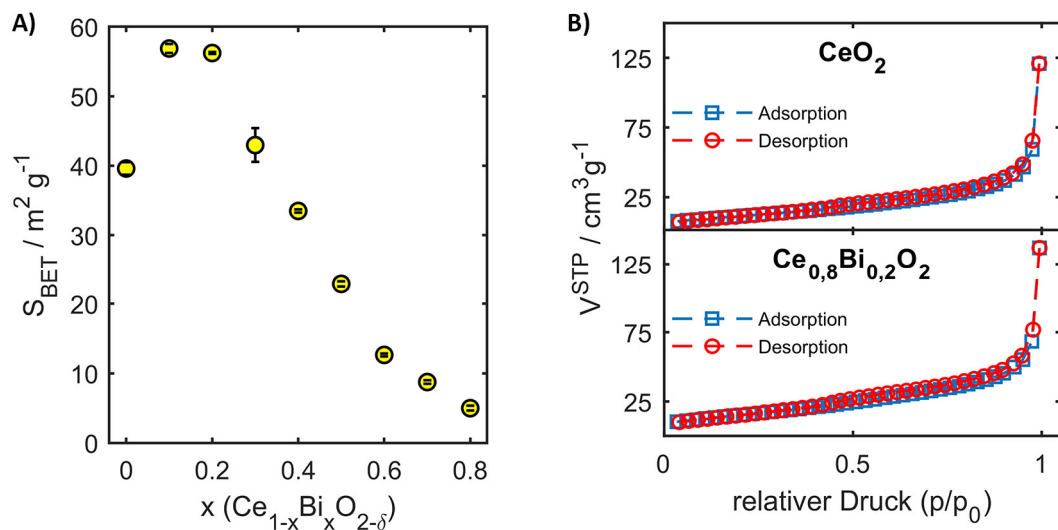


Abbildung 2.104.: BET Messungen der Oberfläche (A) und der Ad- / Desorption bezüglich des relativen Druckes (B).

Der Trend zeigt zuerst eine Zunahme der Oberfläche und nach Überschreiten der 0,2 eq. Bismut fällt diese stark ab. Die erhöhte Oberfläche könnte hierbei ein Faktor sein, wodurch sich die erhöhte Aktivität erklären ließe, allerdings ist anzumerken, dass im Abschnitt 2.2. (hydrothermale Synthesen) die verfügbare Oberfläche von substituierten und nicht substituierten Partikeln ungefähr gleich war, bei dennoch zunehmender Bismutkonzentration. Weiter zeigt Abbildung 2.104., dass die Partikel-Agglomerate trotz der starken Agglomeration und nanokristallinen Domänen keine Porenstruktur aufweisen. Ein Poreneffekt kann daher nicht der Grund für eine erhöhte Aktivität sein.

Wie die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 2.99.) zeigen, liegen ab einer äquivalenten Menge von 0,5 eq. Bismut bereits Fremdphasenreflexe vor. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Fremdphasen durch die hohe Temperatur bedingt entstehen. Die hier gezeigte Synthese, zeigt die Substitution mit Bismut bei einer Temperatur von 600 °C, da hier auch zu Beginn die optimale Temperatur für nicht substituiertes Ceroxid gefunden wurde. Um dennoch auf eine bessere Phasenreinheit, durch den Einfluss der Temperatur, zu prüfen, wurde die Substitution bei einer im Faktorenplan mittleren Temperatur (500 °C siehe nachfolgender Abschnitt 2.3.3.2) durchgeführt. Da die Temperatur an sich einen minimalen Effekt auf die Aktivität hat und die Calcinierungszeit der dominierende Faktor ist, sollte die Wahl einer mittleren Temperatur nicht stark ins Gewicht fallen (siehe auch Abbildungen 2.88. und 2.89.).

2.3.3.2. Synthesen bei 500 °C

Strukturelle Eigenschaften

Die Durchführung, gemäß der Faktorenplanparameter, lieferte gute Ergebnisse bezüglich der Substitution von Ceroxid mit Bismut. Um dennoch einen Einfluss der Temperatur auf die Struktur zu untersuchen wurden zusätzlich Syntheseansätze bei einer niedrigeren Temperatur (500 °C) durchgeführt. Bezüglich der Struktur ergaben sich hierbei, im Vergleich zu den Synthesen bei 600 °C, Unterschiede. Abbildung 2.105. zeigt die gemessenen Diffraktogramme der Proben. Zu erkennen ist, wie auch bei den mit 600 °C calcinierten Proben, eine Verschiebung bei einem Q-Wert um die $2 \text{ \AA}^{-1}$ zu kleineren Werten. Besonders auffällig bei diesen Proben ist der wesentlich homogenere Übergang bei hohen Bismutgehalten im Vergleich zu den in Abbildung 2.99. gezeigten Diffraktogrammen.

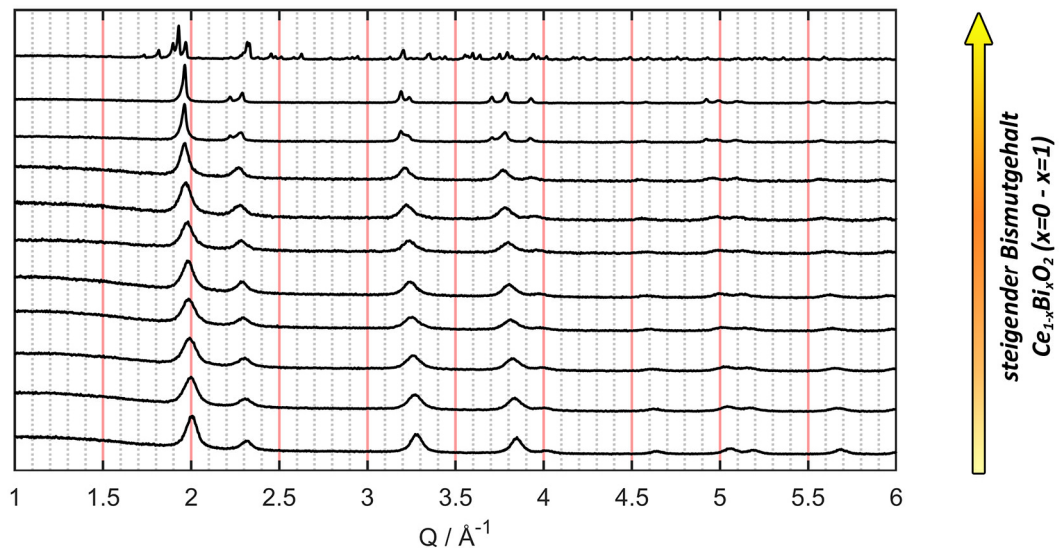


Abbildung 2.105.: Pulverdiffraktogramme der Sol-Gel Partikel mit steigendem Bismutgehalt synthetisiert bei 500 °C.

Ab einem äquivalenten Bismutanteil von 0,8 eq. erkennt man deutlich eine Veränderung in der Struktur der Reflexe. Das Reflexmuster entspricht hierbei der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Raumgruppe 114), welche sich unter anderem auch für die $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Phase finden lässt.^{220,289,341} Die Stabilisierung von metastabilen Bismutphasen ist literaturbekannt und wird oft durch die Zugabe von Seltenerdmetallen realisiert.^{245,259,324,460,461} Übereinstimmend kann der Aufbau der $P\bar{4}2_1c$ Phase durch Symmetrieabbau ausgehend der $Fm\bar{3}m$ Raumgruppe erfolgen. Dieser Symmetrieabbau ist für den Übergang der $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Phase in die $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bekannt und beschrieben.²⁴⁵ Eine Analogie zwischen der gleich vorliegenden Cerianit Phase (Raumgruppe 225), der $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Phase (Raumgruppe 225) und dem entsprechenden Übergang in eine substituierte β - Bi_2O_3 Phase (Raumgruppe 114) ist somit nicht ausgeschlossen. Abbildung 2.106. zeigt die durch Pawley-Anpassung erhaltenen Werte für die Gitterparameter. Im vorliegenden Fall wurden die Anpassungen mit zwei unterschiedlichen Raumgruppen durchgeführt. Wie in der Abbildung zu erkennen, ist die Anpassung mithilfe der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Abbildung 2.106.A) bis zu einem Gehalt von 0,7 eq. Bismut erfolgreich. Die Fehler sind hierbei recht klein und fast vernachlässigbar. Weiter zeigt sich ein erwartetes Vegardsches Verhalten, für die Substitution. Interessant ist in diesem Fall, dass die Substitution wesentlich höher ist, als im Falle der hydrothermalen Partikelsynthesen (siehe Abschnitt 2.2.). Dies liegt wahrscheinlich an der besseren Durchmischung der Ausgangsgemische, da im Falle der Sol-Gel Synthese eine wesentlich homogenere Mischung, aufgrund der direkten Lösung der Metallnitrate über Komplexbildner, erhalten werden kann. Die Anpassung mithilfe des $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ Strukturtyps kann ab einem Gehalt von 0,8 Äquivalenten Bismut nicht mehr durchgeführt werden. Dies zeigt sich durch eine Abweichung vom linearen Verhalten. Allerdings ist aus Abbildung 2.106.B zu erkennen, dass ab diesem Punkt eine Anpassung durch die Raumgruppe $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ erfolgen kann. Die Fehlerwerte nehmen in diesem Falle, verglichen mit den Fehlern der vorherigen Datenpunkte, stark ab. Weiter zeigt sich ein sprunghaftes Verhalten innerhalb der Anpassung.

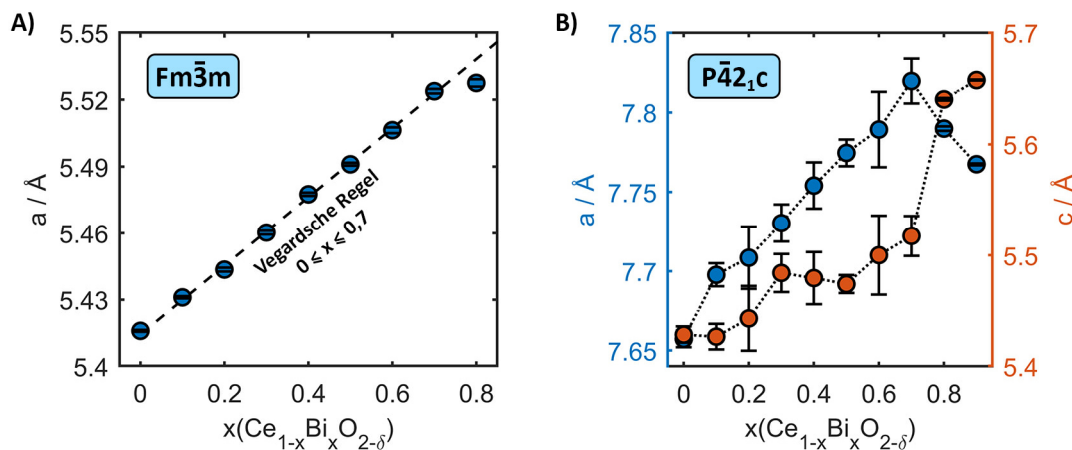


Abbildung 2.106.: Gitterparameter der Pawley-Anpassungen für zwei verschiedene Strukturtypen. (A) Anpassung mit Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Raumgruppe 225). (B) Anpassung mit Raumgruppe $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ (Raumgruppe 114).

Die Pawley-Anpassungen scheinen gut mit den Diffraktogrammen aus Abbildung 2.105. in Übereinstimmung zu stehen. Auch dort ist zu erkennen, dass ab einer Äquivalenten Menge von 0,8 Bismut eine Reflexaufspaltung zu erkennen ist. Diese scheint weiter mit einem Wechsel der Struktur aufgrund der Gruppe-Untergruppen

Beziehung einherzugehen.^{245–247} Die aus den Pawley-Anpassungen erhaltenen Kristallitgrößen sind in Abbildung 2.107. gezeigt. Es ist zu erkennen, dass mit dem Wechsel in den $P\bar{4}2_1c$ -Typ, die Kristallitgröße stark ansteigt, weiter nimmt die Kristallitgröße zu Beginn der Substitution ab und steigt, mit fortlaufender Substitution, wieder an. Um einen Substitutionsgrad mit 0,1–0,3 eq. bezogen auf Cer ist die Kristallitgröße am geringsten.

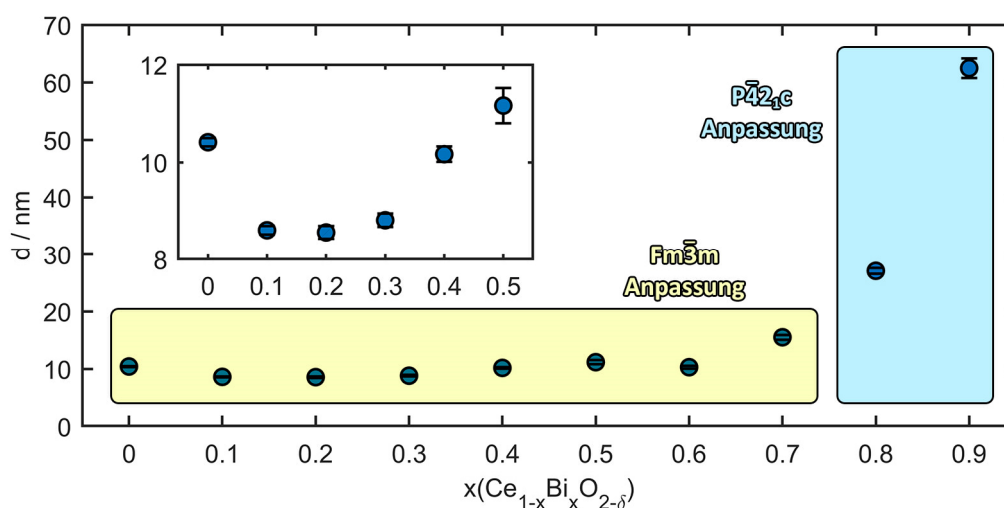


Abbildung 2.107.: Kristallitgrößen aus den Pawley-Anpassungen aufgeteilt auf die jeweilige am besten passenden Raumgruppe.

Aufgrund des, um den Punkt mit 0,2 eq. Bismut, geringsten Kristallitdurchmessers wurden weiter HRTEM-Messungen von unsubstituierten (CeO_2) und mit 0,2 eq. Bismut substituierten ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) Partikeln durchgeführt. Diese zeigen, dass sich kristalline Domänen der Partikel ausbilden, welche isoliert innerhalb eines größeren Verbundes vorliegen. Abbildung 2.108. zeigt die HRTEM Bilder mit den zugehörigen Fourier-Transformationen und Autokorrelationen. Anhand der Daten konnten die in Tabelle 2.24. ermittelten Werte erhalten werden.

Tabelle 2.24.: Fitparameter der Fourier-Transformationen und der Sinusanpassung.

Probe	FFT-Abstand d^{-1} / nm^{-1}	Abstand $d / \text{\AA}$	Periode $P / \text{nm}^{-1}\text{cyclus}^{-1}$	Abstand $d / \text{\AA}$
CeO_2	$3,19(2) \pm 0,00(6)$	$3,13(1) \pm 0,00(6)$	19,9005	$3,15(7)$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	$3,18(7) \pm 0,01(4)$	$3,13(7) \pm 0,01(4)$	20,2522	$3,10(2)$

Die Auswertung erfolgte nach dem in Abschnitt 2.1. dargestellten Verfahren (Gleichungen 8 und 9) über die Anpassung einer Gauss-Lorentz-Funktionssumme für die FFT-Daten und einer Sinusanpassung der Autokorrelationen.

Die Daten zeigen Werte, welche im Bereich um die 3,1 Å liegen und können damit, am wahrscheinlichsten, der Netzebenschar (111) zugeordnet werden.^{318–322}

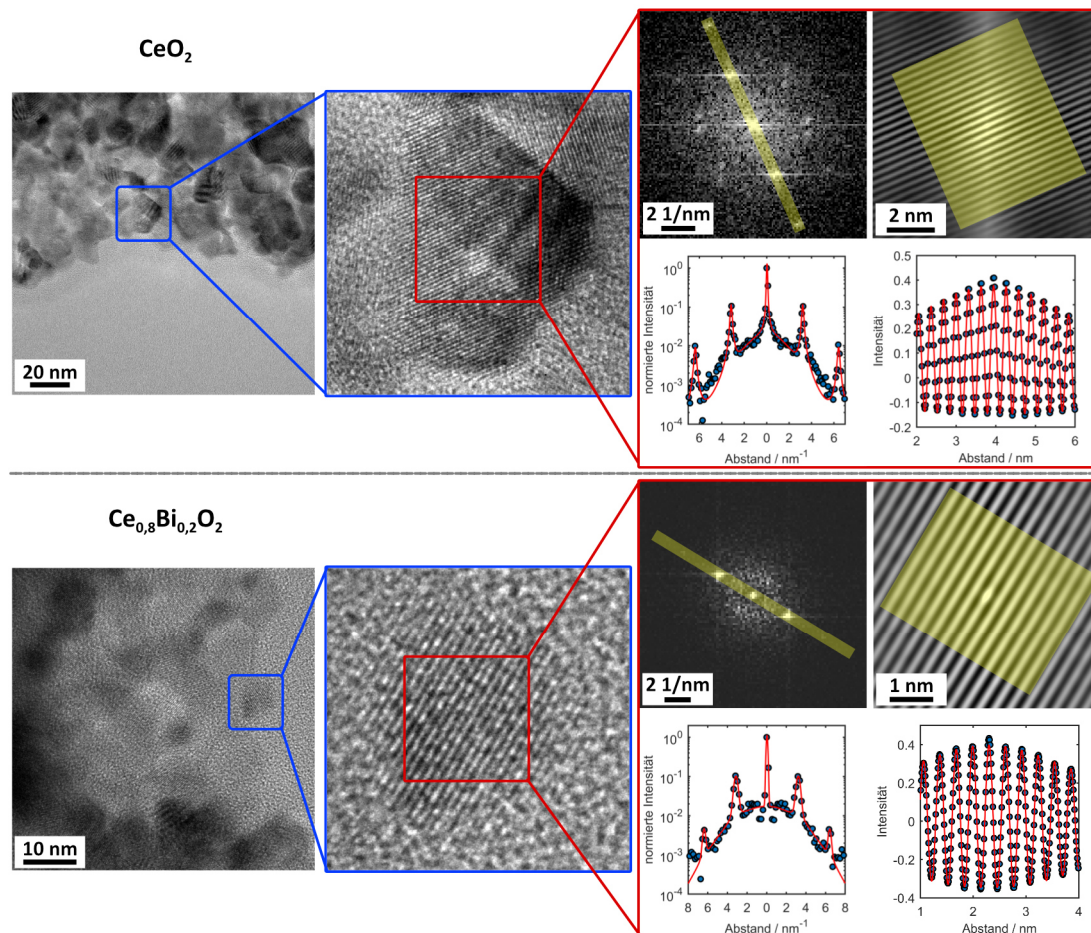


Abbildung 2.108.: HRTEM-Aufnahmen der Sol-Gel-Partikel und deren Fourier-Transformation und Autokorrelation.

Messung der oxidativen Bromierung

Zur Beurteilung der Aktivität der Verbindungen wurden die Partikel hinsichtlich der oxidativen Bromierung untersucht. Die Partikel ließen sich für den Test gut in wässrigen Medien dispergieren. Dies ist, in Bezug auf die Partikel aus den hydrothermalen Synthesen (Abschnitt 2.2.), ein Vorteil, da die hydrothermal synthetisierten Partikel eine schlechte Dispergierbarkeit zeigten.

Abbildung 2.109. zeigt die erhaltenen Partikel als Dispersionen im wässrigen Medium nach Ultraschallbehandlung. Die Partikelsuspensionen zeigen eine Färbung mit ansteigender Konzentration an Bismut, welche allerdings hin zur reinen Bismutverbindung wieder abnimmt.

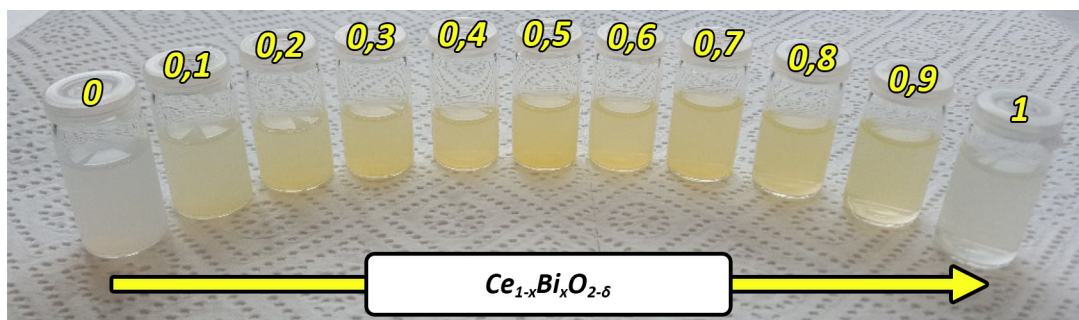


Abbildung 2.109.: Dispersionen der Sol-Gel Partikel in Wasser.

In Abbildung 2.110. sind die Aktivitäten der Partikel durch Konturenplots (für die oxidative Bromierung von Phenolrot) gezeigt. Die Reaktionsdaten der UV/Vis Messungen wurden dazu als Wellenlänge (λ) gegenüber der Zeit (t) aufgetragen. Die Extinktionskomponente ist dann farbcodiert als Höhe innerhalb der $\lambda \times t$ Ebene gezeigt. Erkennbar ist, dass die Probe mit einer äquivalenten Menge von 0,3 eq. Bismut, die höchste Aktivität gemäß dem Aufbau von Bromphenolblau ($\lambda=590$ nm), zeigt.^{76,187} Eine weitere Substitution mit Bismut führt hingegen zu keiner Erhöhung der Aktivität. Vielmehr zeigt sich hier eine abfallende Aktivität bei höheren Substitutionsgraden.

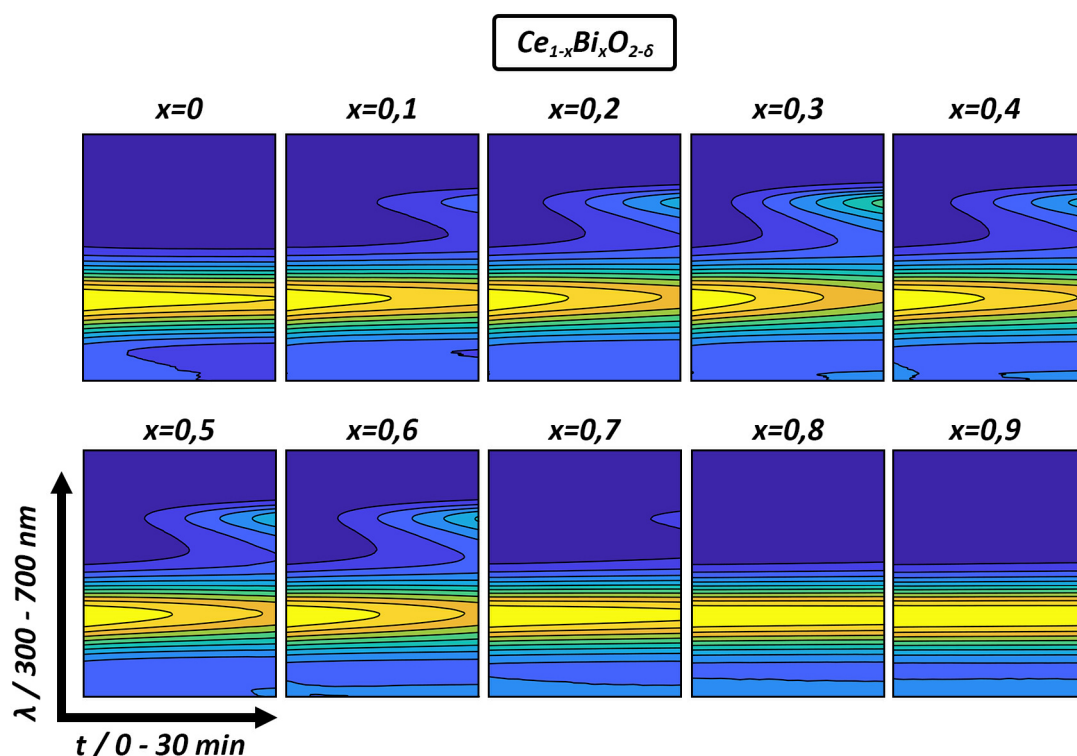


Abbildung 2.110.: Konturenauftragungen für die einzelnen Substitutionsstufen der 500 °C Synthese. (Gelb: Hohe Extinktion (1 a.u.) / Blau: Niedrige Extinktion (0 a.u.))

Die wesentlich höhere Aktivität bei einem Substitutionsgrad mit einer äquivalenten Menge von 0,3 steht im Einklang mit der geringeren Kristallitgröße (Abbildung 2.107.).

Die Kristallitgröße kann allerdings in diesem Zusammenhang nicht das einzige Kriterium darstellen, da die umliegenden Substitutionsgrade (0,1 und 0,2 eq. Bismut) ebenfalls geringe Kristallitgrößen besitzen, aber die Reaktivität im Vergleich zu den 0,3 eq. Bismut geringer ist. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 2.2. der hydrothermalen Synthesen (maximale Aktivität für 0,2 eq. Bismut) scheint ein Bereich um die 0,2 – 0,3 eq. an Bismut eine Aktivitätssteigerung für Ceroxid zu verursachen. Insgesamt zeigt sich, dass eine weitere Substitution von Bismut nicht mit einer höheren Aktivität einhergeht. Im Gegenteil zeigen hohe Bismutgehalte keine Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung von Phenolrot. Dies mag gleichzeitig auch mit der verfügbaren Oberfläche in Zusammenhang stehen, wonach (nach Abbildung 2.104.) die verfügbare Oberfläche mit zunehmender Bismutkonzentration in der Sol-Gel-Synthese sinkt. Weiter zeigt Abbildung 2.110., dass im betrachteten Zeitintervall von 30 min anscheinend keine Aktivität für unsubstituiertes Ceroxid besteht. Allerdings zeigen längere Messungen, über einen Zeitraum von 2 h, dass eine Aktivität auch im normalen unsubstituierten Ceroxid vorhanden ist (Abbildung 2.111.).

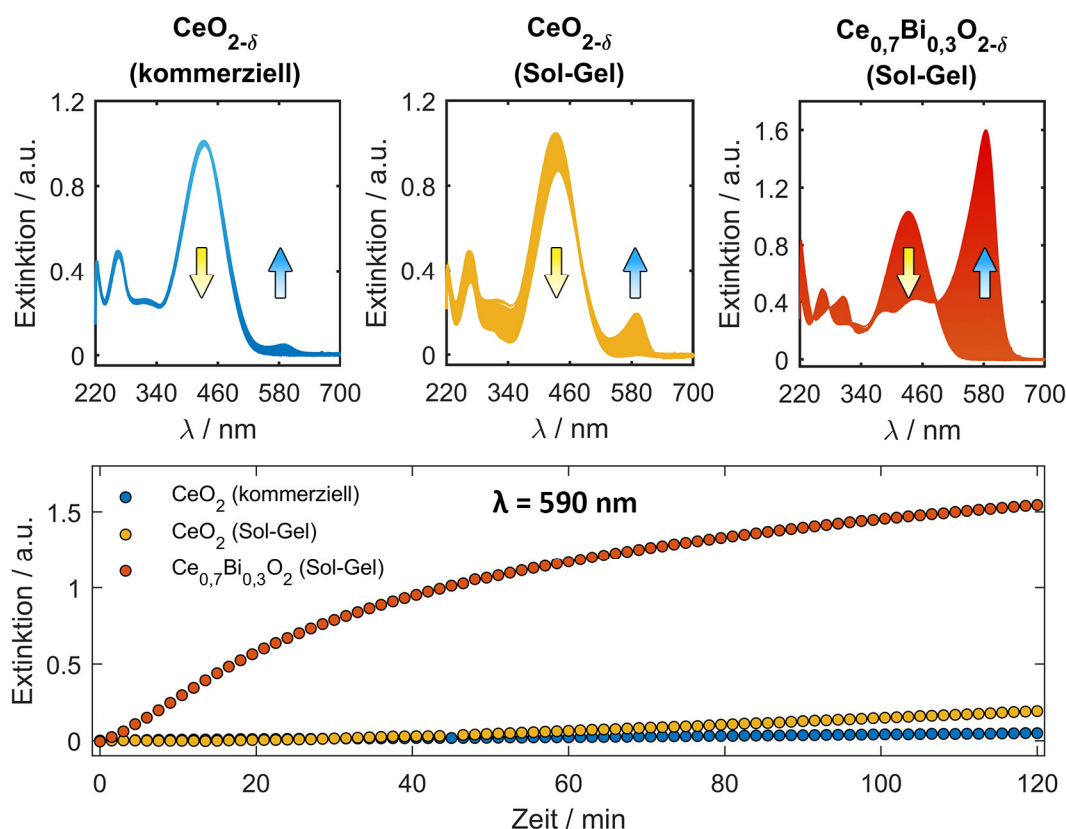


Abbildung 2.111.: Kinetikmessungen der über Sol-Gel synthetisierten Ceroxide. Als Vergleich ist zudem kommerziell erhältliches Ceroxid (Alfa Aesar / APS 15–30 nm) gemessen.

Im Vergleich mit kommerziell erhältlichem Ceroxid Nanopulver zeigt sich, dass die Aktivität des Sol-Gel Pulvers fast gleich stark ausfällt. Hingegen zeigt sich, dass durch die Substitution mit Bismut eine drastische Aktivitätssteigerung erreicht wird.

Der gezeigte Verlauf für die Wellenlänge bei 590 nm in Abbildung 2.111. entspricht den Erwartungen und erscheint bis auf eine anfängliche Induktionsperiode gleichmäßig. Beide nicht substituierten Verbindungen laufen, im Vergleich zur substituierten Verbindung, flach. Weiter ist anhand der Abbildung, im Falle der unsubstituierten Sol-Gel Partikel (mittlere Abbildung), ein starkes Absinken der Basislinie im Bereich um 340 nm zu erkennen. Dieses Absinken könnte ein Indiz auf die Adsorption von Phenolrot an die Partikel hindeuten. Generell ist allerdings die wesentlich höhere Aktivität durch die Bismut-Substitution im Vergleich zu den anderen Partikeln gut erkennbar. Abbildung 2.112. zeigt die Michaelis-Menten-Kinetik für die mit Bismut substituierten Partikel. Zu erkennen ist der zu erwartende Verlauf der Kinetik, wobei eine Übersättigung und ein Abfallen der Kurve für hohe Konzentrationen an Substrat im beobachteten Intervall nicht zu erkennen ist. Eine Michaelis-Menten-Kinetik für die nicht substituierten Partikel konnte aufgrund der geringen Aktivität nicht gemessen werden. Die geringe Aktivität ist bereits in Abbildung 2.111. zu erkennen.

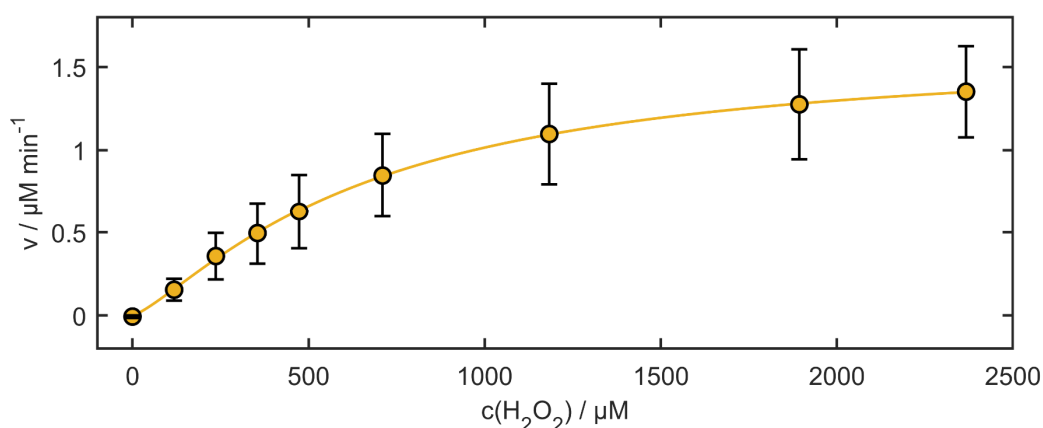


Abbildung 2.112.: Michaelis-Menten Kinetik in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxid Konzentration der mit Bismut ($\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{2,6}$) substituierten Partikel (oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Die katalytischen Konstanten konnten durch Anpassung der Daten mittels Hill-Gleichung ermittelt werden. Im Vergleich mit den Daten aus der hydrothermalen Synthese (vergleiche Abschnitt 2.2. / Tabelle 2.11.) ist die Geschwindigkeitskonstante (v_{max}) um den Faktor 1,5 höher. Weiter zeigt die Michaelis-Konstante (K_m) ebenfalls einen um den Faktor 3,7 höheren Wert gegenüber den Daten aus der hydrothermalen Synthese. Im Zuge der Hill-Gleichung wurde ebenfalls der Asymmetrie-Parameter (n) als

kooperativer Faktor angepasst. Erkennbar ist, dass dieser, zwischen Sol-Gel und der hydrothermalen Synthese, einen vergleichbaren Wert (hydrothermal: $n \sim 1,2-1,3$) besitzt.

Tabelle 2.25.: Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.

Probe	$v_{\max} / \mu\text{M min}^{-1}$	$K_m / \mu\text{M}$	n
$\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_2$	1,609	659,6	1,287

Die Sättigungskonzentration scheint für die Sol-Gel Partikel (im Vergleich zu den hydrothermalen Partikeln $K_m = 177 \mu\text{M}$) um ein vielfaches höher zu liegen. Durch diese wesentlich höhere Michaelis-Konstante scheint die Substrataffinität (für Wasserstoffperoxid) bei den Sol-Gel Partikeln geringer zu sein.^{408,462}

In Bezug auf die Katalyse, sollte bei vergleichbaren Materialien, sofern nur die Substratbindung berücksichtigt wird, eine Zunahme der Michaelis-Konstante auch eine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante zur Folge haben. Dies würde allerdings nur gelten, sofern die Substratbindung den einzigen bestimmenden Schritt darstellt. Allerdings zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante ($v_{\max}$) der Sol-Gel Partikel um den Faktor 1,5 höher liegt als im hydrothermalen Fall ($v_{\max} = 1,0580 \mu\text{M min}^{-1}$).

In den hier vorliegenden Fällen, mit Bezug auf die Haloperoxidase Mimetik, sind allerdings mehrere Szenarien möglich. Am wahrscheinlichsten sind alle Komponenten des Gemisches an der Reaktion beteiligt. Eine Erhöhung der Michaelis-Konstante muss in diesem Fall nicht mit einer Verringerung der Geschwindigkeitskonstante einhergehen, sofern die Substratbindung (k_{ads}) und Dissoziation (k_{dis}) gleich bleiben, aber die Produktbildung (k_f) erhöht ist (Reaktionsgleichung R1).



Da die Michaelis-Konstante den Quotienten aus dem Zerfall des Enzymsubstratkomplex gegen die Bildung des Komplexes darstellt ($K_m = (k_{\text{dis}} + k_f) / k_{\text{ads}}$), könnte im Falle der Sol-Gel Partikel neben einer langsameren Adsorption ebenso eine schnellere Reaktion zum Endprodukt eintreten. Im Falle der hier durchgeführten oxidativen Bromierung von Phenolrot ist allerdings weiter auch ein Einfluss der restlichen Komponenten zu berücksichtigen und die hier behandelte Michaelis-Menten Kinetik stellt somit nur ein ideales, von den anderen Komponenten (Bromid und Phenolrot), unabhängiges System dar. Weiter ist der Katalysators selbst ein wichtiger Parameter, welcher ebenfalls eine Systemkomponente darstellt. Ebenso können in der vereinfachten Darstellung der enzymartigen Kinetik keine Effekte, wie elektrostatische

Wechselwirkungen oder auch Diffusionswechselwirkungen betrachtet werden. Diese Tatsache hat zur Folge, dass ein Vergleich zwischen verschiedenen präparierten Materialien schwierig bis nicht möglich ist.^{463–466}

Oberfläche und ζ -Potential

Weitere wichtige Größen zur Beurteilung des Katalysators stellen die Oberfläche und die Oberflächenladung dar (wie bereits in Abschnitt 2.2.3.3 der hydrothermalen Synthesen gezeigt). Abbildung 2.113. zeigt die gemessene Oberfläche (blaue Kurve) und das bestimmte ζ -Potential (rote Kurve) in Bezug auf die substituierte Menge an Bismut. Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, verlaufen die Oberfläche und das Oberflächenpotential gegenläufig. Dieses Verhalten wurde auch bereits bei den hydrothermal synthetisierten Partikeln (Abschnitt 2.2.3.3) beobachtet. Die katalytische Aktivität scheint somit, zumindest teilweise, von diesen beiden Faktoren beeinflusst zu werden. Die Attraktivität der Oberfläche, für alle Reaktanden, ist somit besonders für eine positive Teilladung wahrscheinlich am höchsten. Es ist denkbar, dass durch die positive Teilladung die Anbindung von Bromid erhöht wird und die Umsetzung durch die Nähe aller Reaktanden zueinander verbessert wird.⁴⁶⁷

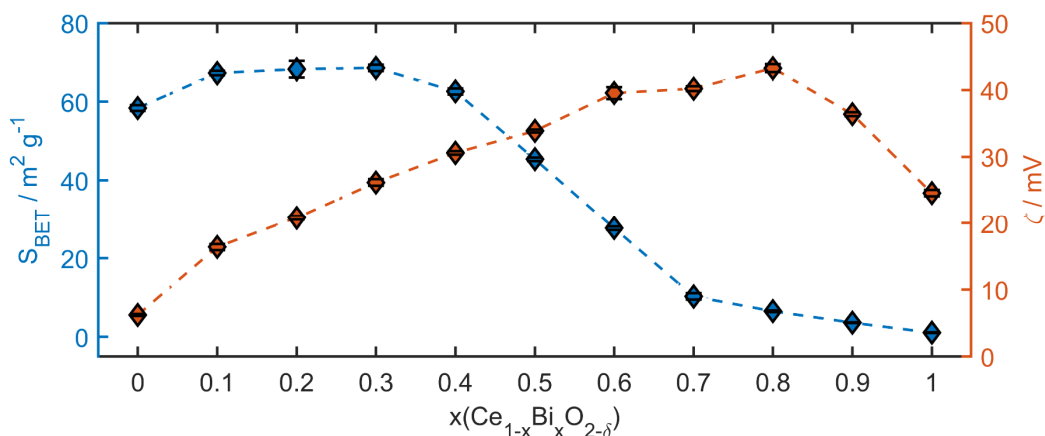


Abbildung 2.113.: BET- und ζ -Messung der Sol-Gel Partikel hergestellt bei 500 °C.

Die Oberfläche der Materialien zeigt nur im ersten Moment eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und fällt nachfolgend weiter ab. Dieses Ergebnis ist in sich konsistent mit den Röntgenbeugungsdaten (Abbildung 2.105.), wonach die Kristallinität sowie die Kristallitgröße mit höheren Bismutgehalten beeinflusst wird. Durch die erhöhte Kristallinität und damit die größeren Kristallitdomänen werden die Partikel von ihrem ζ -Potential zwar positiver, allerdings ist die aktive Oberfläche in diesem Fall eventuell zu niedrig um eine ausreichende Umsetzung zu gewährleisten. Es ist auffällig, dass das positive Oberflächenpotential, bis zu einem Gehalt von 0,8 eq. Bismut, steigt und dann

abfällt. Die Änderung des Strukturtyps scheint somit einen Einfluss auf das Oberflächenpotential zu haben. Ein stark positives Potential könnte, bezüglich der Reaktivität, eine starke Reaktandenanbindung bedeuten und damit eine erschwerte Reaktion die Folge sein. Tabelle 2.26. zeigt die ermittelten Oberflächenwerte (Stickstoff BET Messung).⁴⁶⁷

Tabelle 2.26.: BET-Oberflächen der unsubstituierten und aktivsten substituierten Probe aus den Sol-Gel Synthesen.

Probe	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
CeO_2	$58,425 \pm 0,727$
$\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_2$	$68,626 \pm 0,803$

Im Vergleich zu den hydrothermalen Partikeln (Abschnitt 2.2.) liegen die hier ermittelten Oberflächen niedriger, was aufgrund von hohen Temperaturen während der Calcinierung am wahrscheinlichsten durch Agglomeration der Partikel hervorgerufen wird. Dennoch sind die verfügbaren Oberflächen in Bezug auf eine Katalyse im guten Bereich. Die Bestimmung des ROR-Wertes analog zur Gleichung 13 (Abschnitt 2.2.) liefert einen Wert von $\text{ROR}(\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_2) = 0,973(8) \mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$. Im Vergleich zu den hydrothermalen Partikeln ist der hier ermittelte ROR-Wert, trotz der niedrigeren Oberfläche, fast doppelt so hoch. Die Oberfläche als alleiniges Merkmal für die Reaktivität kann im Falle der substituierten Ceroxide daher nicht angenommen werden. Eine eventuell interessante Korrelation ergibt sich durch die Betrachtung des ζ -Potential / BET-Oberflächen-Quotienten (ζ/S_{BET}) und des Produktes ($\zeta \cdot S_{\text{BET}}$) (Abbildung 2.114. zeigt beide Auftragungen).

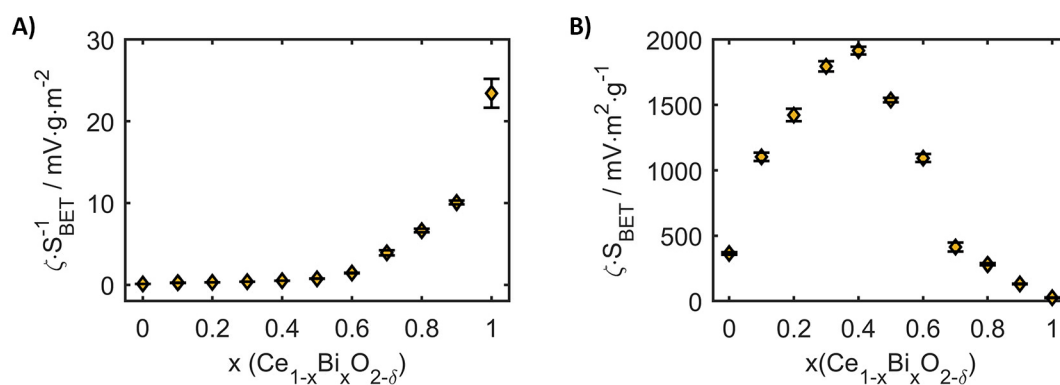


Abbildung 2.114.: Auftragung des Quotienten (ζ/S_{BET}) in (A) und des Produktes ($\zeta \cdot S_{\text{BET}}$) in (B).

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass sich im Falle des Quotienten ein ansteigendes Verhalten bei größer werdendem Anteil an Bismut ergibt. Das Oberflächenpotential nimmt daher im Vergleich zur Oberfläche einen immer höheren Wert (bezogen auf die verfügbare Oberfläche) an. Relativ gesehen wird somit die

Katalysatoroberfläche immer stärker aufgeladen. Interessanter sieht allerdings das Produkt beider Faktoren aus. Hier ergibt sich eine Quasirelation des Potentials und der Oberfläche bezogen auf die Masse des eingesetzten Katalysators. Interessanterweise beschreiben die Werte um 0,3–0,4 eq. Bismut ein Maximum. Bei diesem Anteil konnte, bezogen auf die oxidative Bromierung, auch die höchste Aktivität ermittelt werden. Das Produkt beider Faktoren könnte als Aktivitätseinfluss (Potential-Oberfläche) aufgefasst werden. Es ergibt sich so, relativ pro Masseneinheit an Katalysator, ein Potential-Oberflächenfaktor. Die hier dargestellte Relation könnte daher darauf schließen, dass in der oxidativen Bromierung beide Oberflächenfaktoren (ζ -Potential und BET-Oberfläche) wichtig für die Reaktion sind und eine Optimierung dieser Parameter ein guter Ansatz für die Verbesserung der Reaktivität sein könnte.

Auslaugungsversuche und ICP-MS

Um eventuelle ionische Interaktionen und Aktivitäten durch Auslaugungsprozesse und Löslichkeitsprozesse der Partikel auszuschließen, wurde die Löslichkeit und somit Stabilität der Partikel in wässriger Umgebung untersucht. Dazu wurden jeweils Proben von Partikeln einer unsubstituierten Spezies und derjenigen mit der höchsten Aktivität ($\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{2,8}$), als 1 mg/mL Suspension über zwei Wochen dialysiert (genaue experimentelle Details in Abschnitt 5.3.2.). Der Überstand wurde mittels ICP-MS in Zusammenarbeit mit der BFG-Koblenz [REDACTED] auf ihren Gehalt an Cer und Bismut untersucht.

Tabelle 2.27.: ICP-MS Messungen der Partikel aus den Sol-Gel Synthesen. Blank Messungen ergaben für Ce^{140} 0,167 / 0,142 / 0,245 $\mu\text{g L}^{-1}$ und für Bi^{209} 0,062 / 0,062 / 0,065 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Probe		Nr.	$\bar{\beta}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	s / $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD / %
CeO ₂	Ce ¹⁴⁰	1	0,648	0,079	12
		2	1,054	0,120	11
		3	7,080	2,483	35
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O ₂	Ce ¹⁴⁰	1	0,462	0,041	9
		2	0,626	0,034	5
		3	0,297	0,011	4
	Bi ²⁰⁹	1	5,790	0,245	4
		2	4,746	0,171	4
		3	4,307	0,175	4

Die ICP-MS Daten aus Tabelle 2.27. zeigen, dass sich bezogen auf Cer und Bismut nur ein geringe bis kaum zum Untergrund unterscheidbare Menge an Ionen lösen, da sich die Werte im ppb-Bereich befinden. Die Werte für Bismut sind bei den substituierten Partikeln zwar erhöht, allerdings sind die Cer Werte in diesen Versuchen im Gegensatz zur unsubstituierten Probe geringer. Ein Auslaugen der Verbindungen ist aufgrund der Ergebnisse zwar nicht ausgeschlossen, allerdings zeigt sich, dass die gefundenen Werte im unteren Bereich der Messung (bezogen auf die Kalibrierung (vergleiche Abschnitt 5.3.2.) liegen. Es ist zu erwähnen, dass die Probenvorbereitung, einen schwierigen und nicht zu unterschätzenden Faktor darstellte. Weiter ist es auch möglich, dass insgesamt Partikel in die Mischung gelangt sein könnten. Dennoch sind die Ergebnisse der Auslaugungstests positiv bezüglich der Haltbarkeit in wässrigen Medien, aufgrund der recht geringen gefundenen Menge an Ionen der entsprechenden Spezies, zu werten. Die Haltbarkeit steht auch mit den in Abschnitt 2.2. gefunden Ergebnissen, dass hydrothermale Partikel in Zyklustests gleichbleibende Aktivitäten aufweisen, in Einklang.

XPS-Messungen

XPS-Messungen zeigen das zu erwartende Spektrenprofil (Abbildung 2.115.). Alle auftretenden Signale können den Elementen der Probe zugeordnet werden. Für die mit Bismut substituierte Spezies ist das Bi 4f Signal klar zu erkennen. Die Daten der Übersichtsspektren wurden als Referenz für die Neukalibrierung verwendet. Dazu wurde das Ce(IV)-Signal der Ce 3d Region als Referenzpunkt zur Verschiebung der Spektren auf einen Wert von 916,9 eV gesetzt. Dies war notwendig um Aufladungseffekte der Probe zu kompensieren.^{350,351} Für CeO_2 ergab sich eine Verschiebung von 6,101 eV und für die Probe $\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_2$ eine Verschiebung von 6,29 eV. Beide Werte sind in derselben Größenordnung.

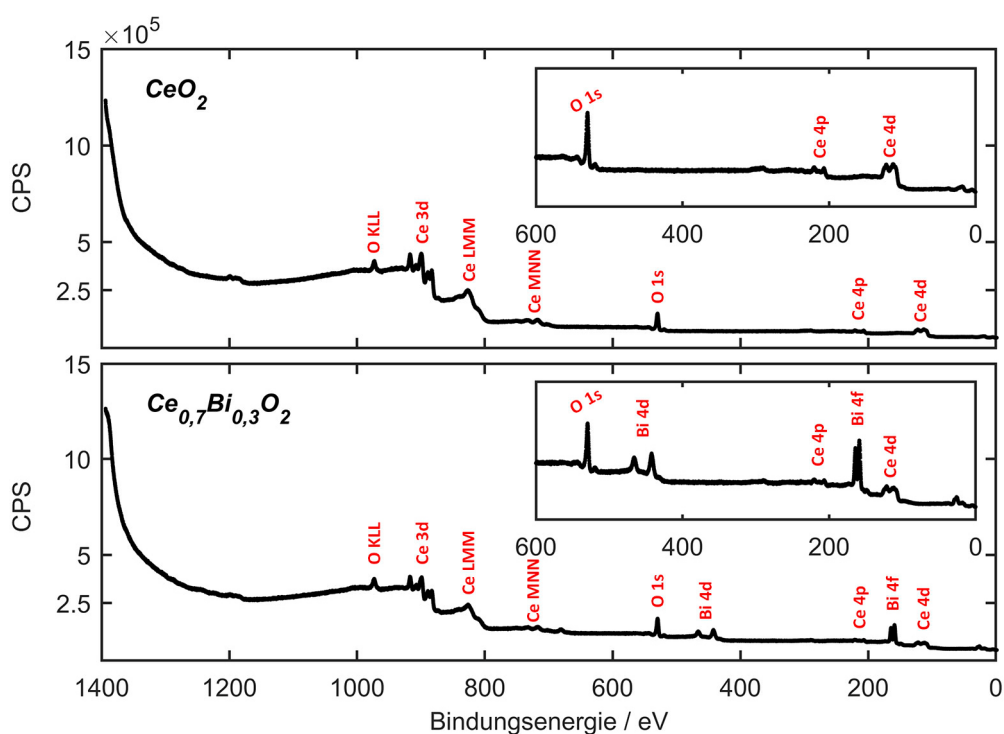


Abbildung 2.115.: XPS-Übersichtsspektrum der Sol-Gel Partikel.

Die über die Übersichtsspektren ermittelte Zusammensetzung der Proben (Oberflächenzusammensetzung) wurde durch die relativen Verhältnisse der einzelnen Spezies zueinander bestimmt.

Die Proben konnten zu den, in Tabelle 2.28. aufgeführten, relativen Verhältnissen, mittels Auswertung über CasaXPS, bestimmt werden. Die Daten zeigen für die reine Ceroxid Phase ein 1:2 Verhältnis zwischen Sauerstoff und Cer und somit ein erwartetes Verhalten. Für die mit Bismut substituierte Probe ist der relative Anteil an Sauerstoff,

bezogen auf die Gesamtmenge an Cer und Bismut, verringert. Diese Verringerung geht wahrscheinlich mit der Menge an Bismut, aufgrund der verringerten Ladung, einher.

Tabelle 2.28.: Daten der Auswertung mittels CasaXPS für die Sol-Gel Partikel.

Probe	Spezies	RSF	Fläche	Atom%	rel. Verhältnis
CeO ₂	Ce 3d	51,62	2,74·10 ⁶	32,98	1,00
	O 1s	2,93	0,32·10 ⁶	67,02	2,03
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O ₂	Ce 3d	51,62	1,93·10 ⁶	22,50	0,65
	Bi 4f	24,83	0,51·10 ⁶	12,23	0,35
	O 1s	2,93	0,32·10 ⁶	65,27	1,88

Weiter zeigen die ermittelten Verhältnisse, dass ein erhöhter Anteil an Bismut an der Oberfläche zu finden ist. Aufgrund des höheren Ionen- und Kristallradius von Bismut (siehe Tabelle 2.20.) wird dieses wahrscheinlich eher oberflächennah eingebaut. Dennoch ist zu beachten, dass XPS eine teils relativ hohe Fehleranfälligkeit besitzt. Weiter wurden für die RSF-Werte („relative sensitivity factor“) die durch CasaXPS vorgegebenen Werte verwendet.

Für eine genaue Auswertung und Darstellung der Verhältnisse wäre eine gute Kalibrierung mittels Standardsubstanzen nötig. Dennoch scheinen die ermittelten Werte konsistent und entsprechen erwarteten Werten für die Proben. Die Reaktivität der Materialien scheint, somit wenigstens teilweise, auch durch die eigentliche Oberfläche und deren chemische Umgebung, wie Zusammensetzung beeinflusst zu werden.

Die hier ermittelten Werte stehen damit im Einklang mit den gefundenen Aktivitäten der Partikel, wonach die unsubstituierte Probe kaum eine Aktivität zeigte, die mit Bismut substituierte allerdings eine wesentlich erhöhte Aktivität aufwies. Dieser Aktivitätsunterschied könnte auch durch die veränderte und sauerstoffdefizitäre Oberfläche zustande kommen. Weiter könnte auch das positivere ζ -Potential für die substituierte Verbindung eine direkte Folge des Sauerstoffdefizits sein. Abbildung 2.116. zeigt die Sauerstoffregion beider Materialien. Zu erkennen ist, dass beide Substanzen relativ ähnliche Sauerstoffsignale zeigen. Dabei können die Signale in drei Sauerstoffspezies entfaltet werden.^{360,361}

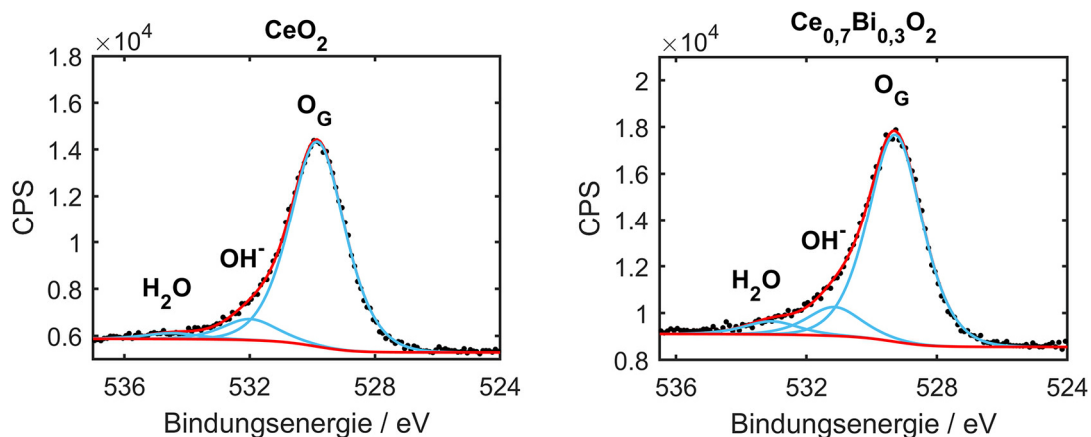


Abbildung 2.116.: XPS-O 1s Spektren mit ihren zugehörigen Spezies.

Die einzelnen Spezies sind am wahrscheinlichsten, auch aufgrund der Reaktionsbedingungen auf der einen Seite der Gittersauerstoff (O_G), die durch die Base erzeugte Hydroxylspezies (OH^-) und Wasser (H_2O).^{360,361} Die Daten in Tabelle 2.29. zeigen die ermittelten prozentualen Anteile der Sauerstoff O 1s Signalentfaltung.

Tabelle 2.29.: Daten der Auswertung mittels CasaXPS für die Sol-Gel Partikel.

Spezies	CeO_2	$Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_2$
O_G	88,45 %	82,23 %
OH^-	9,02 %	11,53 %
H_2O	2,53 %	5,24 %

Beide Materialien zeigen ähnliche Verhältnisse der einzelnen Sauerstoffspezies, wonach bei keiner der Partikelspezies eine stark veränderte Oberflächenzusammensetzung, in Bezug auf die Sauerstoffspezies, zu beobachten ist.^{360,361}

Abbildung 2.117. zeigt die jeweiligen Ce 3d Regionen der Messungen. Beide Regionen lassen sich über die Entfaltung unter Verwendung einer reinen Ce(IV) Spezies anpassen. Die Einhüllende zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Gesamtverlauf der Region. Wie bereits im Teil der hydrothermalen Synthese lässt sich in dieser Region keine Aussage über die Anwesenheit von Defekten an der Oberfläche machen. Vielmehr scheinen die Spektren einem normalen, für reines Ceroxid entsprechenden, Verhalten zu folgen.^{350,360} Dennoch ist durch die Region ersichtlich, dass der Einbau von Bismut wohl keine gravierenden Änderungen am gesamten System vornimmt.

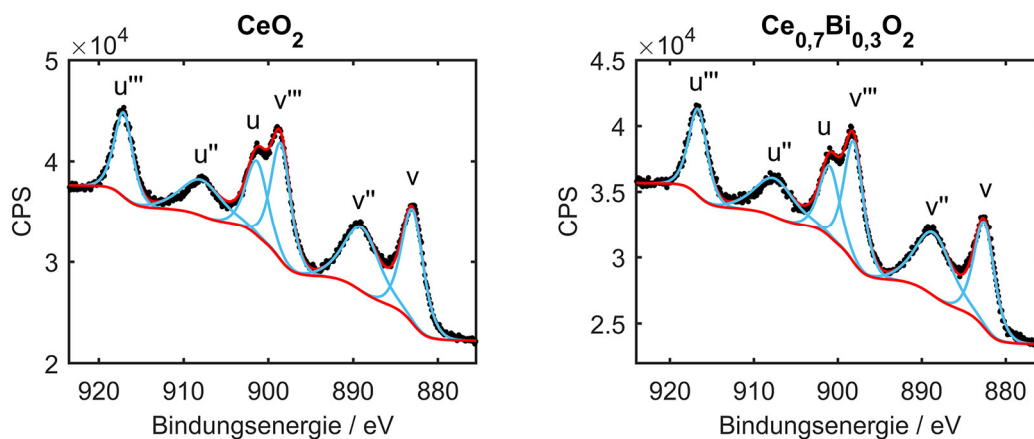


Abbildung 2.117.: XPS-Ce 3d Spekten der einzelnen Materialien.

Die entfaltenen Signale konnten entsprechend ihrer Lagen nach erfolgter Neukalibrierung der Gesamtlage zu den in Tabelle 2.30. gezeigten Werten ermittelt werden.

Tabelle 2.30.: XPS-Daten der Ce 3d-Region.

Probe		u''' /eV	u'' /eV	u /eV	v''' /eV	v'' /eV	v /eV
CeO ₂	Position	917,08	907,87	901,35	898,54	888,99	883,01
	FWHM	2,54	5,73	3,05	2,73	4,48	3,01
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O ₂	Position	916,64	907,50	900,96	898,11	888,57	882,54
	FWHM	2,56	5,51	2,85	2,73	5,07	2,88

Die Daten zeigen normale zu erwartende Werte. Speziell zeigen die untereinander korrelierenden Strukturen (u'''-v''' / u''-v'' / u-v) gleichwertige Halbwertsbreiten. Für die Entfaltung wurden die Flächen der einzelnen korrelierenden Signale über die Spin-Bahn-Kopplung auf ein Verhältnis von 2:3 gemäß des d-Orbitals gesetzt. Generell zeigen Daten und Spektren der Ce 3d ein erwartetes Verhalten.^{350,351,353,361,371}

Speziell im Fall der mit Bismut substituierten Probe wurde auch das Bismut (Bi 4f) Signal untersucht. Das Signal (Abbildung 2.118.) zeigt ebenfalls ein erwartetes Verhalten und lässt sich durch Entfaltung in zwei einzelne Komponenten (Flächenverhältnis von 3:4 gemäß der Spin-Bahn Kopplung für ein f-Orbital) zerlegen. Der Energieunterschied beider Komponenten liegt mit 5,31 eV im erwarteten Bereich.³⁷²⁻³⁷⁵

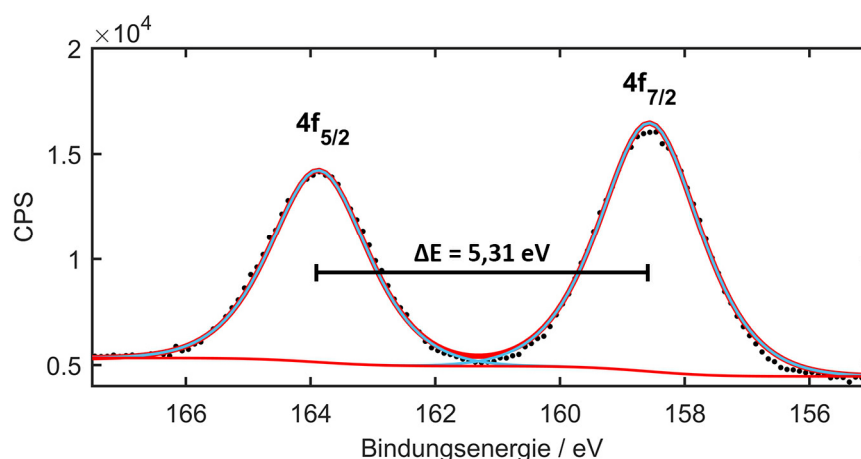


Abbildung 2.118.: XPS-Bi 4f Signal der mit Bismut substituierten Probe.

Im Vergleich mit den aus dem hydrothermalen Teil erhaltenen XPS-Spektren, zeigen die hier gewonnenen Daten ein fast identisches Bild. In beiden Synthesemethoden scheinen daher die Partikel sich nicht grundlegend in ihren Oberflächen zu unterscheiden, da aufgrund der XPS-Daten kaum ein Unterschied zu erkennen ist.

FTIR-Messungen

Die Betrachtung der Sol-Gel Ceroxid (CeO_2 nicht substituiert) Probe liefert ein Bild der Bandenlage im Infrarotspektrum (Abbildung 2.119.).

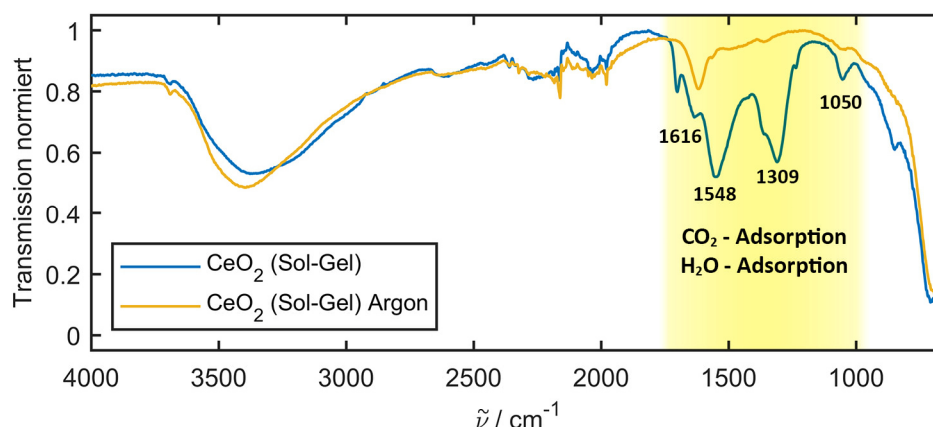


Abbildung 2.119.: FTIR-Messungen vor/nach einer Calcinierung unter Argon bei 500 °C für 5 h.

Zu erkennen ist besonders die Bandenstruktur im Bereich um die 1500 cm^{-1} , was unter anderem auf Oberflächencarbonatspezies hinweist.^{238,379,468–470} Wird die erhaltene Probe ein weiteres Mal unter einem konstanten Argonstrom calciniert, so verschwinden die Banden im Bereich der CO_2 -Adsorption (1548 cm^{-1} /1309 cm^{-1} /1050 cm^{-1}).^{238,468,470–474} Die Bande im Bereich um die 1616 cm^{-1} bleibt in diesem Fall bestehen und ist am wahrscheinlichsten einer Oberflächen OH-Schwingung von CeO_2 zuzuordnen.^{475–478}

2.3.3.3. Photokatalytische Umsetzungen

Es ist bekannt, dass Ceroxid als nicht stöchiometrische Verbindung eine photokatalytische Aktivität besitzt, allerdings liegt die Bandlücke im höherwertigen Bereich (3–3,6 eV), wodurch eine Anregung erschwert wird.⁴⁷⁹ Daher wird verstärkt versucht durch Dotierung, Substitution und Anlagerung von und mit anderen Spezies eine Verschiebung der Ceroxid-Bandlücke zu erreichen.^{269,270,272,480–482} Komplementär dazu sind auch Bismutoxide durch ihre geringere Bandlücke (~2,7 eV (β -Phase) und ~2,9 eV (α -Phase)) im Stande dazu photokatalytische Umsetzungen zu gewährleisten.^{366,390,483,484} Die Substitution von Ceroxid mit Bismut sollte sich daher in einer Beeinflussung der Bandlücke bemerkbar machen. Abbildung 2.120. zeigt die mittels diffuser Reflexion bestimmten Bandlücken der substituierten Materialien (die kompletten Spektren sind in Abschnitt 6.2. gezeigt).

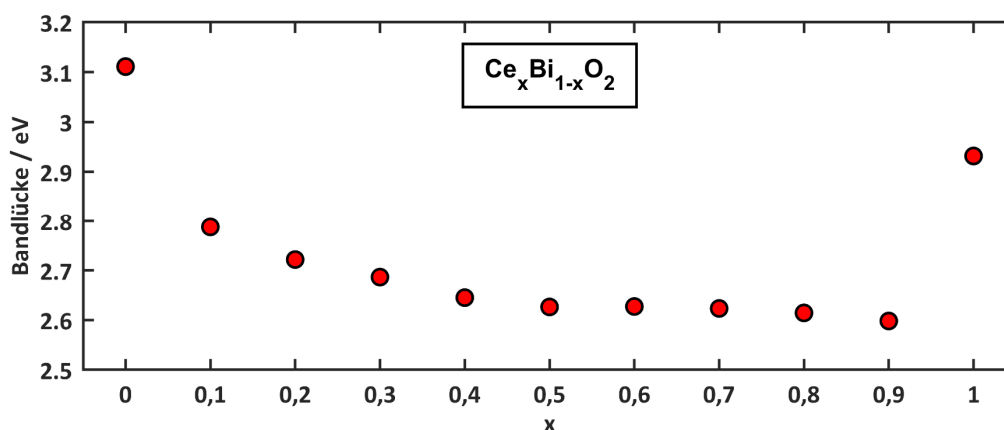


Abbildung 2.120.: Bandlücken der substituierten Materialien gemessen mittels diffuser Reflexion (gezeigt sind die Werte der direkten Bandlücke).

Zu erkennen ist, dass die Bandlücke mit zunehmender Konzentration an Bismut abnimmt. Interessant ist, dass die Werte der reinen Verbindungen (CeO_2 und Bi_2O_3) jeweils einen hohen Wert bezogen auf die substituierten Verbindungen zeigen. Der gleichmäßige Verlauf der Bandlücke könnte hierbei auf eine ebenso gleichmäßige Beeinflussung der Struktur hindeuten. Durch die bereits vorher beschriebene Gruppen-Untergruppen Beziehung zwischen $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ und $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$, wäre auch ein gleichmäßiger Substitutionsübergang, welcher mit der Bandlücke einhergeht, denkbar.⁴⁸⁵ Die Bandlücke kann durch eine höhere strukturelle Anisotropie, Gittervergrößerung oder auch Beeinflussung der Nanodomänengröße beeinflusst werden.^{486,487} Die Vergrößerung des Gitterparameters durch Substitution von Bismut (wie bereits in Abschnitt 2.2. für die hydrothermalen Synthesen gezeigt wurde) wird hier wahrscheinlich einen entscheidenden Einfluss auf die Bandlücke besitzen. Besonders in halbleitenden Verbindungen ist dieser

Zusammenhang bekannt und es lassen sich teils lineare Abhängigkeiten zwischen dem Gitterparameter und der optischen Bandlücke finden.^{488,489} Allgemein lassen sich Ceroxide durch eine Vielzahl von Elementen in ihren physikalischen und strukturellen Eigenschaften beeinflussen.^{490–494} Zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften der hier synthetisierten Materialien wurde zunächst eine Methode eingeführt, wonach mit möglichst einfachen Mitteln eine Photokatalyse durchgeführt werden kann. Tabelle 2.31. zeigt die ermittelten Bandlücken mit ihren entsprechenden Wellenlängen.

Tabelle 2.31.: Bandlücken mit ihren entsprechenden Wellenlängen.

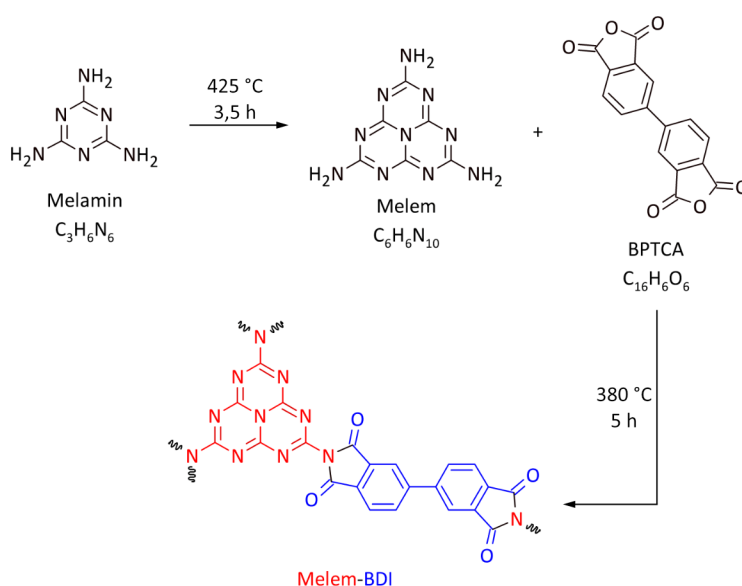
Probe	x	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm
$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$	0	3,111	398,6
	0,1	2,788	444,8
	0,2	2,722	455,6
	0,3	2,687	461,5
	0,4	2,645	468,8
	0,5	2,626	472,1
	0,6	2,627	471,9
	0,7	2,623	472,6
	0,8	2,614	474,3
	0,9	2,598	477,2
	1	2,932	422,9

Auffällig ist, dass die Wellenlängen der Anregungen im Bereich von 450 nm liegen, was blauem Licht entspricht. Es wurde daher versucht im Zuge der Photokatalyse eine Umsetzung unter Bestrahlung mit einer Wellenlänge von ~ 450 nm zu erreichen. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da sie durch einfache technische Mittel gut zu realisieren ist. Als Aufbau für den Versuch dienten LEDs der Firma OSRAM (OSRAM Oslon® SSL 80 / königsblau / $\lambda_{\text{Peak}} = 451$ nm / $\lambda_{\text{dominant}} = 455$ nm). Diese LEDs fallen unter die Kategorie der „high-power“ LEDs und zeichnen sich durch eine hohe Stromstärke bei mäßig geringer Spannung aus (Durchlassstrom $I_F = 100 - 1000$ mA / Durchlassspannung $V_F = 2,90$ V).

LED-Aufbau und Test des Aufbaus mit graphitiertem Kohlenstoffnitrid

Zur Realisierung des Systems wurde als Test, im Vorfeld der photokatalytischen Umsetzung mit Nanopartikeln, ein molekulares System als Model eingesetzt. Es wurde im Zuge der Katalyse nach einem System gesucht, welches sich leicht unter den hier gegebenen Bedingungen anregen lässt und die Möglichkeit bietet eine einfache und leichte

Produktcharakterisierung durchzuführen. Graphitiertes Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) wurde hier als möglicher Kandidat ermittelt.^{454,455,495–497} Eine Gruppe um *Hirai et al.* (2016) stellten ein erweitertes System aus graphitiertem Kohlenstoffnitrid vor, welches in der Lage war unter normalen photokatalytischen Bedingungen bei einer Bestrahlung im Bereich um die 2,59 eV Wasserstoffperoxid zu bilden.⁴⁵⁴ Durch Einbau einer Biphenyl-Diimid Spezies wurde die Bandlücke der Materialien in den visuellen Bereich verschoben. Reaktionsschema 2.1. zeigt den Syntheseweg der Verbindung angelehnt an die von *Hirai et al.* (2016) synthetisierte Verbindung (eine genauere Beschreibung der an diese Literatur angelehnte Synthese ist in Abschnitt 4.4. erläutert). Als Vorstufe wurde Melem ausgehend von Melamin als Präkursor synthetisiert.^{454,498}



Reaktionsschema 2.1.: Aufbau des graphitierten Kohlenstoffnitrids ausgehend von Melamin, Melem und BPTCA (Biphenyl-tetracarbonsäureanhydrid).^{454,498}

Wie bereits von *Hirai et al.* gezeigt, wurde für den Aufbau des Katalysators ein BPTCA:Melem-Verhältnis von 2,5:1 eingesetzt (Melem-BDI(2,5)). Ausgehend von weißem Melamin wurde, im ersten Schritt, ein leicht gelbliches Pulver (Melem) erhalten. Dieses wurde nach Vermengen und Vermahlen mit dem Carbonsäureanhydrid erhitzt, und es entstand hierbei ein ockerfarbenes Pulver. Die erhaltenen FTIR-Spektren sind in Abbildung 2.121. gezeigt. Im Fall des Melem und des Melamin sind jeweils die charakteristischen symmetrischen (3416 cm^{-1} (Melamin) / 3424 cm^{-1} (Melem)), sowie asymmetrischen (3468 cm^{-1} (Melamin) / 3487 cm^{-1} (Melem)) NH_2 Streckschwingungen zu erkennen.^{499,500} Weiter sind im Bereich von $3300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ verschiedenste NH Schwingungen erkennbar.^{499,500} Auffällig in diesem Zusammenhang ist das Fehlen der Signale für die jeweiligen symmetrischen und asymmetrischen NH_2 Streckschwingungen des Synthese-Endproduktes. Generell sollten bei einem 1:2,5 (Melem:BPTCA) Verhältnis

alle primären Amine ersetzt worden sein. Daher werden im Falle des Endproduktes beobachtbare Schwingungen in diesem Bereich eher auf eventuell hydrolysierte Anhydride oder auch Oberflächenwasser entfallen. Die weiteren Schwingungen im Bereich um die 1875–1700 cm^{-1} können den CO (symmetrisch und asymmetrisch) Streckschwingungen zugeordnet werden und lassen sich in der Endstruktur sowie der Ausgangsverbindung BPTCA finden.^{501–503} Weiter lassen sich im Bereich von 1700–1300 cm^{-1} Banden erkennen, welche neben der Zuordnung zu NH_2 und CN Schwingungen vor allem auch dem gesamten Ringsystem als gekoppelte Ring-Deformationsschwingungen zuzuordnen sind.^{499,500} Diese Banden treten besonders bei Triazin-basierten Strukturen auf und lassen sich in allen Triazin-Komponenten der Synthese erkennen. Die Bande um die 800 cm^{-1} (810 cm^{-1} (Melamin) / 796 cm^{-1} (Melem)) ist eine für den Triazin-Ring spezifische Bande („out-of-plane ring bending“) und kann in allen Triazin-basierten Strukturen erkannt werden.^{499,500} Im Endprodukt ist diese Bande weniger stark ausgebildet, was auf die erhöhte sterische Hinderung (aufgrund der Strukturgröße) zurückgeführt werden kann. Die Bande bei ca. 730 cm^{-1} kann der CO Streckschwingung im Anhydrid- sowie Imid-System zugeordnet werden.^{501,502}

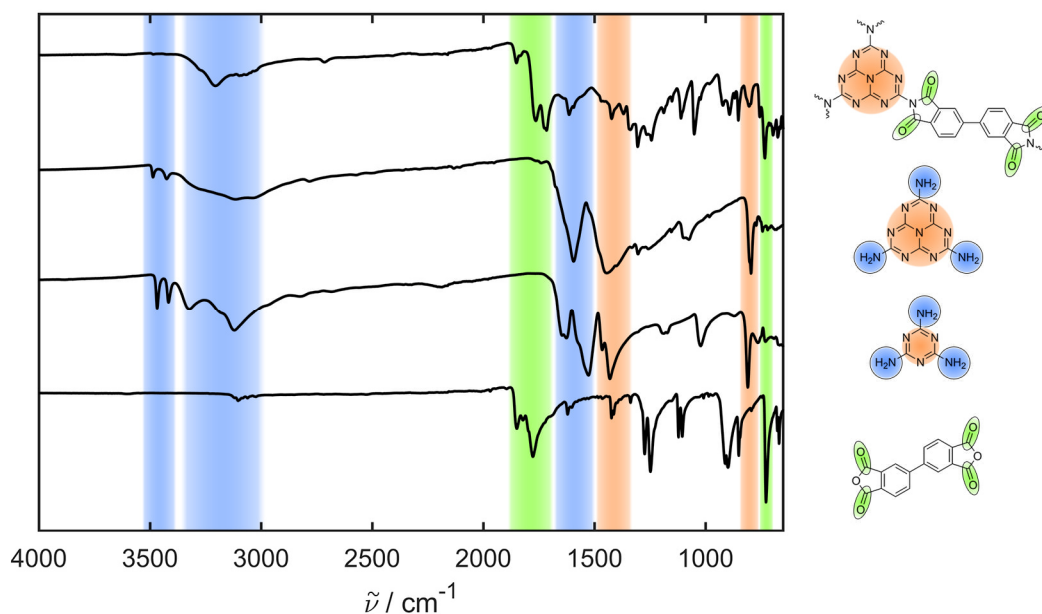


Abbildung 2.121.: FTIR-Spektren der Ausgangsverbindungen und der Endverbindung.

Insgesamt zeigt das FTIR-Spektrum, dass alle charakteristisch auftretenden Banden im Endprodukt zu erkennen sind.

Für eine weitere Aussage über die strukturellen Eigenschaften wurden „Cross-Polarization“ ^1H - ^{13}C Spektren gemessen. Die Proben wurden in diesem Fall mittels

Festkörper-NMR („Solid State CP-MAS-NMR) gemessen und die „Cross Polarization Time (T_{CH})“ (Kreuzpolarisationszeit) innerhalb der Messungen von schnellen zu langsamen Zeiten verändert. Anhand schneller Kreuzpolarisationszeiten, sind hierbei direkt gebundene ^1H - ^{13}C -Kopplungen zu beobachten. Wird die Kreuzpolarisationszeit des Systems verlängert, ist es möglich die Kopplung von Protonen zu weiter entfernten Kohlenstoffen zu erkennen. Hierbei erfolgt der Polarisationstransfer in Abhängigkeit der Polarisationszeit zwischen dem angeregten und beobachteten Kern (hier $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$). Weiter entfernten Kohlenstoffe werden somit quasi sichtbar. Mit dieser Methode war es möglich die Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen und deren „Kommunikation“ über das Gerüst hinweg zu beobachten.^{504–507} Für die Messung wurden die strukturellen Eigenschaften des Triazin-Gerüsts ausgenutzt, da es keine direkten an Kohlenstoff gekoppelten Protonen beinhaltet. Die Protonen der Biphenyldiimid-Verknüpfungseinheit (BDI) bildeten daher den Ausgangspunkt der Messung und Kreuzpolarisation. Abbildung 2.122. zeigt die erhaltenen Spektren. Als Referenzmaterialien dienten Melem, Biphenyl-tetracarbonsäureanhydrid (BPTCA) und Phthalimid (als Imid-Referenz).

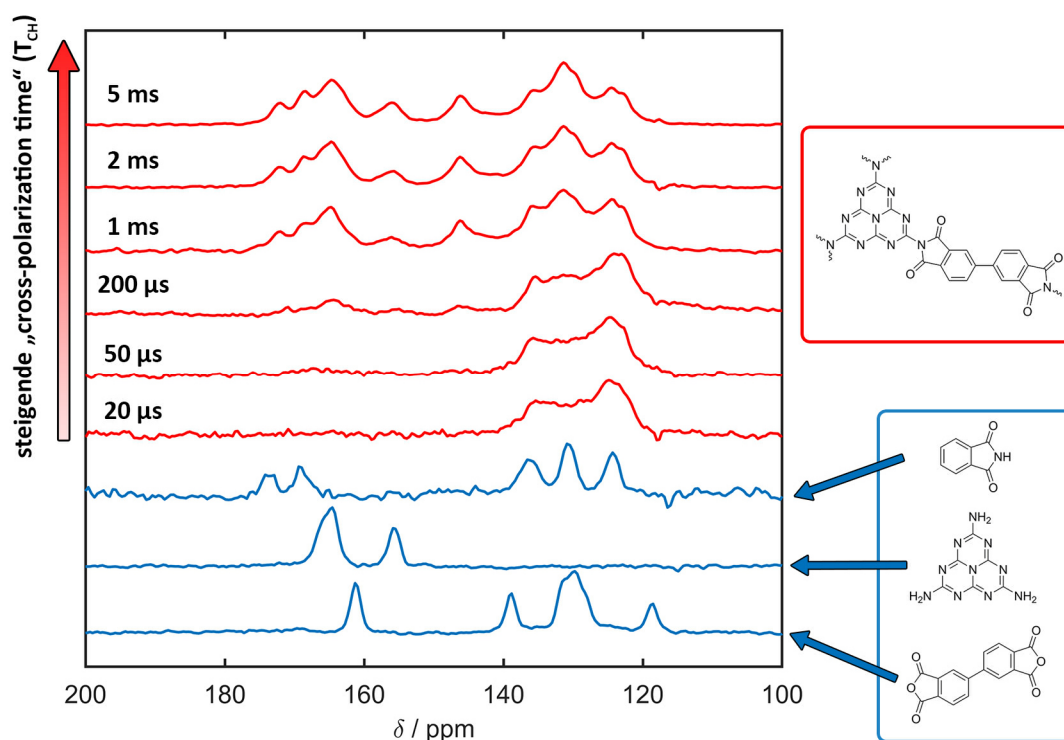


Abbildung 2.122.: „Solid State NMR“ Messungen der „Cross-Polarization“ unter Veränderung der Relaxationszeiten. Gezeigt sind die korrelierten ^{13}C -Signale in Abhängigkeit der steigenden „Cross-Polarization“-Zeit.

Anhand der NMR Spektren ist ein sich aufbauendes System zu erkennen. Die anfänglichen Signale im Bereich der 120–140 ppm bilden, mit steigender

Kreuzpolarisationszeit, weitere im Tieffeld erkennbare Signale aus. Mit ansteigender Kreuzpolarisationszeit kommen so Signale bei 160–180 ppm hinzu. Anhand der ^{13}C -Spektren, der Referenzen, ist zu erkennen, dass die Tieffeld verschobenen Signale (160–180 ppm) der Triazin-Struktur zugeordnet werden können. Weiter lassen sich im Tieffeld verschobene Signale auch für eine Phthalimid Referenz beobachten. Diese Signale werden am wahrscheinlichsten auf die stickstoffnahen Kohlenstoffe entfallen, wohingegen für die Ringkerne im Phthalimid sowie im BPTCA Molekül im Hochfeld Bereich (120–140 ppm) Signale zu erkennen sind. Generell kann für die Kreuzpolarisationsmessungen eine Kopplung der Protonen des Imid Systems mit den Kohlenstoffen des Triazin-Systems erkannt werden, da mit steigender Kreuzpolarisationszeit eine ^1H - ^{13}C -Kopplung mit den Kohlenstoffen des Triazin-Systems erfolgt. Die Spektren zeigen daher, dass eine Verknüpfung der jeweiligen Edukte wohl erfolgreich verlief. Unter Betrachtung der ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren der Ausgangsverbindungen und des Endproduktes (Abbildung 2.123.) ist zu erkennen, dass im Falle des Melem keine Kopplung zwischen Protonen und Kohlenstoff (aufgrund der nur vorliegenden Aminprotonen) auftritt. Im Falle des Anhydrids und des entstehenden Imids sind Kopplungen, aufgrund der vorhandenen aromatischen Systeme, im Endprodukt sichtbar. Diese entsprechen ungefähr den Signalen im Ausgangsprodukt (BPTCA-Anhydrid).

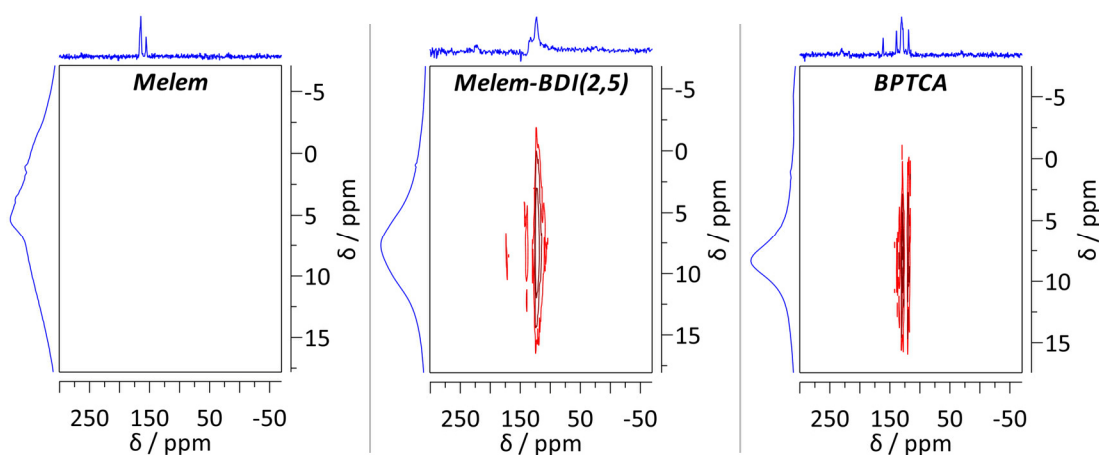


Abbildung 2.123.: Korrelationsspektren ^1H - ^{13}C der Ausgangsverbindungen (Links / Rechts) und des Endproduktes (Mitte).

Aufgrund der bestehenden Kreuzpolarisation ist eine Interaktion der Protonen mit dem gesamten Gerüst (Imid und Triazin) zu erkennen. Weiter zeigen die Spektren, dass die Verbindung der beiden Ausgangsprodukte (Melem/BPTCA) erfolgte und ein gesamtes System entstanden ist.

Um weiter eine Aussage zu den Bandlücken und den damit verbundenen Anregungen zu treffen, wurden Kohlenstoffnitride mit verschiedenen Mengen an finalem Imid

synthetisiert. Ausgehend der normalen Synthese, wurden so Melem:BPTCA Gemische von 1:1 / 1:1,5 / 1:2 / 1:2,5 und 1:3 hergestellt. Abbildung 2.124. zeigt die ermittelten Bandlücken der Proben. Auffällig ist, dass ein Verhältnis von Melem:BPTCA (1:2,5) die niedrigste Bandlücke aufweist.

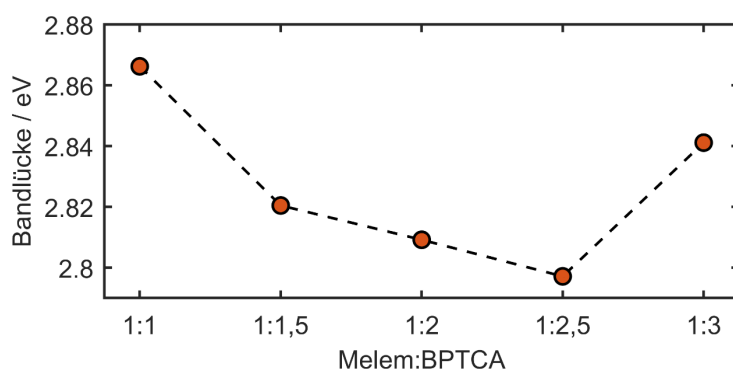


Abbildung 2.124.: Bandlücken der unterschiedlichen Melem:BPTCA Verhältnisse.

Die Bandlücken der verschiedenen Verhältnisse sind in Tabelle 2.32. zusammen mit ihren dazugehörigen Wellenlängen gegeben.

Tabelle 2.32.: Bandlücken mit ihren entsprechenden Wellenlängen und die gemessene verfügbare Oberfläche (Messgas: Stickstoff).

Melem	BPTCA	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1	1	2,8663	432,56	$2,06 \pm 1,15$
1	1,5	2,8205	439,58	$5,11 \pm 0,18$
1	2	2,8092	441,35	$3,89 \pm 0,32$
1	2,5	2,7971	443,26	$3,02 \pm 0,05$
1	3	2,8411	436,39	$2,53 \pm 0,23$

Die Bandlücken zeigen, dass ein Verhältnis von 1:2,5 durch die Anregungswellenlänge von 443 nm am besten passend ist und nah genug an der optimalen LED Wellenlänge liegt. Die verfügbare Oberfläche der Katalysatoren ist nicht groß unterschiedlich, daher sollte keine Beeinflussung durch die Oberfläche zu erwarten sein. Zur qualitativen Prüfung des Katalysators wurde dieser in Wasser dispergiert und für 2 h in die direkte Sonne gelegt. Die entstehende Menge an Wasserstoffperoxid wurde mittels eines angepassten FOX Tests („Ferrous Oxidation – Xylenol Orange“) ermittelt. Über den FOX Test wurde die Färbung von Aliquoten der Suspensionen vorgenommen. Es wurde eine eigens modifizierte Variante des FOX-Testes etabliert und angewendet.⁵⁰⁸ Die zu Beginn gelbliche Lösung aus Xylenolorange und Eisen in seiner +2 Oxidationsstufe ändert, unter Einfluss von Wasserstoffperoxid und der dadurch stattfindenden Oxidation von Eisen, die Färbung hin zu einer blauen Lösung. Abbildung 2.125. zeigt die Färbungen

von entnommenen Aliquoten der katalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid (genauere experimentelle Details sind in Abschnitt 5.3.3. gezeigt). Zu erkennen ist der durch direkte Sonneneinstrahlung katalysierte Aufbau von Wasserstoffperoxid.

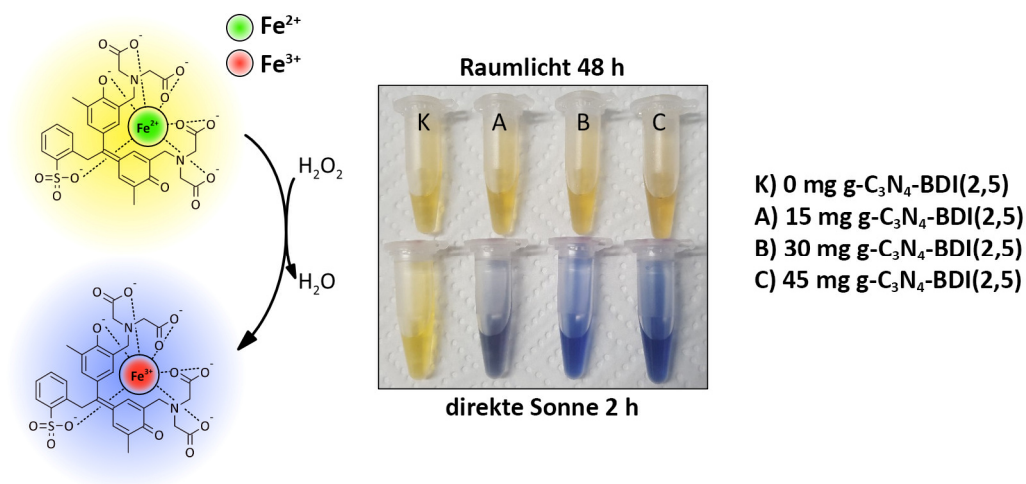


Abbildung 2.125.: Sonnenlichttest des graphitierten Kohlenstoffnitrids (Melem-BDI(2,5)) mit unterschiedlichen Mengen an Katalysator. Obere Reihe: Färbung des FOX Tests nach 48 h Raum-/Umgebungslicht. Untere Reihe: Färbung des FOX Tests nach 2 h direkter Sonneneinstrahlung.

Unter den gegebenen Umweltbedingungen scheint ein Umsatz durch den Katalysator möglich zu sein. Im Zuge der Untersuchung welche Menge an Wasserstoffperoxid gebildet wird, wurde im Vorfeld eine Kalibrierung des Systems durchgeführt (Details in Abschnitt 5.3.3.). Abbildung 2.126. zeigt die Kalibriergerade für das System (gemessen mit einem TECAN Infinite 200Pro).

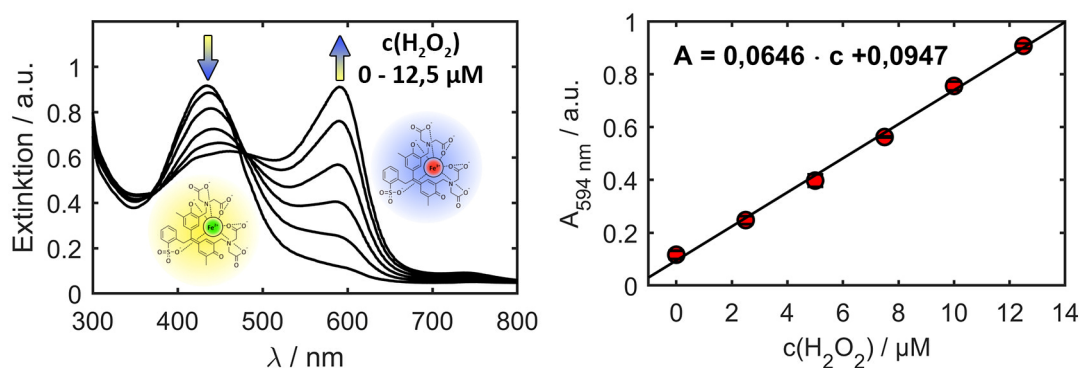


Abbildung 2.126.: Kalibrierung des FOX-Test (methanolisch) auf einen Konzentrationsbereich von 0–12,5 μM H_2O_2 . (Links) wellenlängenabhängige Messung der Extinktion. (Rechts) Kalibriergerade mit zugehöriger Gleichung.

Die angesetzten Suspensionen der Partikel wurden unter Sonnenlicht ausgelagert und im Anschluss die Menge an gebildetem Peroxid untersucht. Dazu wurden nach 1/2/3 und 4 h Proben gezogen und deren Gehalt bestimmt. Abbildung 2.127. zeigt die erhaltenen Verläufe der Messungen.

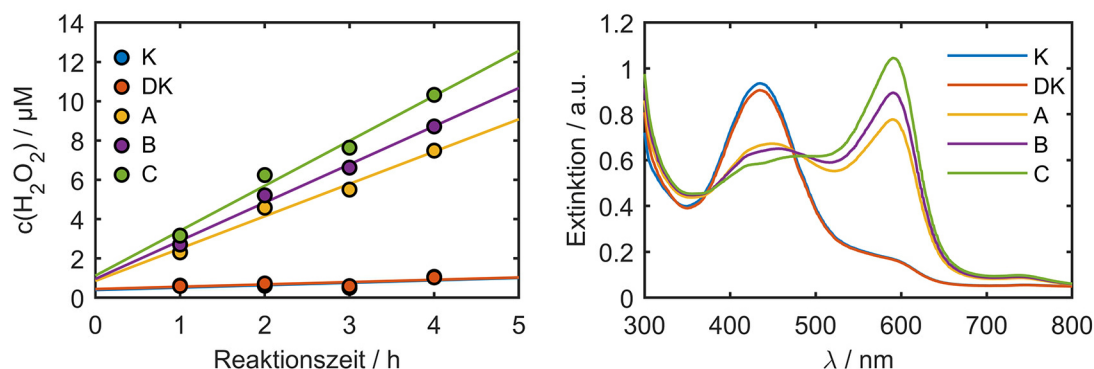


Abbildung 2.127.: Quantifizierung der durch Sonnenlicht induziert aufgebauten Menge an Wasserstoffperoxid. (Links) Auftragung der bestimmten Mengen an Peroxid bezogen auf die Messzeiten (Verdünnungsfaktor von 6). (Rechts) Bandenverläufe für die Katalyse nach 4 h. (K: Kontrolle / DK: Dunkelkontrolle 20,9 mg / A: 10,4 mg / B: 21,1 mg / C: 30,9 mg)

Anhand der Geraden ist zu erkennen, dass der Aufbau von Wasserstoffperoxid einem linearen Verhalten entspricht. Durch lineare Regression der Daten sind die direkten Umsatzraten bezogen auf die Reaktionszeit ermittelbar. Im Zuge der hier durchgeführten Katalyse konnten für die einzelnen Ansätze, die jeweils gebildeten Mengen an Peroxid nach 4 h Reaktion, zu den in Tabelle 2.33. aufgeführten Werten, ermittelt werden.

Tabelle 2.33.: Durch Sonnenlicht katalysiert-erzeugte Mengen an Peroxid nach 4 h.

Probe	$m(\text{Kat}) / \text{mg}$	$c(\text{H}_2\text{O}_2) / \mu\text{M}$
A	10,4	135
B	21,1	157
C	30,9	186

In Abhängigkeit der Menge an Katalysator konnten jeweils Wasserstoffperoxid Konzentrationen im mikromolaren Mengen erreicht werden. Die Umsatzraten der Katalysen lassen sich anhand der linearen Abhängigkeiten ermitteln.

Tabelle 2.34. zeigt die ermittelten linearen Regressionen und deren Geradengleichungen. Die Steigung der Gerade kann hierbei direkt als Umsatzrate des Systems verstanden werden. Es zeigt sich, dass eine höhere Menge an Katalysator auch eine erhöhte Umsatzrate mit sich bringt.

Tabelle 2.34.: Umsatzraten bei Sonnenlicht-Einstrahlung (linearen Regression).

Probe	Umsatzratengleichung (Regression)
A	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,6452 \mu\text{M}/\text{h} \cdot t + 0,8571 \mu\text{M}$
B	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,9435 \mu\text{M}/\text{h} \cdot t + 0,9558 \mu\text{M}$
C	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,2877 \mu\text{M}/\text{h} \cdot t + 1,1224 \mu\text{M}$

Allerdings ist es auffällig, dass bezogen auf die eingesetzte Masse kein proportionaler Anstieg zu erkennen ist. Die Umsatzraten pro Masse an Katalysator sinken und es wird proportional weniger Peroxid gebildet (Tabelle 2.35. zeigt die massenproportionalen Umsatzraten). Dies lässt sich allerdings gut mit den statischen Bedingungen des Testes erklären, da die Mischungen direkt in der Sonne ohne Rühren ausgelagert wurden.

Tabelle 2.35.: Massenproportionale (bezogen auf Katalysatormasse) Umsatzraten.

Probe	Massenproportionale Umsatzrate
A	$0,1582 \mu\text{M h}^{-1} \text{mg}^{-1}$
B	$0,0921 \mu\text{M h}^{-1} \text{mg}^{-1}$
C	$0,0740 \mu\text{M h}^{-1} \text{mg}^{-1}$

Am wahrscheinlichsten hat sich daher ein Teil des Katalysators nicht unter der direkten Einstrahlung befunden. Dennoch scheint dieses System ein lohnenswertes Modellsystem zur Prüfung der LEDs darzustellen. Für die Umsetzung mittels LEDs wurden, wie bereits zuvor beschrieben, OSRAM Oslon® SSL 80 LEDs im Dreier- oder Zwölferverbund verwendet. Abbildung 2.128. zeigt die verwendeten und zusammengebauten LED Module.

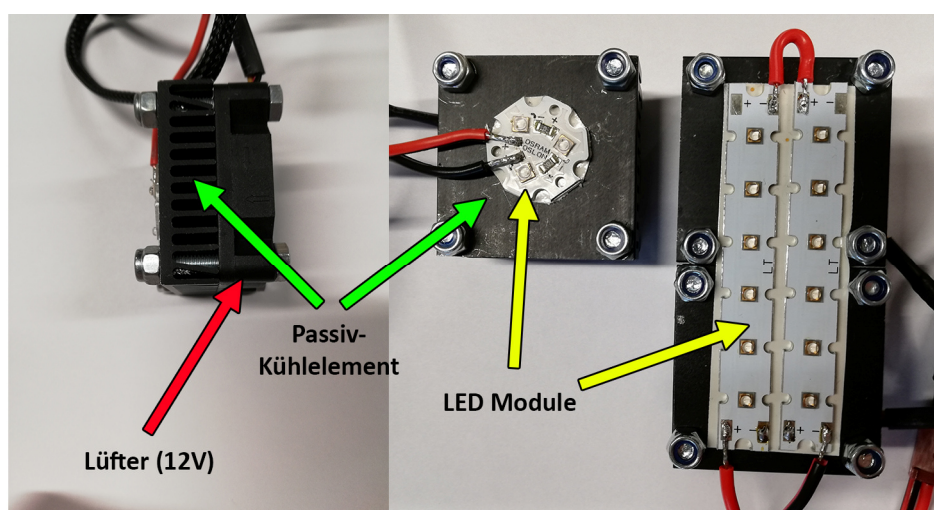


Abbildung 2.128.: Zusammengebaute LED-Module mit Kühlelementen zur Photokatalyse.

Die auf Leiterplatten befestigten LEDs wurden mittels eines adhäsiven und thermisch leitenden doppelseitigen Klebebandes (akasa – thermal adhesive tape) auf den passiven Kühlelementen (40x40 mm) befestigt. Zur besseren Kühlung wurden die Elemente durchbohrt und mit handelsüblichen Computerlüftern versehen. Die Module wurden anschließend auf einem Magnetrührer befestigt. Bei Verwendung mehrerer Module wurden diese in Reihe geschaltet, um Unstetigkeiten und Schwankungen im Stromfluss bei einer Parallelschaltung zu umgehen.

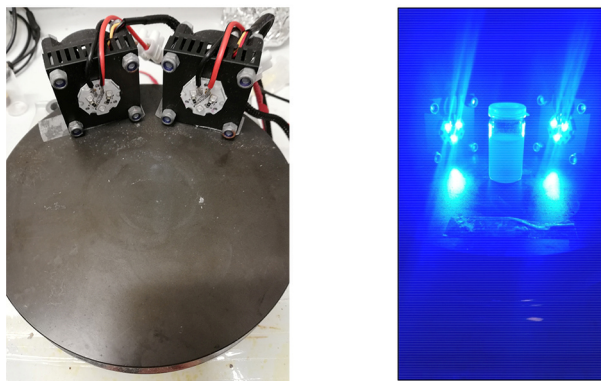


Abbildung 2.129.: Aufbau mit zwei Dreierverbund LEDs in Parallelschaltung. (Links) normaler Aufbau. (Rechts) in Betrieb mit Bestrahlung einer Probe.

Der Betrieb der LEDs wurde über eine Konstantstromquelle (Mean Well – LCM-40) realisiert. Diese wurde auf eine Stromstärke von 700 mA eingestellt, wobei eine maximale Spannung von 57 V abgenommen werden kann. Für die verwendete Konfiguration mit zwei Dreiermodulen wurde eine maximale Spannung von 17,4 V gebraucht. Für den Test der photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid, wurden Mischungen mit einem Gehalt von 2 mg mL^{-1} an graphitiertem Kohlenstoffnitrid verwendet. Diese wurden in Schnappdeckelgläser gefüllt und anschließend bestrahlt. Neben der normalen Probe wurden weiter auch eine Probe ohne Bestrahlung, eine Probe ohne Katalysator unter Bestrahlung und eine Blindkontrolle (mit Aluminiumfolie abgedecktes Reaktionsgefäß) verwendet (die genaue Beschreibung der Durchführung ist in Abschnitt 5.3.4.1 gegeben). Die Mischungen wurden anschließend auf ihren Peroxidgehalt, mittels eines angepassten FOX-II Tests (siehe Abschnitt 5.3.4.2), hin untersucht. Die Kalibrierung erfolgte durch Messung einer Konzentrationsreihe und deren Extinktion bei $\lambda=580 \text{ nm}$ mit einem Varian Cary5G Spektrometer. Abbildung 2.130. zeigt die Kalibrierung des Systems (Abbildung 2.130.A) und die durch Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid in der Mischung (Abbildung 2.130.B). Zu erkennen ist, dass ohne eine Beleuchtung der Probe, keine oder nur eine sehr geringe Konzentration an Peroxid gebildet wird. Wird das System hingegen mit LEDs angeregt, so entstehen über einen Zeitraum von 240 min mikromolare Mengen Wasserstoffperoxid. Zu sehen ist auch, dass

selbst unter einfachem Umgebungslicht nur leichte Mengen an Peroxid gebildet werden. Die durch Aluminiumfolie abgedeckte Probe zeigt, wie auch die Blindprobe, keine Aktivität.

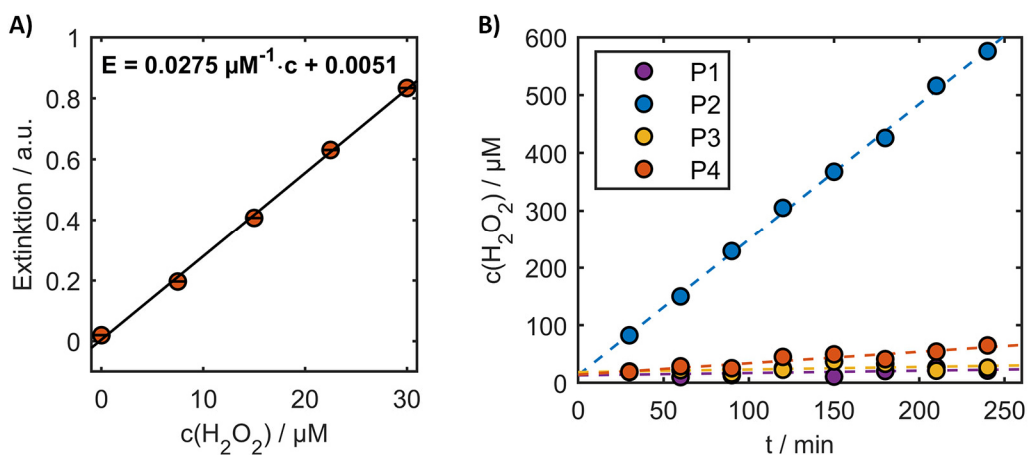


Abbildung 2.130.: (A) Kalibrierung UV/Vis mittels Wasserstoffperoxid und FOX-II bezogen auf Absorbanz bei $\lambda=580$ nm. (B) gebildete Menge an Wasserstoffperoxid in der Gesamtmischung (Einbeziehung des Verdünnungsfaktors).

P1: Wasser/LED

P2: Wasser/LED/g- C_3N_4 -BDI(2,5)

P3: Wasser/LED/g- C_3N_4 -BDI(2,5)/Alufolie

P4: Wasser/g- C_3N_4 -BDI(2,5)/Umgebungslicht

Die Daten zeigen die Funktionsfähigkeit des Systems. Weiter scheint eine lineare Abhängigkeit der Peroxidproduktion vorzuliegen, wobei diese auch am betrachteten Zeitintervall liegen kann. Die Umsatzraten der Reaktionen sind in Tabelle 2.36. gezeigt. Zu erkennen ist, dass die Blindwerte (Achsenabschnitte) bereits sehr hoch liegen. Alle Blindwerte liegen allerdings im ungefähr gleichen Bereich, wonach es wohl ein systematischer Fehler der Bestimmung zu sein scheint.

Tabelle 2.36.: Umsatzraten unter LED-Bedingungen (linearen Regression).

Probe	Umsatzratengleichung (Regression)
P1	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,040 \mu\text{M}/\text{min} \cdot t + 13,083 \mu\text{M}$
P2	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,356 \mu\text{M}/\text{min} \cdot t + 13,384 \mu\text{M}$
P3	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,045 \mu\text{M}/\text{min} \cdot t + 18,599 \mu\text{M}$
P4	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,198 \mu\text{M}/\text{min} \cdot t + 14,149 \mu\text{M}$

Die Rate für die Bestrahlung mit Licht (P2), ist um ein Vielfaches höher als beide Blindmessungen (P1 und P3). Weiter zeigt auch die Probe unter normalen Lichtbedingungen (P4) eine leicht erhöhte Rate gegenüber der Blindmessungen, welche

aber im Bezug zur Probe P2 vernachlässigbar ist. Insgesamt scheint die Photokatalyse, mit diesem System gut für weitere photokatalytische Umsetzungen geeignet zu sein.

Photokatalytischer Abbau von Rhodamin B mit $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$

Die Photokatalytische Aktivität der Nanopartikel wurde, nach erfolgreichem Test des LED-Aufbaus, durch Reaktion und Abbau von Rhodamin B als organisches Substrat getestet.⁴⁶⁷ Dazu wurden wässrige Suspensionen der Partikel mit Rhodamin B versetzt und die Abnahme der Farbstoffintensität, über den Bestrahlungszeitraum hinweg, durch photometrische Messungen verfolgt (Details in Abschnitt 5.3.5.). Für die Bestimmung der Restmenge an Rhodamin B in der Lösung wurde die Extinktion bei einer Wellenlänge von 554 nm betrachtet. Abbildung 2.131.A zeigt die Abnahme von Rhodamin B bei Bestrahlung der wässrigen Nanopartikelmischung mit einer Zusammensetzung der Partikel von $\text{Ce}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ (die weiteren Absorptionsspektren der anderen Zusammensetzungen sind in Abbildung 6.3. des Anhangs gezeigt). Klar zu erkennen ist die Abnahme der Extinktion bei der Wellenlänge von 554 nm. Es ist auch die Verschiebung des Absorbanzmaximum hin zu 528 nm zu sehen. Diese Verschiebung kann einer Deethylierung der tertiären Amingruppe zugeordnet werden. Diese läuft schrittweise weiter und kann zu einer vollständigen Deethylierung führen.^{509,510}

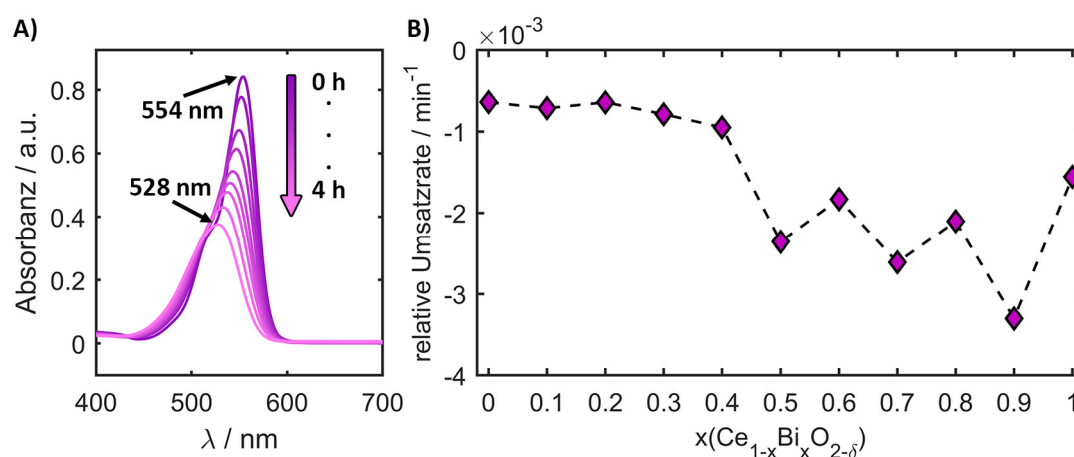


Abbildung 2.131.: (A) Rhodamin B Abnahme über 4 h Verlauf für $\text{Ce}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ (0,2 mM Rhodamin B / 1 mg mL⁻¹ Nanopartikel). (B) Relative Umsatzraten der verschiedenen substituierten Spezies.

Anhand der relativen Umsatzrate ist zu erkennen, dass eine Zusammensetzung mit einem hohen Bismutanteil am besten für die Katalyse geeignet zu sein scheint. Hierbei ist die Umsatzrate für die Abnahme von Rhodamin B am höchsten. Dies scheint auch im Einklang mit den ermittelten Bandlücken der Partikel zu stehen (Tabelle 2.31.), wonach die Probe mit einem Anteil an 0,9 eq. Bismut auch die niedrigste Bandlücke aufweist.

Wie bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben, besitzt Fluorid innerhalb der Messung eine inhibierende Wirkung in der Haloperoxidase. Im Falle der Photokatalyse, bei welcher die Reaktion ausschließlich durch das Substrat erfolgt, wurde ebenfalls Natriumfluorid als Test in die Ausgangslösung gegeben (10 mM NaF). Die anschließende Photokatalyse wurde entsprechend des in Abschnitt 5.3.5. beschriebenen Verfahrens durchgeführt (Beobachtung des photokatalytischen Abbaus für die Partikel mit den Zusammensetzungen $\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{2-6}$ und $\text{Ce}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_{2-6}$ als Repräsentanten der mittleren und hohen Katalyseaktivität). In Abbildung 2.132. sind die jeweiligen Spektren innerhalb des Zeitraumes von 4 h im Messintervall von 30 min gezeigt.

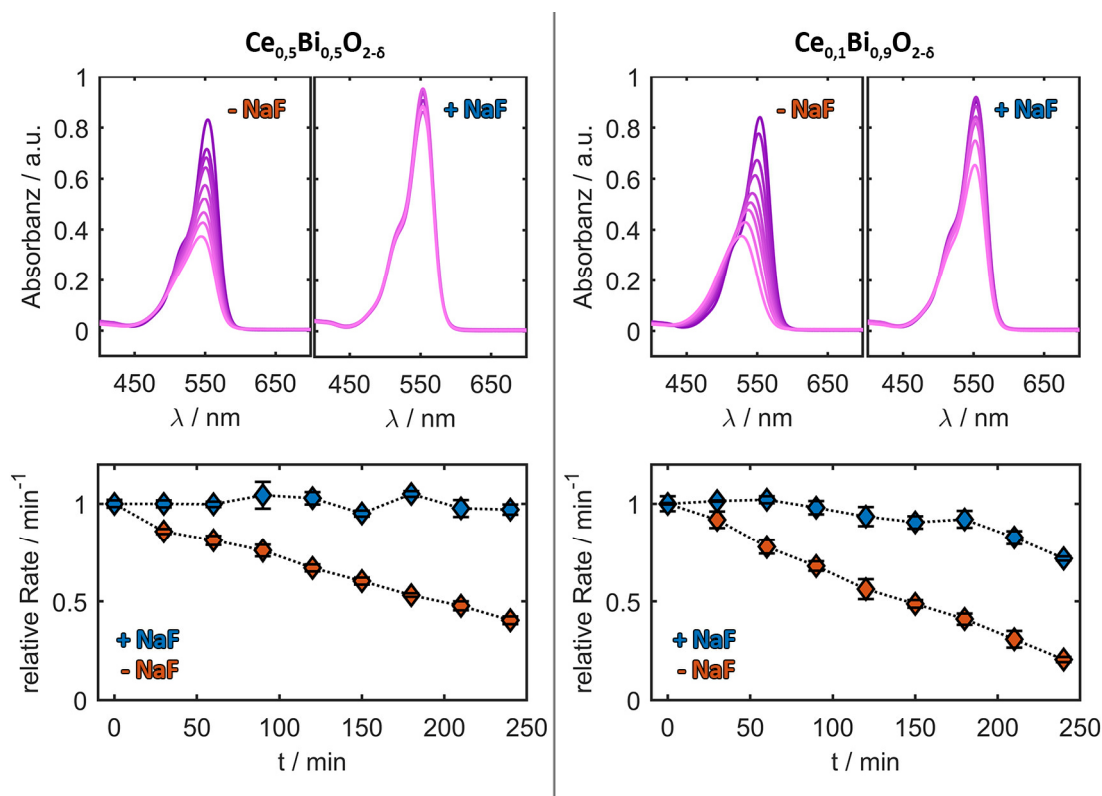


Abbildung 2.132.: Darstellung der photokatalytischen Aktivitäten für die Partikel $\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{2-6}$ (Links) und $\text{Ce}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{O}_{2-6}$ (Rechts) unter Einfluss von 10 mM Natriumfluorid.

Zu sehen ist auf der einen Seite, dass die Spektren unter Natriumfluorid Einfluss bereits bei der Nullpunktmessung (0 h) höher liegen als die entsprechenden Spektren ohne Natriumfluorid. Dies deutet auf eine verringerte Adsorption des Farbstoffes an die Oberfläche der Partikel hin. Dies würde bedeuten, dass Fluorid entsprechend die Oberfläche für den Farbstoff blockiert. Ein solches Verhalten wurde unter anderem auch bei der Haloperoxidase beobachtet, wobei in der oxidativen Bromierung die Oberfläche für Bromid wahrscheinlich, aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen, unattraktiver wird. Im Falle der Photokatalyse ist wahrscheinlich auch die Beeinflussung der Oberfläche gegenüber des Farbstoffes zu erkennen.

Die Daten zeigen, dass durch die Beeinflussung der Oberfläche, auch im Hinblick auf die oxidative Bromierung, mehrere Effekte zur Blockierung der Fall sein können. Wie bereits in der Literatur beschrieben, ist Cer in seiner oxidischen Form als Adsorber für Fluorid bekannt. Generell kann Fluorid die Oberfläche von (oxidischen) Festkörpern beeinflussen und kann daher eventuell für eine elektrostatische oder auch kinetische Barriere sorgen.^{400,405,438,439,511} Weiter zeigt Abbildung 2.132. dass für die höher substituierte Probe der Effekt ein klein wenig geringer zu sein scheint. Allerdings muss auch hier die wesentlich höhere Grundaktivität mit einbezogen werden. Generell zeigen die Daten, dass eine Photokatalyse durch Bestrahlung mit LEDs möglich ist und die Materialien, aufgrund ihrer Bandlücken, im Bereich der Anregungswellenlänge, eine über den Zeitraum von 4 h gesehen gute Aktivität aufweisen.

2.3.4. Zusammenfassung

Bezüglich der Probleme größere Mengen an Bismut unter „quasi“-hydrothermalen Bedingungen in die Struktur einzubauen, konnte erfolgreich ein Sol-Gel Ansatz etabliert werden. Im Vorfeld dazu, konnten über die Durchführung eines Faktorenplans die optimalen Syntheseparameter ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass die Aktivität der Materialien besonders durch die Temperatur und die Calcinierungszeit beeinflusst wird, wobei letztere den dominierenden Faktor darstellt. Die Änderung des pH-Wertes hatte hingegen nur einen geringen Einfluss und kann daher fast frei im Bereich von 6–9 variiert werden. Bezüglich der Substitution mit Bismut ist dies ein Vorteil, da die Löslichkeit von Bismutnitrat in Gegenwart von Zitronensäure erst bei höheren pH-Werten möglich ist. Insgesamt zeigte der Faktorenplan, dass die Faktoren $T \times t / t / T / \text{pH}$ einen Einfluss auf die Aktivität zeigen, wobei alle dieser Faktoren wahre Faktoren im Sinne der Abweichung von der Normalenverteilung sind. Als beste Kombination zeigte sich in dieser Anpassung, dass die Calcinierung bei einer möglichst kurzen Zeit (3 h) und einer hohen Calcinierungstemperatur (600 °C) die höchste Aktivität zeigte.

Neben der Aktivität der Partikel wurden auch deren strukturellen Eigenschaften über den Faktorenplan auf die Parameter hin untersucht. Dabei wurden Kristallitgröße und Gitterspannung hinsichtlich ihrer Änderung, in Bezug auf die Faktorenänderung, untersucht. Die aus den Röntgendiffraktionen erhaltenen Daten wurden dazu in den Faktorenplan eingepflegt. Hier zeigte sich, dass die Parameter Temperatur, pH-Wert und Calcinierungszeit unabhängig voneinander variierbar sind. Sie stehen somit in keinem gekoppelten Verhältnis. Diese Beobachtung ist sinnvoll, wenn bedacht wird, dass die strukturellen Parameter (Strukturtyp) durch äußerliche Faktoren wie die Temperatur beeinflusst werden, nicht aber durch die Zeit. Weiter ist der pH-Wert aufgrund der Calcinierung nicht mehr von großer Bedeutung. Einzig die Kristallitgröße und die Gitterspannung sind abhängig von der Temperatur und der Zeit. Dies zeigte sich aus der Abweichung von der Normalenverteilung. Hierbei stellen die Faktoren T / t die alleinigen wahren Faktoren dar, wobei die Temperatur den Hauptparameter darstellt.

Die für die unsubstituierten Ceroxid optimierten Bedingungen wurden dann für die Bismut Substitution eingesetzt. Hier konnte für die Synthesen bei hohen Temperaturen (600 °C) eine höhere Substitution mit Bismut (0,4 eq. an Bismut) erreicht werden als in den „quasi“-hydrothermal Synthesen. Bedingt durch die hohe Temperatur war hier die Bildung einer zweiten Phase bereits ab einem äquivalenten Anteil von 0,5 eq. Bismut zu erkennen. Im Vergleich zu den Aktivitätstests, im „quasi“-hydrothermal Syntheseteil, zeigte auch hier die Verbindung mit einer Menge von 0,2 eq. Bismut die höchste Aktivität,

bezüglich der oxidativen Bromierung. Eine Bestätigung des Bismuteinflusses konnte hiermit erneut bestätigt werden.

Um möglichst hohe Bismutgehalte in den Materialien zu erzeugen wurde anschließend die Temperatur für die Calcinierung angepasst. Zu sehen war, dass eine Senkung der Calcinierungstemperatur einen wesentlich höheren Grad der Substitution bedingt. Es konnten Materialien mit einem Bismutgehalt von 0,7 eq. an Bismut erzeugt werden, wobei die Phasenreinheit und das Vegardsche-Verhalten im Bereich 0–0,7 eq. erhalten blieb. Auch hier zeigt sich, dass die maximale Aktivität, bezogen auf den Phenolrot Test, im Bereich von 0,2–0,3 eq. Bismut liegt. Auch eine höhere Menge an Bismut zeigt keinen weiteren Aktivitätsanstieg.

Die Bandlücken der Materialien nahmen durch die Substitution mit Bismut immer weiter ab und zeigten ein Minimum für eine äquivalente Menge von 0,9 eq. Bismut. Daher war Grund zur Annahme, dass mit Bismut substituierte Partikel für eine photokatalytische Anwendung in Frage kommen könnten. Die Bandlücken zeigten, dass eine Anregung im Bereich der visuellen Anregung mit 450 nm möglich ist. In diesem Zusammenhang wurde ein eigenes System aus „High-Power-LEDs“ aufgebaut, welches erfolgreich, unter Zuhilfenahme von graphitiertem Kohlenstoffnitrid (zum photokatalytischen Aufbau von Peroxiden), getestet werden konnte. In diesem Zusammenhang konnten die Katalysatoren, hinsichtlich ihrer Aktivität zur Zersetzung von Rhodamin B als Substratmolekül, erfolgreich getestet werden. Hier zeigte sich, dass Partikel mit einem hohen Bismutgehalt (0,9 eq. Bismut) die höchste spezifische Umsatzrate zeigten.

Insgesamt konnte für die Bismutsubstitution eine duale Katalyseeigenschaft gezeigt werden, wobei die Partikel durch Substitution mit Bismut unterschiedliche Zwecke erfüllen können. Niedrige Gehalte an Bismut zeigen eine Anwendung in der oxidativen Bromierung und hohe Gehalte eine im Bereich der Photokatalyse angesiedelte Anwendung.

2.4. Synthesen über Ethylenglykol vermittelte Fällung

Aufgrund der begrenzten Dispergierbarkeit der hydrothermalen und der Sol-Gel Partikel, sowie der Bildung von teils großen Agglomeraten in beiden Syntheseformen, wurde nach einer Methode gesucht um kleine Partikel unter kontrollierbaren Bedingungen darzustellen. Die Synthese mittels Ethylenglykol als Oberflächenstabilisator ist eine bekannte und für viele Nanopartikel durchführbare Syntheseform (TiO_2 ^{512–514} Fe_3O_4 ⁵¹⁵ ZnO ⁵¹⁶ CaCO_3 ^{517–519} und CeO_2 ^{520–522}). In den hier durchgeführten Versuchen wurden durch die Stabilisierung mittels Ethylenglykol gut dispergierbare und kleine Partikel erhalten. Weiter wurde die Syntheseform auf substituierte Partikel erweitert. Hierbei wurde in Bezug auf eine mögliche Substitution mit Bismut im Vorfeld das Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2.133.) berechnet. Die Phasen (mit Ausnahme der beiden Phasen Ce(s) und Bi(s)) wurden für die Berechnung als flüssige Phasen angenommen. Die Gesamtkonzentration des System wurde bei der Berechnung auf 58 mM gesetzt (46,4 mM Ce^{3+} und 11,6 mM Bi^{3+} ermittelt anhand Literatursynthesen⁵²⁰). Die Berechnungen und Darstellungen der Pourbaix Diagramme erfolgten unter der Verwendung von MATLAB[®] und der Software „Chemical Equilibrium Diagrams“ (HYDRA/MEDUSA).^{70–74} Die thermodynamischen Daten für die Bildungsenthalpien wurden hierbei aus der Literatur entnommen, zusammengestellt und die logK Werte anhand der Daten errechnet.^{303,523–531} Die Berechnungsgrundlagen sind in Abschnitt 6.3. gezeigt.

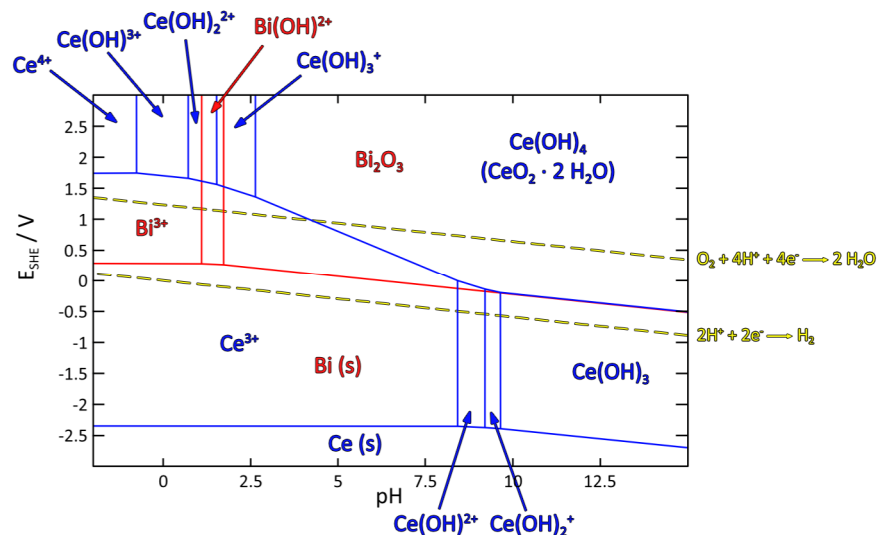


Abbildung 2.133.: Pourbaix-Diagramme von Ce^{3+} und Bi^{3+} berechnet unter Annahme nur flüssiger Phasen (Ausnahme Ce(s) und Bi(s) -Phasen).

Ein interessanter Bereich des Diagramms entsteht an der Kreuzung beider Spezies (Ce^{3+} / Bi^{3+}) bei einem ungefähren pH-Wert von 9. Es ist zu erkennen, dass sich unter

einem basischen pH-Wert die Potentiale für den Übergang von $\text{Ce}(\text{OH})_3 / \text{Ce}(\text{OH})_4$ sowie $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ angleichen und gleichmäßig verlaufen. Es kann daher angenommen werden, dass in diesem Bereich sowie innerhalb des basischen Milieus kaum eine Redoxreaktion zwischen den Cer-Spezies und Bismut zu beobachten sein sollte. Das basische Milieu ist für die Bildung von CeO_2 Nanopartikeln nötig (Dehydrierung von $\text{Ce}(\text{OH})_4$). Neben der Nukleation von $\text{Ce}(\text{OH})_3$ kann durch Einblasen von Sauerstoff (oder Umgebungsluft) die weitere Oxidation von $\text{Ce}(\text{OH})_3$ zu $\text{Ce}(\text{OH})_4$ erfolgen. Dies ist durch das niedrigere Potential der $\text{Ce}(\text{OH})_3 / \text{Ce}(\text{OH})_4$ Grenze gegenüber dem Sauerstoffpotential zu erkennen. Da weiter auch die Potentialgrenze von $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ zusammen mit der $\text{Ce}(\text{OH})_3 / \text{Ce}(\text{OH})_4$ auf dem gleichen Niveau verläuft, sollte eine Mischbarkeit beider Metallspezies während der Reaktion möglich sein. Die Zugabe einer Base und das Erreichen des Nukleationspunktes von $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sollte daher die substituierte Spezies enthalten. Da die $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ Potentialgrenze innerhalb des Ce^{3+} Bereiches (in der sauren Umgebung) liegt, sollten auch hier etwaige Redoxprozesse zwischen den Spezies unterbunden sein. Das Pourbaix-Diagramm zeigt, dass die Nukleation einer $\text{Bi}^{3+} / \text{Ce}^{3+}$ -Phase unter basischen Bedingungen einer Mischung aus beiden Komponenten zu einer substituierten oxidischen Phase führen sollte. Dies zeigt sich auch, da beide Oxide (CeO_2 und Bi_2O_3) von ihren Potentialen, innerhalb der basischen Umgebung, bis hin zu höheren Potentialen stabil sind. Innerhalb der hier beschriebenen Synthesen wurde weiter versucht durch Funktionalisierung der Oberfläche möglichst gut dispergierbare Partikel zu synthetisieren. Wie bereits zu Beginn der Arbeit gezeigt, bietet die Funktionalisierung mit Ölsäure den Ansatz gute Partikeldispersionen zu bekommen. Hierbei wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt um eine Oberflächenfunktionalisierung zu bewerkstelligen. Die nachfolgenden Teile dieses Abschnittes behandeln daher grundlegend verschiedene Aspekte der Synthese. Im ersten Abschnitt wird die Synthese von Suspensionspartikeln gezeigt. Die Synthese in Ethylenglykollösungen wurde hierbei durch Literatur bekannte Systeme inspiriert.⁵²⁰ Die synthetisierten Suspensionspartikel wurden anschließend durch Ölsäure funktionalisiert und somit in unpolare Medien überführt. Ausgehend dieser zweistufigen Synthese, welche aus mehreren Schritten besteht, wurde anschließend eine vereinfachte Syntheseform für die direkte Funktionalisierung entwickelt. Diese vereinfachte Form der Synthese ermöglichte es Partikel mit kleinen Durchmessern direkt in die entsprechend gut dispergierbare Form zu bringen. Die hier dargestellten direkt funktionalisierten und substituierten Partikel stellen die Erweiterung der zu Beginn der Arbeit durch unpolare Synthese nicht darstellbaren Partikel dar.

2.4.1. Darstellung der Nanopartikel

Die Synthese der Partikel erfolgte durch basische Fällung aus einer Metallsalznitrat Ethylenglykol/Wasser Mischung heraus und erfolgte in einer adaptierten und angepassten Art von *Sreeremya et al.* (2012) und *Yu et al.* (2016).^{520,521} Die entstehenden Hydroxide wurden anschließend durch Einblasen von Sauerstoff in die Reaktionsmischung zu den jeweiligen oxidischen Materialien umgesetzt. Das im ersten Schritt entstehende $\text{Ce}(\text{OH})_3$ besitzt eine geringe Löslichkeit ($K_{\text{sp}} = 6,3 \cdot 10^{-24}$ bei 25 °C) und fällt unter Zugabe von Base aus.⁵³² Durch das in der Reaktionsmischung enthaltene Ethylenglykol und die langsame Zutropfrate (2–4 Tropfen pro Sekunde) konnte eine homogene Suspension erhalten werden. In basischer Umgebung wurde nachfolgend, durch das Einblasen von Sauerstoff, die Oxidationsstufe von Cer aus seiner +III Stufe auf seine +IV Stufe erhöht (gemäß Abbildung 2.133.). Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($K_{\text{sp}} = 2 \cdot 10^{-48}$ bei 25 °C) liegt noch niedriger, wodurch das gefällte $\text{Ce}(\text{OH})_4$ aus dem kompletten Gleichgewicht entfernt werden sollte.⁵²⁰ Reaktion R2 zeigt die daraus resultierende Gesamtreaktion für das System.

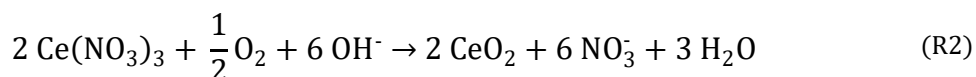


Abbildung 2.134. zeigt den Ablauf der Synthese schematisch. Im Anschluss an die eigentliche Synthese wurden die erhaltenen Partikel entweder direkt aus der Mischung extrahiert oder durch Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen (Ölsäure) direkt, über einen Phasentransfer, in die organische Phase überführt und somit funktionalisiert.

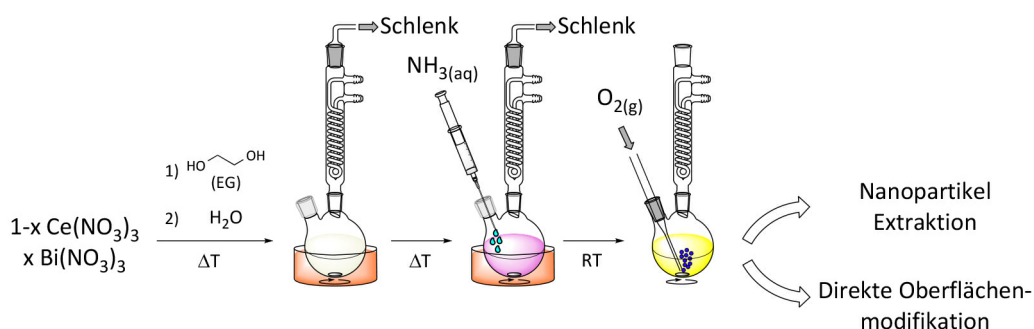


Abbildung 2.134.: schematische Darstellung der Ethylenglykol Synthese.

In den folgenden Abschnitten werden so zwei Varianten der Nanopartikelaufarbeitung sowie deren charakteristischen Eigenschaften gezeigt. (A) Direkte Aufarbeitung der Nanopartikel nach Durchleiten von Sauerstoff (Suspensionspartikel SP-NP) und deren nachträgliche Funktionalisierung der Oberfläche durch Ölsäure (nachträglich

funktionalisierte Partikel NF-NP). (B) Direkte Funktionalisierung der Partikel innerhalb eines kompletten Syntheseschrittes (direkt funktionalisierte Partikel DF-NP).

2.4.2. (A) Suspensionspartikel

2.4.2.1. Strukturelle und Materialcharakterisierungen (SP-NP)

Eine Charakterisierung der Struktur wurde mittels Röntgenpulverdiffraktion durchgeführt. Es sei angemerkt, dass in den hier beschriebenen Synthesen zur Substitution direkt ein Verhältnis von Ce:Bi 0,8:0,2 eingesetzt wurde. Dieses stellte bereits in den vorherigen Teilen den Bereich der optimalen Reaktivität dar. Abbildung 2.135. zeigt die erhaltenen Diffraktogramme (nicht substituiert (CeO_2) und substituiert ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$)). Zu erkennen sind die typischen für den Fluorit-Typ erwarteten Muster.

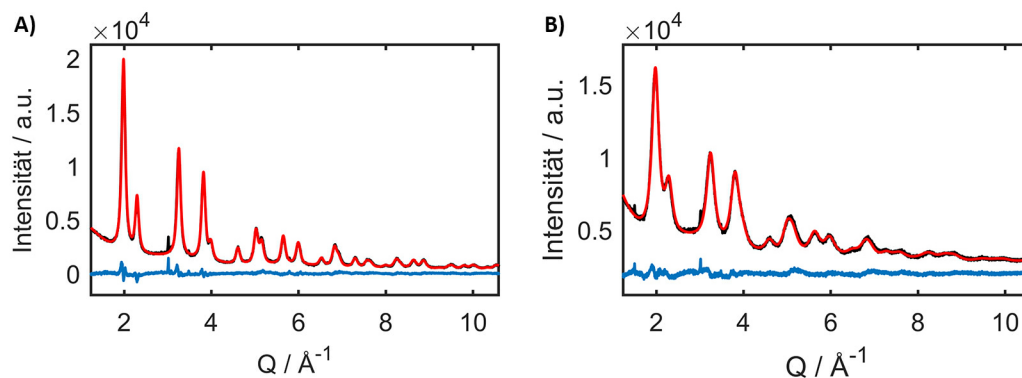


Abbildung 2.135.: Rietveld-Messungen beider Partikelspezies. (A) CeO_2 Ethylenglykol Synthese. (B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Ethylenglykol Synthese.

Anpassungen der Rietveld-Messungen unter Verwendung eines $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Raumgruppe: 225) Strukturmodells lieferten die in Tabelle 2.37. gezeigten Werte.

Tabelle 2.37.: Rietveld-Anpassungen beider Partikelspezies aus der Ethylenglykol-Synthese. Gezeigt sind die Anpassungen der Röntgenbeugungsdaten.

	CeO_2	$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$
Gitterparameter: $a / \text{\AA}$	$5,43(8) \pm 0,00(0)$	$5,45(7) \pm 0,00(1)$
Kristallitgröße: d / nm	$7,24(0) \pm 0,03(0)$	$3,66(6) \pm 0,02(1)$
Spannung	$0,39(9) \pm 0,00(6)$	$1,12(8) \pm 0,014(5)$
Besetzung (Bi)	-	$0,16(5) \pm 0,01(7)$
$B_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$	$0,40(9) \pm 0,00(8)$	$0,61(3) \pm 0,02(1)$
R_{wp}	4,59(3)	2,32(3)
GOF	2,02(4)	1,57(9)

Die Kristallitgröße beider Materialien zeigt, wie auch in den vorherigen Kapiteln, den Einfluss von Bismut auf deren Größe. Die Ausdehnung der kristallinen Domänen für die durch Bismut substituierten Partikel liegt im unteren Nanometerbereich und ist, gegenüber der reinen CeO_2 -Spezies, um den Faktor zwei kleiner.

Der angepasste Gitterparameter zeigt, dass durch die Substitution mit Bismut, dieser gegenüber der reinen Referenz größer ist. Dies ist in sich konsistent mit den Ergebnissen der vorherigen Kapitel und beruht auf dem größeren Ionenradius von Bismut gegenüber Cer.

Interessant ist, dass die Gitterparameter aus dieser Syntheseart (mittels Ethylenglykol) im wässrigen Medium einen wesentlich höheren Wert zeigen als aus den anderen Synthesen. Dies kann unter anderem an der sehr geringen Größe der Partikel liegen. Eine geringe Nanopartikelgröße kann zu einer Erhöhung des Gitterparameters führen, da durch die geringe Größe die vorhandene Oberfläche stark verzerrt werden kann. Besonders in oxidischen Nanomaterialien kann es sein, dass sich die Oberfläche stark verzerren muss, um elektrostatischen Wechselwirkungen entgegen zu wirken.^{300,301}

Dies könnte auch ein Indiz für den hohen Spannungsterm in beiden Anpassungen darstellen. Allerdings ist zu beachten, dass die Expansion des Gitterparameters auch durch verschiedenste weitere Faktoren beeinflusst wird. Dazu zählen unter anderem die Menge an Oberflächenladungen, die Menge an Hydroxylspezies und weiteren Adsorbaten, sowie die Syntheseart welche zur Darstellung genutzt wurde.⁴⁹⁴

Zur weiteren Beurteilung der Morphologie und der eigentlichen Partikelspezies wurden TEM-Aufnahmen der Partikel gemacht. Die TEM Aufnahmen und die zugehörigen Elektronendiffraktionen aus Abbildung 2.136. zeigen Partikel, welche keine genaue Morphologie aufweisen. Am ehesten lassen sich diese als sphärische Partikel beschreiben (weitere TEM Aufnahmen sind im Abschnitt 6.4. gezeigt). Die Elektronendiffraktogramme lassen sich einer Referenzverbindung des Typs CeO_2 (Pearson Crystal Data: 1421047) zuordnen.^{288,289}

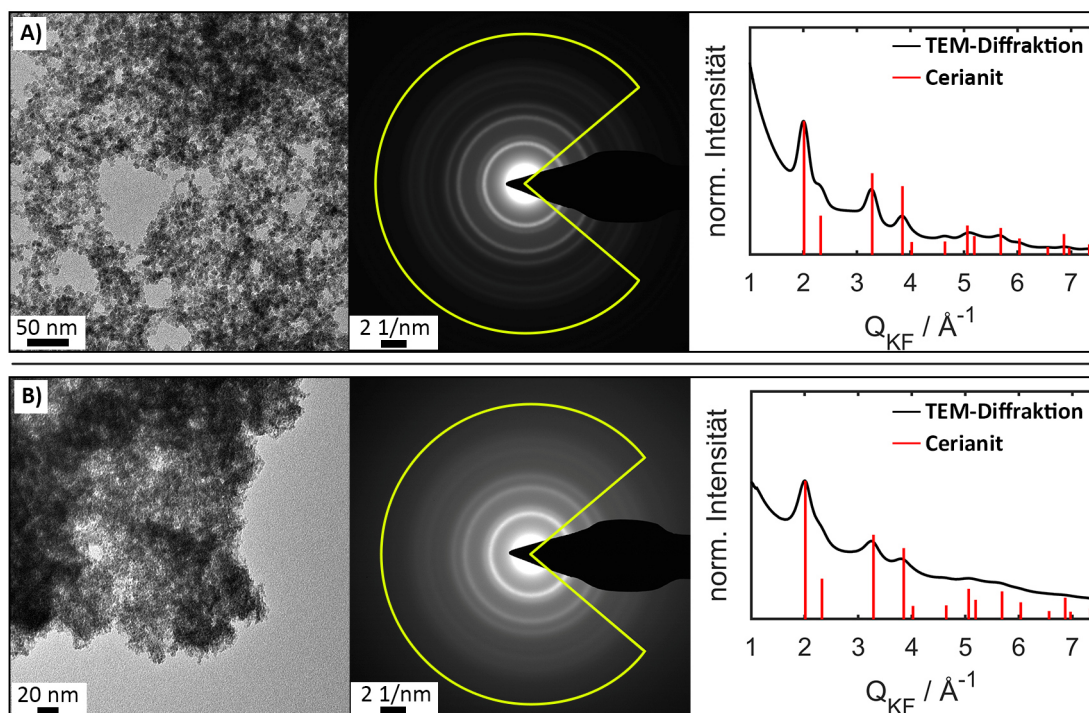


Abbildung 2.136.: TEM-Messungen beider Partikelspezies: (A) CeO_2 und (B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$. (Gelb = Radiale-Integration / Rot = CeO_2 (Pearson Crystal Data: 1421047) / Q_{KF} = korrigierter Q-Wert).^{288,289}

Eine EDX Messung der substituierten Partikel lieferte das in Abbildung 2.137. gezeigte Spektrum.

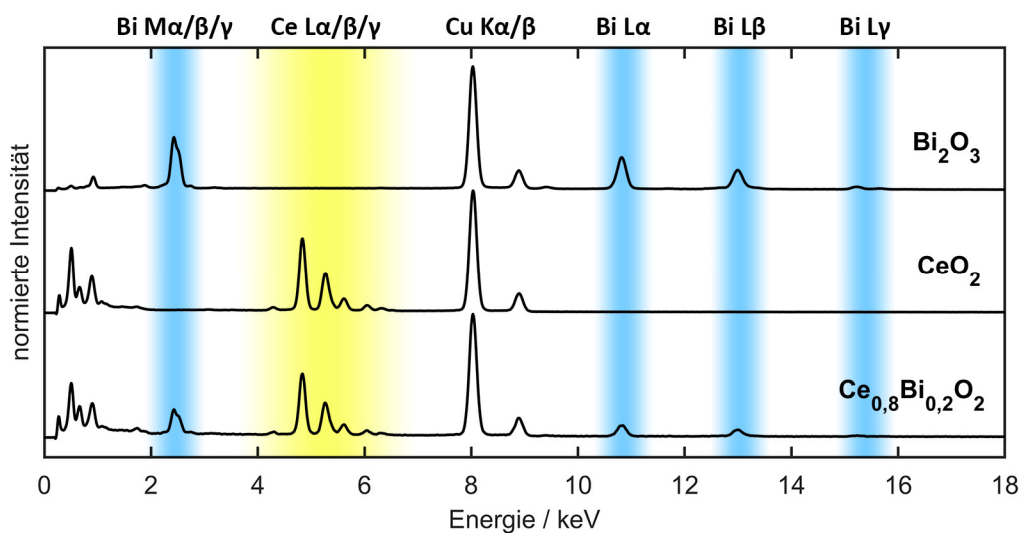


Abbildung 2.137.: EDX-Messung: (Unten) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel, (Mitte) CeO_2 -Referenz und (Oben) Bi_2O_3 -Referenz. (Cu-Signal vorhanden aufgrund des TEM-Kupfernetzes).

Im Vergleich mit gemessenen Reinsubstanzen (CeO_2 und Bi_2O_3), können alle Signale den entsprechenden Spezies zugeordnet werden. Besonders markant sind die Bereiche der $\text{Bi M}\alpha/\beta$ und $\text{Ce L}\alpha/\beta$ Signale. Beide Bereiche sind auch in der Probe zu erkennen.

Die Elektronenbeugungen, gemessen bei einer Kameralänge von 195,6 mm, zeigen die in Abbildung 2.138. gezeigten Diffraktogramme. Die Anpassungen mittels TOPAS Academic v6 erfolgten nach Umrechnung der jeweiligen reziproken Abstände in 2Θ Winkel (gemäß dem bereits in Abschnitt 2.1. beschriebenen Verfahren unter Verwendung der Gleichungen 1 und 2 und der Annahme einer Elektronenwellenlänge von $\lambda_e=3.3492$ pm). Beide Profile konnten unter Verwendung eines $Fm\bar{3}m$ (SG 225) Strukturmodells angepasst werden.

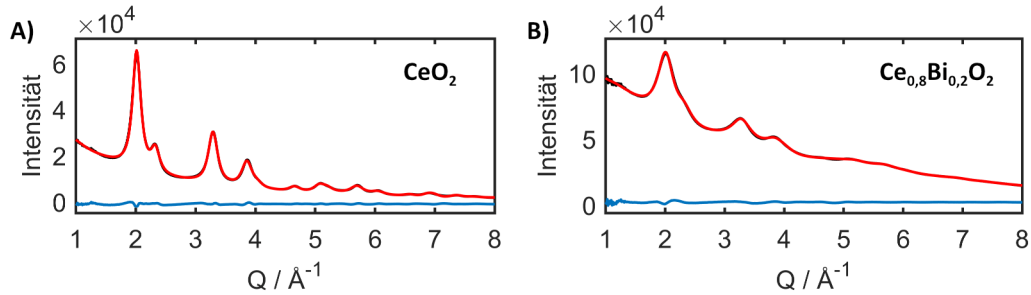


Abbildung 2.138.: Elektronenbeugung gemessen bei einer Kameralänge von 195,6 mm für CeO_2 (A) und $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$ (B). (Schwarz: radial extrahiertes Profil / Rot: Anpassung mittels SG 225 / Blau: Differenzkurve). Diffraktogramme gezeigt als Summe aus 60 Bildern mit je 0,5 s Belichtungszeit.

Zu erkennen ist, dass die nicht substituierte Verbindung ein klareres Profil im Vergleich zur substituierten Verbindung aufweist. Die aus den Pawley-Anpassungen erhaltenen Daten sind in Tabelle 2.38. gezeigt.

Tabelle 2.38.: Parameter der Pawley-Anpassungen (TEM-Elektronenbeugungsdaten).

Spezies	R_{WP}	GOF	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	Spannung
CeO_2	2,08	1,87	$5,40(1) \pm 0,00(0)$	$4,10(3) \pm 0,02(3)$	$0,94(5) \pm 0,01(8)$
$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$	0,76	1,63	$5,41(9) \pm 0,00(2)$	$2,27(4) \pm 0,02(3)$	$2,02(9) \pm 0,06(7)$

Der angepasste Gitterparameter liegt, auch in diesem Falle, für die substituierte Verbindung ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$), im Vergleich zu CeO_2 , höher. Das Ergebnis der Elektronendiffraktion ist somit konsistent mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktion. Der ermittelte Durchmesser zeigt einen um fast den Faktor zwei niedrigeren Wert für die substituierten Partikel, was ebenfalls mit den Ergebnissen der Rietveld-Anpassungen übereinstimmt. Die durch Bismut substituierten Partikel sind anhand der Daten wesentlich kleiner als die reinen CeO_2 Partikel. Der ermittelte Spannungsterm zeigt allerdings sehr stark abweichende Werte und ist aufgrund des jeweils großen Wertes mit Vorsicht zu behandeln. Hier lässt sich allerdings sehen, dass aufgrund der sehr geringen

Größe der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel die Spannung innerhalb der Partikel sehr groß sein muss und wiederum, im Vergleich zu den Rietveld-Anpassungen, auf eine hohe Oberflächenspannung hindeuten könnte.³⁰¹ Verglichen mit den ermittelten Daten aus den Rietveld-Messungen (Tabelle 2.37.) ist ein ähnlicher Trend der Werte zu erkennen. Die Abweichungen von den Rietveld-Anpassungen sind hierbei am wahrscheinlichsten auf gerätespezifische Faktoren zurück zu führen und könnten durch eine genauere Kalibrierung des Systems minimiert werden. Weiter ist allerdings anzumerken, dass es sich bei der Röntgendiffraktion um eine Ensemblemessung handelt, wohingegen in der TEM Diffraktion nur Bereiche gezeigt werden können. Die HRTEM Aufnahmen beider Partikelspezies (Abbildungen 2.139. und 2.140.) lassen sich analog des in Abschnitt 2.1. beschriebenen Verfahrens auswerten (Gleichungen 8 und 9) und in die Bestandteile ihrer Fourier-Transformation und Autokorrelation zerlegen. Die unsubstituierte Spezies (CeO_2) ist in Abbildung 2.139. und die substituierte ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) in Abbildung 2.140. gezeigt.

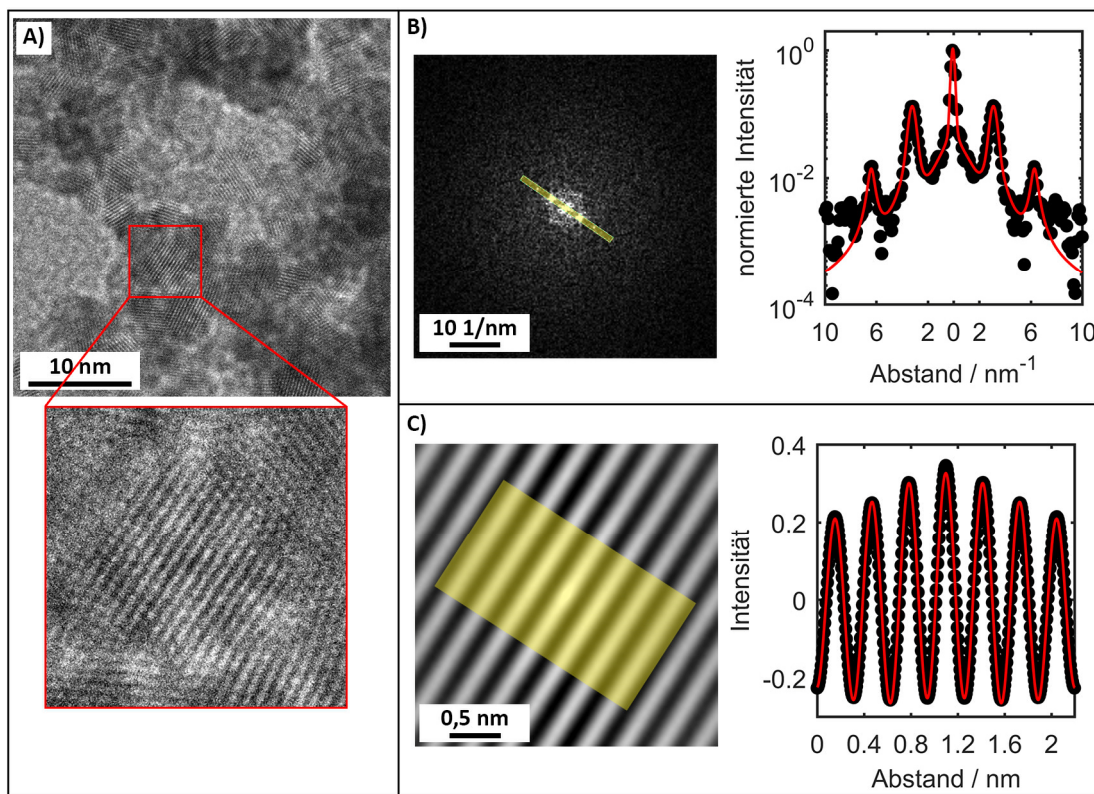


Abbildung 2.139.: HRTEM-Aufnahme der CeO_2 -Spezies. (A) HRTEM Aufnahme mit Vergrößerung auf den ausgewerteten Bildabschnitt. (B) Fouriertransformation des HRTEM Ausschnittes mit der zugehörigen Anpassung. (C) Autokorrelation des Bildausschnittes mit der zugehörigen Sinusanpassung.

Im Falle der CeO_2 -Spezies sind die Netzebenen zu erkennen. Durch die Skalierung innerhalb des Bildes ist weiter zu erkennen, dass die kristalline Ausdehnung des Partikels

unter 10 nm liegt. Dies ist konsistent mit den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktion sowie den Pawley-Anpassungen der Elektronendiffraktion. Die Auswertung der Fourier-Transformation und der Sinusanpassung, liefert einen Wert der Abstände von ungefähr 3,16 Å (Tabelle 2.39.), was am ehesten der (111) Netzebenenschar entspricht.²³⁹ Beide Anpassungen zeigen, dass eine gute Übereinstimmung mit den Anpassungsgleichungen (Gleichungen 8 und 9) erhalten werden kann. Die mit Bismut substituierte Spezies ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) ist in Abbildung 2.140. dargestellt.

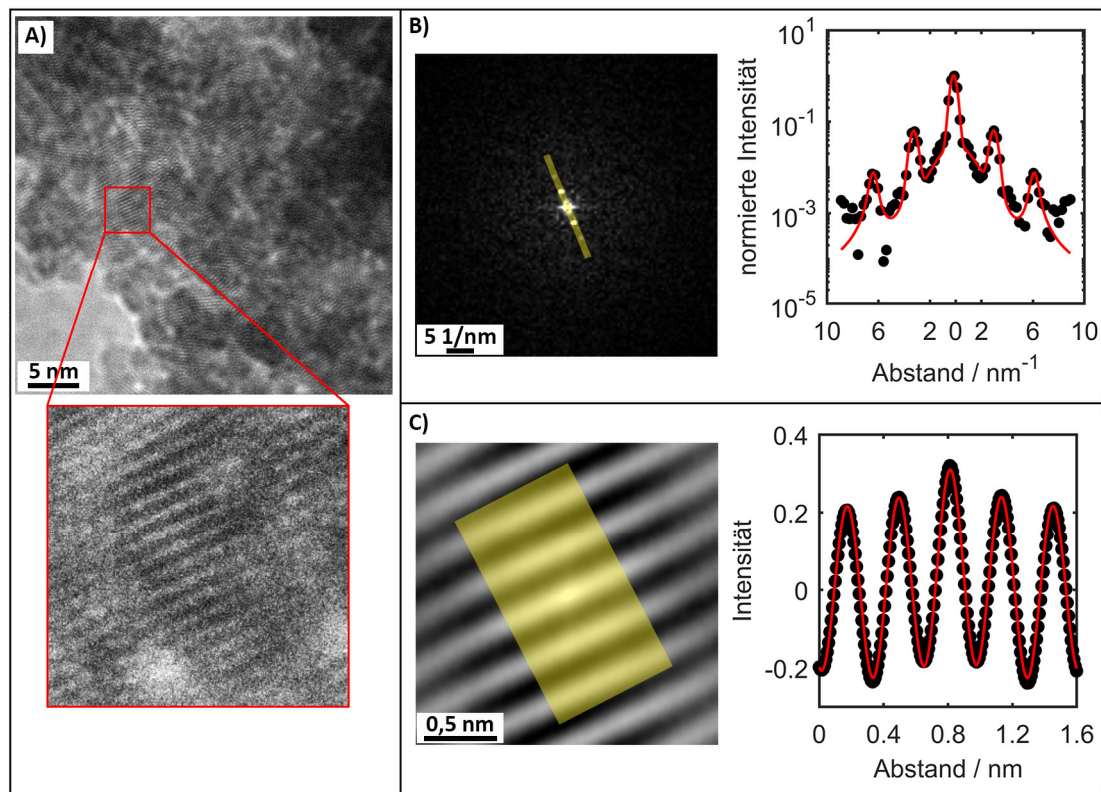


Abbildung 2.140.: HRTEM-Aufnahme der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Spezies. (A) HRTEM Aufnahme mit Vergrößerung auf den ausgewerteten Bildabschnitt. (B) Fouriertransformation des HRTEM Ausschnittes mit der zugehörigen Anpassung. (C) Autokorrelation des Bildausschnittes mit der zugehörigen Sinusanpassung.

Auch hier ist, im Vergleich zur nicht substituierten Spezies, ein ähnliches Bild erkennbar. Die Anpassungen zeigen eine gute Übereinstimmung in der Fourier-Transformation und im Sinusverlauf der Netzebenenschar. Für die substituierte Verbindung wurden im Vergleich mit der reinen CeO_2 -Spezies höhere Werte, um die 3,20 Å (Tabelle 2.39.), gefunden. Dies entspricht ebenfalls am wahrscheinlichsten der (111) Netzebenenschar. Die höheren Werte für diesen Abstand sind am wahrscheinlichsten auf den Einbau von Bismut (mit einem höheren Kristall- sowie Ionenradius gegenüber Cer) zu erklären, wonach der Abstand durch die Größe der Ionen beeinflusst wird. Weiter zeigen die Bilder, sehr kleine kristalline Domänen, welche

ebenfalls mit den erhaltenen Kristallitgrößen aus den Rietveld- und Elektronendiffraktionsanpassungen gut korrelieren. Die Daten zeigen, dass beide Partikelspezies kristalline Bereiche bilden, welche zumindest in der Ausdehnung des Kristallits eine Ordnung aufweisen.

Tabelle 2.39.: Extrahierte Parameter der Anpassungen an die Fourier-Transformationen und Sinuskurven der Ethylenglykol-Partikel.

Probe	Fourier-Transformation		Sinusanpassung	
	FFT-Abstand d^{-1} / nm^{-1}	Abstand $d / \text{\AA}$	Periode $P / \text{nm}^{-1}\text{cyclus}^{-1}$	Abstand $d / \text{\AA}$
CeO_2	$3,15(9) \pm 0,00(8)$	$3,16(5) \pm 0,00(8)$	$19,893(8)$	$3,15(8)$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	$3,11(6) \pm 0,01(1)$	$3,20(9) \pm 0,01(1)$	$19,642(4)$	$3,19(9)$

FTIR-Messungen der Partikel ergeben, nach Waschen und Trocknen, die in Abbildung 2.141. dargestellten Spektren. Zu erkennen ist das normale für Ceroxid erwartete Spektrum. Im Bereich um die 1000 cm^{-1} ist im Wesentlichen kein (im Falle von $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) oder nur wenig (im Falle von CeO_2) Ethylenglykol zu sehen. Interessant sind die Bereiche um 1500 cm^{-1} , da hier Schwingungen zu beobachten sind, welche unter anderem auf die Anbindung von CO_2 (möglich durch die basische Synthese in wässriger Umgebung) hindeuten und literaturbekannt sind.^{378,379,533,534} Die hier dargestellte Bandenstruktur wurde ebenfalls in den Sol-Gel-Synthesen beobachtet (Abschnitt 2.3. / Abbildung 2.119.) und scheint somit normal.

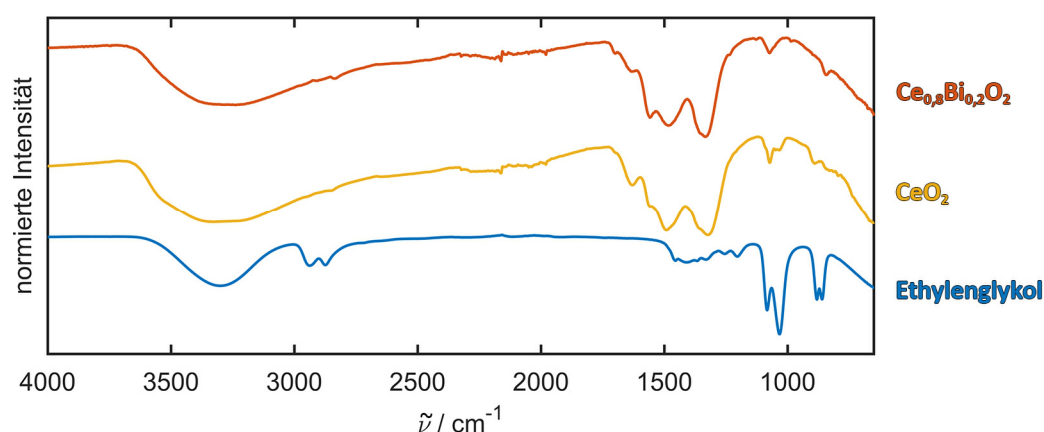


Abbildung 2.141.: FTIR-Messungen der Synthese ausgehend von Ethylenglykol.

Ethylenglykol sollte daher nicht oder nur wenig stark auf die Oberfläche gebunden sein, da es sich durch mehrere Waschschrte entfernen lässt.

2.4.2.2. Kinetik der oxidativen Bromierung von Phenolrot (SP-NP)

Abbildung 2.142. zeigt die Wellenlängenverschiebung während der Messung einer oxidativen Bromierung von Phenolrot unter Einfluss der nicht substituierten (CeO_2) und mit 0,2 eq. Bismut substituierten ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) Partikelspezies.

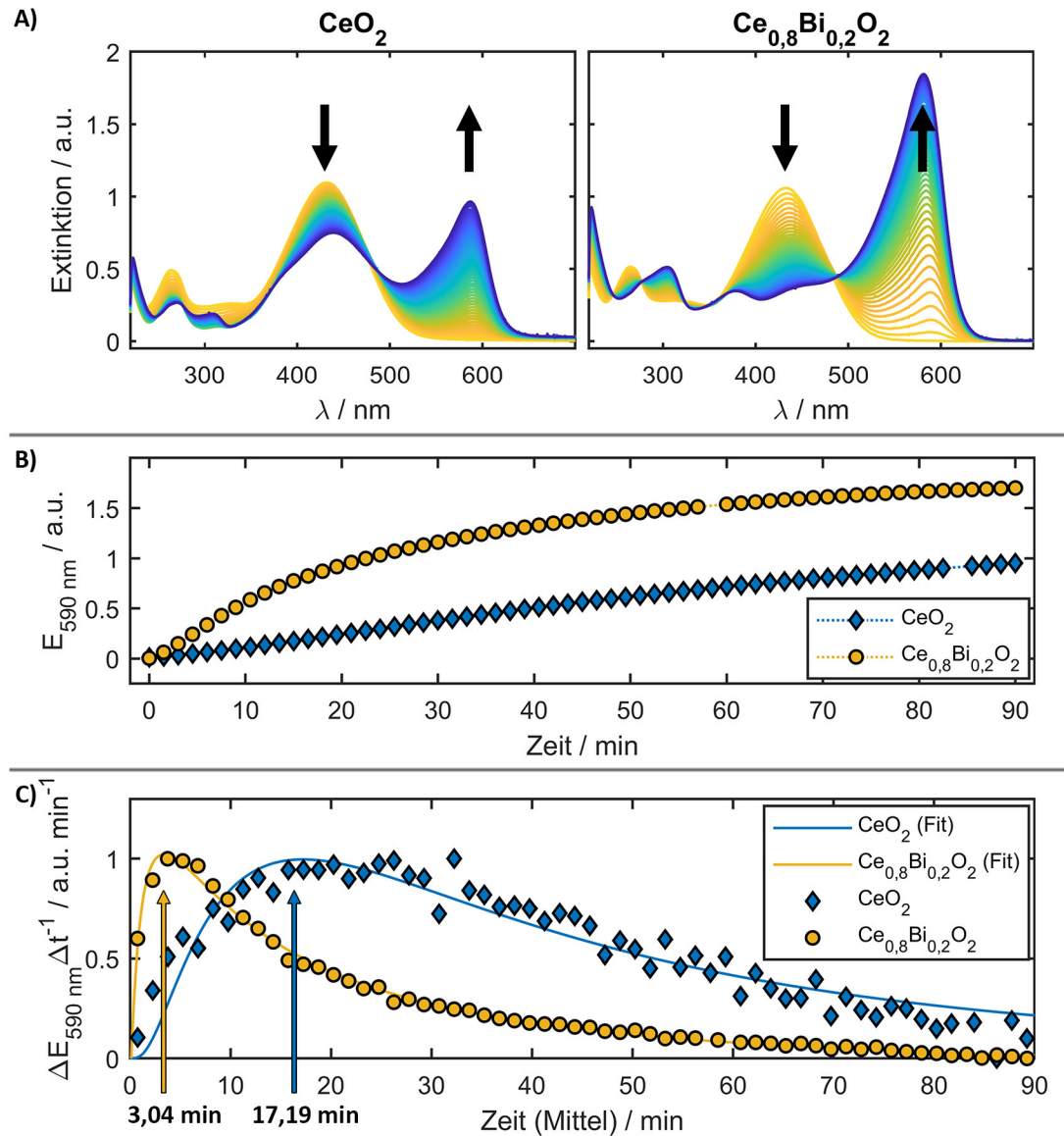


Abbildung 2.142.: (A) Phenolrot Kinetiken für die nicht substituierten CeO_2 Partikel (links) und die mit Bismut substituierten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel (rechts). (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei 590 nm über die Zeit für beide Partikelsorten. (C) Ableitung der Extinktionsänderung und lognormal-Anpassung (durchgehende Kurven).

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zeigt sich auch hier eine Verbesserung der Aktivität durch den Einbau von Bismut. Allgemein zeigt sich eine sehr gute Aktivität für die substituierte Partikelspezies. Bereits nach einer Zeit von 90 min ist

ein hoher Umsatz zu erkennen. Wird die Ableitung der zeitabhängigen Extinktionsänderung bei 590 nm betrachtet, so ergeben sich die in Abbildung 2.142.C gezeigten Kurven. Die erhaltenen relativen Änderungen der Extinktion wurden mit Hilfe einer lognormal-Funktion angepasst. Die Gleichungen 27 und 28 zeigen die Funktionen, welche der Anpassung zugrunde liegen. Aufgrund der Forderung, dass eine Änderung im negativen Zeitbereich null sein muss und eine asymptotische Annäherung an den Grenzwert null im Unendlichen ergibt, ist die lognormal-Verteilung zur Beschreibung des Systems geeignet. Das Maximum der Funktion dient in diesem Fall, als Ratenumschlagspunkt (t_{Wende}) und beschreibt daher einen Punkt an welchem die Katalyse ihre maximale Geschwindigkeit besitzt.

$$y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot t \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(t) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (27)$$

$$t_{\text{Wende}} = \exp(\mu - \sigma^2) \quad (28)$$

Im vorliegenden Fall wurden die Raten auf einen Bereich von (0/1) normiert und anschließend angepasst. Daher wurden, in die Gleichungen 27 und 28, die Parameter y_0 (y-Achsenverschiebung) und A (Skalierungsfaktor für die Funktion) eingeführt. Für die nicht substituierten Partikel (CeO_2) konnte ein Wert von 17,19 min ermittelt werden. Für die substituierten Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) wurde hingegen ein um fast den Faktor $\sim 5,7$ geringerer Wert, von 3,04 min, gefunden. Die Bismutsubstitution zeigt somit einen direkten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung und senkt den „zeitlichen kinetischen Wendepunkt“ der Reaktion stark herab. Der Substratumsatz erreicht bereits bei kurzen Zeiten seinen Maximalwert. Diese Tatsache sollte auch in der Substratkinetik beider Partikelspezies (Michaelis-Menten Kinetik) eine entscheidende Rolle spielen. Abbildung 2.143. zeigt die ermittelten H_2O_2 -Substratkinetiken für beide Partikelspezies. Die Substitution von Bismut wirkt sich stark auf die kinetischen Faktoren der Substratkinetik aus. Die ermittelten Kinetikparameter, durch Anpassung mittels einer Hill-Gleichung, sind in Tabelle 2.40. gezeigt.

Tabelle 2.40.: Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.

Probe	$v_{\text{max}} / \mu\text{M min}^{-1}$	$K_m / \mu\text{M}$	n
CeO_2	0,3359	283,36	1,3154
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	2,2812	197,81	1,7502

Die Substitution von Ceroxid mit Bismut liefert, im Falle der hier beschriebenen Synthese, eine fast 7-fache Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit, mit Bezug auf die reine Probe als Referenz.

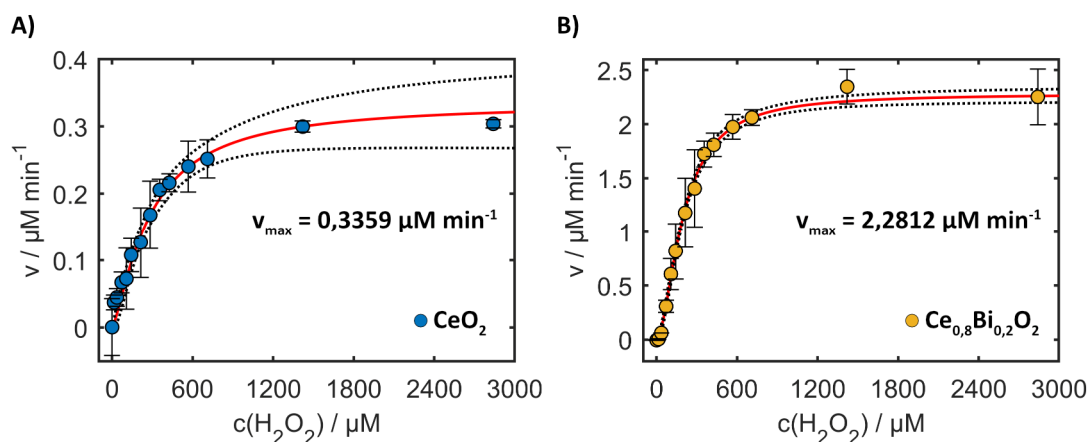


Abbildung 2.143.: H_2O_2 Kinetik für nicht-substituierte ((A) blau / CeO_2) und substituierte ((B) gelb / $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) Partikel. Die Geschwindigkeiten wurden im Intervall von 2–4,5 min mittels linearer Regression ermittelt. Anpassung mittels Hill-Gleichung (rote Regressionskurve). Die gepunkteten Linien zeigen das 99 % Konfidenzintervall der Daten.

BET-Messungen der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel zeigen eine Oberfläche von $193,16 \pm 0,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Adsorptions- und Desorptionskurven der, in Abbildung 2.144., gezeigten Messung (für die substituierten Partikel) weisen einen normalen und erwarteten Verlauf auf. Die Andeutung einer porösen Struktur ist in diesem Fall allerdings nicht als Mesoporosität der Partikel zu verstehen, sondern begründet sich vielmehr aufgrund der Partikelpackung durch die sehr geringe Größe der Partikel.

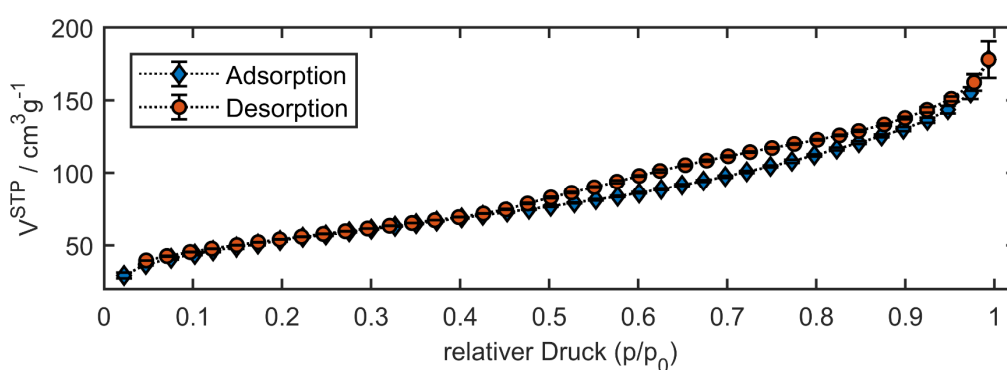


Abbildung 2.144.: BET-Messung der mit Bismut substituierten Partikel.

Die Berechnung des ROR Wertes (siehe Gleichung 13) für die mit Bismut substituierten Partikel liefert einen Wert von $\text{ROR}(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2) = 0,470(6) \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ und liegt somit im Bereich der hydrothermal synthetisierten Partikel (siehe

Abschnitt 2.2.3.3). Obwohl die Reaktivität, der über die Ethylenglykol Route, hergestellten Partikel, von der maximalen Geschwindigkeit her recht hoch ist, wird die Reaktionsrate dennoch, durch die Oberfläche, auf einen normalen Umsatzratenwert (vergleichbar mit den hydrothermalen Partikeln) gesenkt.

Einfluss von Fluorid und Phosphat auf die Aktivität (SP-NP)

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wird die Aktivität der Partikel durch Ionen wie Fluorid beeinträchtigt. Es ist anzunehmen, dass im Falle von Fluorid die Oberfläche der Partikel so modifiziert wird, dass eine Katalyse aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit den Substraten (im Falle der oxidativen Bromierung) gehemmt, allerdings für andere Katalysen beschleunigt, ablaufen kann.^{398–400,439} Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Fluorid zeigen das in Abbildung 2.145.A dargestellte Verhalten, bezogen auf die Änderung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 590 nm (Extraktion der Daten aus den zeitaufgelösten $E(\lambda)$ -Wellenlängen-Scans siehe Anhang 6.5.).

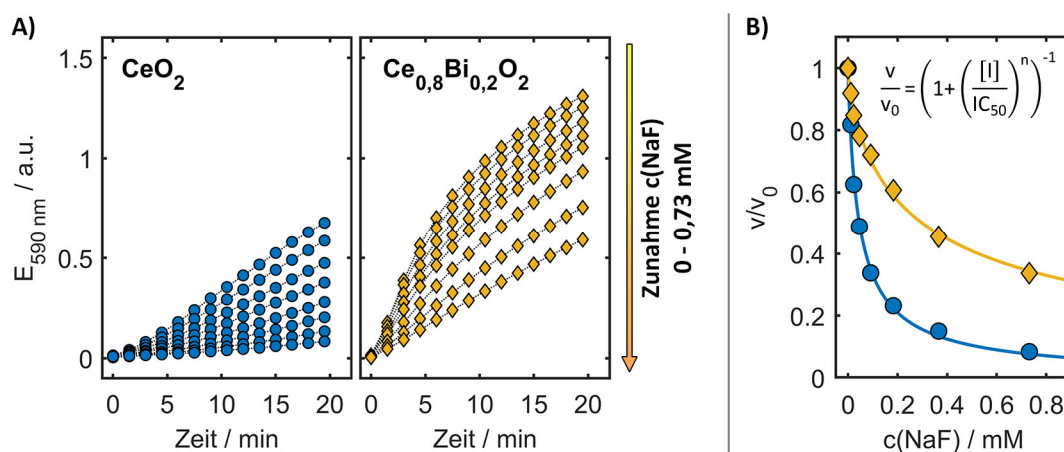


Abbildung 2.145.: Inhibierung der oxidativen Bromierung durch Fluorid für die Ethylenglykol basierte Partikelsynthese. (A) Auftragung der Extinktion bei der Wellenlänge 590 nm mit zunehmender Konzentration an Fluorid (von oben nach unten). (B) Auftragung der relativen Geschwindigkeiten, angepasst im Zeitbereich von 1,5 – 10 min. Die durchgehende Linie stellt die Anpassung dar.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass für beide Partikelspezies (substituiert $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ / nicht-substituiert CeO_2) eine Hemmung der Katalyse eintritt. Dabei wird mit ansteigender Fluorid Konzentration der Aufbau von Bromphenolblau (Anstieg der Extinktion bei 590 nm) gesenkt. Zum weiteren Vergleich wurden die Geschwindigkeiten der Bromphenolblau-Bildung im Bereich von 1,5 – 10 min über lineare Regression bestimmt. Die Auftragung der relativen Geschwindigkeiten (v/v_0) zeigt das in Abbildung 2.145.B dargestellte Verhalten. Die reine CeO_2 -Spezies zeigt ein wesentlich

stärkeres Ansprechverhalten auf die Zugabe von Fluorid, was durch eine steiler abfallende Kurve erkennbar ist. Die Daten wurden weiter über die bereits in Gleichung 14 (Abschnitt 2.2.3.3) gezeigte Formel, zur Anpassung des IC_{50} -Wertes, angepasst. Die Anpassung liefert, wie die Abbildung zeigt, eine gute Übereinstimmung mit den Daten. Die erhaltenen Werte für die Inhibierung, gemäß Gleichung 14, sind in Tabelle 2.41. gezeigt. CeO_2 hat einen, gegenüber $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$, wesentlich kleineren IC_{50} Wert. Die Reaktivität nimmt daher schon bei geringen Konzentrationen an Fluorid stark ab. Im Vergleich zeigt die mit Bismut substituierte Spezies einen um den Faktor $\sim 6,6$ -fach höheren Wert. In diesem Fall scheint sich die Zugabe von Fluorid auf die Reaktivität weniger stark auszuwirken. Dennoch wird auch hier eine starke Aktivitätsabnahme bei der Zugabe von Fluorid beobachtet.

Tabelle 2.41.: Fluorid-Inhibierungsparameter für die Ethylenglykol basierten Partikel.

Probe	IC_{50} / mM	n
CeO_2	0,0457	0,8992
$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$	0,3004	0,7239

Der ermittelte IC_{50} -Wert für die substituierten Partikel ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$) aus der Ethylenglykol-Synthese liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie es auch für die Inhibierung der hydrothermal synthetisierten Partikel beobachtet wurde (vergleiche mit Abbildung 2.52.). Die n-Faktoren der Anpassung zeigen eine Abweichung von 1 und stellen somit ein nicht ideales Verhalten dar. Wie bereits bei den hydrothermal und Sol-Gel Synthesen festgestellt werden konnte, zeigt die Zugabe von Fluorid einen Einfluss auf das ζ -Potential der Partikel. Abbildung 2.146. zeigt das Potential in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an Fluorid.

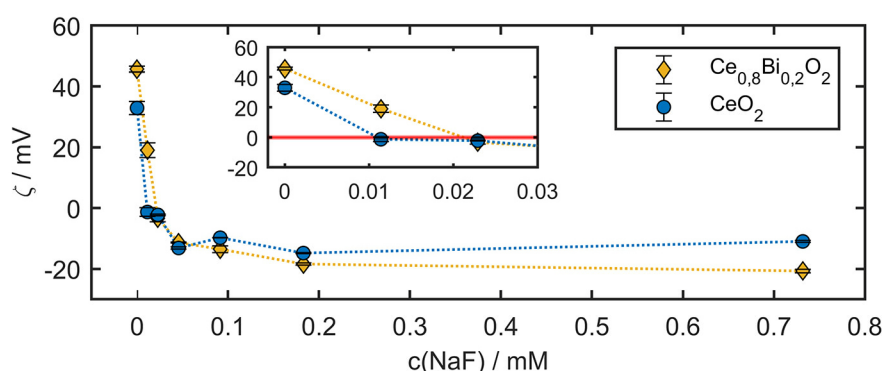


Abbildung 2.146.: ζ -Potential beider Partikelspezies in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Natriumfluorid. Im Bildausschnitt sind die Anfangspunkte gezeigt (Rot markiert die Nulllinie des Potentials).

Bei beiden Partikelsorten bewirkt die Zugabe einen recht deutlichen Abfall und eine Verschiebung des Potentials in den negativen Bereich. Für die reinen CeO_2 Partikel bewirkt bereits eine kleine Menge an Fluorid, dass diese ein negatives Potential aufweisen. Angenommen, dass am isoelektrischen Punkt die Gesamtmenge der negativen Ladungen auch der Menge an positiven Ladungen entspricht und damit kein elektrisches Potential herrscht, so kann bei Zugabe von negativen Ladungen zum System (Fluorid-Zugabe) der Verlauf des ζ -Potentials durch zwei Regionen beschrieben werden. Für die positive Region ($\zeta \geq 0 \text{ mV}$) sollte in diesem Fall eine attraktive Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung und der zugegebenen Menge an negativen Ladungen bestehen. Sobald das ζ -Potential hingegen im negativen Bereich ($\zeta \leq 0 \text{ mV}$) liegt, so resultiert eine repulsive Wechselwirkung zwischen den bereits an die Partikel angelagerten negativen Ladungen und den weiteren zugegebenen Ladungen. Dennoch kann es sein, dass aufgrund der Partikeleigenart weitere negative Ladungen auf die Oberfläche gebunden werden und ein weiteres Absinken des ζ -Potentials resultiert. Dies würde mit der Zeit ein weiter sinkendes und negatives ζ -Potential zur Folge haben, welches allerdings einem Grenzwert entgegenlaufen sollte. Insgesamt lassen sich die in Abbildung 2.146. gezeigten Verläufe qualitativ anhand dieser Überlegungen gut deuten. Das starke Absinken des Potentials, zu Beginn, könnte auf eine starke attraktive Wechselwirkung, zwischen der (positiven) Oberfläche und der negativen Spezies, sowie der bereits hohen Affinität von Fluorid gegenüber Cer deuten. Weiter nimmt diese Affinität nach Erreichen des isoelektrischen Punktes sehr schnell ab und geht in einen flachen Verlauf über.

Phosphat als Inhibitor der Reaktion (SP-NP)

Neben Fluorid als Oberflächenmodifikator wurde auch Phosphat als möglicher Inhibitor untersucht. Qualitative Tests im Vorfeld zeigten, dass durch die Zugabe von Phosphat die oxidative Bromierung von Phenolrot unterbunden wird. Abbildung 2.147. zeigt den Einfluss eines 10 mM Phosphat-Puffers (pH=5,88) auf die oxidative Bromierung. Es ist zu erkennen, dass Phosphat die Reaktion komplett inhibiert.

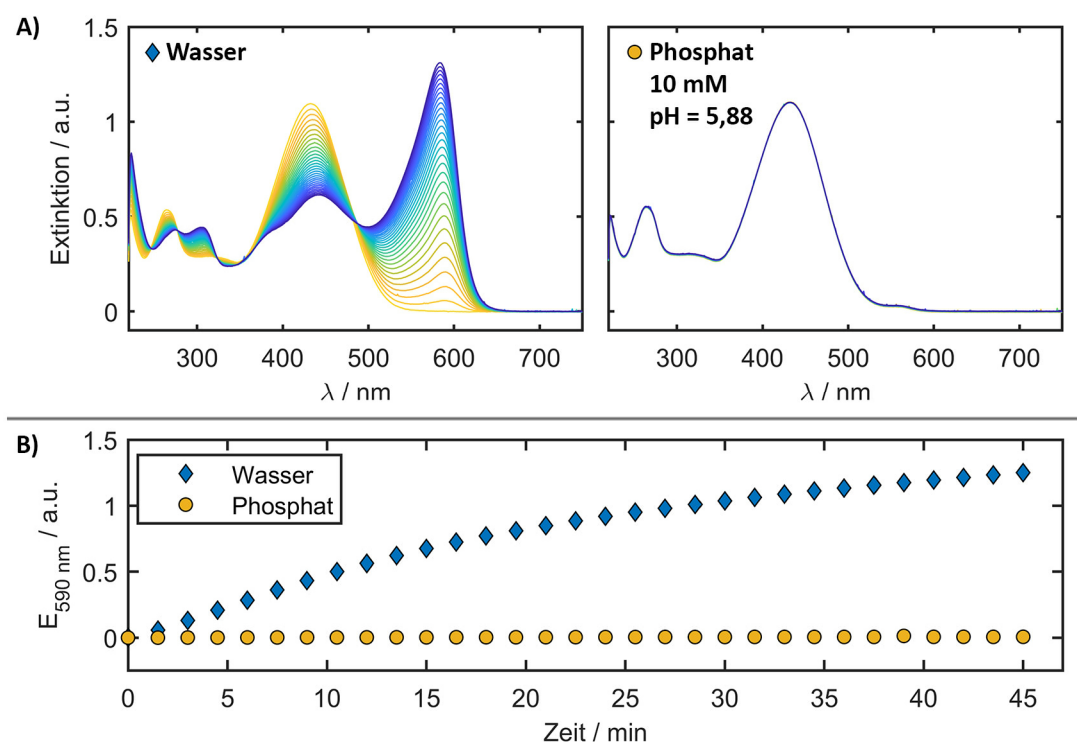


Abbildung 2.147.: Messungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot ($52 \mu\text{M}$ Phenolrot / $25,9 \mu\text{g mL}^{-1}$ $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ / $24,9 \text{ mM}$ KBr / $311 \mu\text{M}$ H_2O_2) unter Einfluss von Phosphat. (A) Wellenlängen abhängige Scans der Extinktion mit einer Zykluszeit von 1,5 min. (B) Darstellung der Extinktion bei 590 nm.

Die Inhibierung der Reaktion mittels Phosphat stellt ein Problem für die Anwendung in PBS-Medien dar. Für die kinetische Untersuchung, der Auswirkung von Phosphat auf die Reaktion, war es dennoch nötig in einem gepufferten System zu arbeiten, da Phosphate in wässrigen Medien, anders als Fluorid, eine Pufferwirkung haben und so das Ergebnis verfälschen könnten. Im Falle der hier durchgeführten Untersuchung wurde daher Acetat als Puffersystem verwendet. Abbildung 2.148. zeigt die Messungen der oxidativen Bromierung im Acetat-Puffer-System.

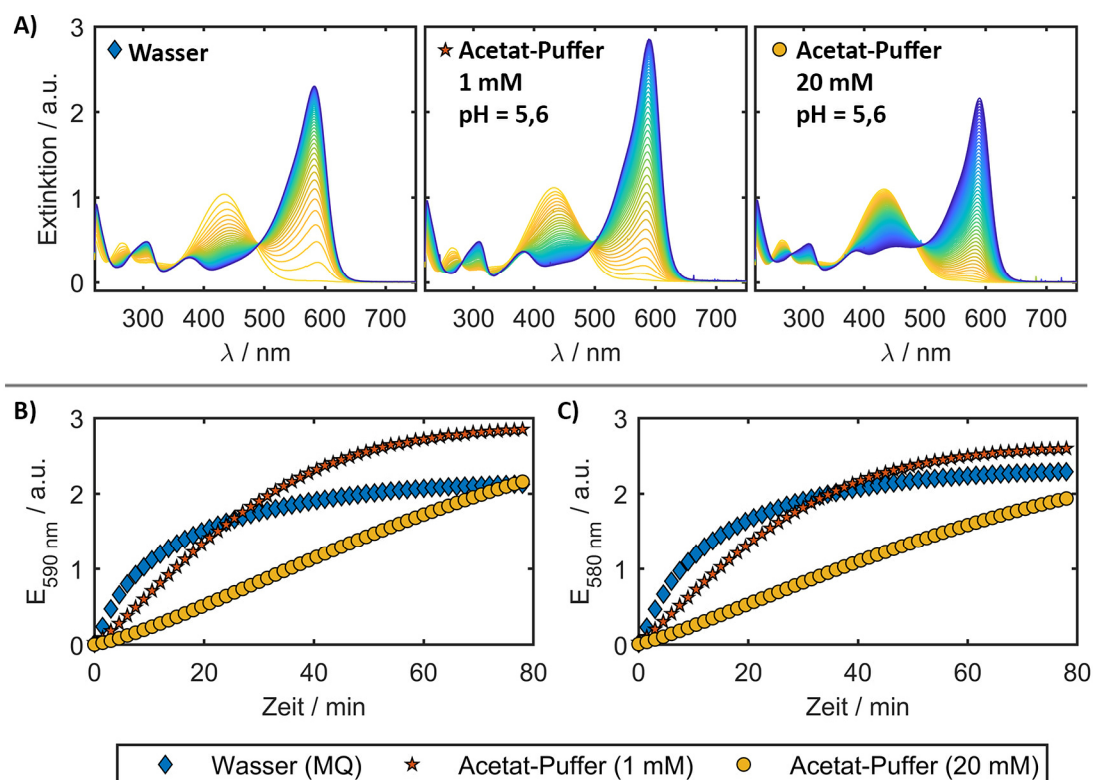


Abbildung 2.148.: Messungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot ($51 \mu\text{M}$ Phenolrot / $20,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ / $25,6 \text{ mM}$ KBr / $410 \mu\text{M}$ H_2O_2). (A) Wellenlängen abhängige Scans der Extinktion mit einer Zykluszeit von 1,5 min. (B) Darstellung der Extinktion bei 590 nm. (C) Darstellung der Extinktion bei 580 nm.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass in einem 1 mM Acetat Puffer die Reaktion zu Beginn langsamer verläuft, allerdings im späteren Verlauf die beste Aktivität aufweist. Eine mögliche Erklärung wäre die Ausbildung und der Aufbau einer Peressigsäure Spezies, welche als weiteres Reagens zur oxidativen Bromierung beitragen könnte, allerdings zeigen weitere Messungen, dass eine höhere Konzentration an Acetat, die oxidative Bromierung verlangsamt. Dies könnte auch im Falle von Acetat auf ein inhibierendes Verhalten hinweisen, allerdings ist es wahrscheinlicher, dass die Oberfläche durch die Anlagerung von Acetat, bedingt durch die höhere Konzentration, abgeschirmt wird. Dennoch scheint nicht die Salzkonzentration an sich ein inhibierendes Verhalten zu induzieren, da eine gleich molare Menge an Phosphat die Reaktion komplett stoppt. Weiter kann ein Einfluss auf die Signallage der Produktbande erkannt werden. Die gemessene Extinktion bei einer Wellenlänge von 580 nm zeigt einen deutlichen Unterschied zur Messung bei 590 nm auf. Dies wird eventuell durch die leicht unterschiedliche chemische Umgebung des Systems verursacht. Die Messung der oxidativen Bromierung im wässrigen System hat unter diesen Umständen einen Nachteil, da pH Effekte durch die Reaktion einen sehr viel größeren Unterschied ausmachen

könnten. Dennoch zeigen die, bei einer Wellenlänge von 580 nm gemessenen, Verläufe von Wasser und Acetat (1 mM) eine gute Übereinstimmung untereinander, wonach diese Wellenlänge für die Phosphat-Messungen als Messwellenlänge gewählt wurde. Zur Beurteilung des Einflusses auf die substratabhängige Kinetik wurden unterschiedliche Mengen an Phosphat zur Katalyse gegeben. Die lineare Regression erfolgte im Intervall von 1–3 min der gemessenen Extinktionsänderung (eine genauere Beschreibung der Messung ist in Abschnitt 5.4.1. gezeigt). Die durch lineare Regression erhaltenen Geschwindigkeiten wurden dann in eine relative Geschwindigkeit (mit Bezug zur ungehemmten Reaktion) nach Gleichung 29 umgerechnet.

$$f_v = \frac{v}{v_0} = \left(1 + \left(\frac{[I]}{IC_{50}}\right)^n\right)^{-1} \quad (29)$$

Der Verlauf der relativen Geschwindigkeit ist in Abbildung 2.149.A dargestellt. Zu erkennen ist der typische Verlauf einer Inhibierung, wonach mit zunehmender Inhibitorkonzentration ([I]) ein Abfall der Geschwindigkeit beobachtet wird. Die Daten dieses Verlaufes konnten an eine IC_{50} -Inhibierung angepasst werden (Gleichung 29). Die erhaltenen Parameter-Werte sind in Tabelle 2.42. gezeigt. Die logarithmische Auftragung (Abbildung 2.149.B) resultiert aus dem Verhalten eines Inhibitors gegenüber der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit. Entsprechende Modelle sind in der Literatur bekannt.^{535,536}

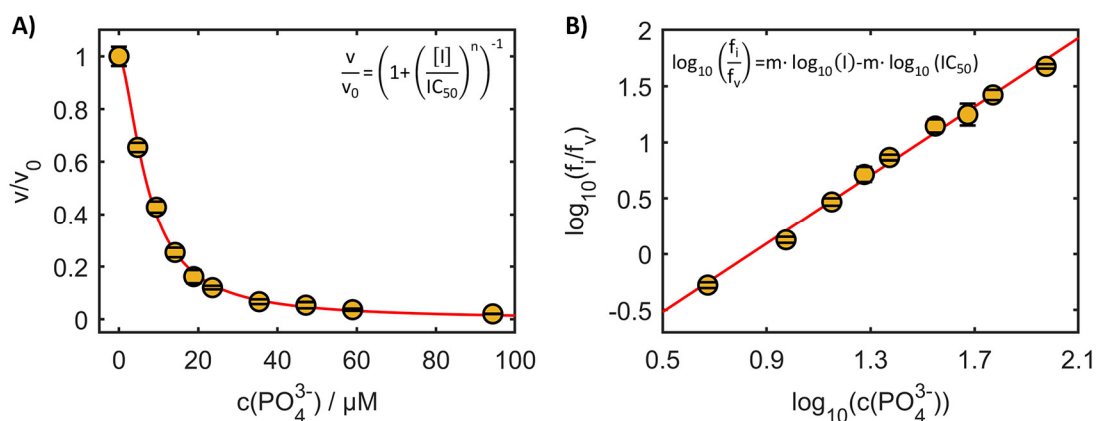


Abbildung 2.149.: (A) Darstellung der kinetischen Daten als relative Geschwindigkeiten gegenüber der Phosphatkonzentration. Die rote Kurve zeigt die angepasste Funktion. (B) Auftragung des dekadischen Logarithmus aus dem Quotienten der relativen Geschwindigkeit zur relativen Inhibierung gegen die dekadisch logarithmische Phosphatkonzentration. In Rot ist die lineare Regression gezeigt.

Im Falle der hier durchgeführten Inhibierung wurde in Abbildung 2.149.B der dekadische Logarithmus eines f_i/f_v Verhältnisses aufgetragen. Hierbei wird zwischen der

relativen Geschwindigkeit der Reaktion (f_v) und dessen relativer Inhibierung (f_i) unterschieden, wobei $f_i=1-f_v$ gilt. Weiter gelten die in den Gleichungen 30 - 32 gezeigten Beziehungen.^{535,536}

$$f_v = \left(1 + \frac{[I]}{IC_{50}}\right)^{-1} \quad (30)$$

$$f_i = \left(1 + \frac{IC_{50}}{[I]}\right)^{-1} \quad (31)$$

$$\frac{f_i}{f_v} = \frac{[I]}{IC_{50}} \rightarrow \left(\frac{[I]}{IC_{50}}\right)^m \quad (32)$$

Die Exponentendarstellung aus Gleichung 32 ist eine direkte Folge der Menge an Bindungsstellen und bezieht sich auf die Möglichkeit des Inhibitors sich an mehrere Stellen anzulagern.^{535,536} Die Exponentendarstellung ist weiter auch eine direkte Forderung der Hill-Gleichung und dessen Maß eines kooperativen Verhaltens.^{384,535,537} Ausgehend dieser Gleichungen kann die, unter Gleichung 32 gezeigte, Beziehung linearisiert werden und liefert Gleichung 33.

$$\log_{10}\left(\frac{f_i}{f_v}\right) = m \cdot \log_{10}([I]) - m \cdot \log_{10}(IC_{50}) \quad (33)$$

Die ermittelte Steigung, der linearen Regression, liefert daher eine direkte Aussage über das Verhalten der vorliegenden Inhibierung und bestimmt die Ordnung der Inhibierungskinetik. Es ist zu beachten, dass Gleichung 33, für den Fall der nicht inhibierten Reaktion ($f_i=0$ und $f_v=1$), nicht definiert ist ($\lim(x \rightarrow 0) \log_{10}(x) = -\infty$). Die gezeigten Daten in Abbildung 2.149.B ergeben nach Regression die in Tabelle 2.42. gezeigten Werte.

Tabelle 2.42.: Phosphat-Inhibierungsparameter für die Ethylenglykol basierten Partikel.

Anpassung	IC ₅₀	Ordnung (n oder m)
nicht-linear (Abbildung 2.149.A)	7,1016 µM	1,5647
linear (Abbildung 2.149.B)	6,8928 µM	1,5294

Die ermittelten Daten zeigen für beide Modelle recht ähnliche Werte (in Bezug auf die Ordnung und auf den IC₅₀ Wert).

Zum Test der hier durchgeführten Messung wurde eine Probe eines kommerziell erhältlichen phosphathaltigen-Düngers (Combiflor Gartendünger / Fa. COSWIG

GmbH) gemessen. Eine genaue Menge (Masse) des Düngers wurde in Acetatpuffer gelöst (genauere Angaben sind in Abschnitt 5.4.1. gegeben). Die Menge an Phosphat innerhalb des Düngers sollte laut Etikett um die 5,0 % (P_2O_5) betragen. Die zu messende Menge an Dünger wurde so gewählt, dass die zu erwartende Geschwindigkeitsminderung innerhalb einer Kalibrierung liegt. Abbildung 2.150. zeigt die Messung der Düngerprobe und deren Einordnung innerhalb der Kalibriergerade (ausgehend der logarithmisch linearisierten Inhibierung). Die Änderung der relativen Geschwindigkeit wurde ebenfalls, ausgehend einer ungestörten Reaktion, beurteilt und der Faktor f_i/f_v bestimmt.

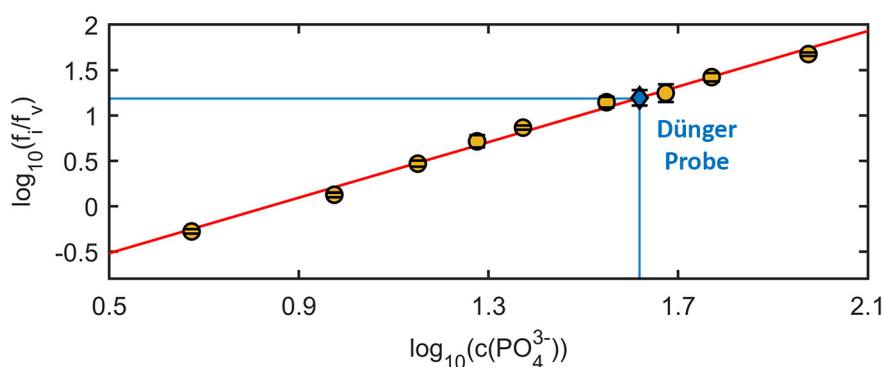


Abbildung 2.150.: Messung der Düngerprobe und Einordnung innerhalb der Kalibriergerade.

Anhand der Daten wurde, für die Düngerprobe, ein $\log_{10}(c(\text{PO}_4^{3-}))$ -Wert von $1,6185 \pm 0,0563$ ermittelt. Mit der Umrechnung in die entsprechende Konzentration, unter Einbezug des Verdünnungsfaktors (siehe Abschnitt 5.4.1.), wurde für die Düngerprobe eine Konzentration an Phosphat von $c(\text{PO}_4^{3-}) = 41,5428 \pm 5,3877 \mu\text{M}$ ermittelt. Einbezug der Stöchiometrie von PO_4^{3-} zu P_2O_5 (1:2), sowie der molaren Masse von P_2O_5 ($141,96 \text{ g mol}^{-1}$) konnte eine Masse von $0,8279 \pm 0,1074 \text{ mg}$ an P_2O_5 in der Probe ermittelt werden. Mit Bezug auf die eingesetzte Menge an Dünger (14,6 mg) ergibt sich ein Massenanteil $\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 5,6703 \pm 0,7354 \%$. Dieser Wert liegt, zusammen mit seinem Fehler, innerhalb der vom Hersteller angegebenen Menge an P_2O_5 (5,0 % laut Etikett). Die hier gezeigte Methode scheint möglicherweise ein guter Ansatzpunkt für die Messung von Phosphatkonzentrationen in Medien zu sein, wobei bereits ein geringer Anteil eine starke Inhibierung verursacht. Dennoch ist zu beachten, dass die genaue Bestimmung des Matrixeinflusses nicht gemessen werden konnte, da diese sich nicht genau darstellen lässt. Dennoch scheint das System gut auf die Menge an Phosphat zu reagieren.

Abbildung 2.151. zeigt den Verlauf des ζ -Potentials, gemessen in acetatgepufferter Lösung, unter Zugabe verschiedener Mengen an Phosphat. Zu erkennen ist ein Absinken des Potentials bei größer werdenden Mengen an Phosphat, wobei dieses Verhalten auch dem der Fluorid Inhibierung gleicht. Die in der Abbildung dargestellte Anpassung basiert

auf einem Polynom zweiten Grades. Diese Anpassung wurde gewählt, da sie aufgrund der Daten die beste Übereinstimmung zeigte und die Möglichkeit bietet den Ordinaten-Schnittpunkt zu bestimmen. Der isoelektrische Punkt liegt ungefähr bei einer Menge von 0,2815 mM an Phosphat, gemessen bei einer Nanopartikelkonzentration von 1 mg mL⁻¹.

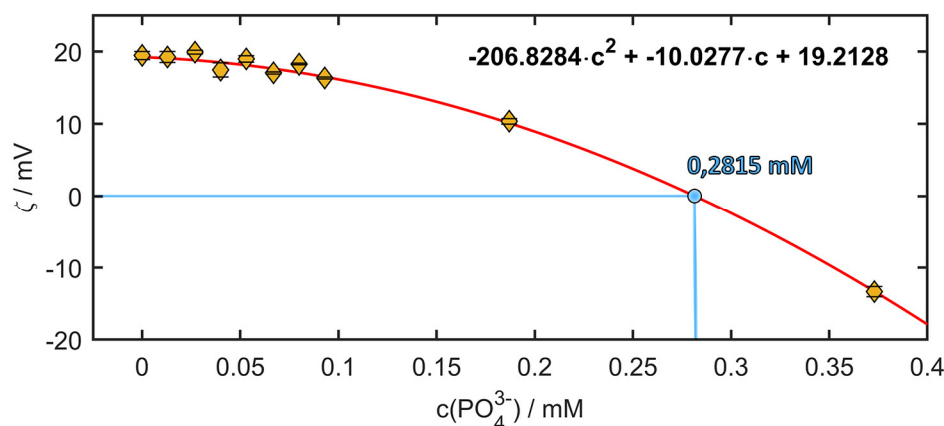


Abbildung 2.151.: ζ-Potential der Ce_{0,8}Bi_{0,2}O₂ Partikel in Acetatpuffer (1 mM / pH=5,6) als 1 mg mL⁻¹ Nanopartikelsuspension mit verschiedenen Zugaben an Phosphat.

Interessant ist im Zusammenhang mit der Inhibierung durch die Zugabe von Phosphat der Vergleich zur ermittelten IC₅₀ Konzentration. Die Bildung eines Verhältnisses aus den Phosphatkonzentrationen und Nanopartikelmasse liefert die molare Menge an Phosphat bezogen auf die Nanopartikelmenge. Tabelle 2.43. zeigt die errechneten Werte.

Tabelle 2.43.: Phosphatverhältnisse bezogen auf Inhibierung und den isoelektrischen Punkt.

Messung	c(PO ₄ ³⁻)	β(Partikel)	c(PO ₄ ³⁻)/β(Partikel)
IC ₅₀ (Inhibierung)	6,9972 μM	25 μg mL ⁻¹	279,9 μmol g ⁻¹
ζ-Potential (isoelektrischer Punkt)	281,5 μM	1 mg mL ⁻¹	281,5 μmol g ⁻¹

Zu erkennen ist, dass bei beiden Messungen dieses Verhältnis einen fast gleichen Wert annimmt. Als Aussage dieser Werte lässt sich festhalten, dass eine Inhibierung von 50 % wohl mit dem Erreichen des isoelektrischen Punktes zusammenhängen könnte. In diesem Sinne scheint sich die Beeinflussung des isoelektrischen Punktes, durch die Zugabe von Phosphat, direkt auf die Aktivität auszuwirken. Wichtig in diesem Zusammenhang ist allerdings zu erwähnen, dass innerhalb der Katalyse weitere Matrixeffekte die Reaktivität beeinflussen, welche nicht in der Messung des ζ-Potentials abgebildet wurden. Dennoch scheinen beide Effekte zumindest eine Korrelation untereinander aufzuweisen.

2.4.2.3. PES Polymer Einbettung und Messung (SP-NP)

Wie auch bereits für die hydrothermal hergestellten Partikel wurden mit den hier synthetisierten Partikeln Polymerkomposite hergestellt und diese auf ihre Aktivität hin geprüft. Für die mit 2,8 gew% (Ethylenglykol basierten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel) dargestellten PES-Komposite wurden UV/Vis-Durchflussmessungen durchgeführt. Hierbei wurde auch die Wiederverwendbarkeit der Säule über mehrere Wiederholungen getestet. Die Messungen wurden für jeweils 60 min mit der Eigenbau-Durchflusszelle durchgeführt. Der Gesamtspektrenverlauf ist im Anhang (Abschnitt 6.7.) gezeigt. In den einzelnen Messungen sind keine auffälligen Änderungen innerhalb der wellenlängenabhängigen Daten zu erkennen. Zwischen den Kinetik-Messungen wurde die Säule mit Wasser gespült und dann für 30 min im Kreislauf mit Wasser gemessen. Die Zyklusmessung mit Wasser wurde durchgeführt um das System zu regenerieren und um noch eventuell anhaftenden Farbstoff zu detektieren, was allerdings nicht der Fall war. Abbildung 2.152. zeigt die Aktivitäten der Polymerkugeln in Bezug auf den wiederholten Einsatz der Säule.

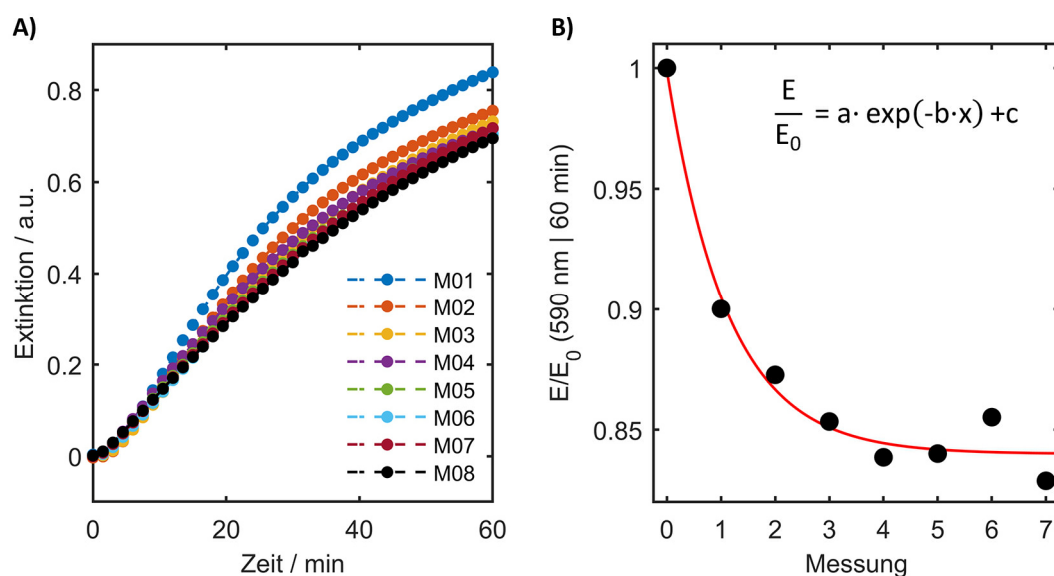


Abbildung 2.152.: (A) Messungen der Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung für die unterschiedlichen Wiederholungen bei einer Messwellenlänge von 590 nm. (B) Berechnung der Aktivitätsabnahme zwischen den verschiedenen Messungen mit Bezug auf die erste Messung als Nullwert.

Klar zu erkennen ist die Aktivitätsabnahme gegenüber der Wiederholung der Katalyse. Diese Abnahme könnte normal sein, da sich das System zu Beginn noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet. Hier könnten Lösemittelreste aus der Koagulation oder auch andere Oberflächenfaktoren eine Rolle spielen. Mit weiteren Messungen nahm die Aktivität zwar ab, dennoch ist zu erkennen, dass die Aktivität nach wiederholtem Einsatz gegen einen Grenzwert verläuft (Abbildung 2.152.B). Die Bestimmung der

Aktivitätsabnahme erfolgte unter Anpassung einer Kurve an die relativen Extinktionen nach 60 min (Abbildung 2.152.B). Als Grundmessung wurde die erste Messung gesetzt und es erfolgte die Bildung der relativen Werte zueinander. Die Abnahme der Aktivität zeigt einen exponentiellen Verlauf und es erfolgte eine exponentielle Anpassung mit der in Abbildung 2.152.B gezeigten Gleichung. Für die Parameter konnten die nachfolgenden Werte ermittelt werden: $a=0,1591$ / $b=0,8917$ / $c=0,8399$. Zu erkennen ist, dass die Anpassung gegen einen Wert von 0,8399 konvergiert. Bezogen auf die erste Grundmessung, entspricht die Restaktivität somit ca. 84 % und sollte den Grenzwert der Säule bilden. Es ist allerdings zu beachten, dass die Aktivität nicht endlich sein kann und mit der Zeit die Säule eine immer weiter abnehmende Aktivität zeigen sollte.

Wie bereits im Kapitel der hydrothermalen Partikel beschrieben, wurde auch hier versucht eine genauere Produktanalytik durchzuführen, auch um den Aufbau von Bromphenolblau zu bestätigen. Dazu wurde die letzte Durchflussmessung (8te Messung) über einen längeren Zeitraum (insgesamt 150 min) weitergehend gemessen und das Produkt anschließend mittels Tetra-n-Octylammoniumbromid extrahiert. Abbildung 2.153.A zeigt den Verlauf der Kinetikmessung. Zusätzlich ist auch das COSY Spektrum des extrahierten Endproduktes (Abbildung 2.153.B) gezeigt. Die auftretenden Kopplungen und das ^1H -Profil der aromatischen Protonen, lassen auf die Anwesenheit von Bromphenolblau deuten (Das Kopplungsspektrum ist hierbei vergleichbar mit den Daten aus dem hydrothermalen Teil).

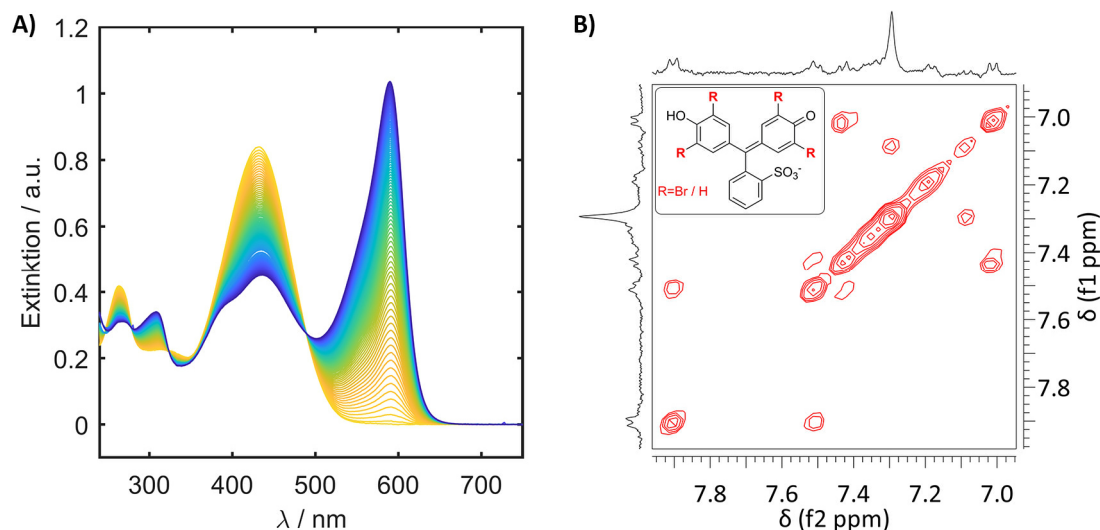


Abbildung 2.153.: (A) Kinetik der achten Messung über einen Zeitraum von 150 min. (B) COSY Messung des extrahierten Produktes.

2.4.2.4. Unpolare Funktionalisierung der Partikel (NF-NP)

Die Funktionalisierung der mit Bismut substituierten Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2@\text{Ölsäure}$) erfolgte in Anlehnung an ein literaturbekanntes Verfahren für CeO_2 .⁵²⁰ Entscheidend für die Funktionalisierung war die Verwendung der aus der Synthese stammenden Suspension. Die in Wasser dispergierten Partikel wurden unter Zugabe von Ammoniak und starkem Rühren dispergiert. Es erfolgte die Zugabe von Ölsäure unter anschließendem Heizen. Die Partikel wurden durch mehrfaches Fällern und Redispergieren gereinigt (genaue experimentelle Details sind im Abschnitt 4.5.1. gegeben). Abbildung 2.154. zeigt die Diffraktogramme der funktionalisierten und der nicht-funktionalisierten Partikel.

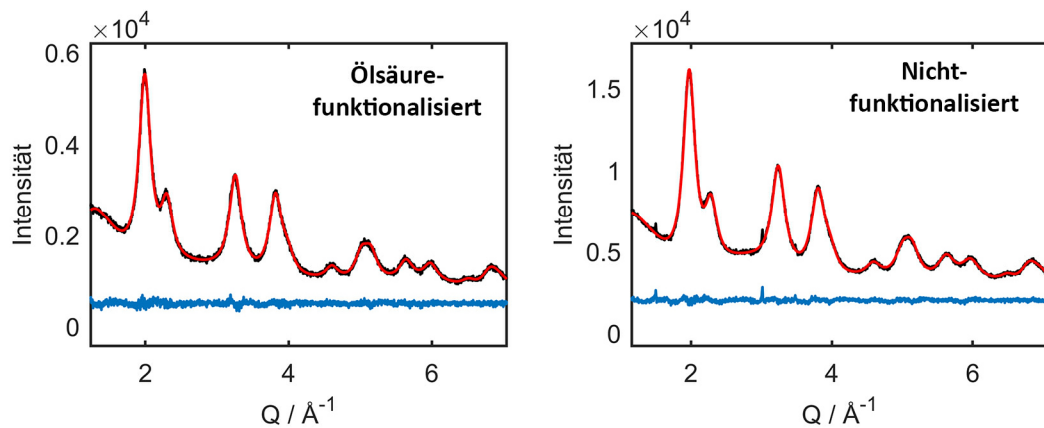


Abbildung 2.154.: Röntgendiffraktogramme mit den entsprechenden Pawley-Anpassungen (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) der Ölsäure-funktionalisierten (links) und nicht-funktionalisierten (rechts) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel.

Beide Diffraktogramme und deren Pawley-Anpassungen zeigen keine große Änderung in der Reflexlage. Es wird daher davon ausgegangen, dass die strukturellen Eigenschaften der Partikel nach der Funktionalisierung erhalten bleiben. Anhand der Daten aus Tabelle 2.44. zu den Pawley-Anpassungen der Partikel ist zu erkennen, dass sich beide Partikel in ihren Parametern nicht groß unterscheiden. Allerdings zeigt die Anpassung der Gitterspannung für die funktionalisierten Partikel einen niedrigeren Wert verglichen mit den nicht funktionalisierten Partikeln. Ein Grund dafür könnte die Entspannung des Systems, durch Nachbehandlung bei höheren Temperaturen, sein. Es könnte aber auch, aufgrund der Oberflächenfunktionalisierung, eine verringerter elektrostatischer Einfluss der Oberfläche auf das Gitter (aufgrund der Ladungskompensation durch die Anlagerung von Liganden) möglich sein.^{300–302,494}

Tabelle 2.44.: Parameter der Pawley-Anpassungen zur Funktionalisierung der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel unter Verwendung einer $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Raumgruppe.

Spezies	R_{WP} GOF	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	Spannung
Ölsäure-	2,18			
Funktionalisiert	0,92	$5,46(0) \pm 0,00(1)$	$3,24(7) \pm 0,02(2)$	$0,55(1) \pm 0,03(1)$
Nicht-	1,61			
Funktionalisiert	1,21	$5,46(2) \pm 0,00(1)$	$3,26(0) \pm 0,01(8)$	$0,91(4) \pm 0,01(9)$

Die durch Ölsäure funktionalisierten Partikel ließen sich als transparent / orange gefärbte Mischung in Toluol dispergieren (Abbildung 2.156.A). Die Prüfung der Funktionalisierung konnte durch FTIR-Messungen bestätigt werden. Abbildung 2.155. zeigt die FTIR-Spektren mit den wichtigsten zugeordneten Bandenbereichen für die funktionalisierten ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2@$ Ölsäure) Partikel, denen direkt aus der Synthese stammenden Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) und Ölsäure als Ligand.

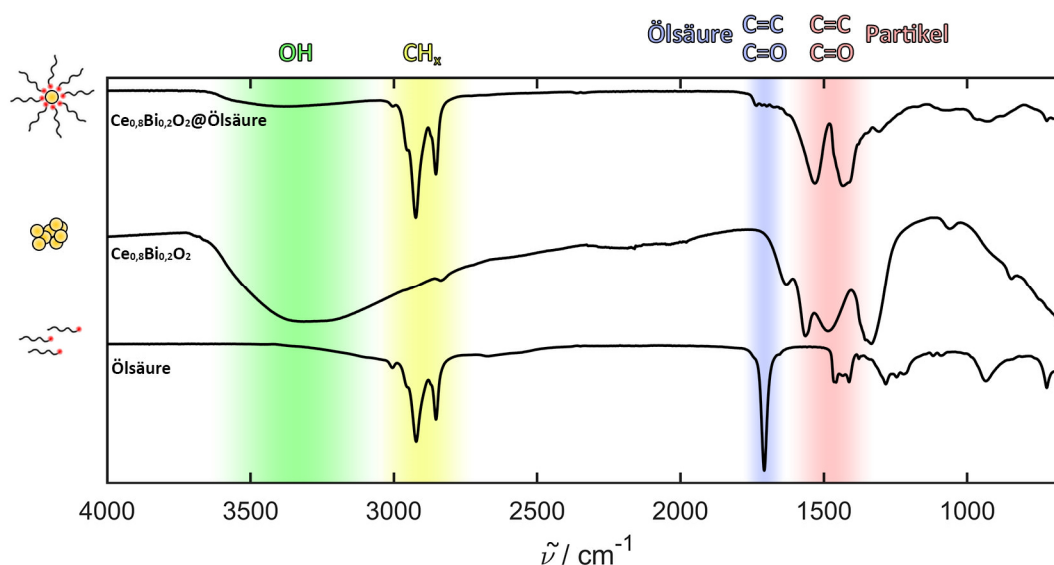


Abbildung 2.155.: FTIR-Messungen der mit Ölsäure funktionalisierten Spektren (oben). Als Referenzen sind die Partikel vor der Funktionalisierung (mitte) und Ölsäure (unten) gezeigt.

Zu erkennen sind die typischen IR-Banden der einzelnen Spezies. Die Partikel ohne Funktionalisierung zeigen eine deutliche OH-Bande im Bereich um die 3300 cm^{-1} . Die Bandenstruktur im Bereich um die 1500 cm^{-1} kann wie bereits im Vorfeld der Sol-Gel Synthese diskutiert, auf die Anwesenheit von Carbonatspezies, aufgrund der Umgebungsbedingungen, hindeuten.^{378,379,533,534} Generell ist die Bandenstruktur für die funktionalisierten Partikel in dieser Form zu erwarten. Das scharfe Signal der $\text{C}=\text{C} / \text{C}=\text{O}$ Schwingung im Bereich von 1708 cm^{-1} ist bei den funktionalisierten Partikeln nicht mehr

zu erkennen und wird aufgrund der Oberflächenbindung in den Bereich um die 1500 cm^{-1} verschoben.^{538–540}

Rotationsbeschichtung von Glasplättchen (NF-NP)

Die toluolische Dispersion konnte als Mischung für die Rotationsbeschichtung von Glasplättchen verwendet werden. Die transparente Dispersion wurde dazu im dynamischen („dynamic dispense“) Modus über einen Rotationsbeschichter auf den Glasplättchen homogen verteilt (experimentelle Details in Abschnitt 4.5.1.). Nach dem kurzzeitigen Trocknen wurde die anhaftende Organik unter erhöhter Temperatur (420 °C) und Normalatmosphäre verbrannt. Anschließende Tests zur Aktivität wurden durch einfache Auslagerung der Plättchen in einer Phenolrot / KBr Lösung unter Zugabe von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Abbildung 2.156.B zeigt ein Glasplättchen vor und nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid.

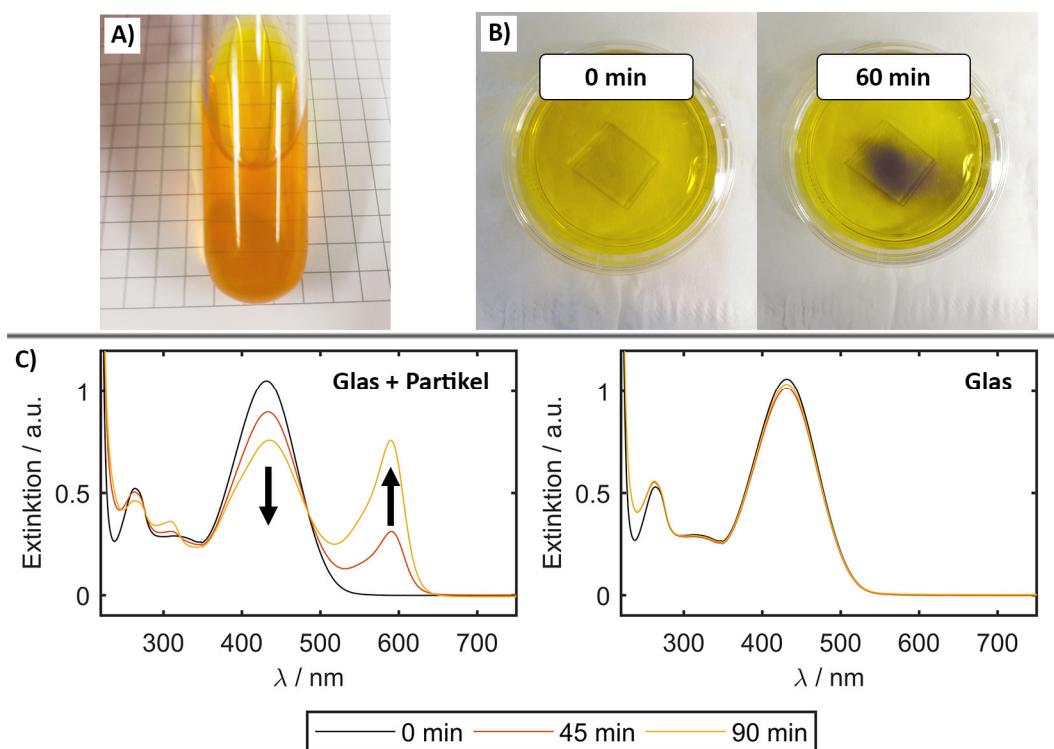


Abbildung 2.156.: (A) Dispersion der mit Ölsäure funktionalisierten Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) in Toluol. (B) Glasplättchen nach „Spin-Coating“ und trocknen mit funktionalisierten Partikeln eingesetzt in die oxidative Bromierung mit Phenolrot (ungestörtes Stehen der Mischung). (C) UV/Vis Spektren der durch „Spin-Coating“ erhaltenen Glasplättchen in der Katalyse. Links Glasplättchen mit Partikeln beschichtet. Rechts Glasplättchen ohne Beschichtung. (Katalyseansatz: $0,05\text{ mM PR}$ / 25 mM KBr / $3,75\text{ mM H}_2\text{O}_2$).

Zu sehen ist die deutliche Färbung des Areal um das Plättchen herum. Messungen der Lösung unter Auslagerung auf einem Rüttler (450 rpm) zeigten für unbeschichtete und beschichtete Plättchen die in Abbildung 2.156.C gezeigten UV/Vis-Spektren. Es ist klar zu erkennen, dass Plättchen mit einer Beschichtung eine Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung zeigen.

Abbildung 2.157. zeigt die Partikel vor und nach ihrer Funktionalisierung, dispergiert in den jeweiligen Medien (Wasser / Toluol). Zu erkennen ist, dass die wässrige Phase, aufgrund einer schlechten Partikelstabilisierung, nur als Suspension erhalten werden kann. Anders zeigt die Toluolphase eine transparente / orange Färbung für die funktionalisierten Partikel. Hier sind die Partikel aufgrund der Oberflächenstabilisierung innerhalb der Lösung gut dispergiert. Durch Einstrahlung eines Lasers (Klasse 2 / 640–660 nm) (Abbildung 2.157. (rechts unten)) zeigt sich, dass die Toluolphase des rechten Schnappdeckelglases (mit Partikeln) im Gegensatz zur linken Toluolphase (ohne Partikel) eine Streuung aufweist. Es sollte sich daher um eine Dispersion handeln, welche, wie es anhand der Streuung gesehen werden kann, Partikel enthält.

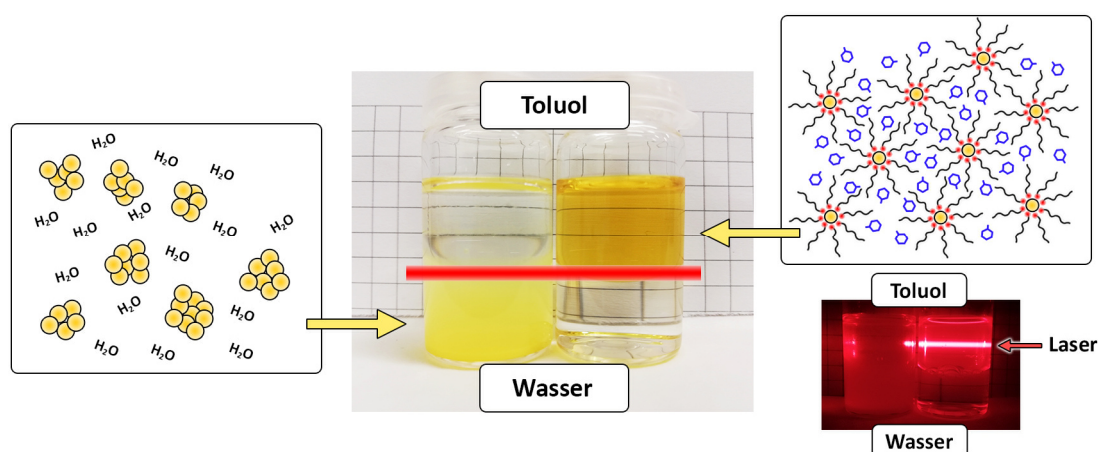


Abbildung 2.157.: Qualitative Veranschaulichung der Verteilung beider Partikelsorten in verschiedenen Phasen. Das Bild in der rechten unteren Ecke zeigt Wasser/Toluol Gemische wobei in der rechten Toluolphase Partikel enthalten sind und in der linken diese fehlen.

2.4.3. (B) Direkte Funktionalisierung innerhalb der EG-Synthese (DF-NP)

Wie bereits zu Beginn des Kapitels beschrieben wurden die Partikel, neben der direkten Extraktion, auch direkt und innerhalb der Mischung, mittels nachfolgendem Syntheseschritt mit Ölsäure als oberflächenaktivem Agens, umgesetzt (Genauere experimentelle Details sind in Abschnitt 4.5.2. gegeben). Abbildung 2.158. zeigt schematisch den Ablauf der Einkolben-Variante der Reaktion.

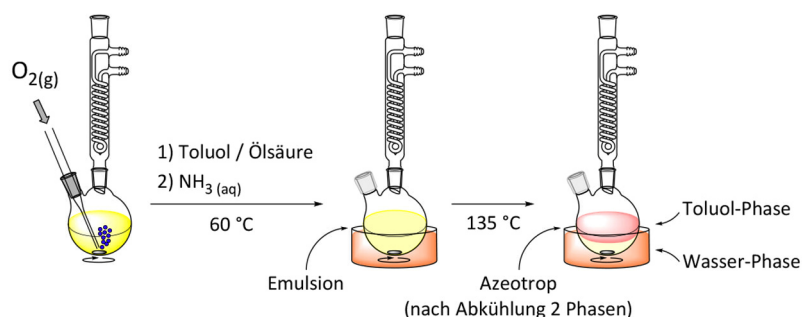


Abbildung 2.158.: Schematische Darstellung der direkten Funktionalisierung der Partikel (DF-NP) ausgehend der Suspension.

Dazu wurde der Mischung (nach Abschalten des Sauerstoffstromes) Toluol zugesetzt. Dem zweiphasigen Gemisch wurden anschließend Ölsäure und Ammoniak zugegeben und die Mischung bei $60\text{ }^{\circ}C$ gehalten. Hierbei bildete sich eine opake Emulsion, welche homogen vorlag. Im Anschluss wurde die Mischung unter Rückfluss erhitzt, wobei sich mit fortlaufender Zeit eine Trennung der Komponenten ergab. Nach Halten der Mischung bei $135\text{ }^{\circ}C$ (Ölbadtemperatur) wurde diese auf Raumtemperatur heruntergekühlt, wobei ein zweiphasiges Gemisch entstand (obere Phase Toluol: dunkel gefärbt / untere Phase Wasser: farblos/gelblich und leicht opak). Die Phasen wurden vorsichtig (kein Scheidetrichter, sondern abnehmen der Phasen mit Spritze) voneinander getrennt. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen (kurzes Zentrifugieren zum Brechen der Emulsion nötig) und die Partikel anschließend mit Ethanol gefällt. Der Rückstand wurde anschließend mehrfach mit Toluol (oder Chloroform) gelöst und mit Ethanol (im Falle von Chloroform: Aceton als Fällungsmittel) gefällt. Die Partikel wurden als transparente Toluol-Dispersion aufbewahrt. Abbildung 2.159. zeigt den beobachteten Verlauf der Reaktion für die Darstellung von Bismut substituierten Ceroxid Partikeln ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$), welche im letzten Schritt mit Ölsäure funktionalisiert ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2@Ölsäure$) wurden.

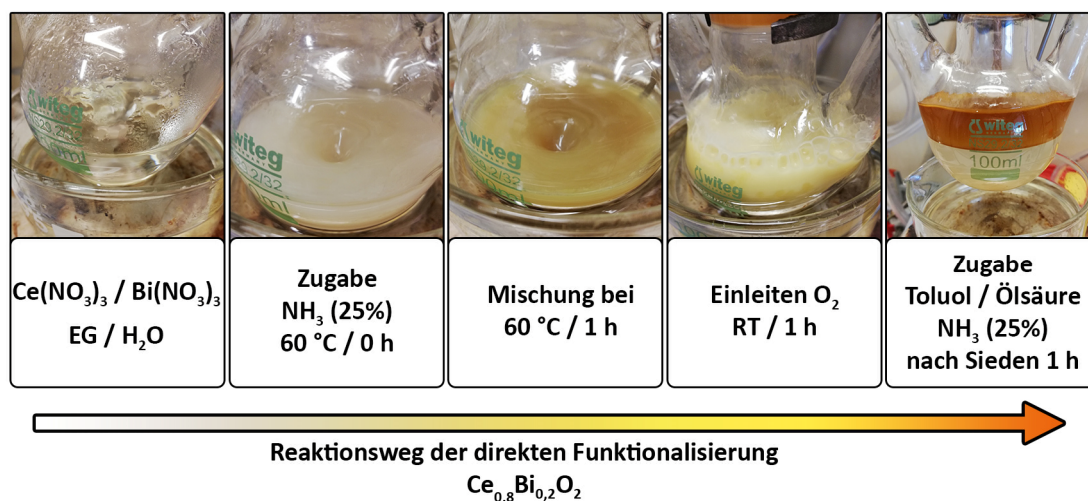


Abbildung 2.159.: Visueller Ablauf der Reaktion zum direkten Funktionalisierung.

TEM Aufnahmen der Partikel zeigen sehr kleine Partikel (Abbildung 2.160.). Zu erkennen ist neben der kleinen Partikelgröße, dass sich über die Autokorrelation von einigen Bereichen eine Netzebenenstruktur erkennen lässt.

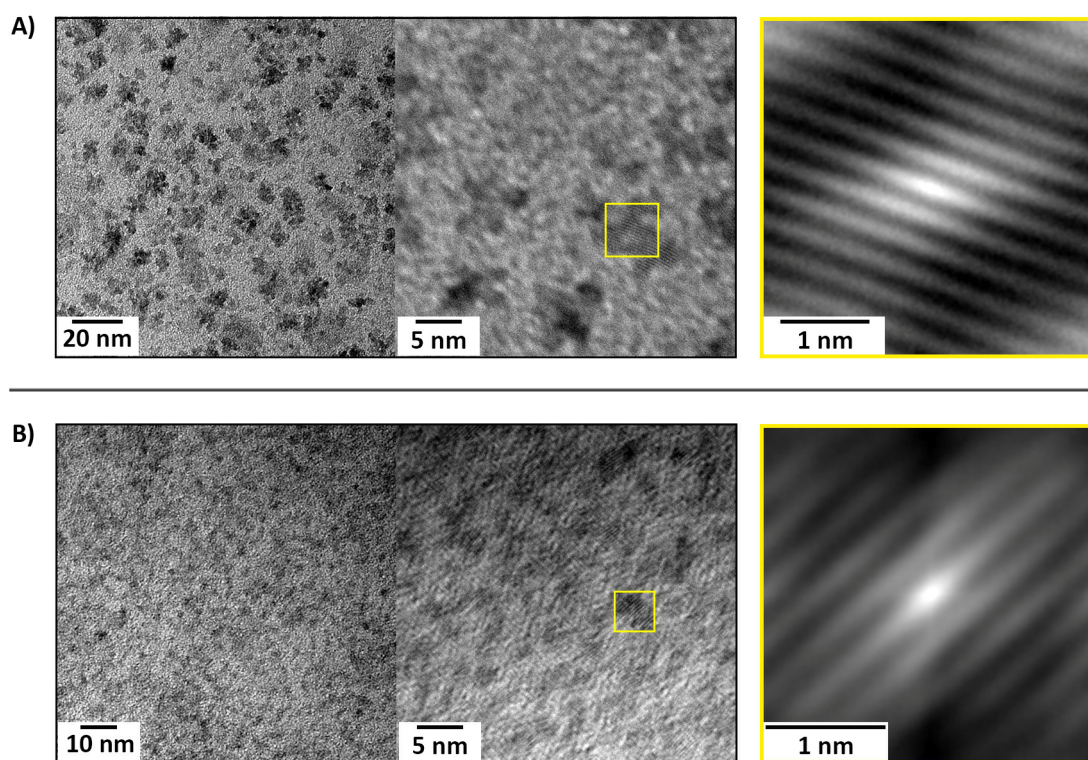


Abbildung 2.160.: TEM-Aufnahmen der Partikel aus der direkten Funktionalisierung ((A) CeO_2 Partikel und (B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel).

Der Abstand zwischen den einzelnen Bereichen zeigt für CeO_2 einen Abstand von $d = 3,30 \pm 0,13 \text{ \AA}$ und für die substituierte Verbindung $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ einen Wert von $d = 3,28 \pm 0,097 \text{ \AA}$. Beide Werte sind sehr ähnlich und deuten auf die (111) Ebene hin.²³⁹

Allerdings ist anzumerken, dass die Werte nur auf einer einzelnen Auswertung beruhen und daher kein Ensemble darstellen. Im Vergleich zu den Partikeln der anderen Synthesen liegen die hier ermittelten Werte allerdings höher. Dies könnte unter anderem durch die sehr kleinen Partikel hervorgerufen werden. Die relativ hohe Oberflächenspannung, aufgrund der Größe, wird einen Einfluss auf die Größe der Ebenenabstände haben. Die Partikel sollten sich demnach verzerren und die Netzebenen weiten.^{300,301} Zur Charakterisierung der Partikel wurden diese auf unterschiedliche Weise aufgearbeitet. Zum einen wurden die Partikel durch Zugabe von Aceton gefällt und zentrifugiert. Ein Teil des Rückstandes wurde unter Vakuum über Nacht getrocknet und ein anderer Teil bei 450 °C für 1 h im Muffelofen calciniert. Weiter erfolgte auch eine Entfunktionalisierung der Partikel mittels TMAH (siehe Abschnitt 4.5.2.). Abbildung 2.161. zeigt die Pawley-Anpassungen ($Fm\bar{3}m$) der Röntgendiffraktionen.

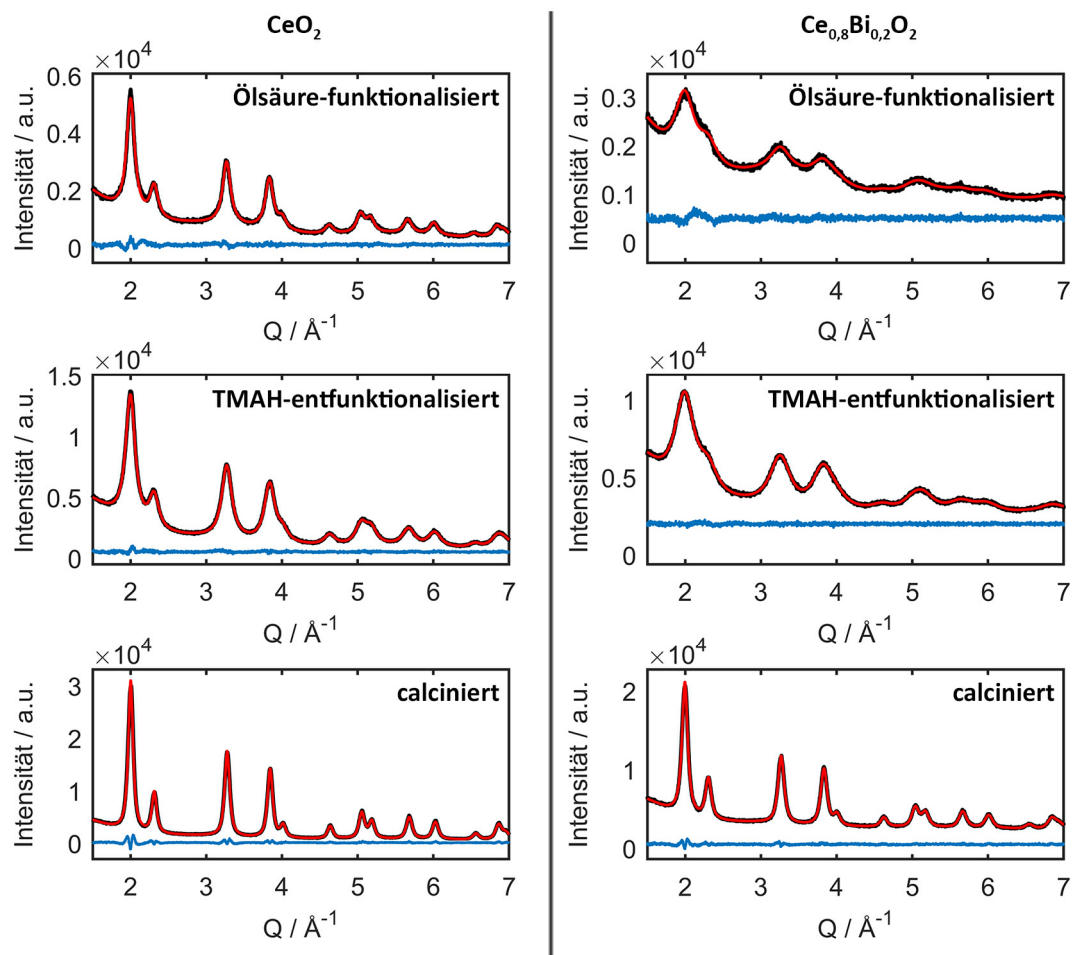


Abbildung 2.161.: Pawley-Anpassungen der direkt funktionalisierten Partikel (Links CeO_2 / Rechts $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$). (Oben) Ölsäure funktionalisierte Partikel. (Mitte) TMAH-entfunktionalisierte Partikel. (Unten) Calcinierte Partikel (1).

Die Diffraktogramme unterscheiden sich in ihrem Diffraktionsmuster nicht, allerdings ist besonders bei Betrachtung der unsubstituierten und substituierten Partikel ein deutlicher Unterschied in der Reflexbreite zu erkennen. Während die unsubstituierten Partikel relativ scharfe Reflexe zeigen, ist dies bei den substituierten Partikeln nicht der Fall. Dies ist nicht sonderlich überraschend, da relativ kleine Partikel erwartet wurden (Bismut scheint die Partikelgröße zu beeinflussen wie bereits die hydrothermalen und Sol-Gel Umsetzungen zeigten). Weiter scheinen die direkt vermessenen und noch funktionalisierten Partikel, sowie die über TMAH entfunktionalisierten Partikel ein relativ gleichbleibendes Diffraktionsmuster aufzuweisen. Wie erwartet zeigt sich eine Änderung in der Reflexschärfe durch Calcinierung, da hierdurch eine Erhöhung der Kristallinität erfolgt. Die Anpassungen der Partikel liefern die in Tabelle 2.45. gezeigten Parameter.

Tabelle 2.45.: Parameter der Pawley-Anpassungen von Aufarbeitungen direkt-funktionalisierter Partikel (DF-NP). (A: Ölsäure-funktionalisierte Partikel / B: TMAH-entfunktionalisierte Partikel / C: calcinierte Partikel).

Spezies		R_{WP} GOF	Gitterparameter $a / \text{\AA}$	Durchmesser d / nm	Spannung
CeO_2	A	3,13 1,07	$5,442 \pm 0,001$	$5,001 \pm 0,042$	$0,001 \pm 0,298$
	B	1,83 1,01	$5,425 \pm 0,000$	$4,355 \pm 0,0179$	$0,599 \pm 0,010$
	C	3,34 1,91	$5,415 \pm 0,000$	$9,487 \pm 0,037$	$0,339 \pm 0,004$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$	A	2,49 0,99	$5,469 \pm 0,006$	$1,972 \pm 0,017$	$0,619 \pm 0,151$
	B	1,28 0,87	$5,464 \pm 0,002$	$1,997 \pm 0,005$	$1,023 \pm 0,247$
	C	1,74 1,17	$5,429 \pm 0,000$	$7,922 \pm 0,035$	$0,472 \pm 0,005$

Zu erkennen ist, dass für die funktionalisierten Partikel ein größerer Gitterparameter erhalten wird, als für die anderen Aufarbeitungen. Am wahrscheinlichsten wird hier die Oberfläche durch die Anbindung von Ölsäure so beeinflusst, dass das System der erhöhten repulsiven Wechselwirkung der Liganden ausweicht. Indirekt kann dies als Zeichen für eine erfolgte Funktionalisierung der Oberfläche verstanden werden. Weiter zeigt sich anhand der Daten, dass die Kristallitgröße bei Entfunktionalisierung, im Vergleich zu den funktionalisierten Partikeln, relativ gleiche Werte zeigt. Eine Partikelaggregation, gepaart mit harter Agglomeration und Verschmelzen der

Partikelgrenzen ist zwar nicht ausgeschlossen, doch sind zumindest die Partikeldomänengrößen gleichbleibend. Es ist weiter zu beachten, dass eine Refunktionalisierung der Partikel wiederum stabile Suspensionen liefert (wie die Ergebnisse der nachfunktionalisierten Partikel zeigten), wodurch harte Agglomerationen durch die Entfunktionalisierung wahrscheinlich nicht beobachtet werden. Der Gitterparameter und der angepasste Spannungsterm nehmen ihre niedrigsten Werte nach einer Calcinierung der Partikel an. Dies wird durch eine Entspannung des Gitters unter Erhöhung der Kristallinität (aufgrund zunehmender Domänengröße) erreicht und ist somit erwartet. Weiter ist der angepasste Spannungsterm nach der Entfunktionalisierung der Partikel am höchsten. Dies könnte aufgrund der fehlenden Stabilisierung der Partikeloberfläche erfolgen, wonach die unstabilisierten Partikel eine wesentlich höhere Oberflächenenergie aufweisen sollten. Anzumerken ist, dass die Spannungsparameter ungewöhnlich hoch sind, was aber der sehr kleinen Nanopartikelgröße und der damit verbundenen schwierigen und ungenauen Anpassung zu schulden ist. Dennoch wird auch durch den Einbau von Bismut ein höherer Spannungsterm erwartet, da dieser Einbau eine Verzerrung der natürlichen Struktur mit sich bringt. Der relative Bezug zwischen substituierten und nicht substituierten Partikeln ist somit ebenfalls erwartet.

2.4.3.1. NMR Daten und Messungen der Partikel (NF-NP)

NMR Messungen der Partikel und Ölsäure als Referenz zeigen eine deutliche Beeinflussung des Spektrums durch die Oberflächenanbindung der Ölsäure an die Partikel. Abbildung 2.162. zeigt das Referenzspektrum von reiner Ölsäure. Erkennbar ist die normale und erwartete Lage, sowie Integration der Signale. Die Doppelbindung liegt im Bereich um die 5,5 ppm. Die Lagen der Signale werden hierbei durch die ^1H - ^1H -COSY Messung gestützt, wonach sich eine Kopplung der Doppelbindungsprotonen gegenüber dem Signal bei 2,0 ppm (Integration von 4 Protonen) ergibt. Weiter beschreiben, die zur Säuregruppe in α - und β -Stellung stehenden Protonen, eine Kopplung zueinander.

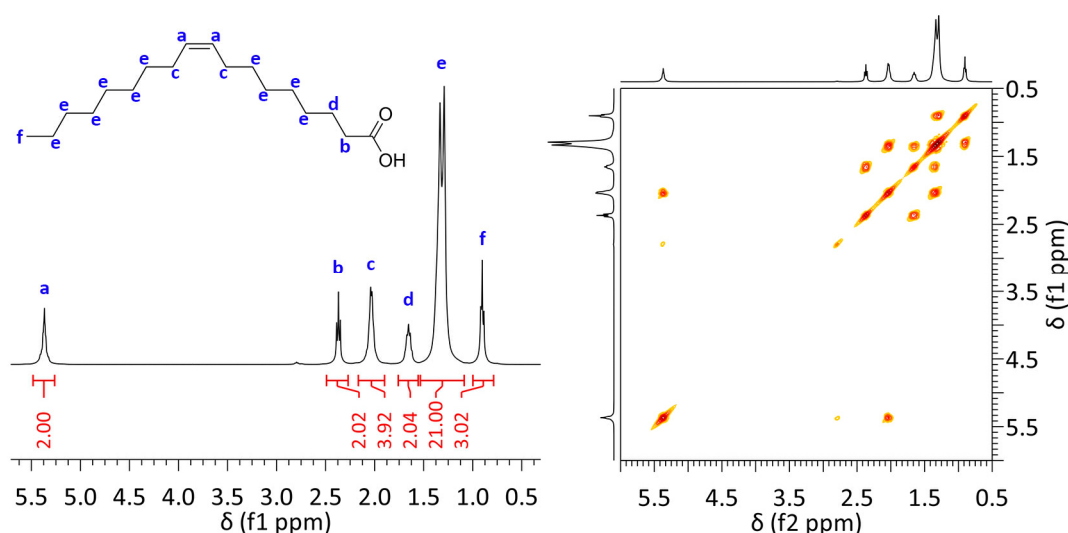


Abbildung 2.162.: ^1H -NMR Spektrum der Ölsäure (Links) als Referenz und deren Signalzuordnung anhand der ^1H - ^1H -COSY Messung (Rechts).

Die Messung der funktionalisierten Partikelspezies zeigt hierbei ein abweichendes Verhalten gegenüber der reinen Ölsäure. Abbildung 2.163. zeigt die Überlagerung beider ^1H -NMR Messungen, sowie deren ^1H - ^1H -COSY Messungen. Für die Partikelspezies ist eine starke Verbreiterung der Signale zu erkennen. Die Signalverbreiterung beruht auf der starken Anisotropie welche, aufgrund der Ordnung der Ölsäure durch Oberflächenanbindung, erzeugt wird. Weiter zeigen die ^1H - ^1H -COSY Spektren, dass die Protonenkopplungen für die oberflächennahen Atome verschwinden. Diese gehen am wahrscheinlichsten in die Gesamtprotonenkopplung der breiten Signale über. Es zeigt sich allerdings bereits in diesem Fall, dass die Ölsäure an die Oberfläche gebunden wurde, da für die freie Spezies separate Kopplungen zu erwarten wären, diese aber nicht zu beobachten sind.

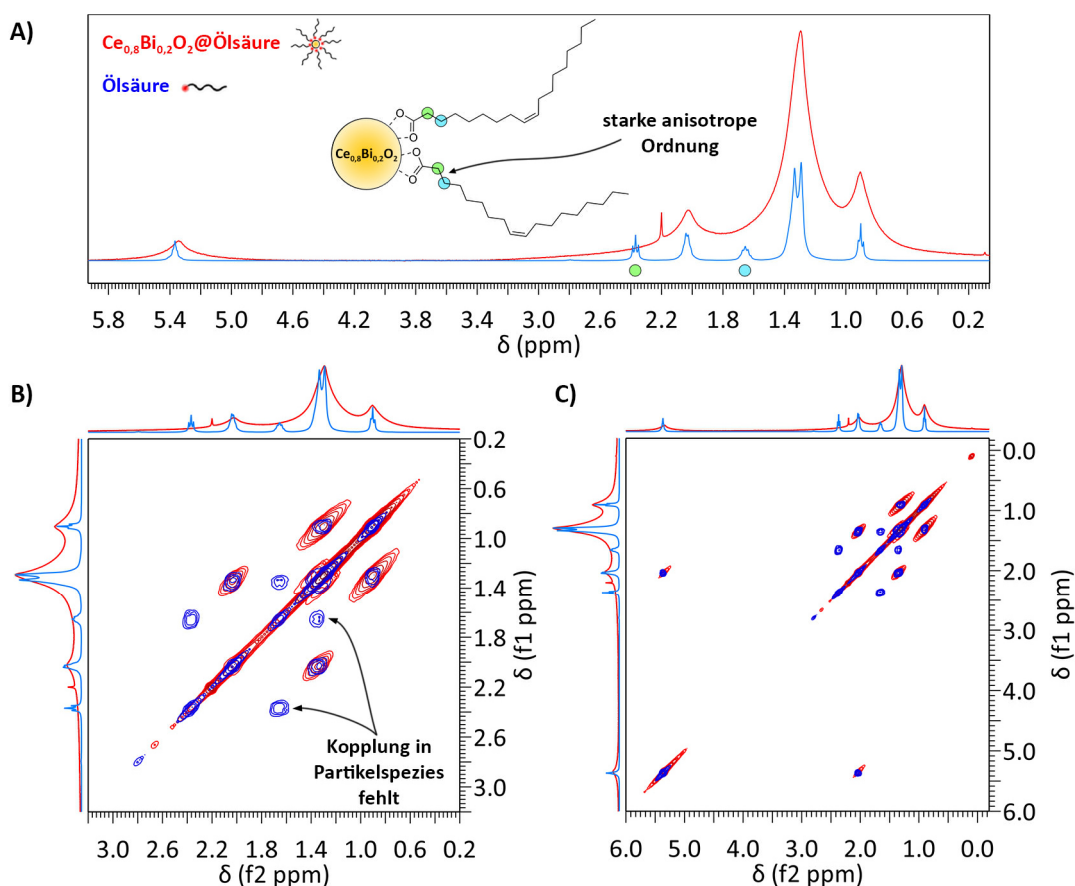


Abbildung 2.163.: (A) ^1H -NMR Spektren der reinen Ölsäure (blau) und der funktionalisierten Partikelspezies (rot) in CDCl_3 . (B) ^1H - ^1H -COSY Messung Hochfeldbereich und dessen Signalüberlagerung von Ölsäure (blau) und Partikelspezies (rot). (C) ^1H - ^1H -COSY Messung des Gesamtbereiches von Ölsäure (blau) und Partikelspezies (rot) in der überlagerten Darstellung. Scharfes Signal bei ca. 2,2 ppm entspricht Aceton aus der Aufarbeitung.

Für eine weitere Beurteilung der Anbindung von Ölsäure an die Partikeloberfläche wurden ^1H -DOSY Messungen durchgeführt (Abbildung 2.164.). Dabei wurde die Gesamtfeldstärke im Bereich von 2 – 95 % der Maximalfeldstärke in 16 Schritten variiert. Aus den Verläufen wurden zwei Bereiche integriert und gegen den, vom System aus variierten, Feldstärkegradienten aufgetragen. Gleichung 34 (*Stejskal-Tanner-Formel*) zeigt die, den Anpassungen zugrunde liegende Gleichung.⁵⁴¹

$$I(G_Z) = I_0 \cdot \exp \left(\underbrace{-D \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)}_Z \right) = I_0 \cdot \exp (-D \cdot Z) \quad (34)$$

Der Diffusionskoeffizient D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ergibt sich aus einer abfallend exponentiellen Funktion, wobei die Variation von Z ($\text{cm}^2 \text{s}$) durch den Gradienten (g (G cm^{-1})) bestimmt wird. γ stellt das gyromagnetische Verhältnis des betrachteten Kerns dar ($\text{G}^{-1}\text{s}^{-1}$), δ die

Gradientenpulslänge (s) und Δ die Diffusionszeit (s). I_0 und D stellen die Anpassungsparameter dar.

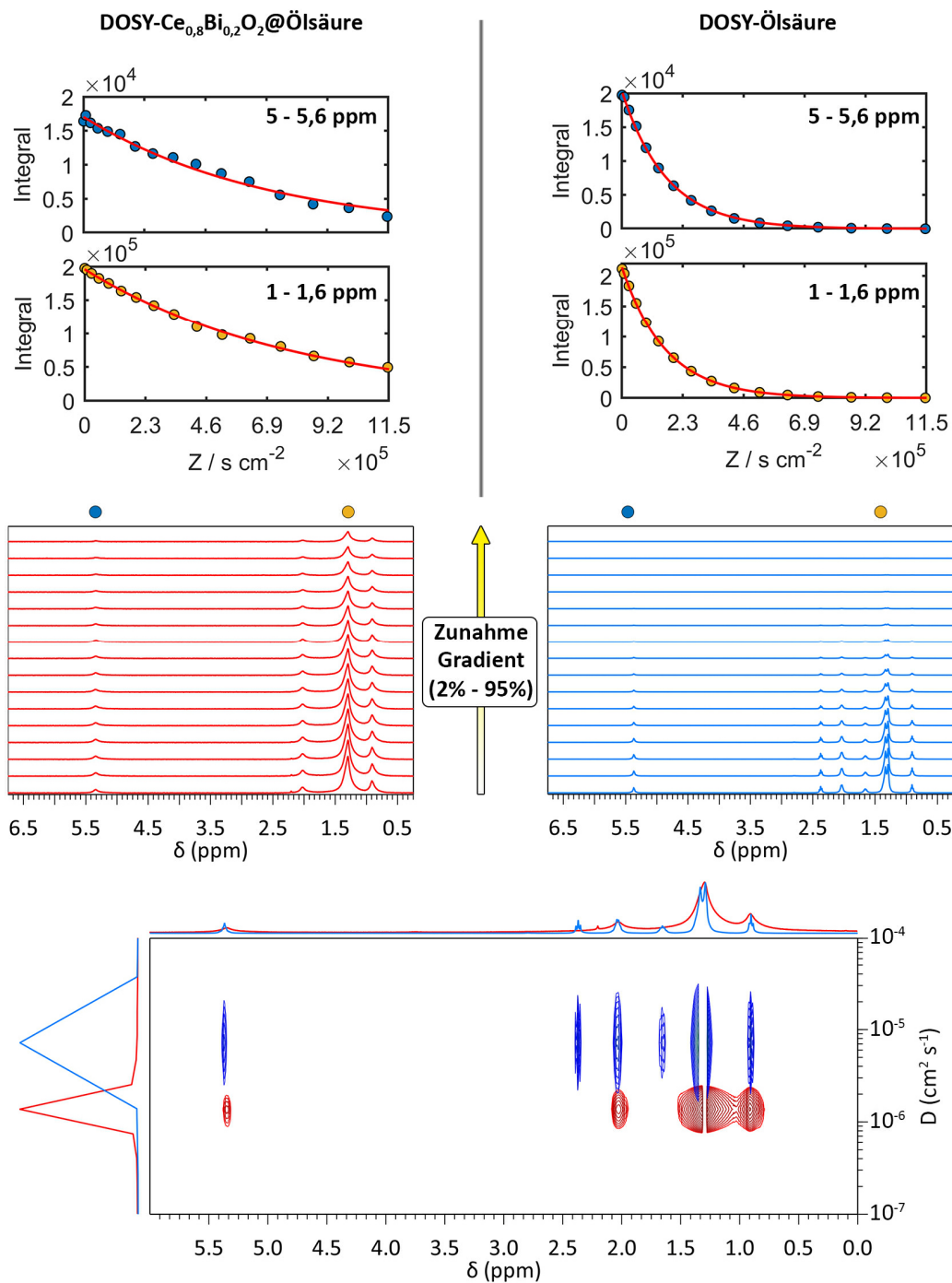


Abbildung 2.164.: ^1H -DOSY Messungen der funktionalisierten Partikel (links) sowie Ölsäure als Referenz (rechts). Die Integration erfolgte in den angegebenen Bereichen nach Basislinienkorrektur und Phasenanpassung. Beide Spezies sind unten gemeinsam nach einer Bayesian-DOSY-Transformation gezeigt (MestReNova Version: 10.0.1-14719).

Die den Anpassungen zugrunde liegenden Diffusionskoeffizienten beider Signalintegrationen sind in Tabelle 2.46. gezeigt. Der Diffusionskoeffizient nimmt, bezüglich der Ölsäureprotonen, durch die Anbindung an die Partikeloberfläche ab. Weiter kann anhand Abbildung 2.164. (2D Darstellung beider Spezies) keine freie Ölsäure mehr beobachtet werden. Die Partikel sollten demnach vollständig mit Ölsäure funktionalisiert vorliegen und weiter keine Verunreinigung durch freie Ölsäure vorhanden sein.

Tabelle 2.46.: Anpassungen der ^1H -DOSY Spektren für die funktionalisierten Partikel und die freie Ölsäure.

Anpassungen an Funktion				
Spezies		Bereich 1–1,6 ppm	Bereich 5–5,6 ppm	D $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Partikel@Ölsäure	I ₀	$1,960 \cdot 10^5$	$1,704 \cdot 10^4$	$1,336 \pm 0,091$
	D	$1,245 \cdot 10^{-6}$	$1,428 \cdot 10^{-6}$	
Ölsäure	I ₀	$2,137 \cdot 10^5$	$2,031 \cdot 10^4$	$5,975 \pm 0,070$
	D	$6,045 \cdot 10^{-6}$	$5,905 \cdot 10^{-6}$	

2.4.3.2. Kinetikvergleich zweier Partikeldarstellungen (SP-NP / DF-NP)

Die durch direkte Funktionalisierung erhaltenen Partikel wurden, zum Zweck der Kinetikuntersuchung, mittels TMAH entfunktionalisiert. Hierbei wurde die auf der Oberfläche angebundene Ölsäure über mehrfaches versetzen der Mischung mit TMAH entfernt (siehe Abschnitt 4.5.2.).

Bei Zugabe und Vermischen der toluolischen Lösung mit TMAH (25 % wässrige Lösung) erfolgte die direkte Bildung eines Bodensatzes, welcher zentrifugiert werden konnte. Nach mehrfachem Waschen mit Toluol wurden die Partikel anschließend zuerst mit Ethanol und nachfolgend mit Wasser mehrfach gewaschen. Die im Vakuum (40 °C) getrockneten Partikel wurden dann in die Katalyse eingesetzt. Abbildung 2.165. zeigt die erhaltenen Kinetiken für die über TMAH entfunktionalisierten Partikel und die direkten Suspensionspartikel (welche ohne nachträgliche Funktionalisierung hergestellt wurden). Zu erkennen ist, dass die entfunktionalisierten, sowie die direkt aus der Suspension extrahierten Partikel eine fast identische Aktivität zeigen. Beide Spezies zeigen eine gute und schnelle Umsetzung von Phenolrot, was auf eine starke Aktivität schließen lässt.

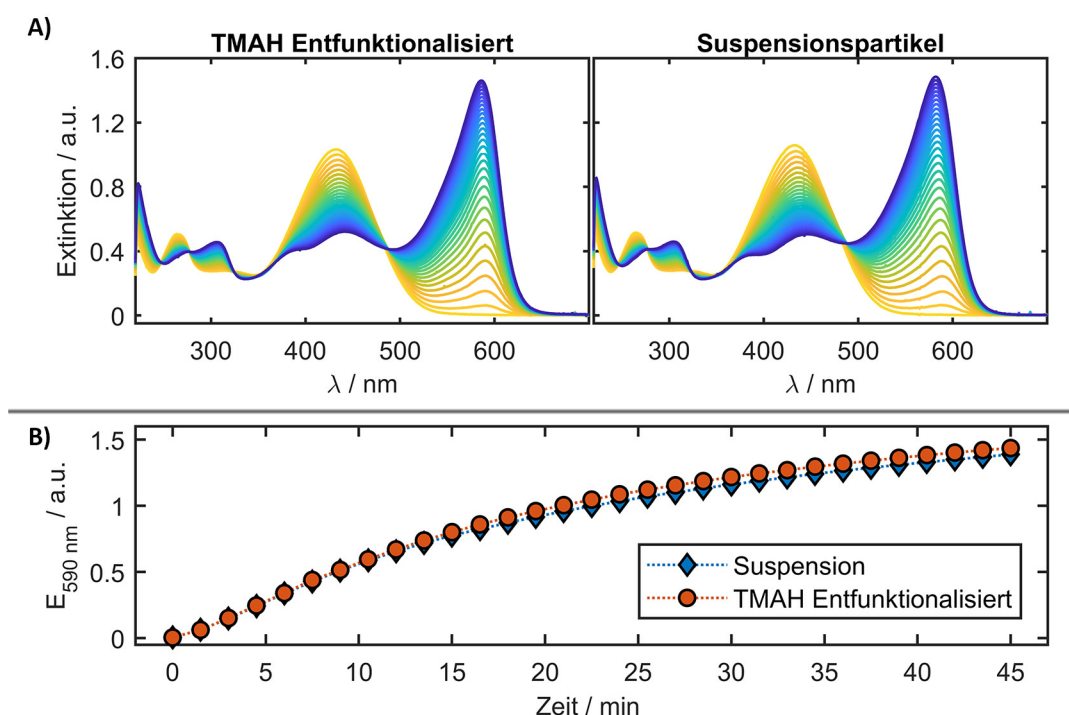


Abbildung 2.165.: (A) Phenolrot Kinetiken für die mit TMAH entfunktionalisierten Partikel (links) und die Suspensionspartikel ohne direkte Funktionalisierung (rechts) zum Vergleich. (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei 590 nm über die Zeit für beide Partikelsorten.

Generell kann anhand der Aktivität gezeigt werden, dass sich die Partikel durch die nachträgliche Funktionalisierung nicht stark in ihrer katalytischen Eigenschaft im Vergleich zu den direkt extrahierten Partikeln unterscheiden. Die Messung der Wasserstoffperoxid-Substratkinetik ist in Abbildung 2.166. gezeigt.

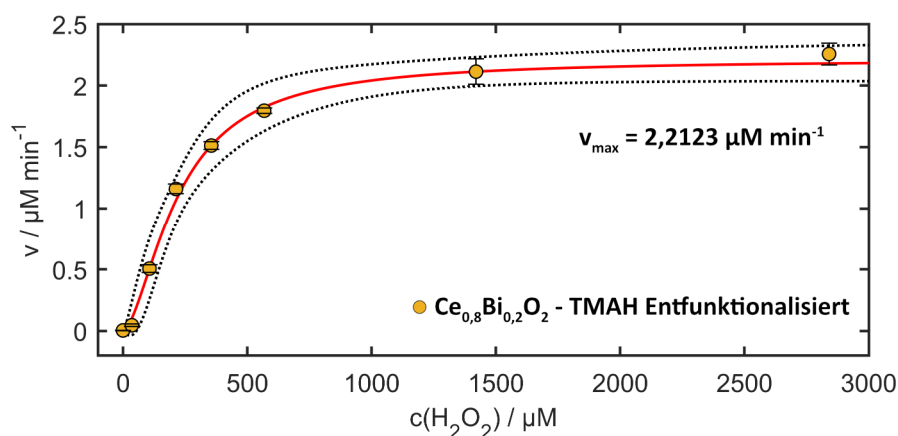


Abbildung 2.166.: Wasserstoffperoxid-Substratkinetik für die mittels TMAH entfunktionalisierten Partikel (Anpassung mittels Hill-Gleichung: rote Regressionskurve). Die gepunkteten Linien zeigen das 99 % Konfidenzintervall der Daten.

Zu erkennen ist das Profil einer normalen und erwarteten Kinetik. Dieses Profil gleicht dem Profil der Suspensionspartikel aus der Synthese ohne direkte Funktionalisierung (Abbildung 2.143.). Die, der Kinetik zugrunde liegenden Werte (ermittelt über Hill-Anpassung) sind in Tabelle 2.47. aufgeführt. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Es sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Es ist anzumerken, dass die leichten Unterschiede durch die unterschiedliche Synthese, aber auch durch die Kinetikmessung für sich verursacht sein können. Dennoch zeigt die Geschwindigkeit des Systems eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 2.47.: Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.

Probe	$v_{\max} / \mu\text{M min}^{-1}$	$K_m / \mu\text{M}$	n
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ - TMAH	2,2123	222,53	1,6498
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ - Suspension	2,2812	197,81	1,7502

Die Kinetikdaten zeigen, dass die entfunktionalisierten Partikel aus der direkten Funktionalisierung eine gleich starke Katalyse aufzeigen wie die Suspensionspartikel. Die Funktionalisierung scheint daher keinen direkten Einfluss auf die Katalyseeigenschaften der Partikel zu haben. Eine nachträgliche Entfernung der Ölsäure ergibt wiederum aktive Partikel. Abbildung 2.167. zeigt FTIR-Spektren der direkt funktionalisierten Partikel vor und nach ihrer Entfunktionalisierung mittels TMAH.

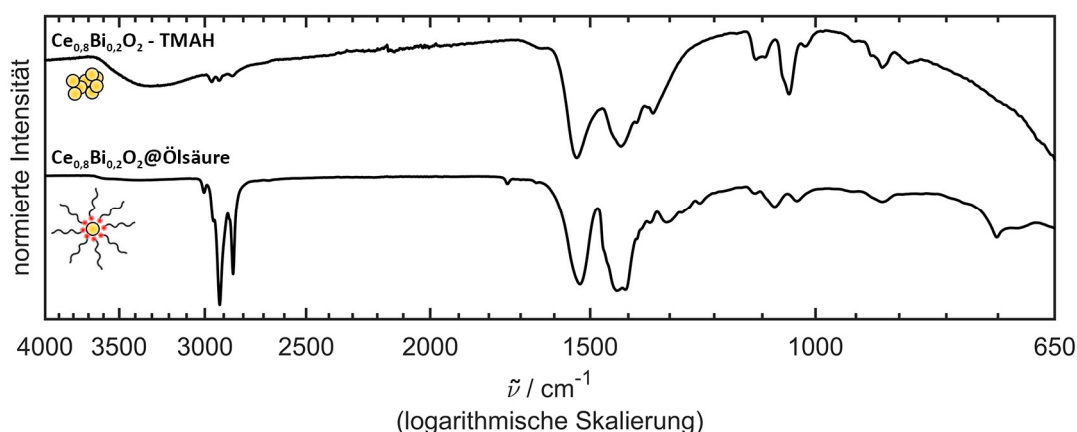


Abbildung 2.167.: FTIR-Messungen der unpolar funktionalisierten Partikel aus der direkten Funktionalisierung (unten) und die Partikel nach Entfunktionalisierung mittels TMAH (oben).

Ganz markant erkennbar sind die nicht vorhandenen Banden im Bereich um die 3000 cm^{-1} bezogen auf die nichtfunktionalisierten Partikel. Dieser Bereich stellt die aliphatischen Schwingungen der Ölsäure dar. Die FTIR-Daten zeigen, dass die Ölsäure von der Oberfläche entfernt sein könnte.

Aufgrund der gleichbleibenden Katalyseaktivität stellt die direkte Funktionalisierung (aber auch nachträgliche Funktionalisierung) ein gutes Werkzeug für den Aufbau von Schichten dar. Die Auftragung der Partikel auf Oberflächen erfolgte, wie bereits zuvor, über Rotationsbeschichtung. Ein geeignetes Substrat (Glas / Quarzglas / Borosilikatglas) wurde mit einem dünnen Film der Nanopartikelmischung beschichtet (siehe Abschnitt 4.5.2.). Die Entfernung der organischen Komponente erfolgte durch Ausheizen des Substrates bei 420 °C unter Normalatmosphäre. Die so entstandenen Oberflächen zeigen wiederum eine katalytische Aktivität bezüglich der Bromierung von Phenolrot, wie Abbildung 2.168. zeigt. Die Wellenlängenscan-Messungen bei verschiedenen Zeitpunkten zeigen ein normales Verhalten für die Partikel. Der gesamte Wellenlängenscan zeigt die erwartete Bandenlage für die Umsetzung, wodurch Fremdreaktionen (zumindest bezogen auf den Phenolrot Test) ausgeschlossen sein sollten.

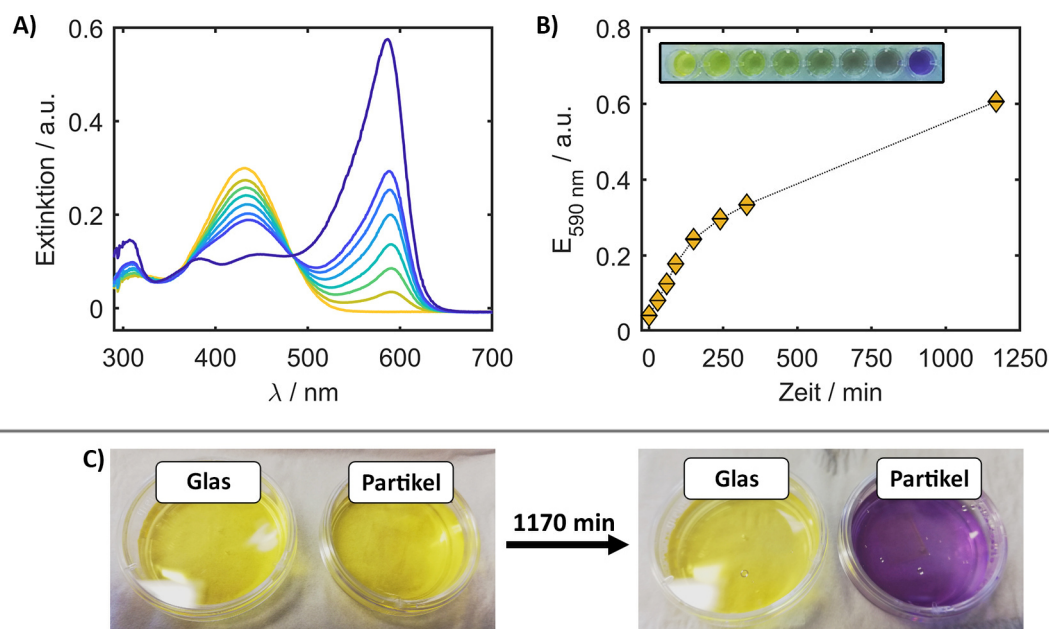


Abbildung 2.168.: Oxidative Bromierung der Glasplättchen mit und ohne Beschichtung durch $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel (50 μM PR / 25 mM KBr / 3,75 mM H_2O_2). (A) Wellenlängen-Scans der jeweiligen Probennahmen. (B) Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm. (C) Bilder der Mischungen mit unbeschichteten Plättchen (Glas) und beschichteten Plättchen (Partikel) vor der Reaktion und nach 1170 min. (Zeitpunkte: 0 min / 30 min / 60 min / 90 min / 150 min / 240 min / 330 min / 1170 min).

2.4.3.3. Spektrale Eigenschaften der Partikel (DF-NP)

Für das katalytische Verhalten von Ceroxid zur oxidativen Bromierung ist eine Zugabe von Wasserstoffperoxid unerlässlich. Literaturbekannt ist in diesem Zusammenhang, dass Ceroxid neben der Zersetzung von Peroxid (katalaseartige Mimetik) auch eine Anlagerung von Peroxid an die Oberfläche aufweisen kann.^{539,542–545} Die in diesem Teil synthetisierten Partikel zeigen, aufgrund ihrer Funktionalisierung eine gute Dispergierbarkeit in unpolaren Medien. Weiter ist auch eine Dispersion in Tetrahydrofuran möglich, welches als Lösemittel einen guten Kompromiss zwischen polaren und unpolaren Medien bietet. Die jeweiligen direkt funktionalisierten Partikelspezies (CeO_2 und $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) zeigen die typische und erwartete Absorbanz bei Messung der UV/Vis Spektren. Abbildung 2.169.A zeigt die UV/Vis Spektren beider Partikelspezies gemessen in THF. Zu erkennen ist eine Rotverschiebung für die bismutsubstituierte Spezies. Die Ableitung der normierten Daten liefert hier den Wendepunkt der Kurve (Abbildung 2.169.B). Durch Anpassung der Ableitungswerte mittels Gaussfunktion ist eine Bestimmung des Wendepunktes möglich. Dieses Verfahren gilt unter der Annahme, dass die Messwerte um einen Wendepunkt herum normalverteilt vorliegen. Der Maximalwert der Anpassung, welcher den Wendepunkt markiert, wurde als Verschiebungsindiz der Spektren gewertet. Es zeigt sich ein Unterschied von 24,7 nm ($\Delta E=0,256$ eV).

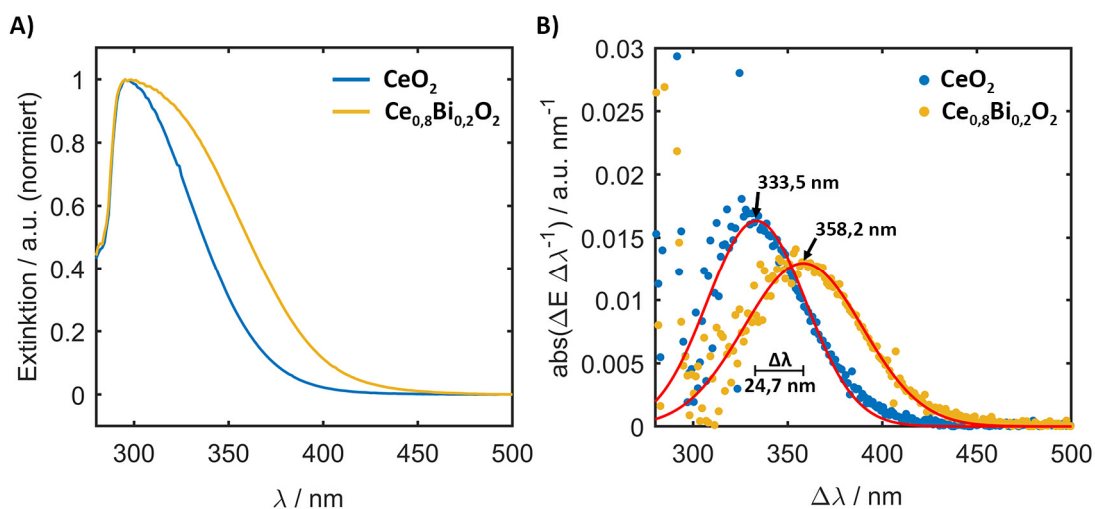


Abbildung 2.169.: (A) Absorbanzmessungen gegenüber der Wellenlänge beider direkt funktionalisierter Partikelspezies (Messungen in THF als Solvent). (B) Ableitung der Daten zur Visualisierung des Wendepunktes der Kurven als Verschiebungsindiz.

Dieser Unterschied, in der Energie, steht auch im Einklang mit den Daten der diffusen Reflektion von hydrothermal synthetisierten Materialien. Dort ergab sich zwischen der nicht substituierten (CeO_2) und der substituierten ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) Spezies ein Unterschied von 0,221 eV für die Bandlücken. Da die Bandlücken (gemessen über diffuse Reflektion)

und die Energie (proportional zur Wellenlänge) direkt mit den Absorbanzspektren zusammenhängen, kann dieser Unterschied ein gutes Indiz für die Ähnlichkeit der Materialien und damit dem Einfluss von Bismut auf die Absorptionsfähigkeit darstellen. In diesem Fall ist allerdings auch zu beachten, dass durch die Funktionalisierung und durch die Wahl des Solvens ein Einfluss auf die Absorptivität der Partikel besteht. Eine genaue Bandlücke für die funktionalisierten Materialien ist daher nicht oder nur bedingt bestimmbar. Zur Bestimmung einer Bandlücke für die hier dargestellten Partikel, war eine Nachbehandlung auf zwei Arten notwendig. Zum einen erfolgte die Calcinierung der Partikel (1 h bei 450 °C) und zum anderen wurden die Partikel durch TMAH entfunktionalisiert und nach dem Trocknen mittels diffuser Reflexion gemessen. Abbildung 2.170. zeigt die gemessenen Daten. Zu erkennen sind die typischen Verläufe für die direkte Bandlücke der Materialien. Die calcinierten Partikel weisen eine leicht niedrigere Bandlücke ($E_G(\text{CeO}_2)=2,94 \text{ eV}$ / $E_G(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2)=2,65 \text{ eV}$), im Vergleich zu den entfunktionalisierten Partikeln ($E_G(\text{CeO}_2)=3,03 \text{ eV}$ / $E_G(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2)=2,79 \text{ eV}$), auf. Dies lässt auf Agglomerationen schließen und sollte durch die Calcinierung zustande kommen. Eine Agglomeration und ein Zusammensintern der Domänengrenzen sollte hierbei den Quantengrößeneffekt (engl. „*Quantum Size Effect*“) verringern.^{387,388,546} Gleichung 35 zeigt den Bezug der Bandlücke bezüglich des Partikelradius (R).⁵⁴⁶ Hiernach sollte die Bandlücke mit einem steigenden Partikelradius, in Bezug auf die Bulk-Bandlücke, abnehmen.

$$E_{\text{BG}} = E_{\text{BG-Bulk}} + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (35)$$

Die TMAH-Entfunktionalisierung sollte hierbei eine bessere Separation der Partikel bewirken, wonach getrennte und nicht hart-agglomerierte Partikel entstehen. Dies wirkt sich direkt auf den Abstand der Energieniveaus aus, was wiederum zu einer Erhöhung der Bandlücke führt. Dennoch kann auch in diesem Fall ein Unterschied zwischen den Partikelspezies anhand der unterschiedlichen Bandlücken erkannt werden. Demnach liegen im calcinierten Fall die Werte um 0,29 eV und im Entfunktionalisierungsfall um 0,24 eV auseinander. Dies deckt sich auch mit der Rotverschiebung bezüglich der Bismut substituierten Spezies in den Absorbanzmessungen der funktionalisierten Partikel, wonach dort ein Unterschied von 0,26 eV beobachtet wurde.

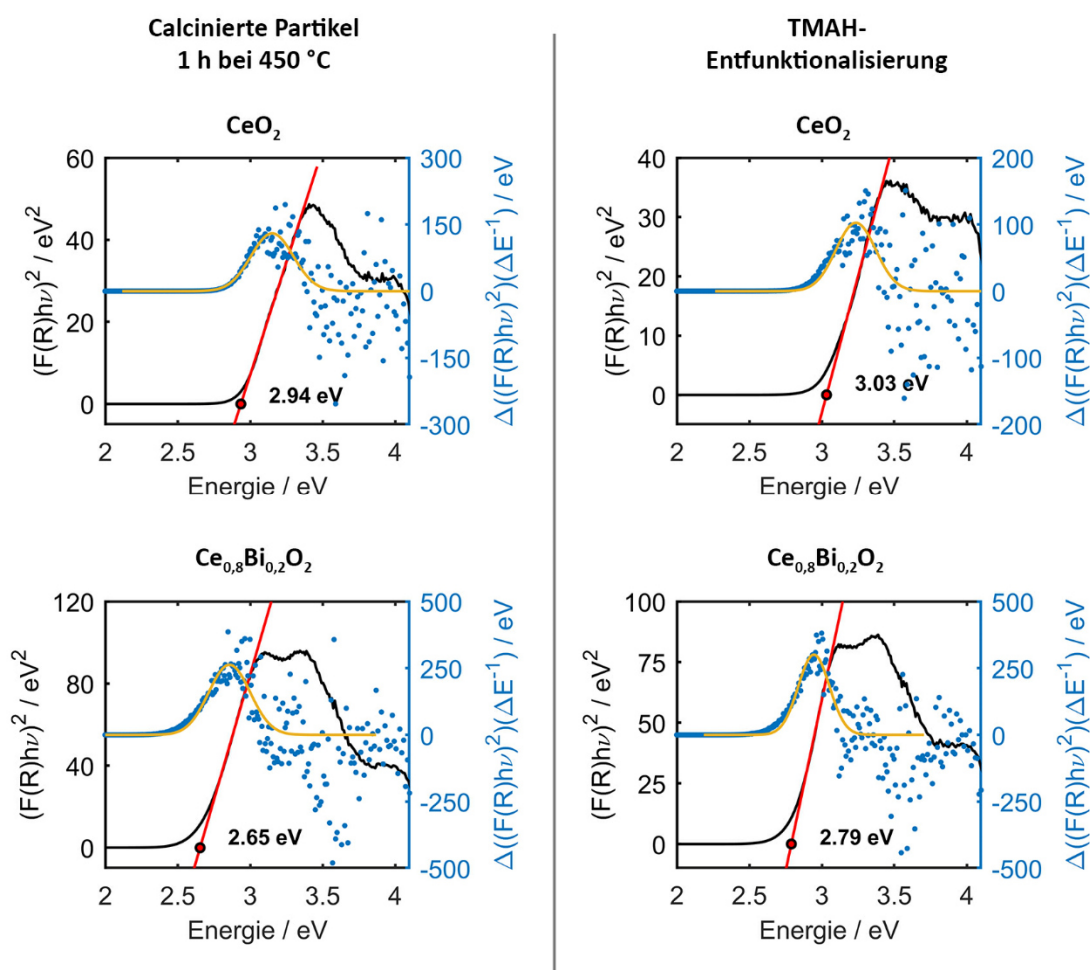


Abbildung 2.170.: Bandlücken ermittelt mittels diffuser Reflexion für calcinierte Partikel (links) und die mittels TMAH entfunktionalisierten Partikel (rechts). (Schwarz: Kubelka-Munk Transformation / Blau: numerische Ableitung / Gelb: Gaussanpassung / Rot: Bandlücken-Geradenanpassung).

2.4.3.4. Verhalten gegenüber der Zugabe von Wasserstoffperoxid

Die UV/Vis Messungen und die Messungen der Bandlücken zeigen, dass zwischen den Partikeln eine Rotverschiebung durch die Substitution mit Bismut zu erkennen ist. Weiter ist allerdings auch literaturbekannt, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid eine Verschiebung der Wellenlänge verursacht, welche wohl auf den direkten Einfluss von Wasserstoffperoxid mit der Partikeloberfläche zurückzuführen ist.⁵³⁹ In Abbildung 2.171. sind die Spektrenverläufe der $\text{CeO}_2@Ö\text{säure}$ und $\text{Ce}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_2@Ö\text{säure}$ UV/Vis Messungen unter Zugabe von Wasserstoffperoxid dargestellt. Die Messungen erfolgten in THF als Solvens, einer Zugabe von toluolischen Nanopartikeldispersionen und einer 30 mM Wasserstoffperoxid-Lösung in THF (niedrige Konzentration aufgrund von Peroxiden gewählt).

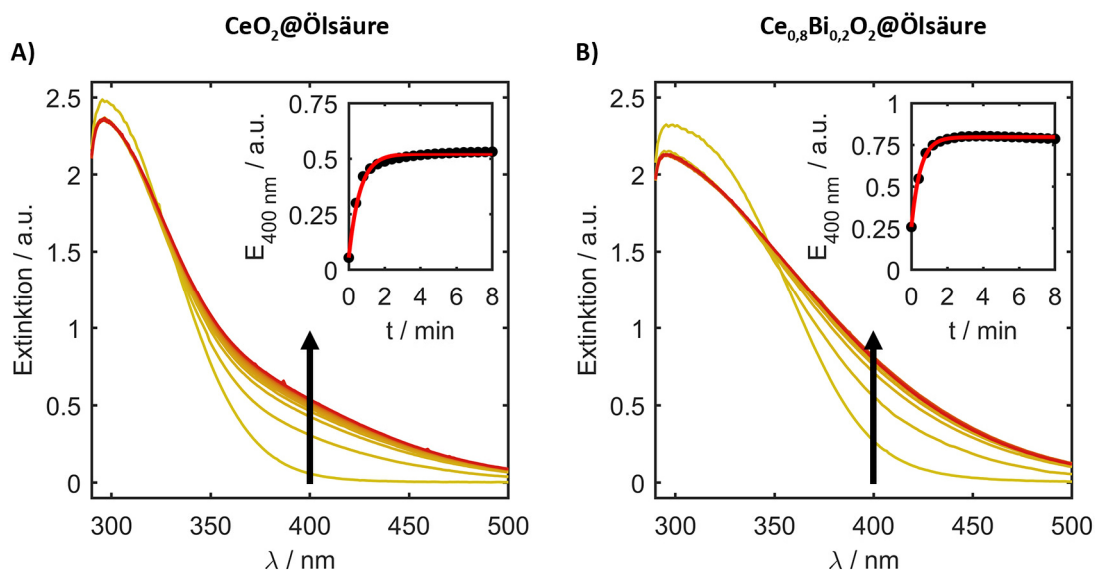


Abbildung 2.171.: Messungen der unipolar funktionalisierten Partikel in 2,5 mL THF unter Zugabe von Wasserstoffperoxid ($586 \mu\text{M}$ ($50 \mu\text{L}$ einer 30 mM H_2O_2 -Lösung in THF)). (A) CeO_2 @Ölsäure Partikel ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ ($12,5 \mu\text{L}$ einer 20 mg mL^{-1} Lösung in Toluol)) und (B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ @Ölsäure Partikel ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ ($12,5 \mu\text{L}$ einer 20 mg mL^{-1} Lösung in Toluol)).

Bei beiden Messungen ist der Anstieg und die bathochrome Verschiebung der Kurven unter Zugabe von Peroxid zu erkennen. Der starke Abfall bei niedrigen Wellenlängen zu Beginn der Messung beruht wahrscheinlich auf der Wasserstoffperoxidzugabe. Durch die Zugabe wird eventuell die Löslichkeit der Partikel innerhalb der Lösung verändert. Hierbei ist die Änderung der Polarität, sowie der Ablösung von Ölsäure unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid möglich und wird in der Literatur auch teils beobachtet.⁵³⁹ Dennoch ist der Anstieg der Banden gut zu erkennen. Die Messung der Extinktionsänderung kann besonders bei 400 nm beobachtet werden, da hier in beiden Systemen eine gute Änderung erkennbar ist. Beide Anstiege lassen sich unter Verwendung einer Exponentialgleichung anpassen. Die den Anpassungen zugrunde liegende Gleichung (Gleichung 36) ist nachfolgend gezeigt.

$$E_{400 \text{ nm}} = a \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) + c \quad (36)$$

Es ergeben sich für die Geschwindigkeitsfaktoren beider Spezies ungefähr gleich große Werte ($k(\text{CeO}_2)=1,623 \text{ min}^{-1}$ und $k(\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2)=2,004 \text{ min}^{-1}$), wobei der Wert für die mit Bismut substituierte Spezies höher liegt. Allerdings ist in diesem Fall auch der Einfluss aller weiteren Komponenten zu berücksichtigen. Dennoch sind die Geschwindigkeitskonstanten in der gleichen Dimension und es ist zu erkennen, dass bereits nach zwei Minuten für beide Spezies der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Allgemein kann in beiden Fällen ein ähnlicher Verlauf für die Reaktion erkannt werden,

welcher sehr schnell abläuft. Literaturbekannt ist neben der Anlagerung von Peroxid auch die Beeinflussung der Oxidationsstufen an der Partikeloberfläche. Neben der Ausbildung von möglichen Hydroperoxid Liganden⁵³⁹ (in unpolaren Medien) ist ebenfalls die Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} durch Wasserstoffperoxid bekannt.^{545,547} Beide Effekte bewirken eine Änderung der Absorptivität, hinsichtlich einer Wellenlängenänderung. Abbildung 2.172. zeigt die Veränderung der Extinktion unter Zugabe verschiedener Mengen an Wasserstoffperoxid. Gemessen wurde der zeitliche Verlauf der Änderung bezüglich der Wellenlänge von 400 nm.

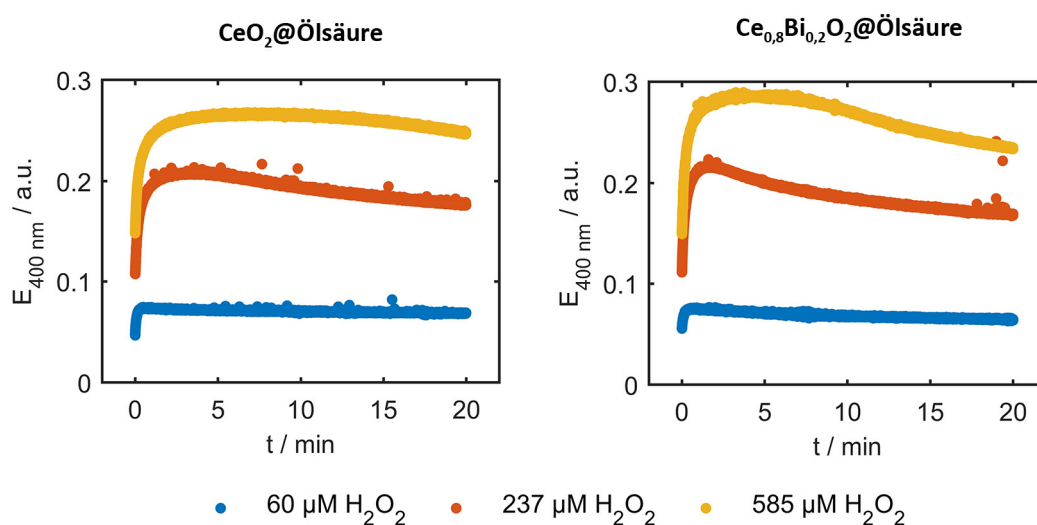


Abbildung 2.172.: Messungen der unpolar funktionalisierten Partikel in 2,5 mL THF unter Zugabe von verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxid (60 μM / 237 μM / 585 μM an H_2O_2). (Links) $\text{CeO}_2@Ö\text{säure}$ Partikel (0,1 mg mL^{-1} (12,5 μL einer 20 mg mL^{-1} Lösung in Toluol)) und (Rechts) $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2@Ö\text{säure}$ Partikel (0,1 mg mL^{-1} (12,5 μL einer 20 mg mL^{-1} Lösung in Toluol)).

Beide Partikelsorten zeigen einen schnellen und starken Anstieg der Extinktion bereits zu Beginn der Zugabe. Diese Änderung geht dann in eine Art Plateau über. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich beider Partikelsorten. Hier ist erkennbar, dass die durch Bismut substituierte Spezies einen schnelleren Abfall der Kurve nach dem Plateaupunkt aufweist. Der abfallende Verlauf wird am wahrscheinlichsten durch den Rückfall in die Gleichgewichtslage der Partikel hervorgerufen. Sollte eine Art Hydroperoxid-Komplex vorhanden sein, wird sich dieser wohl mit der Zeit zersetzen. Weiter ist aber auch die Angleichung der Oxidationsstufen möglich, wonach die zu $\text{Ce}(+IV)$ oxidierte Spezies wieder teils in den $(+III)$ Zustand und damit zum Gleichgewicht zurückkehrt. Es ist zu beachten, dass die hier ermittelten Kurven in nicht wässrigen Systemen aufgenommen wurden und daher nicht komplett in den wässrigen Fall übertragbar sind. Dennoch scheint die Substitution mit Bismut durch den schnelleren

Abfall der Kurve nach dem Plateau eine aktivere Spezies als die unsubstituierte Variante zu sein. Weiter zeigt sich, dass die Plateauphase mit einer höheren Konzentration an Wasserstoffperoxid verlängert wird (ein Abfallen der Kurve erfolgt später). Eine Zersetzung durch die Partikel ist daher gut möglich, wonach sich die abgesättigten Oberflächen nach und nach wieder mit Peroxid füllen, bis es verbraucht ist. Auch hier zeigt sich, dass die Plateauphase bei Substitution mit Bismut, gegenüber der nicht substituierten Variante verkürzt wird, allerdings innerhalb der Spezies sich mit steigender Konzentration relativ gesehen verlängert. Beide Materialien scheinen daher die gleichen Eigenschaften bezüglich Wasserstoffperoxid zu haben, unterscheiden sich aber wohl in der Reaktivität. Generell zeigen die Daten, dass bei beiden Materialien eine ähnliche Änderung durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu beobachten ist. Somit kann bestätigt werden, dass die Substitution mit Bismut, Materialien mit gleichen Eigenschaften bezüglich des Verhaltens gegenüber Wasserstoffperoxid erzeugt. Hinsichtlich der oxidativen Bromierung kann aber festgehalten werden, dass die Reaktion zwischen Peroxid und der Partikelspezies wahrscheinlich nicht ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt sein wird. Vielmehr scheint die Reaktion der restlichen Komponenten am wahrscheinlichsten ein limitierender Faktor zu sein.

2.4.3.5. Messungen von Dünnschichten auf Quarzglas

Wie bereits zuvor beschrieben, war es möglich die Partikel durch Rotationsbeschichtung auf Glasoberflächen aufzutragen und nachfolgend thermisch zu fixieren. Experimente zum Verhalten gegenüber Wasserstoffperoxid zeigten weiter, dass eine bathochrome Wellenlängenverschiebung zu beobachten war. Zur weiteren Charakterisierung mittels UV/Vis Spektroskopie wurden die direkt funktionalisierten Partikel (DF-NP) auf Quarzglas aufgebracht und anschließend, wie bereits zuvor, thermisch fixiert. Die aufgebauten Schichten konnten anschließend direkt mithilfe eines UV/Vis Spektrometers vermessen werden. Dazu wurde die Probe als Plättchen in den Strahl gebracht und die Absorbanz der Probe gemessen. Abbildung 2.173. zeigt die beschichteten Quarzglasplättchen. Durch die Beschichtung ist bereits eine Färbung der Oberfläche zu erkennen. Diese ist besonders im Fall der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Beschichtung deutlich sichtbar. Die CeO_2 -Beschichtung hingegen hat keine ausgeprägte und nur leicht wahrnehmbare Farbtintensität. Die Färbungen zeigen sich auch in den Absorbanzmessungen beider Plättchen. Die mit Bismut substituierten Partikel zeigen eine Absorbanz, welche bei höheren Wellenlängen liegt. Um die Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die Plättchen zu untersuchen, wurde die Absorbanz der Plättchen vor und nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid gemessen (100 μL einer 30 mM

Wasserstoffperoxidlösung für 5 min einwirken lassen). Hier war in beiden Fällen eine bathochrome Verschiebung zu beobachten.

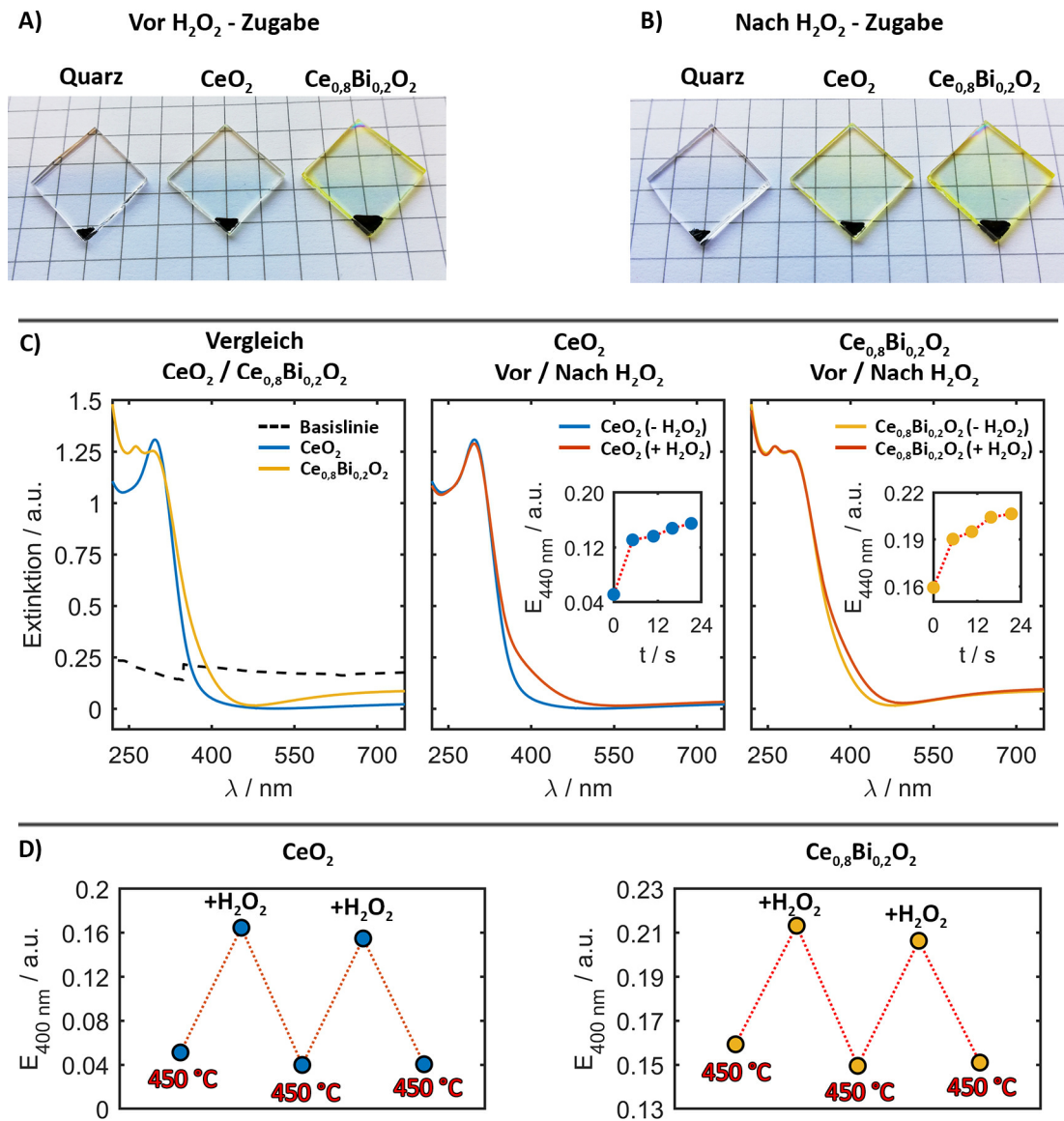


Abbildung 2.173.: (A) Plättchen vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid. (B) Plättchen nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid. (C) UV/Vis Messungen der Plättchen (links: Vergleich beider Partikelbeschichtungen / mitte: CeO_2 Beschichtung mit Zugabe H_2O_2 / rechts $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Beschichtung mit Zugabe H_2O_2). (D) Wechsel der Absorbanz unter Zugabe von H_2O_2 und Calcinierung.

Durch Einwirken von Wasserstoffperoxid verfärbt sich das mit CeO_2 beschichtete Plättchen sehr schnell und die Färbung ist bereits visuell zu erkennen. Bereits nach 20 s Immersion in Wasserstoffperoxid ist die Maximalabsorbanz bei beiden Proben nahezu erreicht (Abbildung 2.173.C) und es entwickelt sich, im Falle von CeO_2 , eine visuell wahrnehmbare gelbe Färbung (Abbildung 2.173.A). Es liegt daher nahe, dass

Wasserstoffperoxid einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Partikel besitzt. Das sehr schnelle Ansprechverhalten zeigt allerdings, dass im Falle der oxidativen Bromierung die eigentliche Reaktivität auf der Affinität der weiteren Substrate beruht. Durch erneute Calcinierung (450 °C für 10 min) lässt sich bei beiden Materialien der Ausgangszustand wiederherstellen (Abbildung 2.173.D).

2.4.4. Zusammenfassung

Die hier dargestellten Ergebnisse der ethylenglykolbasierten Synthese lassen sich vereinfacht durch die nachfolgende Abbildung 2.174. veranschaulichen.

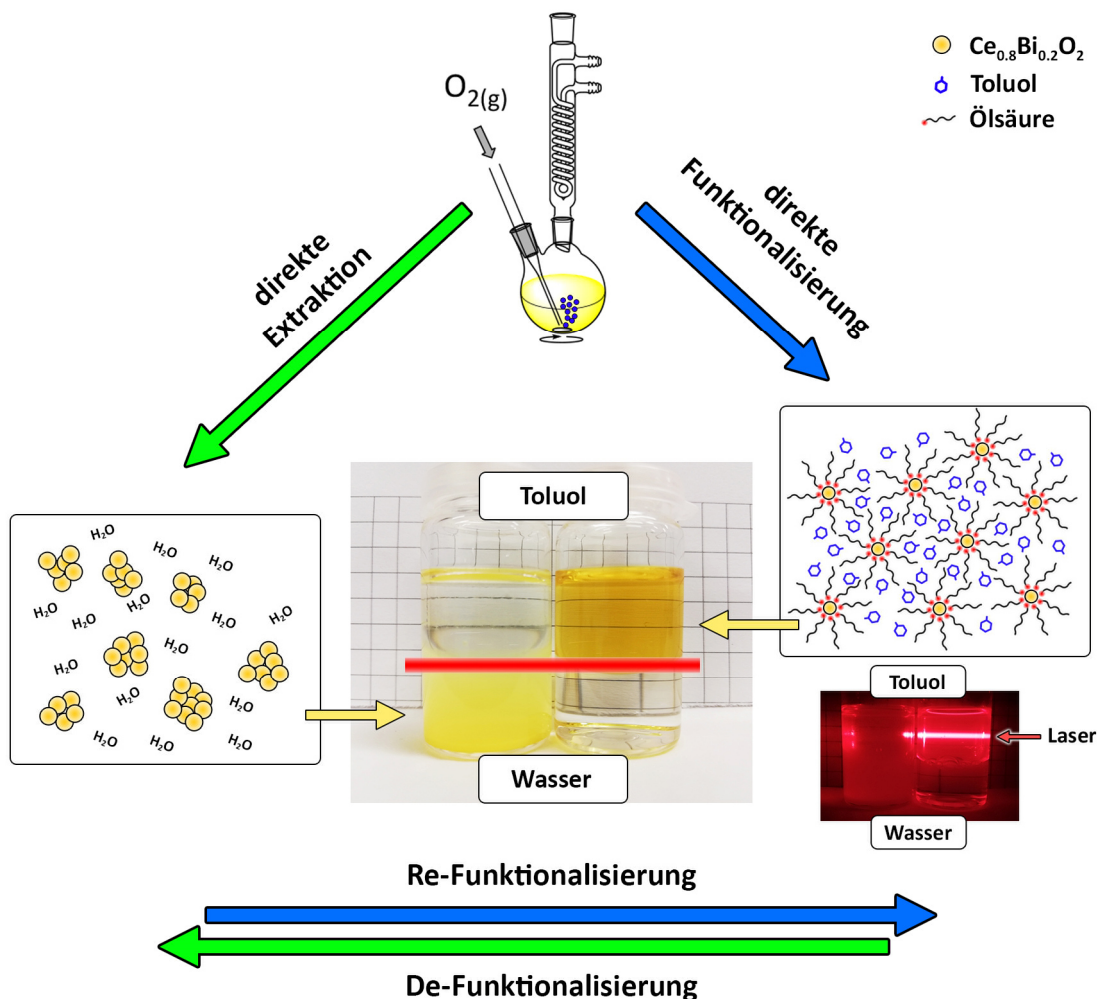


Abbildung 2.174.: Darstellung der möglichen Verfahrenswege in der Ethylenglykol basierten Synthese von substituierten Ceroxiden.

Über die „direkte Extraktion“ konnten die erhaltenen (substituierten) Partikel aus der Suspension direkt und ohne Funktionalisierung gewonnen werden. Weiter konnten die Suspensionspartikel erfolgreich in einem „Re-Funktionalisierungsschritt“ mit Ölsäure funktionalisiert werden. Die so erhaltenen Mischungen zeigten eine gute Dispergierbarkeit, welche unter anderem zur Oberflächenaktivierung von Glas verwendet werden konnte. Die „direkte Funktionalisierung“ konnte ebenfalls erfolgreich über eine direkte Weiterverarbeitung der Suspensionslösung erreicht werden. Die so erhaltenen, Ölsäure funktionalisierten (Bismut substituierten) Partikel, konnten in einem weiteren

Schritt mittels „De-Funktionalisierung“ (TMAH Methode) in ihre nicht funktionalisierten Analoga überführt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Bismut substituierten Partikeln und deren Funktionalisierung möglich ist. Dabei wurde besonders auf das Ergebnis aus den unpolaren Synthesen Rücksicht genommen, wonach in der dort beschriebenen Syntheseart keine Substitution der Partikel mit Bismut möglich war. In diesem Sinne wurde, über einen leichten Umweg, nach einer Möglichkeit gesucht, die substituierten Materialien durch Nachfunktionalisierung zugänglich zu machen. In der hier beschriebenen Syntheseform konnten sowohl Wasser suspendierbare (ohne Funktionalisierung) als auch in Toluol dispergierbare, Bismut substituierte Partikel synthetisiert werden. Die Bildung von substituierten Partikeln war hier im wässrigen Medium möglich. Die Nachfunktionalisierung der Partikel zeigt, dass sich diese auch in unpolaren Medien stabilisieren lassen, wonach in der unpolaren Synthese zu Beginn der Arbeit, vermutlich ein Verbrauch der Bi^{3+} Spezies aufgrund der Synthesebedingungen stattfand.

Weiter konnte die Synthese auch in eine Einkolben-Variante mittels *in situ* Phasentransfer durch Ausbilden eines azeotropen Gemisches (Toluol/Wasser) überführt werden. Die so zugänglichen und direkt funktionalisierten Partikel zeigten, auch nach ihrer Entfunktionalisierung, sehr gute Aktivitäten, welche vergleichbar mit direkt extrahierten Partikeln waren. Dies zeigte, dass eine nachträgliche oder auch vorher durchgeführte Oberflächenfunktionalisierung die Partikel in ihren Eigenschaften nicht verändert. Folglich konnte in diesem Abschnitt neben der erfolgreichen Synthese, Funktionalisierung und auch Entfunktionalisierung der Partikel ein gutes System zum Aufbau von katalytisch hoch aktiven Partikel zugänglich gemacht werden. Die Funktionalisierung der Oberfläche bietet dabei den zusätzlichen Vorteil, dass die Partikel in ihrer Form auf Oberflächen aufgebracht werden können. Durch Calcinierung lassen sich so aktive Schichten auf beispielsweise Glassubstraten abscheiden.

Ein weiterer Punkt der hier beschriebenen Partikel, war die Beobachtung der Reaktion auf die Zugabe von Wasserstoffperoxid. Es konnte gezeigt werden, dass die Substitution mit Bismut, die Reaktion nicht sonderlich beeinflusst und die gleiche Verhaltensweise beobachtet werden konnte wie für nicht substituierte Partikel. Die Ausbildung und bathochrome Verschiebung der UV/Vis Banden zeigte, dass im Grunde eine Änderung der elektronischen Struktur die direkte Folge der Zugabe an Wasserstoffperoxid sein muss. Dies kann durch die Änderung und Einflussnahme auf die Oxidationsstufen von Cer ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$), aber auch durch die Ausbildung von Hydroperoxid Liganden

geschehen. Beide Prozesse sollten hierbei allerdings vorhanden sein, wodurch eine genaue Trennung nicht möglich war. Dennoch scheint die Reaktion auf die Peroxidzugabe sehr schnell zu sein, da die abgeschiedenen Schichten auf Glas bereits nach wenigen Sekunden eine fast vollständige Sättigung (bezogen auf die bathochrome Verschiebung) zeigten. Die Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung sollte daher in ihrer Geschwindigkeit nicht stark durch Wasserstoffperoxid beeinflusst werden, da die Affinität zu den Substraten sehr hoch ist.

2.5. Gesamtübersicht

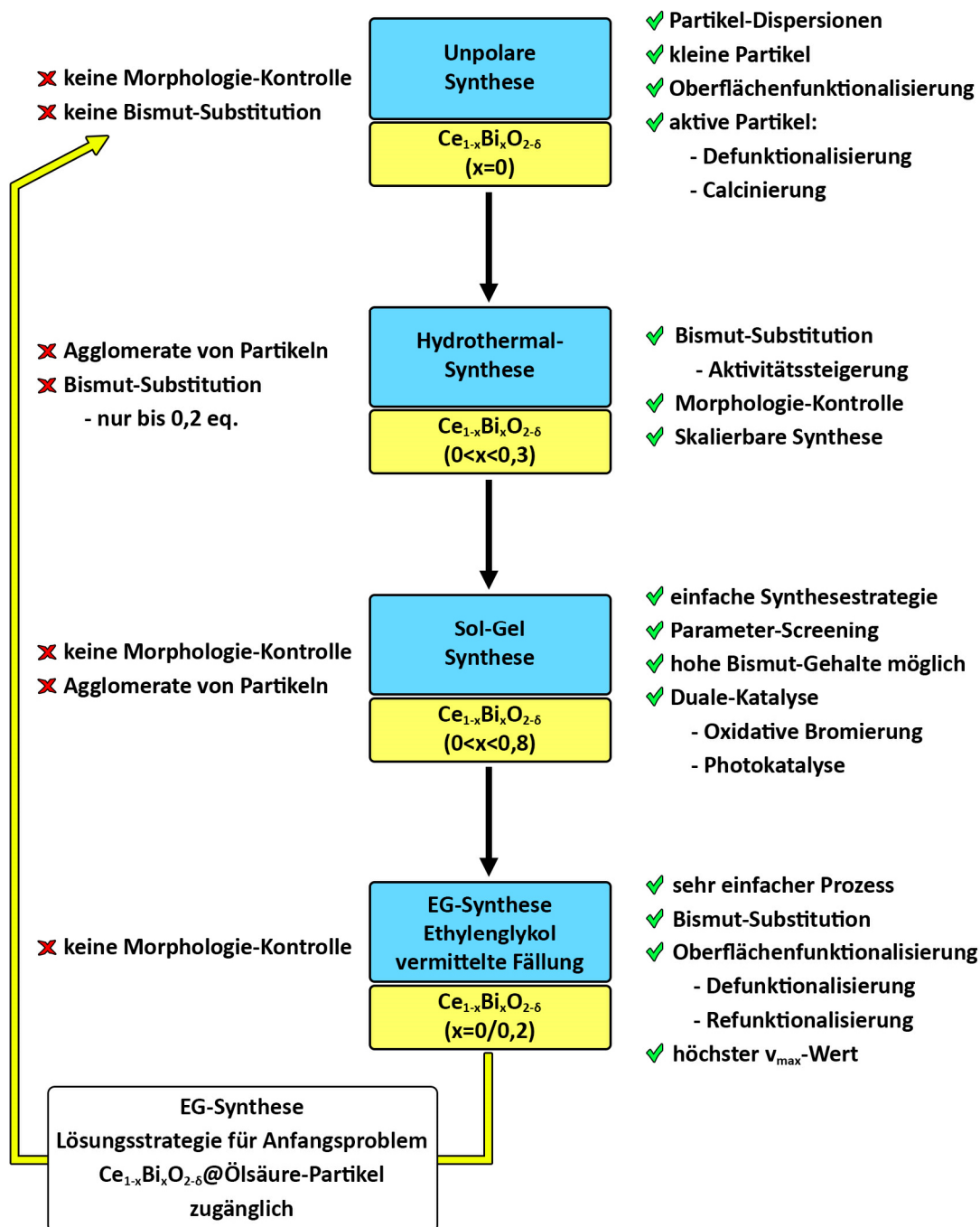


Abbildung 2.175.: Abschlussbild / Gesamtübersicht

3. Literaturverzeichnis

- 1 F. H. Vaillancourt, E. Yeh, D. A. Vosburg, S. Garneau-Tsodikova and C. T. Walsh, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3364–3378.
- 2 J. Fauvarque, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1713–1720.
- 3 I. Saikia, A. J. Borah and P. Phukan, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 6837–7042.
- 4 D. Cantillo and C. O. Kappe, *React. Chem. Eng.*, 2017, **2**, 7–19.
- 5 R. Wilcken, M. O. Zimmermann, A. Lange, A. C. Joerger and F. M. Boeckler, *J. Med. Chem.*, 2013, **56**, 1363–1388.
- 6 Drugbank, <https://www.drugbank.ca/>, (accessed 20 August 2019).
- 7 PharmaWiki, <https://www.pharmawiki.ch/wiki/>, (accessed 20 August 2019).
- 8 D. Yoffe, R. Frim, S. D. Ukeles, M. J. Dagani, H. J. Barda, T. J. Benya and D. C. Sanders, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 1–31.
- 9 D. Yoffe and R. Frim, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.
- 10 Z. You, S. Omura, H. Ikeda, D. E. Cane and G. Jogl, *J. Biol. Chem.*, 2007, **282**, 36552–36560.
- 11 K. Herget, H. Frerichs, F. Pfitzner, M. N. Tahir and W. Tremel, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1707073.
- 12 C. S. Neumann, D. G. Fujimori and C. T. Walsh, *Chem. Biol.*, 2008, **15**, 99–109.
- 13 C. Wagner, M. El Omari and G. M. König, *J. Nat. Prod.*, 2009, **72**, 540–553.
- 14 C. Schnepel and N. Sewald, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 12064–12086.
- 15 A. Gastaminza, H. M. Gilow and J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 130.
- 16 H. M. Gilow and J. H. Ridd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 1321–1327.

- 17 R. H. Betts and A. N. Mackenzie, *Can. J. Chem.*, 1951, **29**, 666–677.
- 18 A. Timmins and S. P. de Visser, in *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, ed. T. Karabencheva-Christova, 2015, vol. 100, ch. 5, pp. 113–151.
- 19 H.-A. Wagenknecht and W.-D. Woggon, *Chem. Biol.*, 1997, **4**, 367–372.
- 20 R. Silaghi-Dumitrescu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 5404–5407.
- 21 P. G. Furtmüller, M. Zederbauer, W. Jantschko, J. Helm, M. Bogner, C. Jakopitsch and C. Obinger, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2006, **445**, 199–213.
- 22 J. P. Henderson and J. W. Heinecke, in *Handbook of Environmental Chemistry*, 2003, vol. 3, pp. 201–214.
- 23 J. Ruf and P. Carayon, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2006, **445**, 269–277.
- 24 A. Butler and J. N. Carter-Franklin, *Nat. Prod. Rep.*, 2004, **21**, 180.
- 25 V. M. Dembitsky, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 4701–4720.
- 26 J. N. Carter-Franklin, J. D. Parrish, R. A. Tschirret-Guth, R. D. Little and A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3688–3689.
- 27 H. B. ten Brink, A. Tuynman, H. L. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H. E. Schoemaker and R. Wever, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6780–6784.
- 28 H. B. Ten Brink, H. E. Schoemaker and R. Wever, *Eur. J. Biochem.*, 2001, **268**, 132–138.
- 29 G. J. Kelly and E. Latzko, *Sci. Nat.*, 1979, **66**, 617–618.
- 30 W. R. Patterson and T. L. Poulos, *Biochemistry*, 1995, **34**, 4331–4341.
- 31 W. E. Knox and A. H. Mehler, *J. Biol. Chem.*, 1950, **187**, 419–430.
- 32 C. C. Winterbourn, *Toxicology*, 2002, **181–182**, 223–227.
- 33 M. P. Lesser, *Annu. Rev. Physiol.*, 2006, **68**, 253–278.
- 34 J. M. Albrich, C. A. McCarthy and J. K. Hurst, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1981, **78**, 210–214.

- 35 M. Hofrichter and R. Ullrich, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, **71**, 276–288.
- 36 M. C. Feiters, A. E. Rowan and R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 375–384.
- 37 M. Sundaramoorthy, J. Turner and T. L. Poulos, *Chem. Biol.*, 1998, **5**, 461–473.
- 38 M. Sundaramoorthy, J. Turner and T. L. Poulos, *Structure*, 1995, **3**, 1367–1378.
- 39 A. Conesa, F. van de Velde, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, C. A. M. J. J. van den Hondel and P. J. Punt, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**, 17635–17640.
- 40 H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov and P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.*, 2000, **28**, 235–242.
- 41 A. S. Rose, A. R. Bradley, Y. Valasatava, J. M. Duarte, A. Prlić and P. W. Rose, *Bioinformatics*, 2018, **34**, 3755–3758.
- 42 S. C. Maurer, Dissertation, Universität Stuttgart, 2006.
- 43 B. W. Griffin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1983, **116**, 873–879.
- 44 M. Sundaramoorthy, in *Handbook of Metalloproteins*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006.
- 45 S. Visser, C. Porro, M. Quesne, M. Sainna and A. Munro, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2013, **13**, 2218–2232.
- 46 J. Geigert, S. L. Neidleman and D. J. Dalietos, *J. Biol. Chem.*, 1983, **25**, 2273–2277.
- 47 A. Butler and M. Sandy, *Nature*, 2009, **460**, 848–854.
- 48 D. R. Morris and L. P. Hager, *J. Biol. Chem.*, 1966, **241**, 1763–1768.
- 49 R. Ullrich, J. Nuske, K. Scheibner, J. Spantzel and M. Hofrichter, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004, **70**, 4575–4581.
- 50 J. A. Manthey and L. P. Hager, *J. Biol. Chem.*, 1981, **256**, 11232–11238.
- 51 M. Pedersen, *Physiol. Plant.*, 1976, **37**, 6–11.
- 52 J. E. Harrison and J. Schultz, *J. Biol. Chem.*, 1976, **251**, 1371–1374.

- 53 G. C. Marshall and G. D. Wright, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1996, **219**, 580–583.
- 54 A. Butler and J. V Walker, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1937–1944.
- 55 H. Vilter, *Bot. Mar.*, 1983, **26**, 429–435.
- 56 H. Vilter, *Phytochemistry*, 1984, **23**, 1387–1390.
- 57 J. M. Winter and B. S. Moore, *J. Biol. Chem.*, 2009, **284**, 18577–18581.
- 58 T. Punitha, S.-M. Phang, J. C. Juan and J. Beardall, *Mar. Biotechnol.*, 2018, **20**, 282–303.
- 59 M. Radlow, M. Czjzek, A. Jeudy, J. Dabin, L. Delage, C. Leblanc and J. Hartung, , DOI:10.2210/PDB5AA6/PDB.
- 60 H. S. Soedjak, J. V. Walker and A. Butler, *Biochemistry*, 1995, **34**, 12689–12696.
- 61 R. R. Everett and A. Butler, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 393–395.
- 62 R. R. Everett, J. R. Kanofsky and A. Butler, *J. Biol. Chem.*, 1990, **265**, 4908–4914.
- 63 R. Wever and M. A. van der Horst, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 11778.
- 64 C. Leblanc, H. Vilter, J.-B. Fournier, L. Delage, P. Potin, E. Rebuffet, G. Michel, P. L. Solari, M. C. Feiters and M. Czjzek, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **301–302**, 134–146.
- 65 G. Zampella, P. Fantucci, V. L. Pecoraro and L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 953–960.
- 66 R. Gupta, G. Hou, R. Renirie, R. Wever and T. Polenova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 5618–5628.
- 67 X. Zhang, Dissertation, Universität Basel, 2005.
- 68 J. J. Cruywagen, *Adv. Inorg. Chem.*, 1999, **49**, 127–182.
- 69 E. Riedel and C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, 8th edn., 2011.
- 70 N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, B. Warnqvist, W. Kakolowicz, L. G. Sillén and B. Warnqvist, *Talanta*, 1967, **14**, 1261–1286.

- 71 G. Eriksson, *Anal. Chim. Acta*, 1979, **112**, 375–383.
- 72 I. Puigdomenech, in *Abstracts of Papers, 219th ACS national meeting*, American Chemical Society, San Francisco CA, 2000, vol. 1.
- 73 I. Puigdomenech, INPUT, SED and PREDOM: computer programs drawing equilibrium diagrams, Stockholm, Schweden, 1983.
- 74 I. Puigdomenech, Chemical Equilibrium Diagrams, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Schweden, 2015.
- 75 Z. Hasan, R. Renirie, R. Kerkman, H. J. Ruijsenaars, A. F. Hartog and R. Wever, *J. Biol. Chem.*, 2006, **281**, 9738–9744.
- 76 K. Herget, P. Hubach, S. Pusch, P. Deglmann, H. Götz, T. E. Gorelik, I. A. Gural'skiy, F. Pfitzner, T. Link, S. Schenk, M. Panthöfer, V. Ksenofontov, U. Kolb, T. Opatz, R. André and W. Tremel, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1603823.
- 77 J. N. Carter-Franklin and A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15060–15066.
- 78 A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage and B. L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **237**, 89–101.
- 79 G. W. Gribble, *Naturally Occurring Organohalogen Compounds - A Comprehensive Update*, Springer Vienna, 2009.
- 80 H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*, Hirzel, 1999.
- 81 G. Gribble, *Mar. Drugs*, 2015, **13**, 4044–4136.
- 82 C. Leblanc, C. Colin, A. Cosse, L. Delage, S. La Barre, P. Morin, B. Fiévet, C. Voiseux, Y. Ambroise, E. Verhaeghe, D. Amouroux, O. Donard, E. Tessier and P. Potin, *Biochimie*, 2006, **88**, 1773–1785.
- 83 G. W. Gribble, *Chemosphere*, 2003, **52**, 289–297.
- 84 G. W. Gribble, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 335–346.
- 85 Encyclopædia Britannica, <https://www.britannica.com/>, (accessed 25 August 2019).

- 86 G. D. Bixler and B. Bhushan, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2012, **370**, 2381–2417.
- 87 D. M. Yebra, S. Kiil and K. Dam-Johansen, *Prog. Org. Coatings*, 2004, **50**, 75–104.
- 88 N. Fusetani and A. S. Clare, *Antifouling Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, vol. 42.
- 89 N. Fusetani, *Nat. Prod. Rep.*, 2004, **21**, 94.
- 90 R. M. Klevens, J. R. Edwards, C. L. Richards, T. C. Horan, R. P. Gaynes, D. A. Pollock and D. M. Cardo, *Public Health Rep.*, 2007, **122**, 160–166.
- 91 C. M. Magin, S. P. Cooper and A. B. Brennan, *Mater. Today*, 2010, **13**, 36–44.
- 92 R. D. Scott II, *The Direct Medical Costs of Healthcare-Associated Infections in U.S. Hospitals and the benefits of Prevention*, 2009.
- 93 G. Greco, W. Shi, R. E. Michler, D. O. Meltzer, G. Ailawadi, S. F. Hohmann, V. H. Thourani, M. Argenziano, J. H. Alexander, K. Sankovic, L. Gupta, E. H. Blackstone, M. A. Acker, M. J. Russo, A. Lee, S. G. Burks, A. C. Gelijns, E. Bagiella, A. J. Moskowitz and T. J. Gardner, *J. Am. Coll. Cardiol.*, 2015, **65**, 15–23.
- 94 D. J. Anderson, D. G. Pyatt, D. J. Weber and W. A. Rutala, *Am. J. Infect. Control*, 2013, **41**, 764–768.
- 95 K. A. Dafforn, J. A. Lewis and E. L. Johnston, *Mar. Pollut. Bull.*, 2011, **62**, 453–465.
- 96 I. Banerjee, R. C. Pangule and R. S. Kane, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 690–718.
- 97 W. Cherie, *Oceanus*, 2013, **50**, 8–11.
- 98 W. Duffie, Barnacle Busting: ONR-Sponsored Research Targets Ship Biofouling, https://www.navy.mil/submit/display.asp?story_id=97157, (accessed 25 August 2019).
- 99 C. Hellio and D. Yebra, Eds., *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, Elsevier Science, 2009.
- 100 J. S. Mohammed, *Prog. Oceanogr.*, 2015, **134**, 451–473.

- 101 I. Fitridge, T. Dempster, J. Guenther and R. de Nys, *Biofouling*, 2012, **28**, 649–669.
- 102 M. Lejars, A. Margaillan and C. Bressy, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4347–4390.
- 103 A. G. Nurioglu, A. C. C. Esteves and G. de With, *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 6547–6570.
- 104 A. J. Scardino and R. de Nys, *Biofouling*, 2011, **27**, 73–86.
- 105 J. A. Callow and M. E. Callow, *Nat. Commun.*, 2011, **2**, 244.
- 106 C. M. Grozea and G. C. Walker, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4088.
- 107 J. B. Kristensen, R. L. Meyer, B. S. Laursen, S. Shipovskov, F. Besenbacher and C. H. Poulsen, *Biotechnol. Adv.*, 2008, **26**, 471–481.
- 108 M. R. Detty, R. Ciriminna, F. V. Bright and M. Pagliaro, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 678–687.
- 109 F. W. Y. Myan, J. Walker and O. Paramor, *Biointerphases*, 2013, **8**, 30.
- 110 J. Genzer and K. Efimenko, *Biofouling*, 2006, **22**, 339–360.
- 111 D. Rittschof, *Biofouling*, 2000, **15**, 119–127.
- 112 T. V. Raveendran and V. P. L. Mol, *Curr. Sci.*, 2009, **97**, 508–520.
- 113 J. G. Burgess, K. G. Boyd, E. Armstrong, Z. Jiang, L. Yan, M. Berggren, U. May, T. Pisacane, Å. Granmo and D. R. Adams, *Biofouling*, 2003, **19**, 197–205.
- 114 A. S. Clare, *Biofouling*, 1996, **9**, 211–229.
- 115 T. V. Raveendran, V. P. Limna Mol and P. S. Parameswaran, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 2011, **64**, 265–268.
- 116 M. R. Detty, R. Ciriminna, F. V. Bright and M. Pagliaro, *ChemNanoMat*, 2015, **1**, 148–154.
- 117 E. Almeida, T. C. Diamantino and O. de Sousa, *Prog. Org. Coatings*, 2007, **59**, 2–20.
- 118 K. V. Thomas and S. Brooks, *Biofouling*, 2010, **26**, 73–88.

- 119 S. Mohr, R. Berghahn, W. Mailahn, R. Schmiediche, M. Feibicke and R. Schmidt, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 6838–6843.
- 120 J. L. Zhou, *Sci. Total Environ.*, 2008, **406**, 239–246.
- 121 Die Europäische Kommission, *Durchführungsbeschluss (EU) 2016/107 der Kommission vom 27. Januar 2016 zur Nichtgenehmigung von Cybutryn als altem Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprodukten der Produktart 21*, 2016.
- 122 Umwelt Bundesamt Effektstudie Irgarol, <http://www.Umweltbundesamt.de/> (accessed 14 December 2016).
- 123 S. A. Kumar, *Eco-Friendly Nano-Hybrid Materials for Advanced Engineering Applications*, Apple Academic Press, 2017.
- 124 A. S. Adeleye, E. A. Oranu, M. Tao and A. A. Keller, *Water Res.*, 2016, **102**, 374–382.
- 125 D. A. Palmer, *J. Solution Chem.*, 2011, **40**, 1067–1093.
- 126 A. Zirino and P. F. Seligman, *Copper Chemistry, Toxicity, and Bioavailability and Its Relationship to Regulation in the Marine Environment (ADA408862)*, San Diego, 2002.
- 127 J. Bertinato and M. R. L'Abbé, *J. Nutr. Biochem.*, 2004, **15**, 316–322.
- 128 C. Manzl, J. Enrich, H. Ebner, R. Dallinger and G. Krumschnabel, *Toxicology*, 2004, **196**, 57–64.
- 129 H. Mai, J. Cachot, J. Brune, O. Geffard, A. Belles, H. Budzinski and B. Morin, *Mar. Pollut. Bull.*, 2012, **64**, 2663–2670.
- 130 L. Chen and P.-Y. Qian, *Mar. Drugs*, 2017, **15**, 264.
- 131 C. Espírito Santo, N. German, J. Elguindi, G. Grass and C. Rensing, in *Use of Biocidal Surfaces for Reduction of Healthcare Acquired Infections*, Springer International Publishing, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2014, pp. 103–136.
- 132 D. H. Baldwin, C. P. Tatara and N. L. Scholz, *Aquat. Toxicol.*, 2011, **101**, 295–297.
- 133 A. Koutsaftis and I. Aoyama, *Sci. Total Environ.*, 2007, **387**, 166–174.

- 134 J. Karlsson, E. Ytreberg and B. Eklund, *Environ. Pollut.*, 2010, **158**, 681–687.
- 135 D. J. Koppel, F. Gissi, M. S. Adams, C. K. King and D. F. Jolley, *Environ. Pollut.*, 2017, **228**, 211–221.
- 136 A. O. Valkirs, P. F. Seligman, E. Haslbeck and J. S. Caso, *Mar. Pollut. Bull.*, 2003, **46**, 763–779.
- 137 K. Thomas, K. Raymond, J. Chadwick and M. Waldock, *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, **13**, 453–460.
- 138 K. Schiff, D. Diehl and A. Valkirs, *Mar. Pollut. Bull.*, 2004, **48**, 371–377.
- 139 Shelter Island Yacht Basin Dissolved Copper Total Maximum Daily Load 2011 Monitoring and Progress Final Report, California Regional Water Quality Control Board, March 2012.
- 140 N. Singh and A. Turner, *Environ. Pollut.*, 2009, **157**, 371–376.
- 141 C. Johansen and C. Fuglsang, Enzymatic Preservation of Water Based Paints, 2006, US 7.063.970 B1.
- 142 C. Johansen, Antimicrobial Peroxidase Compositions, 1997, WO 1997/42825.
- 143 C. Johansen, Antimicrobial Composition Containing a Haloperoxidase, a Hydrogen Peroxide Source, a Halide Source and an Ammonium Source, 2004, US 6.818.212 B2.
- 144 E. H. Hansen, L. Albertsen, T. Schäfer, J. C. Frisvad, S. Molin, L. Gram, T. Scha and C. Johansen, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, **69**, 4611–4617.
- 145 K. B. Xavier and B. L. Bassler, *Curr. Opin. Microbiol.*, 2003, **6**, 191–197.
- 146 S. Schauder, B. Bonnie and B. L. Bassler, *Genes Dev.*, 2001, **15**, 1468–1480.
- 147 B. L. Bassler and R. Losick, *Cell*, 2006, **125**, 237–246.
- 148 A. Camilli and B. L. Bassler, *Science*, 2006, **311**, 1113–1116.
- 149 M. Sandy, J. N. Carter-Franklin, J. D. Martin and A. Butler, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12086.

- 150 L. Gram, R. de Nys, R. Maximilien, M. Givskov, P. Steinberg, S. Kjelleberg, R. de Nys, R. Maximilien, M. Givskov, P. Steinberg and S. Kjelleberg, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, **62**, 4284–4287.
- 151 S. B. von Bodman, J. M. Willey and S. P. Diggle, *J. Bacteriol.*, 2008, **190**, 4377–4391.
- 152 G. Della Sala, R. Teta, G. Esposito and V. Costantino, in *Quorum Sensing*, Elsevier, 2019, pp. 3–28.
- 153 M. Rolle and A. Mayr, *Medizinische Mikrobiologie, Infektions- und Seuchenlehre*, Enke, Stuttgart, 2007.
- 154 S. Dobretsov, M. Teplitski and V. Paul, *Biofouling*, 2009, **25**, 413–427.
- 155 S. Dobretsov, M. Teplitski, M. Bayer, S. Gunasekera, P. Proksch and V. J. Paul, *Biofouling*, 2011, **27**, 893–905.
- 156 S. Dobretsov, R. M. M. Abed and M. Teplitski, *Biofouling*, 2013, **29**, 423–441.
- 157 S. Kjelleberg, P. Steinberg, M. Givskov, L. Gram, M. Manefield and R. De Nys, *Aquat. Microb. Ecol.*, 1997, **13**, 85–93.
- 158 D. Smith, J.-H. Wang, J. E. Swatton, P. Davenport, B. Price, H. Mikkelsen, H. Stickland, K. Nishikawa, N. Gardiol, D. R. Spring and M. Welch, *Sci. Prog.*, 2006, **89**, 167–211.
- 159 M. Manefield, R. de Nys, N. Kumar, R. Read, M. Givskov, P. Steinberg, S. Kjelleberg, K. Naresh, R. Roger, M. Givskov, S. Peter and S. Kjelleberg, *Microbiology*, 1999, **145**, 283–291.
- 160 W. R. J. D. Galloway, J. T. Hodgkinson, S. D. Bowden, M. Welch and D. R. Spring, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 28–67.
- 161 S. A. Borchardt, E. J. Allain, J. J. Michels, G. W. Stearns, R. F. Kelly and W. F. McCoy, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, 3174–3179.
- 162 J. J. Michels, E. J. Allain, S. A. Borchardt, P. Hu and W. F. McCoy, *J. Chromatogr. A*, 2000, **898**, 153–165.
- 163 M. Manefield, T. B. Rasmussen, M. Henzter, J. B. Andersen, P. Steinberg, S. Kjelleberg and M. Givskov, *Microbiology*, 2002, **148**, 1119–1127.

- 164 D. Martinelli, G. Grossmann, U. Séquin, H. Brandl and R. Bachofen, *BMC Microbiol.*, 2004, **4**, 25.
- 165 H. P. Steenackers, J. Levin, J. C. Janssens, A. De Weerd, J. Balzarini, J. Vanderleyden, D. E. De Vos and S. C. De Keersmaecker, *Bioorganic Med. Chem.*, 2010, **18**, 5224–5233.
- 166 T. Hjelmgaard, T. Persson, T. B. Rasmussen, M. Givskov and J. Nielsen, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11**, 3261–3271.
- 167 M. Syrpas, E. Ruysbergh, L. Blommaert, B. Vanelslander, K. Sabbe, W. Vyverman, N. De Kimpe and S. Manginckx, *Mar. Drugs*, 2014, **12**, 352–367.
- 168 E. A. Yates, B. Philipp, C. Buckley, S. Atkinson, S. R. Chhabra, R. E. Sockett, M. Goldner, Y. Dessaux, M. Camara, H. Smith and P. Williams, *Infect. Immun.*, 2002, **70**, 5635–5646.
- 169 C. Grandclément, M. Tannières, S. Moréra, Y. Dessaux and D. Faure, *FEMS Microbiol. Rev.*, 2016, **40**, 86–116.
- 170 P. W. Thomas, E. M. Stone, A. L. Costello, D. L. Tierney and W. Fast, *Biochemistry*, 2005, **44**, 7559–7569.
- 171 L.-H. Wang, L.-X. Weng, Y.-H. Dong and L.-H. Zhang, *J. Biol. Chem.*, 2004, **279**, 13645–13651.
- 172 Y.-H. Dong, L.-H. Wang, J.-L. Xu, H.-B. Zhang, X.-F. Zhang and L.-H. Zhang, *Nature*, 2001, **411**, 813–817.
- 173 G. Vinoj, R. Pati, A. Sonawane and B. Vaseeharan, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2015, **59**, 763–771.
- 174 Y. Huang, J. Ren and X. Qu, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 4357–4412.
- 175 H. Wei and E. Wang, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 2250–2254.
- 176 Z. Dai, S. Liu, J. Bao and H. Ju, *Chem. - A Eur. J.*, 2009, **15**, 4321–4326.
- 177 Y. Liu, G. Zhu, C. Bao, A. Yuan and X. Shen, *Chinese J. Chem.*, 2014, **32**, 151–156.
- 178 X. Jiao, H. Song, H. Zhao, W. Bai, L. Zhang and Y. Lv, *Anal. Methods*, 2012, **4**, 3261.

- 179 W. Luo, Y.-S. Li, J. Yuan, L. Zhu, Z. Liu, H. Tang and S. Liu, *Talanta*, 2010, **81**, 901–907.
- 180 R. André, F. Natálio, M. Humanes, J. Leppin, K. Heinze, R. Wever, H.-C. C. Schröder, W. E. G. Müller and W. Tremel, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 501–509.
- 181 Z. Chen, J.-J. Yin, Y.-T. Zhou, Y. Zhang, L. Song, M. Song, S. Hu and N. Gu, *ACS Nano*, 2012, **6**, 4001–4012.
- 182 T. Pirmohamed, J. M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Heckert, A. S. Karakoti, J. E. S. King, S. Seal and W. T. Self, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2736.
- 183 Y. Song, M. Zhao, H. Li, X. Wang, Y. Cheng, L. Ding, S. Fan and S. Chen, *Sensors Actuators B Chem.*, 2018, **255**, 1927–1936.
- 184 A. A. Vernekar, T. Das, S. Ghosh and G. Muges, *Chem. - An Asian J.*, 2016, **11**, 72–76.
- 185 X. Zhang, S. He, Z. Chen and Y. Huang, *J. Agric. Food Chem.*, 2013, **61**, 840–847.
- 186 R. Ragg, F. Natalio, M. N. Tahir, H. Janssen, A. Kashyap, D. Strand, S. Strand and W. Tremel, *ACS Nano*, 2014, **8**, 5182–5189.
- 187 G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf and V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3469–3478.
- 188 X. D. Feng, X. X. Zhang, Z. N. Wang, J. Song, Y. H. Xing and F. Y. Bai, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 1222–1229.
- 189 A. Butler, M. J. Clague and G. E. Meister, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 625–638.
- 190 M. J. Clague and A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3475–3484.
- 191 M. J. Clague, N. L. Keder and A. Butler, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4754–4761.
- 192 T. K. Si, M. G. B. Drew and K. K. Mukherjea, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2286–2293.
- 193 C. Chen, Q. Sun, D.-X. Ren, R. Zhang, F.-Y. Bai, Y.-H. Xing and Z. Shi, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5561.
- 194 R. Zhang, J. Liu, C. Chen, Y.-H. Xing, Q.-L. Guan, Y.-N. Hou, X. Wang, X.-X. Zhang and F.-Y. Bai, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, **115**, 476–482.

- 195 T. L. Fernández, E. T. Souza, L. C. Visentin, J. V. Santos, A. S. Mangrich, R. B. Faria, O. A. C. Antunes and M. Scarpellini, *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**, 474–479.
- 196 A. T. Khan and S. Ali, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, **85**, 1239–1243.
- 197 L. Saikia, D. Talukdar, R. C. Deka and A. J. Thakur, *J. Heterocycl. Chem.*, 2013, **50**, 1031–1038.
- 198 C. U. Dinesh, R. Kumar, B. Pandey and P. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, **20**, 611.
- 199 K. Kikushima, T. Moriuchi and T. Hirao, *Chem. - An Asian J.*, 2009, **4**, 1213–1216.
- 200 K. Kikushima, T. Moriuchi and T. Hirao, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 6906–6911.
- 201 F. Natalio, R. André, A. F. Hartog, B. Stoll, K. P. Jochum, R. Wever and W. Tremel, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**, 530–535.
- 202 F. L. Assem and L. S. Levy, *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B*, 2009, **12**, 289–306.
- 203 ECHA, <https://Echa.Europa.eu/Home> (accessed 27 August 2019).
- 204 S. Wang, Y. Xie, W. Yan, X. Wu, C.-T. Wang and F. Zhao, *Sci. Total Environ.*, 2018, **639**, 497–503.
- 205 Q. Li, Z. Liu and Q. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 2956–2962.
- 206 K. Herget, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2017.
- 207 K. Herget, H. Frerichs, F. Pfitzner and W. Tremel, *Chemie in unserer Zeit*, 2017, **51**, 278–281.
- 208 R. M. Noyes and J.-J. Jwo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 5431–5433.
- 209 L. Gyorgyi, T. Turanyi and R. J. Field, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 7162–7170.
- 210 B. P. Belousov, *Medgiz, Moscow*, 1959, 145.
- 211 A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature*, 1970, **225**, 535–537.
- 212 D. Edelson, R. J. Field and R. M. Noyes, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1975, **7**, 417–432.

- 213 R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, E. Koros and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8649–8664.
- 214 R. J. Field and F. W. Schneider, *Chemie in unserer Zeit*, 1988, **22**, 17–29.
- 215 S. Yan, Dissertation, Philips-Universität Marburg, 2001.
- 216 H. D. Försterling, R. Pachl and H. Schreiber, *Zeitschrift für Naturforsch. A*, 1987, **42**, 963–969.
- 217 O. G. Koch and G. A. Koch-Dedic, *Handbuch der Spurenanalyse: Die Anreicherung und Bestimmung von Spurenelementen unter Anwendung chemischer, physikalischer und mikrobiologischer Verfahren*, Springer Berlin Heidelberg, 1974.
- 218 B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov and I. V. Shvets, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 24129–24137.
- 219 J. L. F. Da Silva, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 193108.
- 220 A. Holleman, W. Nils, W. Egon and G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin / New York, 2007.
- 221 J. R. Ray, X. Wu, C. W. Neil, H. Jung, Z. Li and Y.-S. Jun, *Environ. Sci. Nano*, 2019, **6**, 2269–2280.
- 222 E. Alvarez-Manzaneda, R. Chaboun, E. Alvarez, E. Cabrera, R. Alvarez-Manzaneda, A. Haidour and J. Ramos, *Synlett*, 2006, **2006**, 1829–1834.
- 223 K. Bahrami, M. M. Khodaei and F. Naali, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 6835–6837.
- 224 V. Nair, R. Rajan and N. P. Rath, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1575–1577.
- 225 H. C. Yao and Y. F. Yao Yu, *J. Catal.*, 1984, **86**, 254–265.
- 226 J. Kašpar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Catal. Today*, 1999, **50**, 285–298.
- 227 D. Carta, T. Montini, M. F. Casula, M. Monai, S. Bullita, P. Fornasiero and A. Corrias, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 20024–20034.
- 228 K. Hwang, S. Ihm and J. Park, *Fuel Process. Technol.*, 2010, **91**, 729–736.

- 229 V. Paunović, G. Zichittella, S. Mitchell, R. Hauert and J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 291–303.
- 230 M. Scharfe, M. Capdevila-Cortada, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, S. Colussi, A. Trovarelli, N. López and J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.*, 2018, 2651–2663.
- 231 N. J. Lawrence, J. R. Brewer, L. Wang, T.-S. Wu, J. Wells-Kingsbury, M. M. Ihrig, G. Wang, Y.-L. Soo, W.-N. Mei and C. L. Cheung, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2666–2671.
- 232 H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, 209.
- 233 M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 63–94.
- 234 A. Le Gal and S. Abanades, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 4739–4748.
- 235 H. P. Dasari, K. Ahn, S.-Y. Park, H.-I. Ji, K. J. Yoon, B.-K. Kim, H.-J. Je, H.-W. Lee and J.-H. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 6097–6103.
- 236 L. Arribas, J. González-Aguilar and M. Romero, *Energies*, 2018, **11**, 2451.
- 237 M. Takacs, J. R. Scheffe and A. Steinfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 7813–7822.
- 238 A. Trovarelli, *Catal. Rev.*, 1996, **38**, 439–520.
- 239 A. Trovarelli, *Catalysis By Ceria And Related Materials*, World Scientific Publishing Company, 2002.
- 240 R. T. Downs and M. Hall-Wallace, *Am. Mineral.*, 2003, **88**, 147–250.
- 241 S. Schorn, Mineralienatlas - Fossilienatlas, <https://www.mineralienatlas.de/>, (accessed 12 August 2019).
- 242 S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1–21.
- 243 G. Guenther and O. Guillon, *J. Mater. Res.*, 2014, **29**, 1383–1392.
- 244 J. W. Medernach and R. L. Snyder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, **61**, 494–497.
- 245 K. Kaufmann, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2010.
- 246 M. Thompson, Dissertation, University of Birmingham, 2010.

- 247 N. Webster, University of Western Australia, 2007.
- 248 G. Malmros, L. Fernholt, C. J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S. E. Rasmussen, E. Sunde and N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 384–396.
- 249 S. K. Blower and C. Greaves, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1988, **44**, 587–589.
- 250 H. A. Harwig, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1978, **444**, 151–166.
- 251 P. D. Battle, C. R. A. Catlow, J. Drennan and A. D. Murray, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1983, **16**, L561–L566.
- 252 H. A. Harwig and J. W. Weenk, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1978, **444**, 167–177.
- 253 G. Gattow and H. Schröder, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1962, **318**, 176–189.
- 254 B. T. M. Willis, *Acta Crystallogr.*, 1965, **18**, 75–76.
- 255 N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 1801–1826.
- 256 A. Seko, Y. Koyama, A. Matsumoto and I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter*, 2012, **24**, 475402.
- 257 G. Günther, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- 258 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1976, **32**, 751–767.
- 259 M. Prekajski, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović and B. Matović, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 1983–1987.
- 260 K. Houlberg, E. D. Bøjesen, C. Tyrsted, A. Mamakhel, X. Wang, R. Su, F. Besenbacher and B. B. Iversen, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 3628–3636.
- 261 K. Sardar, H. Y. Playford, R. J. Darton, E. R. Barney, A. C. Hannon, D. Tompsett, J. Fisher, R. J. Kashtiban, J. Sloan, S. Ramos, G. Cibirin and R. I. Walton, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6191–6201.
- 262 G. Li, Y. Mao, L. Li, S. Feng, M. Wang and X. Yao, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1259–1266.

- 263 V. V. Kharton, F. M. B. Marques, J. A. Kilner and A. Atkinson, in *Solid State Electrochemistry I*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 301–334.
- 264 M. Alaydrus, M. Sakaue and H. Kasai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 12938–12946.
- 265 T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**, 142.
- 266 Z. Hu, B. Li, X. Sun and H. Metiu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 3065–3074.
- 267 N. S. C. Priya, K. Sandhya and D. N. Rajendran, *Electrochem. Energy Technol.*, 2018, **3**, 49–53.
- 268 H. Huang, J. Liu, P. Sun, S. Ye and B. Liu, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 7406–7412.
- 269 D. Channei, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, S. Ukritnukun, A. Nattestad, J. Chen and S. Phanichphant, *Sci. Rep.*, 2015, **4**, 5757.
- 270 J. Saranya, K. S. Ranjith, P. Saravanan, D. Mangalaraj and R. T. Rajendra Kumar, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2014, **26**, 218–224.
- 271 Q. Wang, S. Yu, Z. Tan, R. Zhang, Z. Li, X. Gao, B. Shen and H. Su, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 671–677.
- 272 C. Maria Magdalane, K. Kaviyarasu, A. Raja, M. V. Arularasu, G. T. Mola, A. B. Isaev, N. A. Al-Dhabi, M. V. Arasu, B. Jeyaraj, J. Kennedy and M. Maaza, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 2018, **185**, 275–282.
- 273 D. Mrabet, A. Abassi, R. Cherizol and T.-O. Do, *Applied Catal. A, Gen.*, 2012, **447–448**, 60–66.
- 274 L. Xu and J. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 10145–10153.
- 275 S. Zhang, C. Zhao, Y. Liu, W. Li, J. Wang, G. Wang, Y. Zhang, H. Zhang and H. Zhao, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 2952–2955.
- 276 R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You and C.-H. Yan, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 3256–3260.
- 277 H. Imagawa, A. Suda, K. Yamamura and S. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1740–1745.

- 278 S. S. Lee, H. Zhu, E. Q. Contreras, A. Prakash, H. L. Puppala and V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 424–432.
- 279 H. Gu and M. D. Soucek, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 1103–1110.
- 280 S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1465–1476.
- 281 J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007, **46**, 4630–4660.
- 282 S. G. Kwon and T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1696–1709.
- 283 T. Yu, J. Joo, Y. Il Park and T. Hyeon, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 7411–7414.
- 284 H. Imagawa and S. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 2761–2765.
- 285 X.-D. Zhou, W. Huebner and H. U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 3814–3816.
- 286 F. Vratny, S. Kern and F. Gugliotta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **17**, 281–285.
- 287 C. A. Strydom and C. P. J. van Vuuren, *J. Therm. Anal.*, 1987, **32**, 157–160.
- 288 A. Varez, E. Garcia-Gonzalez and J. Sanz, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4249–4256.
- 289 P. Villars and K. Cenzual, Pearson's Crystal Data, 2009.
- 290 J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, *Nat. Methods*, 2012, **9**, 676–682.
- 291 C. T. Rueden, J. Schindelin, M. C. Hiner, B. E. DeZonia, A. E. Walter, E. T. Arena and K. W. Eliceiri, *BMC Bioinformatics*, 2017, **18**, 529.
- 292 A. Coelho, TOPAS Academic V6.0, 2016.
- 293 R. W. Cheary and A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 109–121.
- 294 M. Tanaka, Glossary of TEM Terms, <https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/>, (accessed 15 November 2018).
- 295 T. Gürel and R. Eryigit, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 014302.

- 296 V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane and A. Delin, *J. Phys. Condens. Matter*, 2006, **18**, 9615–9624.
- 297 J. Shanmugam, K. B. Borisenko, Y.-J. Chou and A. I. Kirkland, *SoftwareX*, 2017, **6**, 185–192.
- 298 C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Condens. Matter*, 2007, **19**, 335219.
- 299 A. A. Coelho, P. A. Chater and A. Kern, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 869–875.
- 300 D. Vollath, F. D. Fischer and D. Holec, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 2265–2276.
- 301 D. Vollath, *Nanoparticles - Nanocomposites -- Nanomaterials: An Introduction for Beginners*, Wiley, 2013.
- 302 D. Vollath and F. D. Fischer, *J. Nanoparticle Res.*, 2010, **12**, 1859–1868.
- 303 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, Taylor & Francis, 2003.
- 304 Gatan Inc., Gatan Microscopy Suite (GMS3), 2018.
- 305 W. T. Vetterling, W. H. Press, S. A. Teukolsky and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1992.
- 306 E. W. Weisstein, 'Lorentzian Function.' From MathWorld--A Wolfram Web Resource., <http://mathworld.wolfram.com/LorentzianFunction.html>, (accessed 11 December 2018).
- 307 R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, 2008.
- 308 Z. Niu and Y. Li, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 72–83.
- 309 M. N. Tahir, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- 310 X. Huang and M. J. Beck, *Comput. Mater. Sci.*, 2014, **91**, 122–133.
- 311 W. Huang, Q. Hua and T. Cao, *Catal. Letters*, 2014, **144**, 1355–1369.

- 312 M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon and D. V. Talapin, *Nat. Mater.*, 2016, **15**, 141–153.
- 313 P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis and G. C. Lisensky, *J. Chem. Educ.*, 1999, **76**, 943.
- 314 V. Salgueiriño-Maceira, L. M. Liz-Marzán and M. Farle, *Langmuir*, 2004, **20**, 6946–6950.
- 315 A. Dong, X. Ye, J. Chen, Y. Kang, T. Gordon, J. M. Kikkawa and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 998–1006.
- 316 J. Lee, M. A. Petruska and S. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 12017–12021.
- 317 P. Daniel, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2017.
- 318 C. Yang, X. Yu, S. Heißler, A. Nefedov, S. Colussi, J. Llorca, A. Trovarelli, Y. Wang and C. Wöll, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, **56**, 375–379.
- 319 Y. Lin, Z. Wu, J. Wen, K. R. Poeppelmeier and L. D. Marks, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 191–196.
- 320 D. R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.*, 2015, **70**, 42–85.
- 321 H. Li, G. Qi, Tana, X. Zhang, W. Li and W. Shen, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1677.
- 322 M. J. Manto, P. Xie and C. Wang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1931–1938.
- 323 M. Schlesinger, M. Weber, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *ChemistryOpen*, 2013, **2**, 146–155.
- 324 X. L. Chen and W. Eysel, *J. Solid State Chem.*, 1996, **127**, 128–130.
- 325 P. Daniel, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2013.
- 326 A. Ahniyaz and Y. Sakamoto, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 1798–1800.
- 327 S. Yang and L. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9330–9331.
- 328 L. Jiang, M. Wei, X. Xu, Y. Lin, Z. Lu, J. Song and X. Duan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 4398–4404.

- 329 T. Taniguchi, K. Katsumata, S. Omata, K. Okada and N. Matsushita, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 3754–3760.
- 330 C. Tyrsted, K. M. Ørnsbjerg Jensen, E. D. Bøjesen, N. Lock, M. Christensen, S. J. L. Billinge and B. Brummerstedt Iversen, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 9030–9033.
- 331 R. I. Walton, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2011, **57**, 93–108.
- 332 M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer London, London, 2009.
- 333 G. B. Della Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenuti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. Poletto and F. Bernardi, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **422**, 1102–1112.
- 334 S. Hosokawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2016, **124**, 870–874.
- 335 S. Hosokawa, K. Shimamura and M. Inoue, *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**, 1928–1932.
- 336 K. Deori, C. Kalita and S. Deka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6909–6920.
- 337 H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24380–24385.
- 338 T. Sakthivel, S. Das, A. Kumar, D. L. Reid, A. Gupta, D. C. Sayle and S. Seal, *Chempluschem*, 2013, **78**, 1446–1455.
- 339 D. P. Das, A. Dash and B. K. Mishra, *Mater. Sci. Forum*, 2012, **734**, 127–137.
- 340 H. Zhang, B. Yang, H. Li, C. Wu, W. Wang, B. Zhang, Q. Zhang and C. Zhang, *Cryst. Res. Technol.*, 2018, **53**, 1700233.
- 341 P. Villars, K. Cenzual and R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances 2017*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2017.
- 342 S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla and S. Seal, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 133113.
- 343 M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, D. H. Han, J. Lee and M. H. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 9754–9763.

- 344 S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, S. Kalathil, J. Lee and M. H. Cho, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16782–16791.
- 345 M. El Khalifi, F. Picaud and M. Bizi, *Anal. Methods*, 2016, **8**, 5045–5052.
- 346 A. Filtschew, K. Hofmann and C. Hess, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6694–6703.
- 347 R. López and R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 1–7.
- 348 B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis and D. P. Birnie, *Phys. status solidi*, 2015, **252**, 1700–1710.
- 349 P. Kubelka and F. Munk, *Zeitschrift für Tech. Phys.*, 1931, **12**, 593–601.
- 350 E. Bèche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades and G. Flamant, *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**, 264–267.
- 351 J. Szajman, R. S. C. Smart and S. Myhra, *Surf. Coatings Technol.*, 1987, **30**, 333–342.
- 352 A. Pfau, K. D. Schierbaum and W. Göpel, *Surf. Sci. Spectra*, 1996, **4**, 288–295.
- 353 K. I. Maslakov, Y. A. Teterin, A. J. Popel, A. Y. Teterin, K. E. Ivanov, S. N. Kalmykov, V. G. Petrov, P. K. Petrov and I. Farnan, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **448**, 154–162.
- 354 S. Kato, M. Ammann, T. Huthwelker, C. Paun, M. Lampimäki, M.-T. Lee, M. Rothensteiner and J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 5078–5083.
- 355 M. L. Trudeau, A. Tschöpe and J. Y. Ying, *Surf. Interface Anal.*, 1995, **23**, 219–226.
- 356 F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot and A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **195**, 236–250.
- 357 M. C. Biesinger, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html>, (accessed 18 January 2018).
- 358 S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- 359 C. A. Strydom and H. J. Strydom, *Inorganica Chim. Acta*, 1989, **161**, 7–9.

- 360 B. Chen, Y. Ma, L. Ding, L. Xu, Z. Wu, Q. Yuan and W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 5800–5810.
- 361 A. Uhart, J. B. Ledeuil, D. Gonbeau, J. C. Dupin, J. P. Bonino, F. Ansart and J. Esteban, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **390**, 751–759.
- 362 T. S. Wu, Y. W. Chen, S. C. Weng, C. N. Lin, C. H. Lai, Y. J. Huang, H. T. Jeng, S. L. Chang and Y. L. Soo, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 4715.
- 363 J. Kullgren, Dissertation, Uppsala University, 2012.
- 364 B. Choudhury, P. Chetri and A. Choudhury, *J. Exp. Nanosci.*, 2015, **10**, 103–114.
- 365 K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig and B. Stadler, *Environ. Sci. Nano*, 2014, **1**, 390–405.
- 366 Y. Qiu, M. Yang, H. Fan, Y. Zuo, Y. Shao, Y. Xu, X. Yang and S. Yang, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 1843–1850.
- 367 G. Chen, S. Sun, X. Sun, W. Fan and T. You, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1334–1338.
- 368 K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, *Solid State Ionics*, 1992, **52**, 165–172.
- 369 E. Zintl and U. Croatto, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1939, **242**, 79–86.
- 370 A. Kumar, S. Babu, A. S. Karakoti, A. Schulte and S. Seal, *Langmuir*, 2009, **25**, 10998–11007.
- 371 Y. A. Teterin, S. Stefanovsky, S. Yudinsev, G. N. Bek-Uzarov, A. Y. Teterev, K. Maslakov and I. . Utkin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, **49**, 87–94.
- 372 H. Fan, G. Wang and L. Hu, *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 2065–2070.
- 373 B. Ling, X. W. Sun, J. L. Zhao, Y. Q. Shen, Z. L. Dong, L. D. Sun, S. F. Li and S. Zhang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, 8322–8327.
- 374 M. Chen, Y. Li, Z. Wang, Y. Gao, Y. Huang, J. Cao, W. Ho and S. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 10251–10258.
- 375 R. Li, W. Chen, H. Kobayashi and C. Ma, *Green Chem.*, 2010, **12**, 212.

- 376 C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess and M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 20834–20849.
- 377 W. H. Weber, K. C. Hass and J. R. McBride, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 178–185.
- 378 G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St. Petkov, K. I. Hadjiivanov and K. M. Neyman, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23435–23454.
- 379 L. G. Appel, J. G. Eon and M. Schmal, *Catal. Letters*, 1998, **56**, 199–202.
- 380 C. Slostowski, S. Marre, P. Dagault, O. Babot, T. Toupance and C. Aymonier, *J. CO2 Util.*, 2017, **20**, 52–58.
- 381 G. Fagerlund, *Matériaux Constr.*, 1973, **6**, 239–245.
- 382 X. D. Feng, R. Zhang, X. Y. Wang, X. X. Zhang, J. X. Wang, Y. H. Xing and L. X. Sun, *Polyhedron*, 2015, **90**, 69–76.
- 383 M. C. Terrón, F. J. M. Verhagen, M. C. R. Franssen and J. A. Field, *Chemosphere*, 1998, **36**, 1445–1452.
- 384 S. Goutelle, M. Maurin, F. Rougier, X. Barbaut, L. Bourguignon, M. Ducher and P. Maire, *Fundam. Clin. Pharmacol.*, 2008, **22**, 633–648.
- 385 H. Bisswanger, *Enzyme: Struktur, Kinetik und Anwendungen*, Wiley, 2015.
- 386 S. Kozuch and J. M. L. Martin, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2787–2794.
- 387 L. Truffault, M.-T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andreazza, I. P. Nevirkovets, A. Pineau, O. Veron and J.-P. Blondeau, *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**, 527–535.
- 388 F. Zhang, Q. Jin and S.-W. Chan, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 4319–4326.
- 389 H. Shi, T. Hussain, R. Ahuja, T. W. Kang and W. Luo, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 31345.
- 390 J. Eberl, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- 391 Z. Ren, F. Peng, J. Li, X. Liang and B. Chen, *Catalysts*, 2017, **7**, 48.

- 392 L. Liu, Z. Yao, Y. Deng, F. Gao, B. Liu and L. Dong, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 978–989.
- 393 D. Jiang, W. Wang, L. Zhang, Y. Zheng and Z. Wang, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 4851–4858.
- 394 B. Choudhury and A. Choudhury, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **131**, 666–671.
- 395 H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Solid State Commun.*, 2005, **133**, 593–598.
- 396 A. “Bean” Getsoian, Z. Zhai and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13684–13697.
- 397 E. Pütz, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2018.
- 398 D. Kang, X. Yu and M. Ge, *Chem. Eng. J.*, 2017, **330**, 36–43.
- 399 J. Wang, W. Xu, L. Chen, Y. Jia, L. Wang, X.-J. Huang and J. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2013, **231**, 198–205.
- 400 B. Liu, Z. Huang and J. Liu, *Nanoscale*, 2016, **8**, 13562–13567.
- 401 E. Pahlich, *Prinzipien der Geschwindigkeitskontrolle von Stoffwechselabläufen: Orientierungshilfe für die praktische Arbeit*, Vieweg+Teubner Verlag, 2013.
- 402 P. W. Atkins and J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W.H. Freeman, 2006.
- 403 D. Voet, A. Beck-Sickinger, J. G. Voet and C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, Wiley-VCH, 2010.
- 404 J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto and L. Stryer, *Stryer Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- 405 S. Deng, H. Liu, W. Zhou, J. Huang and G. Yu, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 1360–1366.
- 406 C. Zhou and D. Zhu, *Micro Nano Lett.*, 2018, **13**, 117–121.
- 407 R. A. Copeland, *Enzymes: A Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis*, Wiley, 2004.
- 408 D. L. Purich, *Enzyme Kinetics: Catalysis and Control: A Reference of Theory and Best-Practice Methods*, Elsevier Science, 2010.
- 409 J. F. Morrison, *Trends Biochem. Sci.*, 1982, **7**, 102–105.

- 410 J. W. Williams and J. F. Morrison, 1979, pp. 437–467.
- 411 D. J. Murphy, *Anal. Biochem.*, 2004, **327**, 61–67.
- 412 E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, 1950.
- 413 J. Fries and H. Getrost, *Organische Reagenzien in der Spurenanalyse*, Merck, Darmstadt, 1977.
- 414 D. Kantcheva, *Talanta*, 1972, **19**, 1450–1454.
- 415 W. Westwood and A. Mayer, *Analyst*, 1948, **73**, 275.
- 416 S. Kreft and M. Kreft, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2009, **26**, 1576.
- 417 S. Kreft and M. Kreft, *Naturwissenschaften*, 2007, **94**, 935–939.
- 418 D. M. Chapman, *Stain Technol.*, 1975, **50**, 25–30.
- 419 B. Veerapandian, D. M. Salunke and M. Vijayan, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1984, **40**, 500–502.
- 420 E. S. Amis and V. K. Lamer, *Science*, 1939, **90**, 90–91.
- 421 D. M. Blow and A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3572–3574.
- 422 D. M. Blow and A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3566–3571.
- 423 B. F. Sels, D. E. De Vos, M. Buntinx and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, 2003, **216**, 288–297.
- 424 E. de Boer, H. Plat, M. G. M. Tromp, R. Wever, M. C. R. Franssen, H. C. van der Plas, E. M. Meijer and H. E. Schoemaker, *Biotechnol. Bioeng.*, 1987, **30**, 607–610.
- 425 M. R. Maurya, L. Rana and F. Avecilla, *Inorganica Chim. Acta*, 2016, **440**, 172–180.
- 426 F. Sabuzi, E. Churakova, P. Galloni, R. Wever, F. Hollmann, B. Floris and V. Conte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 3519–3525.
- 427 L. Shen, X. Bian, X. Lu, L. Shi, Z. Liu, L. Chen, Z. Hou and K. Fan, *Desalination*, 2012, **293**, 21–29.
- 428 E. Salimi, A. Ghaee and A. F. Ismail, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 44480–44488.

- 429 M. Peydayesh, M. Bagheri, T. Mohammadi and O. Bakhtiari, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 24995–25008.
- 430 L. Wu, J. Sun and C. He, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, NA-NA.
- 431 S. Ida, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2014, pp. 1–8.
- 432 B. Vatsha, J. C. Ngila and R. M. Moutloali, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, 2014, **67–69**, 125–131.
- 433 A. Sotto, G. Orcajo, J. M. Arsuaga, G. Calleja and J. Landaburu-Aguirre, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, n/a-n/a.
- 434 J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, C.-P. Feng and J.-H. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **107**, 4100–4108.
- 435 C. Panisello, B. Peña, T. Gumí and R. Garcia-Valls, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **129**, 1625–1636.
- 436 Z. Ji, X. Wang, H. Zhang, S. Lin, H. Meng, B. Sun, S. George, T. Xia, A. E. Nel and J. I. Zink, *ACS Nano*, 2012, **6**, 5366–5380.
- 437 T.-D. Nguyen, C.-T. Dinh and T.-O. Do, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1861.
- 438 Z. Li, S. Deng, X. Zhang, W. Zhou, J. Huang and G. Yu, *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 2010, **4**, 414–420.
- 439 J. Lin, Y. Wu, A. Khayambashi, X. Wang and Y. Wei, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2018, **36**, 743–761.
- 440 A. A. G. Santiago, N. F. Andrade Neto, E. Longo, C. A. Paskocimas, F. V. Motta and M. R. D. Bomio, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, **30**, 11508–11519.
- 441 T. G. Silva, A. L. Ferreira, E. Ribeiro, E. Silveira and N. Mattoso, *Appl. Phys. A*, 2015, **118**, 1489–1494.
- 442 M. Vallet-Regí, F. Conde, S. Nicolopoulos, C. V. Ragel and J. M. González-Calbet, *Mater. Sci. Forum*, 1996, **235–238**, 291–296.

- 443 H. S. Kang, J. R. Sohn, Y. C. Kang, K. Y. Jung and S. Bin Park, *J. Alloys Compd.*, 2005, **398**, 240–244.
- 444 H. Xu, L. Gao, H. Gu, J. Guo and D. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **85**, 139–144.
- 445 M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange and B. Delmon, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 395–403.
- 446 Y. Liu, C. Wen, Y. Guo, G. Lu and Y. Wang, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2010, **316**, 59–64.
- 447 A. Singhanian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 13594–13601.
- 448 R. N. Bharathi and S. Sankar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2018, **29**, 6679–6691.
- 449 D. Maji, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Balakrishnan, S. Amirthapandian, K. Joseph and A. Dasgupta, *J. Nucl. Mater.*, 2018, **502**, 370–379.
- 450 F. Deganello, G. Marci and G. Deganello, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**, 439–450.
- 451 D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments: International Student Version*, Wiley, 8th edn., 2012.
- 452 K. Siebertz, D. van Bebber and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- 453 W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 6th edn., 2009.
- 454 Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa and T. Hirai, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7021–7029.
- 455 Q. Zheng, D. P. Durkin, J. E. Elenewski, Y. Sun, N. A. Banek, L. Hua, H. Chen, M. J. Wagner, W. Zhang and D. Shuai, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 12938–12948.
- 456 J. J. Filliben, *Technometrics*, 1975, **17**, 111.
- 457 C. Daniel, *Technometrics*, 1959, **1**, 311–341.
- 458 W. J. Kasperski and H. Schneider, *Qual. Eng.*, 1997, **9**, 449–456.

- 459 D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2013.
- 460 R. Punni, A. M. Feteira, D. C. Sinclair and C. Greaves, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15386–15387.
- 461 Q. Huang, S. Zhang, C. Cai and B. Zhou, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 988–990.
- 462 M. A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer US, 2006.
- 463 R. Eisinger, M. J. Danson and D. W. Hough, *Trends Biotechnol.*, 2007, **25**, 247–249.
- 464 M. Boudart, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 661–666.
- 465 A. Illanes, *Enzyme Biocatalysis*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2008.
- 466 S. Schnell and P. Maini, *Comments Theor. Biol.*, 2003, **8**, 169–187.
- 467 J. Hartmann, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2018.
- 468 M. Tamura, A. Satsuma and K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 1386.
- 469 Z. Wu, A. K. P. Mann, M. Li and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 7340–7350.
- 470 C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1989, **85**, 1451.
- 471 L. Chen, S. Wang, J. Zhou, Y. Shen, Y. Zhao and X. Ma, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 30968–30975.
- 472 M. Li, U. Tumuluri, Z. Wu and S. Dai, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3651–3660.
- 473 Y. Chengwu, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- 474 C. Binet, M. Daturi and J.-C. Lavalley, *Catal. Today*, 1999, **50**, 207–225.
- 475 T. Møkkelbost, I. Kaus, T. Grande and M.-A. Einarsrud, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5489–5494.
- 476 R. Zamiri, H. Abbastabar Ahangar, A. Kaushal, A. Zakaria, G. Zamiri, D. Tobaldi and J. M. F. Ferreira, *PLoS One*, 2015, **10**, e0122989.
- 477 N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng and W.-J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 2462–2468.

- 478 S. Agarwal, X. Zhu, E. J. M. Hensen, B. L. Mojet and L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 12423–12433.
- 479 S. Vangelista, R. Piagge, S. Ek, T. Sarnet, G. Ghidini, C. Martella and A. Lamperti, *Thin Solid Films*, 2017, **636**, 78–84.
- 480 H. Jia, X.-M. Zhu, R. Jiang and J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 2560–2571.
- 481 T. M. Neves, T. S. Frantz, E. C. C. do Schenque, M. A. Gelesky and V. B. Mortola, *Environ. Technol. Innov.*, 2017, **8**, 349–359.
- 482 S. Rajendran, M. M. Khan, F. Gracia, J. Qin, V. K. Gupta and S. Arumainathan, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 31641.
- 483 H.-Y. Jiang, J. Liu, K. Cheng, W. Sun and J. Lin, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20029–20036.
- 484 L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe and C. Harnagea, *Surf. Sci.*, 2002, **507–510**, 480–485.
- 485 B. R. Goldsmith, M. Boley, J. Vreeken, M. Scheffler and L. M. Ghiringhelli, *New J. Phys.*, 2017, **19**, 013031.
- 486 R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee and P. Ayyub, *J. Phys. Condens. Matter*, 2000, **12**, 10647–10654.
- 487 W. S. Choi, M. F. Chisholm, D. J. Singh, T. Choi, G. E. Jellison and H. N. Lee, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 689.
- 488 G. Xiuying, G. Fengsheng, T. Yamaguchi, H. Kan and M. Kumagawa, *Cryst. Res. Technol.*, 1992, **27**, 1087–1096.
- 489 K. Shim, H. Rabitz and P. Dutta, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 7157–7161.
- 490 M. Coduri, P. Masala, M. Allieta, I. Peral, M. Brunelli, C. A. Biffi and M. Scavini, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 879–891.
- 491 C. Artini, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13047–13062.
- 492 T. Montini, M. Melchionna, M. Monai and P. Fornasiero, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987–6041.

- 493 D. Horlait, L. Claparede, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux and R. Podor, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7150–7161.
- 494 L. Chen, P. Fleming, V. Morris, J. D. Holmes and M. A. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 12909–12919.
- 495 W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong and S.-P. Chai, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 7159–7329.
- 496 J. Wen, J. Xie, X. Chen and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **391**, 72–123.
- 497 X. She, H. Xu, H. Wang, J. Xia, Y. Song, J. Yan, Y. Xu, Q. Zhang, D. Du and H. Li, *Dalt. Trans.*, 7021–7031.
- 498 A. Sattler, S. Schönberger and W. Schnick, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2010, **636**, 476–482.
- 499 X. Yuan, K. Luo, K. Zhang, J. He, Y. Zhao and D. Yu, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 7427–7433.
- 500 X. Yuan, K. Luo, N. Liu, X. Ji, C. Liu, J. He, G. Tian, Y. Zhao and D. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 20779–20784.
- 501 R. J. Canto-Acosta, M. I. Loría-Bastarrachea, H. J. Carrillo-Escalante, E. Hernández-Núñez, M. Aguilar-Vega and J. L. Santiago-García, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 284–290.
- 502 D. Cho and L. T. Drzal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **76**, 190–200.
- 503 Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai and O. Sala, *J. Mol. Struct.*, 1976, **30**, 37–44.
- 504 X. L. Yao, K. Schmidt-Rohr and M. Hong, *J. Magn. Reson.*, 2001, **149**, 139–143.
- 505 B. Blümich, P. Blümler, B. F. Chmelka, G. Fleischer, F. Fujara, A. R. Grimmer, F. Laupretre and D. Raftery, *Solid-State NMR I Methods: Methods - Band 30*, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- 506 W. Kolodziejski and J. Klinowski, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 613–628.
- 507 R. Kimmich, in *NMR*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997, pp. 360–366.

- 508 J. M. DeLong, R. K. Prange, D. M. Hodges, C. F. Forney, M. C. Bishop and M. Quilliam, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 248–254.
- 509 X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, C. Chen and J. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 26012–26018.
- 510 H. Fu, C. Pan, W. Yao and Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22432–22439.
- 511 W. Stumm, L. Sigg and B. Sulzberger, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, Wiley, 1992.
- 512 Q. Li, B. Liu, Y. Li, R. Liu, X. Li, D. Li, S. Yu, D. Liu, P. Wang, B. Li, B. Zou, T. Cui and G. Zou, *J. Alloys Compd.*, 2009, **471**, 477–480.
- 513 R. Shu, Y. Gan, H. Lv and D. Tan, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, **509**, 86–90.
- 514 X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks and Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 695.
- 515 Y. Zhang, C. Li, L. Liu, K. Wang, Y. Zhu, J. Ben and J. Wu, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2019, **32**, 757–762.
- 516 N. Uekawa, T. Fujino, T. Kojima and K. Kakegawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2013, **121**, 62–67.
- 517 D. B. Trushina, T. V. Bukreeva and M. N. Antipina, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 1311–1319.
- 518 T. Schüler and W. Tremel, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5208.
- 519 R. Schröder, H. Pohlitz, T. Schüler, M. Panthöfer, R. E. Unger, H. Frey and W. Tremel, *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 7079–7089.
- 520 T. S. Sreeremya, K. M. Thulasi, A. Krishnan and S. Ghosh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 318–326.
- 521 Y. Yu, L. Zhong, Q. Zhong and W. Cai, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 50680–50687.
- 522 E. Kumar, P. Selvarajan and D. Muthuraj, *Mater. Res.*, 2013, **16**, 269–276.
- 523 M. Pourbaix, *Mater. Corros. und Korrosion*, 1969, **20**, 772–784.

- 524 M. King, *ECG Environ. Briefs*, 2014, 6–7.
- 525 E. D. Verink, in *Ullig's Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011, vol. 535, pp. 93–101.
- 526 P. Abellan, T. H. Moser, I. T. Lucas, J. W. Grate, J. E. Evans and N. D. Browning, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 3831–3837.
- 527 B. A. Bilal and E. Müller, *Zeitschrift für Naturforsch. A*, 1992, **47**, 974–984.
- 528 R. Marsac, F. Réal, N. L. Banik, M. Pédro, O. Pourret and V. Vallet, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 13553–13561.
- 529 J. H. Lee and R. H. Byrne, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, **56**, 1127–1137.
- 530 S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe and J. O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, C623.
- 531 P. L. Brown and C. Ekberg, Eds., *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016.
- 532 H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, **242**, 61–69.
- 533 P. Periyat, F. Laffir, S. A. M. Tofail and E. Magner, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 1794.
- 534 Y. H. Leung, M. M. N. Yung, A. M. C. Ng, A. P. Y. Ma, S. W. Y. Wong, C. M. N. Chan, Y. H. Ng, A. B. Djurišić, M. Guo, M. T. Wong, F. C. C. Leung, W. K. Chan, K. M. Y. Leung and H. K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 2015, **145**, 48–59.
- 535 T.-C. Chou and P. Talalay, *Eur. J. Biochem.*, 2005, **115**, 207–216.
- 536 T.-C. Chou and P. Talalay, *J. Biol. Chem.*, 1977, **252**, 6438–6442.
- 537 A. V. Hill, *Biochem. J.*, 1913, **7**, 471–480.
- 538 K. Kasinathan, J. Kennedy, M. Elayaperumal, M. Henini and M. Malik, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 38064.
- 539 D. Damatov and J. M. Mayer, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10281–10284.

- 540 P. Kowalik, D. Elbaum, J. Mikulski, K. Fronc, I. Kamińska, P. C. Morais, P. Eduardo de Souza, R. B. Nunes, F. H. Veiga-Souza, G. Gruzel, R. Minikayev, T. Wojciechowski, E. Mosiniewicz-Szablewska, M. Szewczyk, M. Pawlyta, A. Sienkiewicz, M. Łapiński, K. Zajdel, P. Stępień, J. Szczepkowski, W. Jastrzębski, M. Frontczak-Baniewicz, W. Paszkowicz and B. Sikora, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 30262–30273.
- 541 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288–292.
- 542 H. Issa Hamoud, B. Azambre and G. Fingueneisel, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016, **91**, 2462–2473.
- 543 F. H. Scholes, C. Soste, A. E. Hughes, S. G. Hardin and P. R. Curtis, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 1770–1780.
- 544 S. S. Lee, W. Song, M. Cho, H. L. Puppala, P. Nguyen, H. Zhu, L. Segatori and V. L. Colvin, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9693–9703.
- 545 V. Baldim, F. Bedioui, N. Mignet, I. Margail and J.-F. Berret, *Nanoscale*, 2018, **10**, 6971–6980.
- 546 J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 2003, **157**, 319–326.
- 547 W. Gao, J. Li, X. Zhou, Z. Zhang, Y. Ma and Y. Qu, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 8729–8735.
- 548 Gatan Inc., Gatan Microscopy Suite (GMS3), 2018.
- 549 D. Mitchell, Dave Mitchell's DigitalMicrograph Scripting Website, <http://www.dmscripting.com/index.html>.
- 550 Ludwig-Maximilians-Universität München, Electron Motion in Electric and Magnetic Fields, <https://www.didaktik.physik.uni-muenchen.de/elektronenbahnen/en/index.php>, (accessed 2 August 2019).
- 551 E. J. Johnson, 1967, pp. 153–258.
- 552 A. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 1326–1337.
- 553 E. A. Davis and N. F. Mott, *Philos. Mag.*, 1970, **22**, 0903–0922.

- 554 J. Tauc, *Mater. Res. Bull.*, 1968, **3**, 37–46.
- 555 P. Kuzmic, C. Hill, M. P. Kirtley and J. W. Janc, *Anal. Biochem.*, 2003, **319**, 272–279.

*Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht
nur ein Techniker; er steht auch vor den
Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.*

○○○ *Marie Curie* ○○○
(*pol. Physikerin & Chemikerin*)

4.1. Unpolare Partikelsynthesen

4.1.1. Synthese der Partikel

Die Partikelsynthese der unpolaren Partikel erfolgte durch Erhitzen einer Mischung von Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrat hexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar), Oleylamin ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ / Oleylamine > 50,0 % (GC) / CAS: 112-90-3 / TCI) in 1-Octadecen (1-Octedecen 90 % tech. / $\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ / CAS: 112-88-9 / Acros Organics) unter Argon als Schutzgas. Der verwendete Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 4.1. gezeigt.

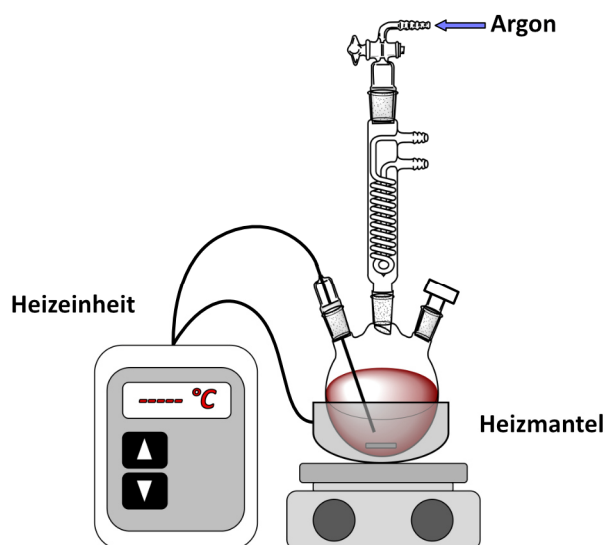


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur zur unpolaren Synthese der Nanopartikel.

Die Synthesen erfolgten durch Suspensieren von 10–15 mmol an Cernitrat Hexahydrat in 25–37 mL 1-Octadecen und anschließender Zugabe von 30–45 mmol Oleylamin (über Spritze) unter starkem Rühren (molares Verhältnis der Komponenten 1:3:7 (Cernitrat : Oleylamin : Octadecen). Zum Entgasen wurden die Mischungen für mindestens 30 min unter Vakuum (Schlenk-Vakuum: $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 80 °C gehalten (Unterschiede innerhalb der Synthesen sind im Haupttext beschrieben). Nach dem Entgasen der Mischung wurde diese innerhalb von 30 min auf die entsprechende Reaktionstemperatur (155–260 °C wie im Haupttext angegeben) unter Argon gebracht. Nach der Halteperiode erfolgte die Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Aufarbeitung und Extraktion der Nanopartikel erfolgte über Fällungs- und Redispersierungsschritte. Die so erhaltene Nanopartikelmischung wurde dazu auf 4 Zentrifugenröhrchen ($V_{\text{max}}=50$ mL) aufgeteilt (~ 5 –10 mL pro Röhrchen) und mit Ethanol (technisch) ad 40–45 mL gefällt. Die Rückstände wurden mehrfach in n-Hexan oder Cyclohexan (10 mL)

redispergiert und wiederum mit Ethanol ad 40–45 mL gefällt (dieser Schritt erfolgte 5–10 mal). Die Extraktion erfolgte durch Zentrifugieren der Suspensionen (10 min mit $RCF=9509\times g$ / $RPM=9000\text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))) Bei unzureichenden Fällungen mittels Ethanol, wurde der Mischung Aceton zugesetzt. Die weiteren Fällungs- / Redispergierungsschritte wurden in diesen Fällen anschließend mit Chloroform (Redispergierungsmittel) und Aceton (Fällungsmittel) durchgeführt. Nach dem letzten Waschschrift wurden die Nanopartikel als Dispersionen in Hexan oder Cyclohexan, im verschlossenen Braunglasfläschchen, aufbewahrt (Vermeidung von Partikelagglomeraten).

4.1.2. Entfernung der Oberflächenorganik

4.1.2.1. Direkte Calcinierung

Die direkte Calcinierung erfolgte durch Eindampfen von 500–1000 μL der Hexan/Cyclohexan Partikelsuspension (unter N_2 -Strom) im Korundbecher und anschließendem Erhitzen bei 400 °C für 4 h. Die erhaltenen Rückstände wurden im Achat-Mörser für 30 min verrieben.

4.1.2.2. KBr-Matrix-Calcinierung

Zum Verreiben mit Kaliumbromid wurden auf 1–4 g KBr, 100–400 mg der Partikel (Verwendung einer entsprechenden Volumenmenge der Partikelsuspension (e.g. 384 μL einer Partikelsuspension mit $\beta = 262\text{ mg mL}^{-1}$)) gegeben, und die Mischung im Achat-Mörser für eine halbe Stunde vermahlen. Es wurde hierbei stets ein Massenverhältnis (KBr : Partikel) von 10:1 eingesetzt. Die Calcinierung erfolgte für 4 h bei 400 °C im Korundbecher, wobei Kaliumbromid als Matrix zur Calcinierung diente. Die Pulver wurden anschließend mehrfach mit Wasser versetzt und zentrifugiert (Entfernung von Kaliumbromid). Die Pulver wurden dazu in 2–6 (je nach Ansatzgröße) Eppendorfgefäße ($V_{\text{max}}=2\text{ mL}$) aufgeteilt, mit Wasser ad 2 mL versetzt und bei $16162\times g$ für 5 min (Sigma Zentrifuge) zentrifugiert. Durch die gute Dispergierbarkeit war die Verwendung eines hohen RCF-Wertes notwendig. Die noch nassen Rückstände wurden gefriergetrocknet.

4.1.2.3. Entfunktionalisierung der Partikel mittels TMAH

Die Entfunktionalisierung der Partikel erfolgte durch Versetzen der Nanopartikelmischung mit TMAH ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ / Tetramethylammoniumhydroxid 25 gew% in Wasser / CAS: 75-59-2 / Aldrich). Dazu wurden 0,5 mL der Nanopartikelmischung ($\beta \approx 200\text{--}280\text{ mg mL}^{-1}$) in einem 2 mL Eppendorfgefäß ad 1,5 mL mit Aceton gefällt und zentrifugiert. Anschließend wurde der Rückstand in 0,5 mL

n-Hexan redispergiert 0,5 mL TMAH zugegeben. Durch Vermischen mittels Vortexer (30 sek) und Behandlung im Ultraschallbad (5 min) erfolgte die Bildung eines Niederschlages. Nach Zentrifugieren des Niederschlages, wurde der Bodensatz wiederum mit 0,5 mL n-Hexan und weiteren 0,5 mL TMAH versetzt, aufgeschlämmt, erneut mit dem Vortexer (30 sek) vermischt und im Ultraschallbad für 5 min behandelt. Nach erneutem Zentrifugieren, wurde der Niederschlag (gelblich/ockerfärbend) öfters mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen. Dazu wurde der Bodensatz ad 2 mL mit Wasser versetzt, mechanisch aufgeschlämmt und zentrifugiert. Die erhaltenen Rückstände wurden mittels Gefriertrocknung getrocknet. (Bei nicht guter Bodensatzbildung war die Verwendung eines TMAH/Aceton Gemisches (1:1 – 1:3) nötig).

4.2. Hydrothermale / Quasi-Hydrothermale Synthesen

4.2.1. Hydrothermale Partikelsynthesen

4.2.1.1. Synthesen bei hohen Temperaturen (T=185 °C)

Für die Synthese der Ceroxid Partikel bei hohen Temperaturen, wurden je 1,8 mmol an Cernitrat-Hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrat-hexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) direkt in die Teflongefäße der Autoklaven eingewogen (siehe Ansatz Tabelle 4.1.). Als Base wurde eine Natronlauge mit einer Konzentration von 15 M verwendet (90,0355 g NaOH ad 150 mL mit MQ-Wasser). Die Natronlauge (sowie deren entsprechenden Verdünnungen, siehe Ansatz Tabelle 4.1.) wurden direkt zur Cernitratmenge gegeben und die Mischungen für 60 min bei 700–900 rpm gerührt. Anschließend wurden die Gefäße (ohne Magnetkern) in die Druckmäntel überführt und bei 185 °C für 42 h statisch im Ofen belassen.

Tabelle 4.1.: Ansätze der Hochtemperatur Hydrothermal-Synthesen.

Nr.	$\text{m}(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ in g	$\text{V}(\text{NaOH})$ in mL	$\text{V}(\text{Wasser})$ in mL	$\text{n}(\text{Ce}^{3+})$ in mmol	$\text{c}(\text{NaOH})$ in mol L ⁻¹
1	0,7811	30	-	1,8	15
2	0,7823	24	6	1,8	12
3	0,7829	18	12	1,8	9

Die entstandenen farblos/weißen Suspensionen wurden in Zentrifugenröhrchen ($V_{\text{max}}=50$ mL) überführt, ad 50 mL mit Wasser versetzt und zentrifugiert (15 min mit $\text{RCF}=9509 \times g$ / $\text{RPM}=9000 \text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))). Die Rückstände wurden anschließend mit je 20 mL MQ-Wasser, je 3 mal gewaschen und zentrifugiert (15 min mit $\text{RCF}=9509 \times g$ / $\text{RPM}=9000 \text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))). Nach dem dritten Waschen waren die Überstände neutral. Zur besseren Trocknung wurden die Rückstände in je 20 mL Ethanol suspendiert, zentrifugiert (15 min mit $\text{RCF}=9509 \times g$ / $\text{RPM}=9000 \text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))) und anschließend bei 60 °C für 13 h getrocknet. Es wurden so jeweils ≈ 270 mg eines beigen Pulver erhalten, wobei diese Menge einer ungefähren Massenausbeute von 87–90 %, bezogen auf die theoretische Masse entspricht ($m_1 = 270,8 \text{ mg}$ (87 %) / $m_2 = 274,4 \text{ mg}$ (89 %) / $m_3 = 279,5 \text{ mg}$ (90 %)).

4.2.1.2. Hydrothermale Synthesen bei niedrigen Temperaturen ($T \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ansätze in 50 mL Autoklaven

Variante A) Direkter Einsatz der Metallnitratre

Die Synthese der Ceroxid Partikel und ihrer substituierten Analoga wurden ausgehend von Cernitrat (CeN) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitratt-hexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) und Bismutnitrat (BiN) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Bismut(III)nitratt-pentahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar) unter Einfluss von Natronlauge durchgeführt. Es wurde eine Gesamtmetallmenge von 1,6 mmol ($n(\text{Ce})+n(\text{Bi})$) verwendet. Die entsprechenden Mengen der Nitratre (siehe Ansatz Tabelle 4.2.) wurden direkt in Teflongefäße eingewogen und es erfolgte die Zugabe von 15 mL Wasser.

Tabelle 4.2.: Ansätze der Hydrothermal Synthesen bei niedrigeren Temperaturen (Variante A).

Nr.	Cernitrat		Bismutnitrat		Verhältnis	
	m / mg	n / mmol	m / mg	n / mmol	Ce	Bi
1	694,5	1,60	0	0	1,00	0,00
2	625,3	1,44	77,8	0,16	0,90	0,10
3	555,8	1,28	155,7	0,32	0,80	0,20
4	486,6	1,12	232,8	0,48	0,70	0,30
5	416,9	0,96	311,0	0,64	0,60	0,40

Die Mischungen wurden für 30 min im Teflongefäß gerührt (700–900 rpm). Anschließend wurden 15 mL einer 12 M Natronlauge (48,0088 g ad 100 mL mit Wasser) zu den Mischungen getropft und die opaken Mischungen für 45 min weitergerührt. Die so entstandenen leicht violetten (im Falle der puren Cernitrat Mischung) und gelblichen (im Falle der mit Bismutnitrat versetzten Mischung), opaken Suspensionen wurden in den Druckmantel überführt und bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 25 h im Ofen statisch behandelt. Nach dem Stehen bei Raumtemperatur für 20 h wurden die Mischungen in Zentrifugenröhrchen ($V_{\text{max}}=50\text{ mL}$) überführt und zentrifugiert (10 min mit $\text{RCF}=9509\times g$ / $\text{RPM}=9000\text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))). Die Rückstände wurden anschließend durch mehrfaches Aufschlämmen, in je 40 mL Wasser, und anschließendem Zentrifugieren bis zum Neutralpunkt gewaschen. Die noch nassen Rückstände wurden mittels Gefriertrocknung (über Nacht) getrocknet. Die nach der Trocknung leicht gelblich/gräulichen (nicht substituierte CeO_2 Partikel) und gelblich/rötlichen (substituierte $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ Partikel) Pulver wurden für einen Tag an normaler Atmosphäre

belassen, wodurch sich alle Pulver gelb/rot verfärbten (Es wurden für alle Pulver Mengen ~290 mg erhalten).

Variante B) Einsatz einer Metallnitrat Stammlösung

Ein erheblicher Nachteil der in Variante A durchgeführten Reaktion ist die geringe Löslichkeit von Bismutnitrat in wässriger Umgebung. Um diesen Löslichkeitsnachteil zu umgehen wurde eine weitere Variante der Reaktion (Variante B) eingeführt, in welcher die Metallnitratre als Lösungen verwendet wurden. In diesem Verfahren wurden im Vorfeld die Metallnitratre Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrat-hexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) und Bismutnitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Bismut(III)nitrat-pentahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar) als 107 mM Lösung in einer Wasser/Salpetersäure-Mischung (15 mL Wasser mit 250 μL Salpetersäure (70 %)) angesetzt. Dazu wurden die Mengen der Metallnitratre (siehe Ansatz Tabelle 4.3.) zuerst in wenig Wasser (1–2 mL) vorsuspendiert und die entsprechende Menge an Salpetersäure langsam zugegeben (Es ist anzumerken, dass sich Cernitrat bereits vollständig in 15 mL Wasser löst, Bismutnitrat allerdings als silbrig/glänzende, opake Mischung verbleibt wodurch die Zugabe von Salpetersäure bei geringen Mengen an Wasser notwendig ist). Im Falle der Mischung aus Cernitrat und Bismutnitrat ergab sich eine vollständig transparent/farblose Lösung der Nitratre.

Tabelle 4.3.: Ansätze der Stammlösungen für die Hydrothermal Synthesen bei niedrigeren Temperaturen der (Variante B).

Nr.	Cernitrat		Bismutnitrat		H ₂ O	HNO ₃ (70 %)	Verhältnis	
	m/mg	n/mmol	m/mg	n/mmol	V/mL	V/ μL	Ce	Bi
1	696,0	1,60	0	0	15	250	1,00	0,00
2	557,0	1,28	155,4	0,32	15	250	0,80	0,20

In einem Teflongefäß wurden je 15 mL einer Natronlauge (12,1 M (19,3682 g NaOH ad 40 mL mit Wasser)) vorgelegt. Anschließend wurden unter starkem Rühren die Metallnitrat Mischungen zugetropft und für 1 h nachgerührt. Nach Entnahme der Magnetkerne wurden die Teflongefäße in den Druckmantel des Autoklaven gegeben und bei 90 °C für 44 h statisch gehalten. Die Aufarbeitung der Rückstände erfolgte zu Beginn durch vorsichtiges Dekantieren der überständigen Natronlauge (ca. 20 mL dekantiert) und anschließendem Zentrifugieren (10 min mit $\text{RCF}=9509\times g$ / $\text{RPM}=9000 \text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))) des Rückstandes nach Überführung in ein Zentrifugenröhrchen ($V_{\text{max}}=50 \text{ mL}$). Die Rückstände wurden anschließend durch mehrmaliges Versetzen mit Wasser (jeweils 35 mL), Aufschlämmen und Zentrifugieren

(20 min mit $\text{RCF}=9509\times g$ / $\text{RPM}=9000\text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))) neutral gewaschen und gefriergetrocknet. Für die reinen Ceroxid Partikel wurde ein fluffiges/gelbes Pulver ($m=271,9\text{ mg}$ (99 % (berechnet auf $1,6\text{ mmol CeO}_2$ ($M=172,11\text{ g mol}^{-1}$))) und für die substituierte Verbindung ein feines/oranges Pulver ($m=267,7\text{ mg}$ (91 % (berechnet auf $1,6\text{ mmol Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ($M=184,29\text{ g mol}^{-1}$ (stöchiometrisch $0,8\cdot\text{CeO}_2+0,2\cdot\text{BiO}_{1,5}$))) erhalten. (Die Messung der oxidativen Bromierung dieser Partikel lieferte die in Abbildung 4.2. gezeigten UV/Vis Spektren. Im Vergleich mit den Messungen der Variante A Partikel im Haupttext ergibt sich keine große Unterscheidung)

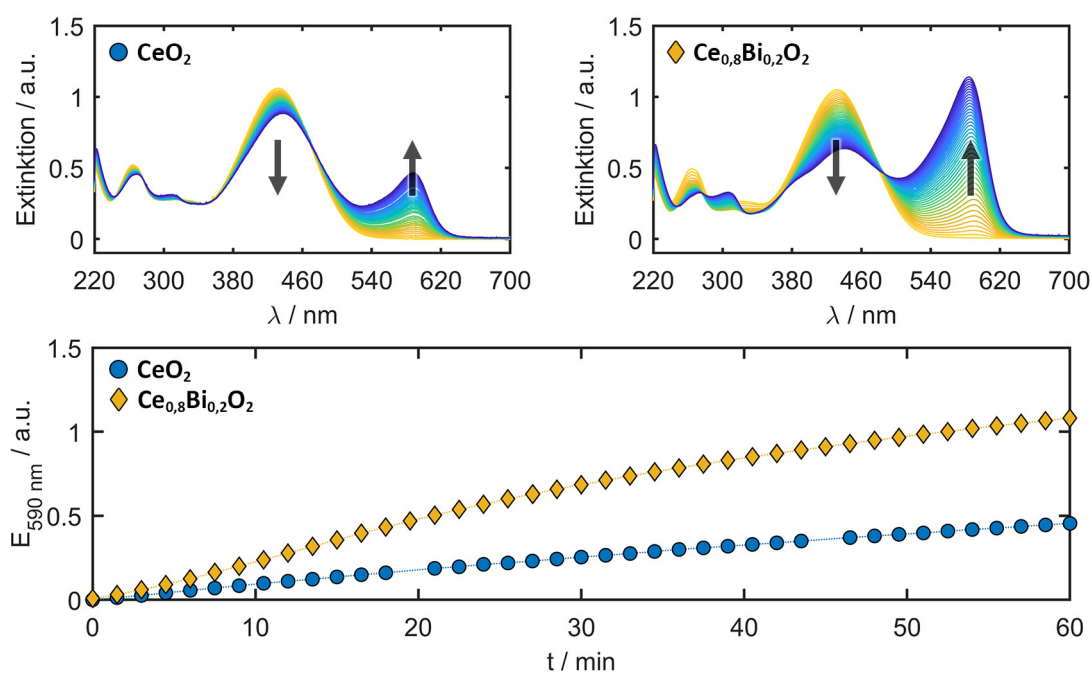


Abbildung 4.2.: Messung der oxidativen Bromierung der Partikel hergestellt mittels der Variante B ($c(\text{Phenolrot}) = 50\text{ }\mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25\text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300\text{ }\mu\text{M}$).

Großansatz in 1 L Teflonbecher

Für den Großansatz der Partikel wurde eine molare Gesamtmenge von 288 mmol ($n(\text{Ce}) + n(\text{Bi})$), ausgehend von Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrat-hexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) und Bismutnitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Bismut(III)nitrat-pentahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar), verwendet (siehe Ansatz Tabelle 4.4.).

Tabelle 4.4.: Ansätze für die „quasi“-hydrothermal Synthese (Variante B) im Großmaßstab (1 L Teflonbecher).

Nr.	Cernitrat		Bismutnitrat		Natronlauge		Verhältnis	
	m/g	n/mmol	m/g	n/mmol	m/g	n/mol	Ce	Bi
1	125	288	0	0	189	4,7	1,00	0,00
2	100	230	28	58	189	4,7	0,80	0,20

Vorgehen CeO_2 -Partikel: Im Falle von Ceroxid (CeO_2) wurde die angegebene Menge an Cernitrat in 200 mL MQ-Wasser gelöst und anschließend zu der angegebenen Menge an Natronlauge in 400 mL MQ-Wasser, in einem 1 L Teflonbecher unter starkem Rühren, getropft. Die Mischung wurde für 1 h weitergerührt wodurch sich eine leicht violette Suspension ergab. Der Teflonbecher wurde anschließend verschlossen und bei 90 °C im Ofen für 40 h belassen. Zur Aufarbeitung wurde überschüssige Natronlauge so gut es geht dekantiert. Der Rückstand (weißlich/gelblich) wurde in ein 3 L Becherglas überführt. Das Becherglas wurde ad 3000 mL mit Wasser gefüllt und der Rückstand aufgeschlämmt. Die Suspension wurde ungestört zur Sedimentierung stehen gelassen (1 h) und anschließend dekantiert (bis auf ein Restvolumen von ca. 500–1000 mL). Diese Schritte wurden bis zum Neutralpunkt des Überstandes wiederholt (ca. 8 maliges Aufschlämmen, Sedimentieren (1–2 h) und Dekantieren). Nach dem letzten Dekantieren wurden die Partikel durch Vakuumfiltration (Weißbandfilter) des violetten Rückstandes über einen Büchner-Trichter extrahiert. Der nochmalig mit Wasser gewaschene Filterkuchen wurde bei 70 °C im Ofen (ein Teil auch per Gefriertrocknung) getrocknet. Insgesamt konnten 48,2136 g (~97 % bezogen auf die Masse an CeO_2) eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Vorgehen $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel: Bezüglich des substituierten Analogon ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) wurde Cernitrat in 100 mL Wasser gelöst und Bismutnitrat in 100 mL Wasser suspendiert. Zum Lösen von Bismutnitrat in Wasser wurden langsam und unter starkem Rühren 25 mL Salpetersäure (70 %) zuge tropft, bis sich eine klare Lösung bildete. Anschließend wurden die Cernitrat- und Bismutnitratlösungen vereinigt und zusammen zur angegeben Menge an Natronlauge in 400 mL MQ-Wasser getropft (1 L Teflonbecher). Die

Mischung wurde für 1 h weiter gerührt und es bildete sich eine grünliche/ockerfarbene Suspension. Der Teflonbecher wurde verschlossen und im Ofen bei 90 °C für 120 h statisch erhitzt. Die Aufarbeitung der Mischung erfolgte analog zu der bereits oben beschriebenen Variante für CeO₂. Es konnten auf diese Weise 51,5831 g (~97 % bezogen auf die Masse an Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{1,9} (stöchiometrisch 0,8·CeO₂+0,2·BiO_{1,5})).

4.3. Sol-Gel-Synthesen

4.3.1. Durchführung des Faktorenplans

Die Durchführung des Faktorenplans, für die Sol-Gel Synthesen, erfolgte anhand der im Haupttext gezeigten Matrix (Abbildung 2.86.). Nachfolgend sind in Tabelle 4.5. die veränderten Parameter der einzelnen Versuche (1–8) dargestellt. Diese wurden innerhalb der Synthese für die einzelnen Versuchsnummern eingestellt, wodurch sich die in Abbildung 2.86. des Haupttextes gezeigten Variationen ergaben. Jeder einzelne Versuch wurde als Triplikat angesetzt, wobei die Ofenposition (Ofen: Carbolite CWF1100) randomisiert wurde.

Tabelle 4.5.: Kombinationen der Planmatrix für den 2³-Faktorenplan.

Versuchs-Nr.	Planmatrix		
	400–600 °C (Temperatur)	6–9 (pH-Wert)	3–6 h (Zeit)
1	400 °C	6	3 h
2	600 °C	6	3 h
3	400 °C	9	3 h
4	600 °C	9	3 h
5	400 °C	6	6 h
6	600 °C	6	6 h
7	400 °C	9	6 h
8	600 °C	9	6 h

Zur Vermeidung von Wägefehlern wurden die Versuche in 100 mL Bechergläsern durch Zugabe und Vermischen von Stammlösungen (Cernitrat-Stammlösung 1,25 M in halbkonzentrierter Salpetersäure (35 %) und Citronensäure Stammlösung 2,5 M in Wasser) angesetzt. Die Gesamtmenge beider Ausgangssubstanzen wurde so gewählt, dass die Stammlösungen für alle Versuche eine ausreichende Menge zur Verfügung stellten.

Stammlösung Cernitrat: In einem 25 mL Messkolben wurden 13,5696 g Cernitrat Hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrathexahydrat, REacton®, 99.5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) in Salpetersäure (35 %) gelöst ($c(\text{Ce}^{3+})=1,25 \text{ M}$).

Stammlösung Citronensäure: In einem 100 mL Messkolben wurden 52,5363 g Citronensäure Monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Citric Acid Monohydrate p.a. / CAS: 5949-29-1 / Acros Organics) in MQ-Wasser gelöst ($c(\text{CA})=2,5 \text{ M}$).

Durchführung der Sol-Gel-Ansätze: Die einzelnen Triplikate wurden in je einem Becherglas angesetzt. Dazu wurden je Becherglas 3,2 mL der Citronensäure Stammlösung (8 mmol Citronensäure) mit 7 mL MQ-Wasser verdünnt. Anschließend wurden 800 μL der Cernitrat-Stammlösung (1 mmol Cernitrat) zugesetzt und die Mischungen für 10 min gerührt. Das Verhältnis von Ce^{3+} zu Citronensäure wurde so auf 1:8 eingestellt. Es folgte die Einstellung der entsprechenden pH-Werte (gemäß Planmatrix) mittels Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 25 %) unter Verwendung einer pH-Elektrode. Nach der pH-Einstellung wurden die einzelnen Bechergläser für 15 min weiter gerührt und der abschließende pH-Wert nochmal geprüft. Die Gelierung erfolgte für 4 h bei 100 °C im Ofen. Anschließend wurden die farblosen Gele entsprechend ihrer Parameter im Muffelofen (Abdeckung mit einem Uhrglas) calciniert.

4.3.2. Substitution mit Bismut

Die Substitution mit Bismut erfolgte in Anlehnung an die im Faktorenplan durchgeführten Syntheseschritte. Dazu wurden wiederum Stammlösungen von Cernitrat, Bismutnitrat und Citronensäure angesetzt.

Stammlösung Cernitrat (S-Ce): 3,2578 g Cernitrat Hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrat-hexahydrat, REacton®, 99,5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) wurden ad 7,5 mL in Salpetersäure (35 %) gelöst ($c(\text{Ce}^{3+})=1,00 \text{ M}$).

Stammlösung Bismutnitrat (S-Bi): 3,6374 g Bismutnitrat Pentahydrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Bismut(III)nitrat-pentahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar) wurden ad 7,5 mL in Salpetersäure (35 %) gelöst ($c(\text{Bi}^{3+})=1,00 \text{ M}$). Dazu wurde die Menge an Bismutnitrat zuvor in 3 mL konzentrierter Salpetersäure (70 %) vorgelöst und dann entsprechend mit Wasser und weiterer Salpetersäure (70 %) verdünnt (zur Einstellung der halben Konzentration (Salpetersäure (35 %))).

Stammlösung Citronensäure (S-CA): 12,0206 g Citronensäure Monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Citric Acid Monohydrate p.a. / CAS: 5949-29-1 / Acros Organics) wurden in 120 mL MQ-Wasser gelöst ($c(\text{CA})=0,48 \text{ M}$).

Zur Durchführung wurden die zuvor beschriebenen Stammlösungen gemäß der in Tabelle 4.6. angegebenen Volumina vermischt. Es ergaben sich die ebenfalls in Tabelle 4.6. angegebenen Verhältnisse. Es wurde in den Versuchen eine molare Gesamtmenge von 0,6 mmol für die Cer- und Bismutspezies ($n(\text{Ce}^{3+})+n(\text{Bi}^{3+})$) verwendet. Weiter wurde, wie bereits im Faktorenplan gezeigt, ein Verhältnis von 1:8 (1:7,9) der Citronensäure mit Bezug auf die Gesamtmenge von Cer und Bismut eingesetzt.

Tabelle 4.6.: Ansatzgrößen und Verhältnisse der Bismutsubstitution in den Sol-Gel Synthesen.

	Verhältnisse			Stoffmengen / mmol			Volumina / mL		
	Ce	Bi	CA	n(Ce)	n(Bi)	n(CA)	S-Ce	S-Bi	S-CA
A	1,0	0,0	7,9	0,60	0,00	4,77	0,600	0,000	10
B	0,9	0,1	7,9	0,54	0,06	4,77	0,540	0,060	10
C	0,8	0,2	7,9	0,48	0,12	4,77	0,480	0,120	10
D	0,7	0,3	7,9	0,42	0,18	4,77	0,420	0,180	10
E	0,6	0,4	7,9	0,36	0,24	4,77	0,360	0,240	10
F	0,5	0,5	7,9	0,30	0,30	4,77	0,300	0,300	10
G	0,4	0,6	7,9	0,24	0,36	4,77	0,240	0,360	10
H	0,3	0,7	7,9	0,18	0,42	4,77	0,180	0,420	10
I	0,2	0,8	7,9	0,12	0,48	4,77	0,120	0,480	10
J	0,1	0,9	7,9	0,06	0,54	4,77	0,060	0,540	10
K	0,0	1,0	7,9	0,00	0,60	4,77	0,000	0,600	10

Nachfolgend wurde analog zum Faktorenplan verfahren. Hierbei wurde ein pH-Wert im Bereich von 8,9–9,1 mittels Ammoniaklösung ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 25 %) eingestellt und die Lösungen nach einer Rührzeit von 15 min bei 100 °C im Ofen geliert. Nach der Gelierung wurden die farblosen Gele im Ofen calciniert.

Charge bei 600 °C: Die Calcinierung erfolgte bei 600 °C für 3 h mit einer Heizrate von 15 °C min⁻¹ im Muffelofen (Carbolite CWF1100 mit Uhrglas abgedeckt). Es wurden Massen ~100 mg an Partikel isoliert und im Achat-Mörser für je 10 min vermahlen. ($m_A=97,5$ mg, $m_B=105,4$ mg, $m_C=109,3$ mg, $m_D=110,5$ mg, $m_E=114,9$ mg, $m_F=104,6$ mg, $m_G=117,2$ mg, $m_H=119,0$ mg, $m_I=112,8$ mg, $m_J=116,8$ mg, $m_K=119,0$ mg)

Charge bei 500 °C: Die Calcinierung erfolgte bei 500 °C für 3 h mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ im Muffelofen (Carbolite CWF1100 mit Uhrglas abgedeckt). Es wurden Massen ~100 mg an Partikel isoliert und im Achat-Mörser für je 10 min vermahlen. ($m_A=104,3$ mg, $m_B=109,5$ mg, $m_C=111,4$ mg, $m_D=115,3$ mg, $m_E=117,3$ mg, $m_F=107,6$ mg, $m_G=124,0$ mg, $m_H=125,3$ mg, $m_I=126,7$ mg, $m_J=130,5$ mg, $m_K=133,8$ mg)

Die Bechergläser wurden vor der Durchführung der Versuche über Nacht in einer Mischung aus Salpetersäure (35 %) und Wasserstoffperoxid (35 %) eingelegt, vorsichtig und mehrfach gespült und im Ofen bei 70 °C getrocknet.

4.4. Synthesen des graphitierten Kohlenstoffnitrids (g-C₃N₄)

Die Synthese des graphitierten Kohlenstoffnitrids erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen der Einzel- und Gesamtkomponenten.^{454,455,498}

Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazin): Für die Synthese von Melem wurden 3,0280 g Melamin (Melamin 99 % / C₃H₆N₆ / CAS: 108-78-1 / Alfa Aesar) in einem Porzellantiegel (abgedeckt) für 3,5 h bei 425 °C mit einer Heizrate von 7 °C min⁻¹ unter normaler Luftatmosphäre im Muffelofen (Carbolite CWF1100) erhitzt. Es wurde ein beiges Pulver erhalten.

g-C₃N₄-BDI_x: Für die Kupplung der Melem Struktur mit 4,4'-Biphtalsäureanhydrid (BPTCA) (4,4'-Biphtalic Anhydride 99 % / C₁₆H₆O₆ / CAS: 2420-87-3 / J&K Scientific) wurden, bezogen auf die Stöchiometrie der Verknüpfungseinheiten, die entsprechenden Mengen (siehe Tabelle 4.7.) im Achat-Mörser für 10 min verrieben. Die vermahlenen Pulver wurden im Porzellantiegel (mit Deckel) in einem Muffelofen (Carbolite CWF1100) bei 380 °C für 5 h (Heizrate 7 °C min⁻¹) erhitzt. Die erhaltenen gelben Pulver wurden im Achat-Mörser verrieben, wobei diese eine elektrostatische Aufladung zeigten.

Tabelle 4.7.: Ansätze der Kopplung von Melem und BPTCA.

	Verhältnisse		m / mg		m / mg
	Melem	BPTCA	Melem	BPTCA	Produkt
A	1	1	501,4	676,8	989,5
B	1	1,5	502,7	1018,6	1239,0
C	1	2	503,3	1355,6	1494,7
D	1	2,5	502,3	1693,1	1768,9
E	1	3	501,9	2031,2	2074,0

4.5. Ethylenglykol basierte Synthesen und Umsetzungen

4.5.1. Partikelsynthese und Nachfunktionalisierung mit Ölsäure

Synthese der Grundpartikel

Die Synthese der Partikel erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen.^{520,521} Für die Partikeldarstellungen wurden diesbezüglich 2,88 mmol einer molaren Gesamtmenge an $\text{Ce}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ ($n_{\text{ges}} = n(\text{Ce}^{3+}) + n(\text{Bi}^{3+}) = 2,88 \text{ mmol}$) eingesetzt. Die Nitratspezies (Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Cer(III)nitrathexahydrat, REacton®, 99,5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) und Bismutnitrathexahydrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Bismut(III)nitrathexahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar)) wurden zuerst in 25 mL Ethylenglykol bei 60 °C für mindestens 30 und maximal 60 min gelöst. Entscheidend ist, dass die Löslichkeit von Bismutnitrathexahydrat in wässriger Umgebung nicht gewährleistet ist, wohl aber in Ethylenglykol. Die Metallnitrathexahydrat-Ethylenglykol-Mischung wurde anschließend mit 25 mL MQ-Wasser versetzt und für 30 min weiter gerührt. Bei 60 °C wurden anschließend unter starkem Rühren (1000 rpm) 7 mL Ammoniaklösung ($\text{NH}_3(\text{aq})$ 25 %) (93,1 mmol NH_3) vorsichtig zugetropft. Es ist darauf zu achten, dass sich eine Suspension bildet, welche zu Beginn zähflüssig sein kann, sich aber mit weiterer Zugabe von Ammoniak wieder gut Rühren lässt. Im Falle der nicht substituierten Partikelsynthese (CeO_2) ergibt sich zu Beginn eine weißlich trübe Mischung, welche sich mit der Zeit violett verfärben kann. Im Gegensatz dazu besitzt die Mischung der Bismutsubstitution ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$) bereits zu Beginn eine deutliche grünliche Färbung, welche sich über die Zeit nicht stark ändert. Die Mischungen wurden anschließend für 1–3 h bei 60 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Oxidation der Partikel wurde nachfolgend Druckluft (gefiltert über Kaliumhydroxid) oder auch reiner Sauerstoff (Sauerstoff 2,5 / Reinheit: 99,5 Vol.-% / Westfalen AG) in die Mischung für mindestens 1 h geblasen. Durch die noch basische Atmosphäre (Kontrolle mit angefeuchtetem pH-Papier / $\text{pH} \sim 9$) und dem Einblasen von Sauerstoff verfärbten sich die Mischungen gelb. Die Partikel wurden nachfolgend durch Zentrifugieren isoliert (mindestens 20 min mit $\text{RCF} = 9509 \times g$ / $\text{RPM} = 9000 \text{ min}^{-1}$ (Hettich Universal 320 mit 6fach Winkelrotor (35°))). Nachfolgend wurden die Rückstände mehrfach mit MQ-Wasser gewaschen, bis die Überstände den Neutralpunkt erreichten. Die so erhaltenen Partikel wurden in Wasser als Suspension gelagert ($\beta_{\text{NP}} \sim 50\text{--}100 \text{ mg mL}^{-1}$).

Nachträgliche Funktionalisierung der Partikel mit Ölsäure

Die Funktionalisierung mit Ölsäure wurde durch basenvermittelte Ligandenanbindung an die Oberfläche der Partikel erreicht. Es wurden für die Funktionalisierung $\sim 140 \text{ mg}$ Partikel (Bsp.: 2 mL einer $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Suspension ($69,5 \text{ mg mL}^{-1}$)) in 50 mL Wasser mit

10 mL Ammoniak (25 % konz.) (133 mmol NH_3) kurz im Ultraschallbad und anschließend durch Rühren für 30 min (800 rpm) dispergiert. Es erfolgte die langsame Zugabe von 1,5 mL Ölsäure (4,725 mmol) (Oleic Acid technical grade, 90 % / CAS: 112-80-1 / Sigma-Aldrich) zur Mischung, welche anschließend auf 60°C erwärmt und für 45 min bei 60°C gehalten wurde. Nachfolgend wurden nach Erreichen der 60 °C nochmals 7,5 mL Ammoniak (25 % konz.) hinzugetropft und die Mischung für 1 h unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur 130–135°C). Die erhaltene opake Mischung wurde auf 3 Zentrifugenröhrchen (50 mL Kapazität) aufgeteilt (je ca. 20 mL) und ad 40 mL mit Ethanol gefällt (falls keine gute Fällung zu beobachten war, wurde Aceton hinzugefügt). Die Aufreinigung erfolgte durch mehrmaliges Redispersieren des zentrifugierten Rückstandes in 5 mL Toluol und Fällen ad 40 mL mit Ethanol (oder Aceton). Der Rückstand wurde in insgesamt 10 mL Toluol dispergiert und anschließend für 5 min bei 2500 rpm zentrifugiert, um große Agglomerate abzutrennen. Der transparent / orange gefärbte Überstand wurde im Glasgefäß als toluolische Mischung aufbewahrt.

Rotationsbeschichtung („Spin Coating“)

Die Rotationsbeschichtung erfolgte unter Verwendung der mit Ölsäure nachfunktionalisierten Partikel. Dazu wurden 2x2 cm große Glasobjektträger als Basis verwendet. Nach Reinigung mit Scheuerpulver und Waschen mit normalem Wasser, sowie MilliQ-Wasser, wurden die Glassubstrate mit einem Spin Coater der Firma Laurell beschichtet. Bei 3000 rpm wurden 50 μL der Mischung direkt im dynamischen Modus zum Glassubstrat pipettiert. Das Glassubstrat wurde für weitere 45 sek bei einer Geschwindigkeit von 3000 rpm belassen, bevor es unter Normalatmosphäre für 30 sek getrocknet wurde. Das beschichtete Glassubstrat wurde für 20 min bei 450°C im Muffelofen ausgeheizt. Die Beschichtung erfolgte 3 mal mit den jeweils gleichen Parametern. Die erhaltenen Glassubstrate wurden in 4 ca. gleich große Teile gebrochen. Die Messung der Aktivität erfolgte durch Auslagerung der Glasplättchen in 4 mL einer Phenolrot (50 μM) / KBr (25 mM) Mischung mit Zugabe von 150 μL einer 100 mM Wasserstoffperoxid-Lösung ($c(\text{PR})=50 \mu\text{M}$ / $c(\text{KBr})=25 \text{ mM}$ / $c(\text{H}_2\text{O}_2)=3,75 \text{ mM}$ als Endkonzentrationen) in kleinen Petrischalen (35/10 MM PS). Die Mischung wurde auf einem Heidolph Titramax 100 bei 450 rpm geschüttelt. Für die Messung der UV/Vis-Spektren wurden 700 μL der Mischung entnommen und mit einem Varian Cary5G UV/Vis-Spektrometer vermessen. Die vermessene Lösung wurde anschließend zurückgegeben.

4.5.2. Partikelsynthese und direkte Funktionalisierung mit Ölsäure

Synthese der Grundpartikel

Für die Synthese der Grundpartikel wurde nach dem gleichen Verfahren, wie bereits zuvor beschrieben, vorgegangen (siehe Abschnitt 4.5.1. – Synthese der Grundpartikel). In Kürze beschrieben, wurde wieder eine Mischung aus 2,88 mmol $\text{Ce}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ ($n_{\text{ges}} = n(\text{Ce}^{3+}) + n(\text{Bi}^{3+}) = 2,88 \text{ mmol}$) aus den jeweiligen Nitratsalzen in einer 1:1 Mischung aus Ethylenglykol/Wasser (40–50 mL) angesetzt. Die weitere Durchführung gestaltete sich analog zu der vorherig beschriebenen Synthese. Nach Durchleiten von Druckluft/Sauerstoff wurden (den zu dem Zeitpunkt gelblichen Suspensionen) 20–25 mL an Toluol zugegeben. Dem zweiphasigen Gemisch wurden anschließend 10 mL Ammoniaklösung ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 25 %) (133 mmol) sowie 1 mL Ölsäure (3,15 mmol) zugesetzt, die Mischung auf 60 °C erwärmt und für 15–20 min bei dieser Temperatur unter starkem Rühren gehalten. Die beige emulsionsartige Mischung wurde auf 135 °C Ölbadtemperatur bis zum Rückfluss erhitzt und bei dieser Temperatur für 30–60 min gehalten (unter stetigem Rückfluss). An diesen Schritt anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur unter sehr leichtem Rühren abgekühlt. Nach Erreichen der Raumtemperatur bildeten sich zwei Phasen aus. Die untere Phase (Wasserphase) welche nur noch leicht gefärbt vorlag wurde vorsichtig abgenommen (Anmerkung: Es war nötig an dieser Stelle mit einer Spritze zu arbeiten um die wässrige Phase zu entfernen, da eine Extraktion über einen Scheidetrichter kein gutes Ergebnis gab. Bei Versuchen im Scheidetrichter bildete sich beim Umfüllen direkt eine nicht trennbare Emulsion). Nachdem die wässrige Phase abgetrennt wurde, wurde die gefärbte (bräunlich/gelblich) Toluolphase mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend mit Ethanol gefällt (bei einer nicht ausreichenden Fällung wurde mit Aceton gearbeitet). Es folgten mehrere Redispersionschritte in Toluol, gepaart mit Fällungen durch Zugabe von Ethanol/Aceton. Der finale Rückstand wurde anschließend in Toluol aufgenommen, wobei Partikelkonzentrationen von $\beta_{\text{NP}} \sim 200 \text{ mg mL}^{-1}$ erreicht werden konnten.

Rotationsbeschichtung („Spin Coating“)

Die Beschichtung der Glasplättchen erfolgte auch in diesem Fall auf eine analoge Weise, wie bereits im Vorfeld beschrieben (siehe Abschnitt 4.5.1. – Rotationsbeschichtung). Für die Beschichtungen wurden in diesen Fällen die toluolischen Dispersionen auf eine Massenkonzentration von $\beta_{\text{NP}} \approx 50 \text{ mg mL}^{-1}$ mit Toluol verdünnt und dann analog mit dem oben beschriebenen Verfahren verarbeitet. Die Calcinierungen erfolgten bei 450 °C für je 20 min.

Entfunktionalisierung der Partikel

Die Entfunktionalisierung der Partikel erfolgte durch die Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxidlösung ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ / Tetramethylammoniumhydroxid 25 gew% in Wasser / CAS: 75-59-2 / Aldrich). Dazu wurde ein Volumen der toluolischen Dispersion entsprechend einer Masse von ~ 60 mg Nanopartikel mit $300\ \mu\text{L}$ TMAH Lösung ($836\ \mu\text{mol}$ TMAH) versetzt und für 1 min mittels Vortexer vermischt. Es bildete sich eine zweiphasige Emulsion welche mit Ethanol versetzt und anschließend zentrifugiert wurde (Ansätze in 2 mL Eppendorfgefäßen und Zentrifugieren bei $16162\times g$ für 1–5 min (Sigma Zentrifuge)). Der Rückstand wurde nochmals mit $200\ \mu\text{L}$ TMAH ($557\ \mu\text{mol}$ TMAH) versetzt, aufgeschlämmt, mit Ethanol versetzt und wiederum mittels Vortexer für 1 min vermischt. Nach Zentrifugieren der Suspension wurde der Bodensatz mehrfach mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen (jeweiliges Aufschlämmen in Wasser und Zentrifugieren der Suspension). Der finale Rückstand wurde anschließend bei $40\ ^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Es bildeten sich gelbe (CeO_2) bis orange ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$) Pulver.

4.6. Polymerkomposite (PES / Partikel)

Polymergrundmischung: Die Darstellung der Polymer-Nanopartikelkomposite erfolgte unter Verwendung einer Polymermischung bestehend aus Polyethersulfon (PES) (Polyethersulfon-Körnchen / Körnchengröße nominal: 3 mm / Farbe: Bernstein / Mittlere Viskosität / $M_w=58000 \text{ g mol}^{-1}$ / CAS: 25608-63-3 / GoodFellow) Polyvinylpyrrolidon (PVP) (Polyvinylpyrrolidon K29-32 / $M_w=58000 \text{ g mol}^{-1}$ / CAS: 9003-39-8 / Acros Organics) gelöst in Dimethylacetamid (DMAc) (N,N-Dimethylacetamid (Essigsäuredimethylamid) 99+% extra pure / CAS: 127-19-5 / Acros Organics) als Grundmischung. Dazu wurden 10,9501 g PES und 4,0851 g PVP in 44,8216 g DMAc für 24–48 h unter starkem Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Die so entstandene hochviskose Mischung (18,3 gew% PES und 6,8 gew% PVP) wurde anschließend als Grundmischung für die Polymerkomposite verwendet. Zur Darstellung der Komposite wurde eine entsprechende Menge von 0,5–15 gew% an Partikeln (genaue prozentuale Gewichtsverhältnisse sind im Haupttext gezeigt) in die Grundmischungen eingerührt. Die prozentualen Gewichtsverhältnisse wurden auf die Menge an PES bezogen, da dieses Polymer das Membranmaterial darstellt. Zur Errechnung der Nanopartikelmenge wurde die nachfolgende Gleichung 37 verwendet. Die Nanopartikelmasse ergab sich direkt aus der geforderten Nanopartikelmassenkonzentration (ω_{NP}), der einzusetzenden Grundmischungsmasse (m_{GM}) und der darin enthaltenen Massenkonzentration an PES (ω_{PES}).

$$m_{NP} = \frac{\omega_{NP}}{1 - \omega_{NP}} \cdot m_{GM} \cdot \omega_{PES} \quad (37)$$

Die daraus bestimmte Masse an Nanopartikeln wurde anschließend mit der Grundmischung vermennt und für 24–48 h gerührt, bis sich eine homogene hochviskose Mischung ohne Bodensatz ergab.**Darstellung von Polymerkügelchen:** Zur Darstellung der Polymerkügelchen wurde die Nanopartikel/Polymermischung in eine 1 mL Spritze aufgezogen und über eine Spritzenpumpe (Harvard Apparatus Model 11 Single Syringe Pump) mit $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ über eine G27 Kanüle koaguliert. Als Koagulationsbad wurde ein 200 mL Standzylinder (Messzylinder) mit einer Mischung aus Wasser/Ethanol (110 mL MQ-Wasser ad 150 mL mit Ethanol) verwendet. Der Kanülenausgang wurde ca. 2–5 cm über die Koagulationsbadoberfläche gesetzt und die Polymermischung direkt in die Mitte des Koagulationsbades getropft. Die so entstandenen Polymerkügelchen sanken zu Boden und wurden nach der vollständigen Koagulation mehrfach mit Wasser gewaschen. Zu Freilegung der Porenstruktur wurden die Kügelchen anschließend mittels Ultraschall für 10 min in Wasser behandelt. Diese Prozedur wurde 3 mal durchgeführt. Die so erhaltenen Polymerkügelchen wurden dann für mindestens 2 Tage in MQ-Wasser

aufbewahrt, wobei dieses öfters gewechselt wurde, um eventuell restliches Ethanol oder Dimethylacetamid vollständig zu entfernen. Die Aufbewahrung der Polymerkügelchen erfolgte entweder direkt in wässriger Lösung oder nach Trocknen. Das Trocknen der Kügelchen konnte hierbei auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. (A) Die Kügelchen wurden direkt unter Vakuum im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. (B) Die Kügelchen wurden eingefroren (Flüssigstickstoff) und unter Schlenk-Vakuum ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) gefriergetrocknet.

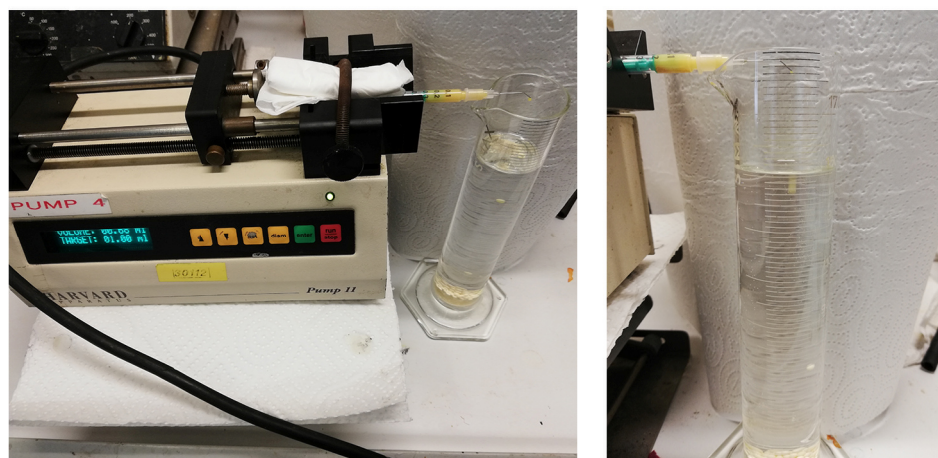


Abbildung 4.3.: Aufbau der Spritzenpumpe zur Koagulation der Polymermischung.

*Zur Methode wird nur der getrieben,
dem die Empirie lästig wird.*

○○○ *Johann Wolfgang von Goethe* ○○○
(dt. Dichter & Naturforscher)

5.1. Allgemeine Methoden

5.1.1. Messung der Röntgendiffraktion und Probenvorbereitung

Die Messungen der Röntgendiffraktion wurden mit einem STOE Stadi P Diffraktometer ausgerüstet mit einem Dectris Mythen 1k Detektor in Transmission durchgeführt (MoK $_{\alpha 1}$ Strahlung). Die Phasenzuordnung erfolgte über die PDF-2 Datenbank unter Verwendung des Computerprogramms Bruker AXS EVA 10.0. Die Vollprofilanalyse und Profilanpassungen (Pawley / Rietveld) wurden mit TOPAS Academic v6.0 (Fundamentalparameteransatz) durchgeführt.^{292,293} Die Probenvorbereitung erfolgte hierbei auf zwei unterschiedliche Weisen.

Scotch®-Tape Methode: Die Pulver wurden kreisrund auf je eine Lage Scotch®-Magic™ Tape aufgebracht. Die Streifen wurden dann übereinander geklebt (beide Klebseiten zueinander) und vermessen.

Polyvinylacetatfolie-Fomblin® Y: Die Pulver wurden mit Fomblin® Y (Perfluorpolyether $M_w=3300 \text{ g mol}^{-1}$ / CAS: 69991-67-9 / Aldrich) zu einer leicht formbaren Kugel vermischt. Diese wurde in die Mitte der Polyvinylacetat Folie gebracht und die Folie anschließend mit einer zweiten verschlossen und kreisrund verstrichen. Die so präparierte Folie wurde vermessen.

5.1.2. TEM Messungen

5.1.2.1. Probenvorbereitung und Messung

TEM Messungen wurden an einem FEI Tecnai G2 Spirit Twin mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer LaB $_6$ -Kathode als Elektronenquelle durchgeführt. Die Bildaufnahme erfolgte über eine Gatan US1000 (2048×2048 CCD) on axis Kamera. Für die Messungen wurden die Proben in einem geeigneten Lösemittel dispergiert (unpolar funktionalisierte Proben: n-Hexan oder Cyclohexan / polare und nicht funktionalisierte Proben: Ethanol oder Methanol). Von den Dispersionen wurde ein Tropfen direkt auf die Kohlenstoffseite des TEM-Netzchens (CF300-Cu Carbon Film (5–6 nm) / 300 Mesh / Electron Microscopy Sciences) gesetzt, so dass ein stabiler Tropfen verdampfen konnte. Falls ein stabiler Tropfen nicht möglich war, wurden 1–4 Tropfen der Dispersion direkt auf die Kohlenstoffseite eines TEM-Netzchens getropft. Die Trocknung erfolgte abgedeckt über Nacht.

5.1.2.2. Auswertung und Bearbeitung der TEM-Diffraktion

Die Auswertungen und Bearbeitungen der aufgenommenen Bilder erfolgten unter Verwendung des Fiji Bildbearbeitungspaketes unter Verwendung des Plugins „Radial Profile Extended“,^{290,291} sowie der Gatan Microscopy Suite® (GMS 3) DigitalMicrograph™ (Zur Datenextraktion aus Digital Micrograph™ sei hierbei auf die Skripte von Dave Mitchell verwiesen).^{548,549} Die Profilanpassungen (Pawley) wurden mit TOPAS Academic v6.0 (Fundamentalparameteransatz) durchgeführt.^{292,293} Es wurde eine Elektronenwellenlänge von $\lambda_e = 3,3492 \text{ pm}$ (bei 120 kV) angenommen. Für die Abschätzung der Elektronenwellenlänge diente Gleichung 38, welche die relativistisch berechnete Elektronenwellenlänge darstellt ($h = 6,626070 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ / $c = 2,997825 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ / $e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$ / $m_e = 9,109384 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ / $U_a = 120 \text{ kV}$).⁵⁵⁰

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{h \cdot c}{\sqrt{2 \cdot e \cdot U_a \cdot m_e \cdot c^2 + (e \cdot U_a)^2}} \quad (38)$$

Es sei in diesem Fall erwähnt, dass die für die Pawley-Fits verwendete Wellenlänge nicht der wahren Wellenlänge des Systems entspricht und nur idealisiert ist.

5.1.2.3. Q-Raumkalibrierung TECNAI Spirit TEM G2

Für die Auswertung der TEM-Diffraktion wurde ausgehend der intern festgelegten Kameralängen des Systems eine nachträgliche Kalibrierung der Kamerakonstanten des Systems durchgeführt. Für die Durchführung wurde ein TEM-Netzchen (CF300-Cu Carbon Film (5–6 nm) / 300 Mesh / Electron Microscopy Sciences) mit einer dünnen Goldschicht (5 nm) über eine Hochvakuum Kleinbedampfungsanlage Bal-Tec MED-020 mit Quarzmikrowaage (Bal-Tec QSG 070) bedampft (Abbildung 5.1.).

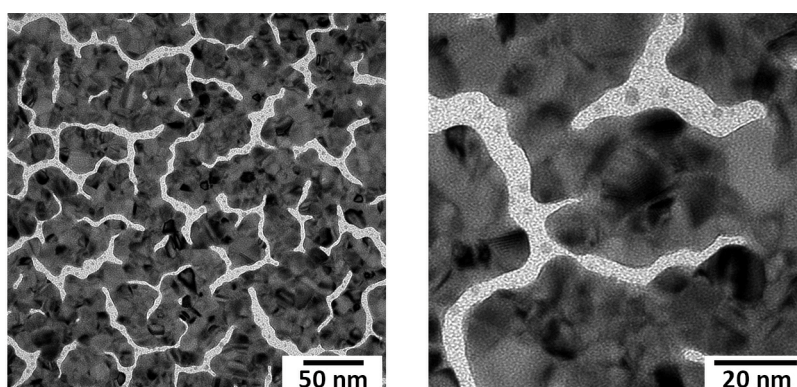


Abbildung 5.1.: TEM Aufnahmen des mit 5 nm Gold bedampften Netzchens.

Das so präparierte Netzchen diente als Goldstandard für die Bestimmung der Korrekturfaktoren. Für die jeweiligen nominellen Kameralängen

(D=97/135/220/310 mm) wurden nach Einstellung des Fokus die Diffraction gemessen (Abbildung 5.2.). Die Daten der TEM-Diffraktionsmuster wurden anschließend über das Fiji Bildbearbeitungspaket unter Verwendung des Plugins „Radial Profile Extended“ radial (anhand ihrer Pixelwerte) integriert.^{290,291} Die so erhaltenen px-I Daten (x: px (Pixelwert/Pixelabstand) / y: I (normalisierte integrale Intensität)) zeigen das für die Gold fcc-Struktur typische Muster. Die Pixelabstände für die einzelnen Maximalwerte wurden anschließend aus den Daten extrahiert, wobei die ersten 4 Debye-Scherrer-Ringe der Diffraction berücksichtigt wurden.

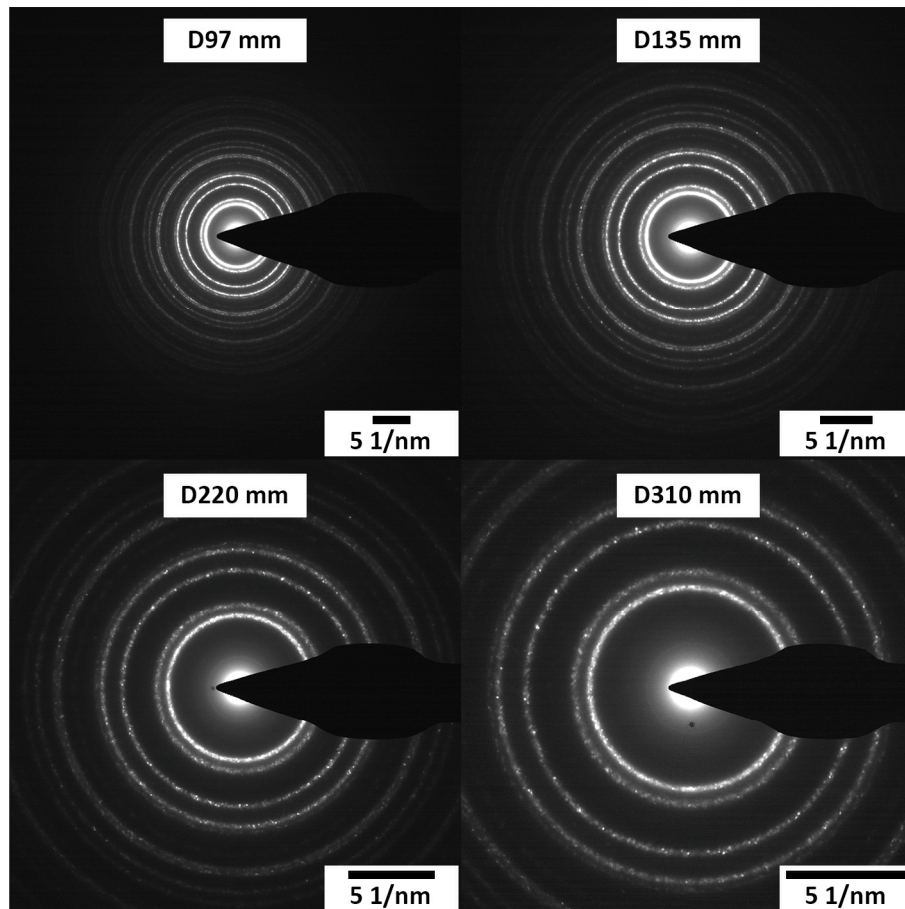


Abbildung 5.2.: TEM Diffraction des mit 5 nm Gold bedampften Netzens.

Für die Kameralänge (L) des Systems gilt allgemein die nachfolgend gezeigte Gleichung 39, wobei diese abhängig vom Gitterabstand (d_{hkl}), der Wellenlänge der Strahlungsquelle (λ) und dem Radius der Debye Sherrer Ringe (R (Abstand vom Mittelpunkt)) ist.

$$\lambda \cdot L = d_{hkl} \cdot R \quad (39)$$

Für Gold sind die jeweiligen Gitterabstände für die Debye-Sherrer-Ringe tabelliert ($d_{111} = 2,3551 \text{ \AA}$ / $d_{200} = 2,0396 \text{ \AA}$ / $d_{220} = 1,4422 \text{ \AA}$ / $d_{311} = 1,2299 \text{ \AA}$ entnommen aus der RRUFFTM Database – Gold R070279). Für das hier verwendete TECNAI Spirit TEM G2 ist die pixelgenaue Auflösung durch den Detektor / Kamera vorbestimmt. Diese beträgt $CCD_{res} = 14 \mu\text{m px}^{-1}$, wobei sich bei einer Bilddarstellung mit 2048 px eine Fläche von 28,672 mm für die Kamera ergibt. Bezüglich des Radius der Debye-Sherrer-Ringe kann daher der Pixelwert in einen metrischen Abstand ($R = CCD_{res} \cdot \text{Pixelwert}$) umgerechnet werden.

$$\lambda \cdot L = d_{hkl} \cdot CCD_{res} \cdot px \rightarrow \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{CCD_{res} \cdot px}{\lambda \cdot L} \quad (40)$$

Um nun den Kalibrierungsfaktor für die systeminterne Kameralänge aufzustellen, wurden die gemessenen Pixelwerte der Goldmessungen zusammen mit der systeminternen Kameralänge und der Elektronenwellenlänge ($\lambda_e = 0,033492 \text{ \AA}$) in die jeweiligen $1/d$ -Werte (Radius $R = CCD_{res} \cdot px$) und weiter in die entsprechenden Q-Werte umgerechnet.

$$Q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (41)$$

Ein Vergleich der IST-Q-Werte (der Messungen) mit den SOLL-Q-Werten der Goldliteraturdaten ergibt den Kalibrierungsfaktor des Systems.

$$\frac{Q_{SOLL}}{Q_{IST}} = K_F \quad (42)$$

Die gemessenen Diffraktionsmuster der Proben und die daraus extrahierten Q-Werte ließen sich direkt durch Multiplikation mit dem Kalibrierungsfaktor umrechnen und somit besser mit Literaturdaten vergleichen. Die dem System zugrundeliegende und neu kalibrierte Kamerakonstante kann, anhand dieses Verfahrens, direkt aus der Auftragung des Q_{SOLL} Wertes gegen den gemessenen Radius in Pixeln und anschließender linearer Regression errechnet werden. Da Q und R proportional zueinander stehen sollte sich eine Gerade für die einzelnen nominellen Kameralängen ergeben. Die Kamerakonstante ist in diesem Fall der reziproke Wert der Steigung (siehe Gleichung 43). Zum Test sollte der Achsenabschnitt der linearen Regression den Nullpunkt schneiden.

$$\frac{Q_{IST} \cdot K_F}{2\pi} = \frac{1}{\lambda \cdot L} \cdot R \rightarrow y = mx + b \quad (43)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten und gemessenen Daten zeigen dass in Abbildung 5.3. dargestellte Verhalten. Zu erkennen ist, dass wie bereits vorher vermutet, alle Punkte der ersten 4 Debye-Sherrer-Ringe auf einer Geraden liegen. Durch die Einführung des

Kalibrierungsfaktors sind die jeweiligen Kamerakonstanten direkt zugänglich. Dadurch, dass die Elektronenwellenlänge jeweils in den Berechnungen mit weitergeführt wurde, ist diese am Ende nicht relevant, da sie außerdem direkt in der Kamerakonstante ($\lambda \cdot L$) vorhanden ist. Die Nachkalibrierung ist daher unabhängig von der Wellenlänge, wohl aber von der Durchführung. Für eine genauere Analyse ist es daher notwendig vor jeder Diffraktionsmessung eine Nachkalibrierung durchzuführen.

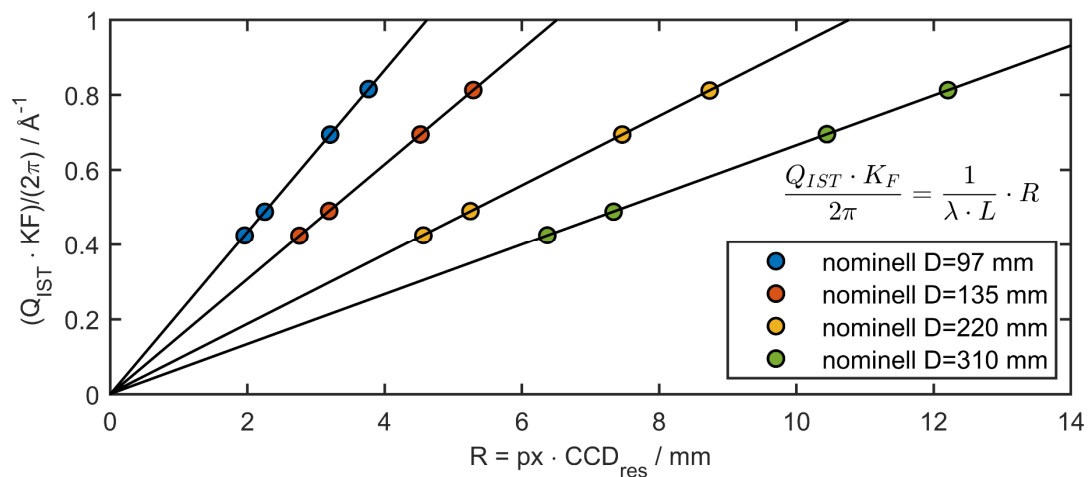


Abbildung 5.3.: Darstellung der linearen Regression ausgehend der Kameralängen Nachkalibrierung.

Die aus den Diffraktionsdaten erhaltenen Q-Daten wurden in dieser Arbeit jeweils mit dem Kalibrierungsfaktor multipliziert und die Intensitäten gegen den kalibrierten Q-Wert (Q_{KF}) aufgetragen.

5.1.3. SEM-Messungen

Probenvorbereitung:

A) Die Proben der Partikel wurden als ethanolische Dispersionen auf einen Siliziumwafer (glänzende nicht matte Seite) getropft und getrocknet. Dieser Siliziumwafer wurde auf einem SEM-Probenhalter mittels Kohlenstoffauflage befestigt.

B) Die Kompositmaterialien wurden direkt auf die Kohlenstoffauflage gebracht. Bei Bedarf wurden die Kugeln mit Ethyl-2-cyanacrylat (Pattex) befestigt, da ansonsten starke Schwankungen der Kugeln innerhalb der Messung beobachtet wurden.

SEM Messungen: SEM Messungen wurden mit einem FEI Nova NanoSEM 630, ausgerüstet mit einem Schottky FEG Emitter, durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung wurde angepasst und variabel zwischen 2–30 kV eingestellt. Die Bildaufnahme erfolgte mittels verschiedener Detektoren (Everhart-Thornley (ETD), Through-Lens (ILD) oder Niederspannung-Hochkontrast (Low-Voltage-High-Contrast - vCD)). Die Messung der energiedispersiven Röntgenspektren erfolgte mittels einer EDAX-Pegasus X4M Einheit unter Verwendung des EDAX Genesis Softwarepaketes.

Spezielle Verfahren: Messungen der Polymerkomposite wurden teilweise im Biomodus mit einem Wasserdampfdruck von 40–50 Pa durchgeführt um Aufladungseffekte zu verhindern. Eine weitere Methode zur Erhöhung des Kontrastes und zur Verringerung von Aufladungseffekten wurde durch Bedampfen der Proben mit einer 5–10 nm großen Goldschicht erreicht. Die Bedampfung wurde über eine Hochvakuum Kleinbedampfungsanlage Bal-Tec MED-020 mit einer angeschlossenen Quarzmikrowaage (Bal-Tec QSG 070) durchgeführt.

5.1.4. Messung der diffusen Reflektion

5.1.4.1. Probenvorbereitung und Messung

Zur Probenvorbereitung wurden die vermahlenden Pulver der Partikel auf Scotch[®]-Magic[™] Tape aufgebracht. Dazu wurden sie in Schnappdeckelgläser überführt und durch Schütteln kreisrund auf den Streifen des Scotch[®]-Magic[™] Tape gebracht. Dies wurde mit zwei Streifen gemacht, welche anschließend zusammen über Kreuz gelegt wurden. Die so erhaltenen kreisrunden Proben wurden anschließend mittels einer Ulbricht-Kugel-Einheit an einem Varian Cary5G Spektrometer im Reflexionsmodus, gegen eine PTFE (Polytetrafluoroethylen) Scheibe als Hintergrund vermessen. Die Untergrundkorrektur erfolgte durch Leermessung einer Scotch[®]-Magic[™] Tape Probe.

5.1.4.2. Datenauswertung

Die aus den Messungen erhaltenen Daten wurden nach der Aufnahme über die Kubelka-Munk-Transformation umgewandelt. Dabei gilt nachfolgende Gleichung 44, wonach $F(R_\infty)$ dem Extinktionskoeffizienten (α) eines Stoffes proportional gegenüber ist.³⁴⁷

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \propto \alpha \quad (44)$$

Für die weitere Bearbeitung wurden die erhaltenen $F(R_\infty)$ Werte durch Multiplikation mit der Energie (der Wellenlänge entsprechend $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$) multipliziert (Gleichung 45). Dieses Vorgehen basiert auf der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der entsprechenden Wellenlänge (Energie). Durch die Einführung eines Exponenten (n) ist weiter der elektronische Übergang definiert ($n=1/2$ (erlaubter direkter Übergang) und $n=2$ (erlaubter indirekter Übergang)).

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/n} \quad (45)$$

Die Forderung von Gleichung 45 basiert auf der Proportionalität des $F(R_\infty)$ Wertes gegenüber des Extinktionskoeffizienten (α). Hierbei gilt der nachfolgende Zusammenhang in Gleichung 46 ($n=1/2$ (erlaubter direkter Übergang) und $n=2$ (erlaubter indirekter Übergang)) und somit auch die Proportionalität zum $F(R_\infty)$ -Wert.^{347,348,551–554}

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{BG})^n \rightarrow (\alpha h\nu)^{1/n} = Ah\nu - AE_{BG} \propto (F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/n} \quad (46)$$

Gleichung 46 zeigt eine Geradengleichung (Gleichung 47), welche bei Extrapolation ($\alpha \rightarrow 0$ bzw. $F(R_\infty) \rightarrow 0$) den Bandlückenwert (E_{BG}) zugänglich macht.

$$(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/n} = Ahv - AE_{BG} = mx + b \quad (47)$$

Die Steigung der Geraden zeigt sich als ein Absorptionskoeffizient (A), welcher ebenfalls im Achsenabschnitt vorhanden ist. Somit ergibt sich für die Bandlücke der direkte Zusammenhang zwischen der Geradengleichung der angepassten Daten und der Bandlücke (E_{BG}) (Gleichung 48) bei deren Extrapolation auf $F(R_\infty) \rightarrow 0$.

$$Ahv = AE_{BG} \rightarrow mx = -b \rightarrow E_{BG} = \frac{-b}{m} \quad (48)$$

Die Geradenanpassung basiert auf der Linearität der Werte an der Absorptionskante der transformierten Daten. Die Auftragung der Daten erfolgt als Tauc-Plot $((F(R_\infty)hv)^{1/n}$ gegen hv mit $n=1/2$). Für die Berechnung der Bandlücke wird eine Gerade so gewählt, dass sie an der Kante der Kurve verläuft. Da die manuelle Wahl der nötigen Werte oft ein Problem darstellt, wurde in diesem Fall auf eine weitere Datenbearbeitung zurückgegriffen. Für eine gleichmäßige und damit genauere Beurteilung der Daten, deren Vergleichbarkeit untereinander und der Wahl der nötigen Daten für die Geradenauswertung, wurde eine numerische Differentiation durchgeführt. Anhand dieser Differentiation wurde der Wendepunkt der Absorptionskante bestimmt. Unter der Annahme einer Gleichverteilung der Werte um den Wendepunkt (bei gleichmäßigen Einflüssen auf Messwerte sollten die Daten um einen Wendepunkt normalverteilt vorliegen) wurden die Werte der numerischen Differentiation mittels einer Gaußschen Normalverteilung angepasst (Gleichung 49).

$$f(x|\mu, \sigma) = \frac{P}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{(x - \mu)}{2\sigma}\right)^2\right) \quad (49)$$

Die Anpassung der Daten lieferte den Mittelwert der Verteilung, welcher anschließend als Wendepunkt angenommen wurde. Durch die Forderung der Normalverteilung sollten die Werte hinsichtlich ihrer Streuung (σ -Intervalle) auch auf der Geraden liegen. Um nun den Wertebereich für die Anpassung einer Geraden zu bestimmen, wurde das 1σ -Intervall des Wendepunktes verwendet ($\mu \pm \sigma$). Es wurde so angenommen, dass im 1σ -Intervall der Daten um den Wendepunkt alle Daten für die lineare Regression zu Bestimmung der Bandlücke lagen. Das Vorgehen und die erhaltenen Plots sind exemplarisch für eine Messung in Abbildung 5.4. gezeigt.

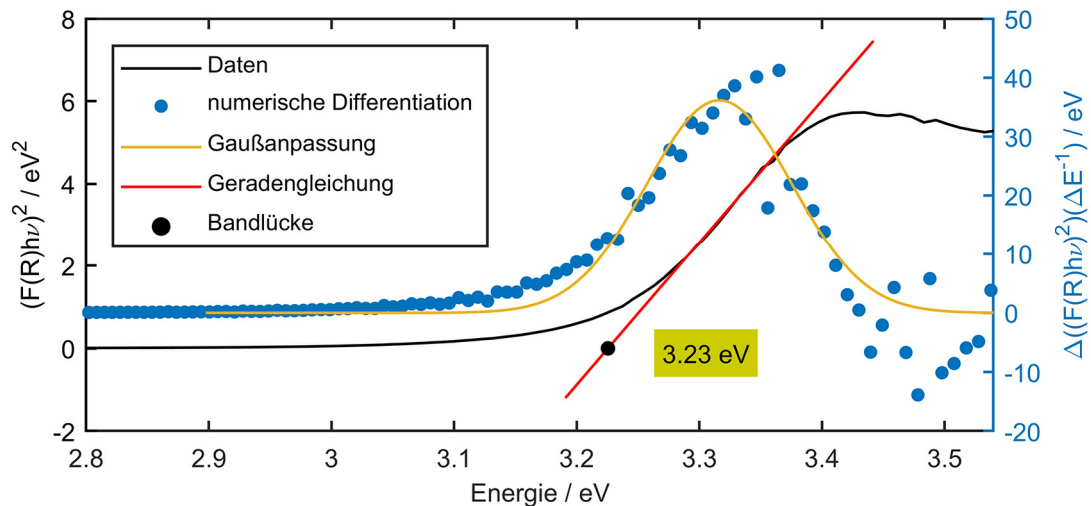


Abbildung 5.4.: Darstellung der Bandlücken Bestimmung anhand einer gemessenen CeO_2 Spezies.

MATLAB®-R2017b Code: Die Auswertung der Daten erfolgte mittels MATLAB®. Der verwendete Live-Code ist nachfolgend gezeigt. Zur Verwendung ist es nötig den Code in MATLAB® als Live Script zu starten (.mlx Dateifomat).

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Daten (Wellenlänge / Reflektivität in %) und benennen der Matrix
%%% Benennung der Probe aus "Workspace"
Name = 'Testdaten'; % Name der Matrix im Workspace
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Konstanten (Konstante A ist in Umrechnung drin)
%%% E = h*c/nu -> E = A*1/nu (in nm)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
h = 6.626*10^(-34);
c = 2.99792458*10^8;
Joule_eV = 1/(1.602*10^(-19)); %Joule in eV Umrechnung
m_nm = 1*10^(-9); %m in nm Umrechnung
A=(c*h*Joule_eV)/m_nm;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Berechnung der Energie und Kubelka Munk Daten (direkte Bandlücke)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Daten = eval(Name);
Energie = A./Daten(:,1);
FR = ((1-Daten(:,2))./100).^2./(2.*Daten(:,2)./100);
FRhv = FR.*Energie;
FRhv2 = FRhv.^2;
FRhv2_Daten.(char(Name)) = [Energie FRhv2];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% numerische Differentiation der Werte und Aufstellung der Matrix
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
D_FRhv2 = zeros(length(FRhv2)-1,1);
Energie_Mittel = zeros(length(Energie)-1,1);
for k = 1:length(Energie)-1
    Energie_m = (Energie(k,:)+Energie(k+1,:))/2;
    Energie_Mittel(k,:) = Energie_m;
end
for l = 1:length(Daten)-1
```

```

    d_FRhv2 = (FRhv2(1+1,:)-FRhv2(1,:))/(Energie(1+1,:)-Energie(1,:));
    D_FRhv2(1,:) = d_FRhv2;
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Gauss-Fit f(x) = A/(σ*sqrt(2π))*exp(-(x-μ)/(2*σ))^2)
%%% der Ableitung -> untere Grenze für μ auf 1 gesetzt
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
prompt = {'ungefähre Bandlücke in eV'};
dlg_title = 'BG-ungefähr';
num_lines = 1;
defaultans = {' '};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
BG_mu = eval(answer{1,1});
ft = fitttype( 'A/(c1*sqrt(pi*2))*exp(-(x-b1)/(2*c1))^2',...
    'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [-Inf -Inf 0];
opts.StartPoint = [1 BG_mu 0.2];
fit_D_FRhv2 = fit(Energie_Mittel, D_FRhv2 , ft, opts );
fit_coeff_D_FRhv2 = coeffvalues(fit_D_FRhv2);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% linearer Fit im 1σ Intervall des Gauss-Fits um den Wendepunkt
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
ft = fitttype( 'poly1' );
excludedPoints = (Energie < fit_coeff_D_FRhv2(:,2)-
    fit_coeff_D_FRhv2(:,3))|...
    (Energie > fit_coeff_D_FRhv2(:,2)+fit_coeff_D_FRhv2(:,3)));
opts = fitoptions( 'Method', 'LinearLeastSquares' );
opts.Exclude = excludedPoints;
fit_BG = fit(Energie, FRhv2, ft, opts );
fit_Coeff_BG = coeffvalues(fit_BG);
BG.(char(Name)) = (-fit_Coeff_BG(:,2)/fit_Coeff_BG(:,1));
BG_string = [num2str(BG.(char(Name)),'%2f'),' eV'];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Plot der Daten
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure1 = figure;
x_Abl_min = fit_coeff_D_FRhv2(:,2)-10*fit_coeff_D_FRhv2(:,3);
x_Abl_max = fit_coeff_D_FRhv2(:,2)+10*fit_coeff_D_FRhv2(:,3);
x_Ableitung = linspace(x_Abl_min,x_Abl_max,200);
x_BG_min = fit_coeff_D_FRhv2(:,2)-3*fit_coeff_D_FRhv2(:,3);
x_BG_max = fit_coeff_D_FRhv2(:,2)+3*fit_coeff_D_FRhv2(:,3);
x_BG = linspace(x_BG_min,x_BG_max,10);
axes1 = axes('Parent',figure1);
hold(axes1,'on');
yyaxis left
P1 = plot(Energie,FRhv2,'Color',[0 0 0]);
P2 = plot(x_BG,feval(fit_BG,x_BG),...
    'Color',[1 0 0],'LineStyle','-');
P3 = scatter(BG.(char(Name)),0,...
    'MarkerFaceColor','red','MarkerEdgeColor','black','LineWidth',2);
ylabel('(F(R)h\nu)^2 / eV^2');
set(axes1,'YColor',[0 0 0]);
yyaxis right
text(BG.(char(Name)),0,BG_string,...
    'Interpreter','none','BackgroundColor',[0.8 0.8 0]);
P4 = plot(Energie_Mittel,D_FRhv2,...
    'LineStyle','none','Marker','o',...
    'MarkerFaceColor',[0 0.447058826684952 0.74117648601532],...
    'MarkerEdgeColor','none','MarkerSize',4);
P5 = plot(x_Ableitung,feval(fit_D_FRhv2,x_Ableitung),...
    'Color',[0.929411768913269 0.694117665290833
0.125490203499794],'LineStyle','-');
set(axes1,'YColor',[0 0.450980392156863 0.741176470588235]);
ylabel('\Delta((F(R)h\nu)^2) (\Delta E^{-1}) / eV');

```

```

xlabel('Energie / eV');
box(axes1,'on');
xlim(axes1,[min(Energie) max(Energie)]);
set(axes1,'LineStyleOrderIndex',3);

clearvars    A answer axes1 BG_mu BG_string c d_FRhv2 D_FRhv2 Daten...
defaultans dlg_title Energie Energie_m Energie_Mittel excludedPoints...
figure1 fit_BG fit_Coeff_BG fit_coeff_D_FRhv2 fit_D_FRhv2 FR FRhv...
FRhv2 ft h Joule_eV k l m_nm Name num_lines opts...
P1 P2 P3 P4 P5 prompt x_Abl_max x_Abl_min x_Ableitung x_BG x_BG_max
x_BG_min

```

Published with MATLAB® R2017b

Code 5.1.: MATLAB® Code für die Berechnung der Bandlücken ausgehend von Daten der diffusen Reflexion.

5.1.5. FTIR-Messungen

5.1.5.1. Probenvorbereitung und Messung

Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet iS10 FT-IR (mit ATR Einheit) Infrarotspektroskop von Thermo-Fisher unter Verwendung der Software OMNIC™ durchgeführt. Feste Proben wurden als Feststoff aufgetragen. Nanopartikel Dispersionen in leicht flüchtigen Medien wurden hingegen entweder gefällt, zentrifugiert und anschließend als getrockneter Rückstand untersucht oder aber direkt auf die ATR-Einheit getropft und das Lösemittel vor der Messung abgedampft.

5.1.6. BET-Messungen

Die BET (Brunauer-Emmett-Teller) Oberfläche wurden über ein Quantachrome Autosorb 6B System bestimmt. Die Nanopartikel wurden dazu im Vorfeld über Nacht unter Schlenk-Vakuum ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet. Konnte eine Messung nicht initialisiert werden (aufgrund von leichtflüchtigen Bestandteilen), so wurde die Probe zusätzlich bei 300 °C unter Vakuum ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) für 3–4 h ausgeheizt. Für die Messungen wurde eine Masse von ~ 100 mg verwendet und mit Stickstoff als Messgas die Messung durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Messsoftware AsiQwin 3.0.

5.1.7. Messungen des ζ -Potentials

Die Messungen wurden ausgehend von Nanopartikelsuspensionen (1 mg mL^{-1} in MQ-Wasser) mit einem Malvern Zetasizer NanoZS durchgeführt. Bei Einfluss von Fluorid oder Phosphat, wurde die entsprechende Menge des Einflusses zur Nanopartikelmischung gegeben und diese für ~ 4 h zur Gleichgewichtseinstellung vermischt.

5.1.8. NMR-Messungen

5.1.8.1. Festkörper-NMR

Festkörper-NMR Proben wurden mit einem Bruker Avance DSX 400 Spektrometer von Dr. Mihail Mondeshki (JGU Mainz – Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie) gemessen. Die Auswertungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Software MestReNova (10.0.1-14719) der Firma Mestrelab Research S.L. durchgeführt.

5.1.8.2. Flüssig-NMR

Flüssig-NMR Proben wurden mit einem Bruker Avance DRX 400 Spektrometer gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Proben in einem geeigneten Lösemittel gelöst, über Watte gefiltert und anschließend gemessen. Die Auswertungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Software MestReNova (10.0.1-14719) der Firma Mestrelab Research S.L. durchgeführt.

5.1.8.3. NMR-Produktanalytik von Bromphenolblau

Die Produktanalytik von Bromphenolblau mittels NMR, hinsichtlich der katalytischen Umsetzung von Phenolrot, wurde über die Extraktion von Bromphenolblau mit Tetra-n-Octylammoniumbromid (Tetra-n-octylammonium bromide 98 % / CAS: 14866-33-2 / Acros Organics) als Phasentransfermittel erreicht. Für die Produktanalytik wurden demnach Katalysen von Phenolrot in größeren Reaktionsvolumina durchgeführt.

Partikel-Katalyse und Bromphenolblau Extraktion

Variante A: Für den Nachweis des Reaktionsproduktes einer Partikelkatalyse wurde ein größerer Ansatz der Katalyse durchgeführt um genug Produkt zur NMR-Analytik bereit zu stellen. Als Ansatz wurden 5,0 mg (14 μmol) Phenolrot (Phenol Red (free acid) / CAS: 143-74-8 / Sigma Aldrich) in 200 mL MQ-Wasser mit 715,6 mg (7,3 mmol) (Ammonium bromide; 99 % / CAS: 12124-97-9 / ABCR) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von 3 mg der Partikel ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$). Nach kurzer Rührzeit (10 min) wurden der Mischung 20 μL (232,6 μmol) Wasserstoffperoxidlösung (35 %, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=11,6 \text{ M}$) zugegeben und die Mischung weiter gerührt. Es erfolgten in Abständen von 45 min zwei weitere Zugaben von je 20 μL Wasserstoffperoxid. Die Mischung wurde insgesamt für 3 h bei Raumtemperatur gerührt ($\text{PR}=70 \mu\text{M}$ / $\text{KBr}=36,5 \text{ mM}$ / $\text{H}_2\text{O}_2=3,49 \text{ mM}$ (Verhältnis $\text{PR}:\text{KBr}:\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1:521:50$)). Zur Kontrolle einer möglichen Blindreaktion wurde ein gleicher Ansatz ohne Partikelzugabe durchgeführt. Aus der tiefblauen Lösung wurde anschließend das organische Produkt durch Extraktion mittels Phasentransfer extrahiert.

Dazu wurde die wässrige Phase 3 mal mit je 20 mL einer 1 g L^{-1} Tetra-n-Octylammoniumbromid Mischung in Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und über einen Rotationsverdampfer eingedampft. Der tiefblaue Rückstand ($\sim 80 \text{ mg}$) der katalysierten Reaktion wurde anschließend in DMSO-d_6 gelöst und mittels ^1H -NMR Spektroskopie analysiert (^1H -Messung und ^1H - ^1H -COSY Messung). Für die nicht katalysierte Reaktion ergab sich nach Extraktion mit 5 mal 20 mL einer 1 g L^{-1} Tetra-n-Octylammoniumbromid Mischung in Chloroform ein rötlicher Rückstand, welcher ebenfalls mittels NMR analysiert wurde.

Variante B: Bei dieser Variante wurde die Menge an Phenolrot weiter erhöht und eine Menge von $15,0 \text{ mg}$ ($42,3 \text{ }\mu\text{mol}$) Phenolrot (Phenol Red (free acid) / CAS: 143-74-8 / Sigma Aldrich) in 400 mL MQ-Wasser mit $2148,7 \text{ mg}$ ($21,9 \text{ mmol}$) (Ammonium bromide; 99 % / CAS: 12124-97-9 / ABCR) gelöst. Es erfolgte die Zugabe von $3,5 \text{ mg}$ der Partikel ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$). Anschließend erfolgte nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur die Zugabe von $10 \text{ }\mu\text{L}$ ($116 \text{ }\mu\text{mol}$) Wasserstoffperoxidlösung (35 %, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=11,6 \text{ M}$). In Abständen von 45 min erfolgten fünf weitere Zugaben von je $10 \text{ }\mu\text{L}$ Wasserstoffperoxid. ($\text{PR}=105,8 \text{ }\mu\text{M}$ / $\text{KBr}=54,75 \text{ mM}$ / $\text{H}_2\text{O}_2=1,745 \text{ mM}$ (Verhältnis $\text{PR}:\text{KBr}:\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1:517:16$)). Die Mischung wurde insgesamt für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit $6 \times 15 \text{ mL}$ einer $0,75 \text{ g L}^{-1}$ Tetra-n-Octylammoniumbromid Mischung in Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte durch Lösen des Rückstandes in DMSO-d_6 .

Bromphenolblau Extraktion der Polymerkomposit-Durchflusszellen Experimente

Für die NMR-Analyse des Produktes aus der Durchflusszellenmessung erfolgte eine Umsetzung von $2,2 \text{ mg}$ ($6,2 \text{ }\mu\text{mol}$) Phenolrot (Phenol Red (free acid) / CAS: 143-74-8 / Sigma Aldrich) in einem Katalysevolumen von $\sim 100 \text{ mL}$ (für genauere Details der Umsetzung siehe Abschnitt 5.1.11.2 - Katalysevolumen $\sim 100 \text{ mL}$). Die Katalyse wurde für 3 h durchgeführt und die entstandene Mischung am Ende 4 mal mit je 10 mL einer $0,25 \text{ g L}^{-1}$ Tetra-n-Octylammoniumbromid Mischung in Chloroform extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Der blaue Rückstand wurde in DMSO-d_6 gelöst und mittels NMR charakterisiert.

5.1.9. UV/Vis: Messungen

5.1.9.1. Messungen der wellenlängenabhängigen Scan-Kinetik ($E(\lambda, t)$ -Kinetik)

Die wellenlängenabhängigen Messungen zur oxidativen Bromierung erfolgten ausgehend von Stammlösungen der einzelnen Komponenten. Tabelle 5.1. zeigt die verwendeten Stammlösungen und deren Ansatzgrößen. Für die Standardlösungen wurden Phenolrot (Phenol Red (free acid) / CAS: 143-74-8 / Sigma Aldrich), Kaliumbromid (Kaliumbromid BioXtra $\geq 99,0\%$ / CAS: 7758-02-3 / Sigma Aldrich) und Wasserstoffperoxid (Wasserstoffperoxid 35 % rein, stabilisiert (34–36 %) / CAS: 7722-84-1 / Roth) verwendet. Die Lösungen wurden in Messkolben der jeweiligen Größe angesetzt. Darauf zu achten ist, dass die Wasserstoffperoxid-Stammlösungen täglich frisch anzusetzen sind.

Tabelle 5.1.: Ansätze der Stammlösungen für die wellenlängenabhängige Kinetik zur Bromierung von Phenolrot.

Stammlösung	Reagenz	Menge	V / mL	c / mM
Phenolrot	Phenolrot (354,38 g mol ⁻¹)	8,9 mg	25	1
Kaliumbromid	KBr (119,01 g mol ⁻¹)	1785,2 mg	50	300
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂ (35 %, c=11,6 M)	64,5 μ L	25	30

Die Kinetikmessungen erfolgten mittels eines Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer mit Rührküvetteninsatz. Generell wurden in einer Quarzglasküvette ($V_{\max}=2,5$ mL / $\varnothing=10$ mm) eine Mischung bestehend aus 2082 μ L MQ-Wasser, 208 μ L Kaliumbromid-Stammlösung und 62,5 μ L einer Partikelsuspension (1 mg mL⁻¹) vermischt und für kurze Zeit (1–2 min) gerührt. Diese Mischung wurde als Basislinienmessung (Bereich: 750–220 nm) gesetzt. Anschließend folgte die Zugabe von 125 μ L der Phenolrot Stammlösung. Nach kurzem Rühren wurde die Katalyse durch Zugabe von 25 μ L der Wasserstoffperoxid-Stammlösung gestartet und im betrachteten Wellenlängenbereich über mehrere Messungen hinweg beobachtet.

Tabelle 5.2.: Ansatz der R hrk vette für die Kinetik (Bromierung von Phenolrot).

Stamm-Lösung				
Name	c	V	c _{final}	V _{gesamt}
Wasser	-	2082 �L	-	
Kaliumbromid	300 mM	208 �L	25 mM	
Nanopartikel	1 mg mL ⁻¹	62,5 �L	25 �g mL ⁻¹	2502,5 �L
Phenolrot	1 mM	125 �L	50 �M	
Wasserstoffperoxid	30 mM	25 �L	300 �M	

5.1.9.2. Messung: H₂O₂ Substratkinetik (Michaelis-Menten / E_{590 nm}(t)-Kinetik)

Die Messungen der Substratkinetik erfolgten über die Zugaben von verschiedenen Mengen an Wasserstoffperoxid als Substrat und wurden mit einem Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer mit R hrk vetteneinsatz durchgeführt. Die Änderung der Aktivitäten wurde bezüglich der unterschiedlichen Mengen an Peroxid bestimmt. Für die Durchführung wurden im Vorfeld zwei Stammlösungen an Kaliumbromid und Phenolrot angesetzt (Stammlösungen PR-S1 und KBr-S1 siehe Tabelle 5.3.).

Tabelle 5.3.: Ansätze der Stammlösungen PR-S1 und KBr-S1.

Stammlösung	Reagenz	Menge	V / mL	c / mM
Phenolrot (PR-S1)	Phenolrot (354,38 g mol ⁻¹)	8,9 mg	25	1
Kaliumbromid (KBr-S1)	KBr (119,01 g mol ⁻¹)	1487,6 mg	50	250

Ausgehend der Stammlösungen S1 wurde eine Verdünnung beider Komponenten vorgenommen. Der Ansatz der Stammlösung-S2 (Messlösung) ist in Tabelle 5.4. gezeigt.

Tabelle 5.4.: Ansatz der Messlösung (Stammlösung-S2).

Stammlösung	V _{Stammlsg-S1} / mL	V _{final} / mL	c _{final}
Phenolrot (PR-S1)	5	100	50 �M
Kaliumbromid (KBr-S1)	10		25 mM

Für die Durchführung der Messung wurden verschiedene Konzentrationen an Wasserstoffperoxid, durch geeignete Verdünnung, angesetzt. Ausgehend einer Wasserstoffperoxidlösung mit bekannter Konzentration (bsp.: 30 mM / 100 mM / 120 mM) wurden anteilige Verdünnungen vorgenommen. Dazu wurden mehrere Eppendorfgefäße mit dem gleichen Volumen an Gesamtmischung (V_{ges}=1000  L) durch

Verdünnung der Peroxidlösung mit Wasser angesetzt. Tabelle 5.5. zeigt eine typische Verdünnungsreihe für die Kinetikmessung.

Tabelle 5.5.: Beispiellansatz der Peroxidmischungen mit den jeweiligen Anteilen von Peroxid bezogen auf das Gesamtvolumen.

c(H₂O₂)=120 mM und V_{ges}=1000 µL			
Nr.	Anteil V(H₂O₂)/V_{ges}	V(H₂O₂) / µL	V(Wasser) / µL
1	0,0000	0	1000
2	0,0050	5	995
3	0,0125	12,5	987,5
4	0,0250	25	975
5	0,0375	37,5	962,5
6	0,0500	50	950
7	0,0750	75	925
8	0,1000	100	900
9	0,1250	125	875
10	0,1500	150	850
11	0,2000	200	800
12	0,2500	250	750
13	0,5000	500	500
14	1,0000	1000	0

Ausgehend der Stammlösungen und der einzelnen Peroxid-Verdünnungen, wurde die Katalysemischung angesetzt (siehe Tabelle 5.6.) und gemessen. Dazu wurden 2 mL der Stammlösung-S2 mit 62,5 µL der Partikelsuspension (1 mg mL⁻¹) in einer Quarzglasküvette (V_{max}=2,5 mL / Ø=10 mm) vermischt und für 1 min gerührt. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Blindwert der Mischung bei λ=590 nm als Nullwert gesetzt. Die eigentliche Katalyse wurde durch Zugabe von 50 µL der Peroxidverdünnung gestartet und aufgezeichnet.

Tabelle 5.6.: Mengen für den Küvettenansatz der substratabhängigen Kinetik.

Name	Lösung c	V	C _{final}	V _{gesamt}
Stammlösung-S2	PR 50 µM KBr 25 mM	2 mL	47,3 µM 23,67mM	2,1125 mL
Nanopartikel	1 mg mL ⁻¹	62,5 µL	29,59 µg mL ⁻¹	
Wasserstoffperoxid	variabel	50 µL	variabel	

Die Aktivität der einzelnen Messungen wurde über eine lineare Regression der aufgezeichneten Werte erreicht. Dabei wurde meist der Zeitbereich von 2–5 min als linear angesehen und die Steigung innerhalb dieses Bereiches bestimmt. Die ermittelten Werte für die Steigungen wurden dann mittels einer Hill-Gleichung (Gleichung 50) angepasst.^{384,537,555}

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [H_2O_2]^n}{K_m^n + [H_2O_2]^n} \quad (50)$$

Die Datenauswertung erfolgte unter Verwendung von MATLAB® als „Live-Script“. Der verwendete Code ist nachfolgend (Code 5.2.) dargestellt und kann als „.mlx“ Datei ausgeführt werden.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%New Data Input-Dialog
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
choice = questdlg('Read new data?', 'Data input', 'Yes', 'No', 'Yes');
switch choice
    case 'Yes';
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%Script start (Data has to be ordered -> 01 / 02 / 03 / 04 / etc.)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clearvars Daten_Kinetik
folder_name = uigetdir;
cd(folder_name);
tmp_dir = dir('*.csv');

Pics1_OP = strcat(folder_name, '\LinFits')
Pics2_OP = strcat(folder_name, '\Pictures')
mkdir(Pics1_OP)
mkdir(Pics2_OP)
clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%Skript Ablauf
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for l=1:length(tmp_dir)
    FileName = tmp_dir(l,1);FileName = FileName.name;
    File = FileName;
    expression = '-';
    replace = '_';
    File = regexprep(File,expression,replace);
    expression = 'ö';
    replace = 'oe';
    File = regexprep(File,expression,replace);
    expression = 'ä';

```

```

replace = 'ae';
File = regexprep(File,expression,replace);
expression = 'ü';
replace = 'ue';
File = regexprep(File,expression,replace);
expression = ' ' ;
replace = '_';
File = regexprep(File,expression,replace);
expression = 'µ';
replace = 'u';
File = regexprep(File,expression,replace);
expression = ',';
replace = '_';
File = regexprep(File,expression,replace);
expression = '.csv';
replace = ';fileID = fopen(FileName,'r');
tmp = fgetl(fileID);
tmp = strsplit(tmp, ';');
tmp = size(tmp);
tmp = tmp(:,2);
tmp = repmat('%s',1,tmp*2-2);
tmp = strcat(tmp, '%[^\\n\\r]');
delimiter = ';';
startRow = 1;
formatSpec = tmp;

fileID = fopen(FileName,'r');

textscan(fileID, '%[^\\n\\r]', startRow-1, 'WhiteSpace', '',
'ReturnOnError', false, 'EndOfLine', '\\r\\n');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter,
'TextType', 'string', 'ReturnOnError', false);

fclose(fileID);
File = regexprep(File,expression,replace);
File = strcat('x',File);

Data = [dataArray{1:end-1}];

Time = Data(:,1);
Time = regexprep(Time, ',', '.');
Time = str2double(Time);
Time(any(isnan(Time),2),:)=[];

Absorbance = Data(:,2);
Absorbance = regexprep(Absorbance, ',', '.');
Absorbance = str2double(Absorbance);
Absorbance(any(isnan(Absorbance),2),:)=[];

KineticData.(char(File)) = struct('Time',Time,'Absorbance',Absorbance);
Names{1,1} = File;
end
clearvars filename delimiter startRow formatSpec fileID dataArray ans raw
1...
    col numericData rawData row regexstr result numbers...
invalidThousandsSeparator thousandsRegEx R expression
Absorbance...
    PathName replace tmp Time
case 'No';
    disp([choice 'Go On']);
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%plot all time curves
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
L = structfun(@(field) length(field),KineticData);

```

```

fig1 = figure;
factor = size(Names);
factor = factor(1,1);
factor2 = round(factor*0.1);
colorm = parula(factor+factor2);
colorm = flipud(colorm);
hold on
for l=1:length(L);
    tmp_name = Names{l,1};
    tmp = KineticData.(tmp_name);
    tmp_x = tmp.Time;
    tmp_y = tmp.Absorbance;

p=plot(tmp_x,tmp_y,'DisplayName',tmp_name,'Color',colorm(l+factor2,:));
end
hold off
cd(Pics2_OP);
set(gcf,'CreateFcn','set(gcf,'Visible','on')');
savename = strcat('Overall_Plots','.fig');
savefig(savename);
cd(folder_name);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%Datafitting and plotting
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
prompt = {'lower time bound','upper time bound'};
dlg_title = 'Slope-Fitting';
num_lines = 1;
defaultans = {'[t min in minutes]','[t max in minutes]'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
tu = answer{1,1};
tu = str2num(tu);
to = answer{2,1};
to = str2num(to);
clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title

cd(Pics1_OP);
hold on
for l=1:length(L);
    tmp_name = Names{l,1};
    tmp = KineticData.(tmp_name);
    tmp_x = tmp.Time;
    tmp_y = tmp.Absorbance;
    [xData, yData] = prepareCurveData( tmp_x, tmp_y );
    ft = fittype( 'm*x+b', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
    excludedPoints = (xData < tu) | (xData > to);
    opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
    opts.Display = 'Off';
    opts.StartPoint = [1 1];
    opts.Exclude = excludedPoints;
    [fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts);
    tmp_fit = coeffvalues(fitresult);
    tmp_m = tmp_fit(1,2);
    tmp_b = tmp_fit(1,1);
    Fitresults.(char(tmp_name)) = struct('Slope',tmp_m,'Intercept',tmp_b);
    figure( 'Name','linear fit' );
    h = plot( fitresult,'r-', xData, yData,'bo', excludedPoints, 'co');
    legend( h, 'Data', 'Excluded Data', 'Linear Fit', 'Location',
'northwest' );
    xlabel ('t / min');
    ylabel ('A_{590 nm} / a.u. ');
    grid on
    set(gcf,'CreateFcn','set(gcf,'Visible','on')');
    savename = strcat(tmp_name,'.fig');
    savefig(savename);
end

```

```

hold off

cd(folder_name)

Names2 = Names';

choice = questdlg('Input new PR/KBr solution and H2O2 amount','H2O2-
Concentration','Yes','No','No');
switch choice
    case 'Yes';

        prompt = {'c(PR-S1)','V(PR-S1)','c(KBr-S1)','V(KBr-
S1)','V(PR/KBr)-Solution (final)'};
        dlg_title = 'PR/KBr-S2 - Standardsolution';
        num_lines = 1;
        defaultans = {'[mM]','[mL]','[mM]','[mL]','[mL]'};
        answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
        MPR = 354.38
        MKBr = 119.01
        cPRS1 = answer{1,1};
        cPRS1 = str2num(cPRS1);
        VPRS1 = answer{2,1};
        VPRS1 = str2num(VPRS1);
        cKBrS1 = answer{3,1};
        cKBrS1 = str2num(cKBrS1);
        VKBrS1 = answer{4,1};
        VKBrS1 = str2num(VKBrS1);
        V_PRKBr = answer{5,1};
        V_PRKBr = str2num(V_PRKBr);

        cPRS2 = (cPRS1*VPRS1)/(V_PRKBr);
        cKBrS2 = (cKBrS1*VKBrS1)/(V_PRKBr);

        Trialparameter.cPRS1 = cPRS1;
        Trialparameter.VPRS1 = VPRS1;
        Trialparameter.cKBrS1 = cKBrS1;
        Trialparameter.VKBrS1 = VKBrS1;
        Trialparameter.cPRS2 = cPRS2;
        Trialparameter.cKBrS2 = cKBrS2;

        clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title

        prompt = {'c(H2O2) Standardsolution'};
        dlg_title = 'H_2O_2 Standardsolution';
        num_lines = 1;
        defaultans = {'[mM]'};
        answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
        cH2O2Stamm = answer{1,1};
        cH2O2Stamm = str2num(cH2O2Stamm);
        clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title

        tmp = repmat({'Proportions of Dilution'},1,length(Names2));
        prompt = Names2;
        dlg_title = 'H_2O_2 Proportions (v/v)';
        num_lines = 1;
        defaultans = tmp;
        answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
        Proportions = [];
        for l=1:length(answer);
            tmp_H2O2 = answer{l,1};
            tmp_H2O2 = str2num(tmp_H2O2);
            Proportions(l,1) = tmp_H2O2;
        end
end

```

```

prompt = {'V(PR/KBr-S2)', 'V(NP)-solution', 'V(H2O2)'};
dlg_title = 'Cuvette-Filling';
num_lines = 1;
defaultans = {'[mL]', '[μL]', '[μL]'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
V_PRKBr = answer{1,1};
V_PRKBr = str2num(V_PRKBr);
V_NP = answer{2,1};
V_NP = str2num(V_NP);
VH2O2_Test = answer{3,1};
VH2O2_Test = str2num(VH2O2_Test);
V_Cuvette = V_PRKBr+V_NP/1000+VH2O2_Test/1000;

Trialparameter.V_PRKBr = V_PRKBr;
Trialparameter.V_NP = V_NP;
Trialparameter.VH2O2_Test = VH2O2_Test;
Trialparameter.V_Kuevette = V_Cuvette;

Concentration = (Proportions.*VH2O2_Test*10^(-
3).*cH2O2Stamm)./(V_Cuvette);

Trialparameter.cKBr_final =
(V_PRKBr*cKBrS2)/(V_PRKBr+V_NP/1000+VH2O2_Test/1000);
Trialparameter.cPR_final =
(V_PRKBr*cPRS2)/(V_PRKBr+V_NP/1000+VH2O2_Test/1000);
Trialparameter.KonzH2O2uM = Concentration.*1000;

clearvars V_PRKBr V_NP VH2O2_Test V_Kuevette
case 'No';
disp([choice 'Go On']);
end

clearvars choice

Slopes = [];
for l=1:length(Names2);
tmp_name = Names{1,1};
tmp = Fitresults.(tmp_name);
tmp = tmp.Slope;
Slopes(l,1) = tmp;
end

choice = questdlg('new Cuvette Thickness und
Extinctioncoefficient?', 'Cuvette Thickness und Extinction-
Coefficient', 'Yes', 'No', 'Yes');
switch choice
case 'Yes';

prompt = {'Thickness Cuvette', 'Extinction-Coefficient'};
dlg_title = 'Data for Slopes';
num_lines = 1;
defaultans = {'[cm]', '[1/(M cm)]'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
Kd = answer{1,1};
Kd = str2num(Kd);
epsilon = answer{2,1};
epsilon = str2num(epsilon);
Trialparameter.Kd = Kd
Trialparameter.epsilon = epsilon
clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title Kd epsilon
tmp_Kd = Trialparameter.Kd;
tmp_epsilon = Trialparameter.epsilon;
PR_dt = (Slopes./(tmp_Kd*tmp_epsilon)).*10^6;
clearvars tmp_Kd tmp_epsilon

case 'Nein';

```



```

tmp_Kd = Trialparameter.Kd;
tmp_epsilon = Trialparameter.epsilon;
PR_dt = (Slopes./(tmp_Kd*tmp_epsilon)).*10^6;
clearvars tmp_Kd tmp_epsilon

end

clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title

clearvars excludedPoints fitresult ft l opts tmp tmp_b tmp_dir tmp_fit
tmp_m tmp_name...
    tmp_x tmp_y tu to xData yData h tmp_Konz
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%Kinetics-Fit
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
cd(Pics2_OP);
[xData, yData] = prepareCurveData( Trialparameter.KonzH2O2uM, PR_dt );

choice = questdlg('Datafit with maximum bounds?','Kinetic-
Fit','Yes','No','Yes');
switch choice
    case 'Yes';
        fig3 = figure;
        ft = fittype( 'Vmax*(x^n)/(k^n+x^n)', 'independent', 'x', 'dependent', 'y'
        );
        opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares');
        opts.Display = 'Off';
        opts.Lower = [0 0 0];
        opts.StartPoint = [1 1 1];
        % Fit model to data.
        [fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );

        z = plot( fitresult,'r-', xData, yData, 'bo', 'predobs', 0.95);
        legend( z, 'Velocities','Hill-Fit-Function','95% Prediction Bounds',
        'Location','southeast' );
        xlabel ('c_{H_2O_2} / μM');
        ylabel ('v / μM min^{-1}');
        grid off;

        set(gcf,'CreateFcn','set(gcf, 'Visible','on')');
        savename = strcat('Michaelis-Menten-Fit','.fig');
        savefig(savename);

        tmp_fit = coeffvalues(fitresult);
        tmp_Vmax = tmp_fit(1,1);
        tmp_k = tmp_fit(1,2);
        tmp_n = tmp_fit(1,3);

    case 'No';

prompt = {'lower bound','upper bound'};
dlg_title = 'bounds';
num_lines = 1;
defaultans = {'[c(H2O2) min]','[c(H2O2) max]'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);
cu = answer{1,1};
cu = str2num(cu);
co = answer{2,1};
co = str2num(co);
clearvars defaultans num_lines prompt answer dlg_title

% Set up fittype and options.

```

```

ft = fitttype( 'Vmax*(x^n)/(k^n+x^n)', 'independent', 'x', 'dependent', 'y'
);
excludedPoints = xData < cu | xData > co;
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0];
opts.StartPoint = [1 1 1];
opts.Exclude = excludedPoints;

% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );

% Plot fit with data.
fig3 = figure( 'Name', 'Kinetics-Fit' );
if (co >= max(Trialparameter.KonzH2O2uM))
z = plot( fitresult,'r-', xData, yData, 'bo', 'predobs', 0.95);
legend( z, 'Velocities','Fit','Lower Bound','Upper Bound', 'Location',
'southeast' );
else
z = plot( fitresult,'r-', xData, yData, 'bo', excludedPoints, 'co',
'predobs', 0.95);
legend( z, 'Velocities','Excluded Points','Hill-Fit-Function','95%
Prediction Bounds', 'Location', 'southeast' );
% Label axes
end
xlabel ('c_{H_2O_2} / μM');
ylabel ('v / μM min^{-1}');
grid off;

set(gcf,'CreateFcn','set(gcf,'Visible','on')');
savename = strcat('Michaelis_Menten_Fit','.fig');
savefig(savename);

tmp_fit = coeffvalues(fitresult);
tmp_Vmax = tmp_fit(1,1);
tmp_k = tmp_fit(1,2);
tmp_n = tmp_fit(1,3);
end

fprintf('vmax=%4.6f / Km=%4.6f / n=%4.6f',tmp_Vmax,tmp_k,tmp_n)

Daten_OP = strcat(folder_name,'\Daten');
mkdir(Daten_OP);

prompt = {'Trial-Name'};
dlg_title = 'Trialname';
num_lines = 1;
defaultans = {'[start with a letter and no space or special signs]'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);

VName_tmp = answer{1,1};

KineticParameter.(char(VName_tmp)) =
struct('Vmax',tmp_Vmax,'k',tmp_k,'n',tmp_n);
Rates.(char(VName_tmp)) = cat(2,Trialparameter.KonzH2O2uM,PR_dt);

cd(Daten_OP);
save('Daten.mat','KineticParameter','Rates','Trialparameter');

cd(folder_name);

clearvars answer cH2O2Stamm choice cKBrS1 cKBrS2 colorm Concentration...
cPRS1 cPRS2 Data Daten_OP defaultans dlg_title factor factor2...
fig1 fig3 File FileName fitresult ft gof L MKBr MPR...
Names2 num_lines opts p prompt savename...

```

```
Slopes tmp_fit tmp_H2O2 tmp_k tmp_n tmp_Vmax V_Cuevette VKBrS1...
VName_tmp VPRS1 xData yData z excludedPoints cu co Proportions
```

Published with MATLAB® R2017b

Code 5.2.: MATLAB® Code für die Berechnung der substratabhängigen Kinetik und der Hill-Anpassung.

5.1.9.3. Messung der temperaturabhängigen Substratkinetik ($E_{590\text{ nm}}(t,T)$)

Die Messungen der temperaturabhängigen Substratkinetik erfolgten, von der Durchführung her, analog dem bereits im Abschnitt 5.1.9.2 aufgeführten Verfahren. Im Falle der hier durchgeführten Versuche wurde eine Einstellung der Temperatur unter Verwendung eines Thermostates (Thermo Haake C50P / Kältemittel: Ethylenglykol) vorgenommen, welches eine Kupferblockeinheit als Küvettenhalter kühlte. Durch die Kühlung war es nötig die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zu verlängern. Daher wurde die Phenolrot / Kaliumbromid / Nanopartikel Mischung für 5 min bei der entsprechenden Temperatur gerührt, bevor die substratabhängige Katalyse durch Zugabe von Wasserstoffperoxid gestartet wurde. Die Katalyse wurde als Extinktionsänderung bei $\lambda=590\text{ nm}$ in einem Zeitbereich von 0–6 min aufgezeichnet. Als Temperaturbereich wurde ein Bereich von 5–50 °C in 5 °C-Schritten gewählt. Die Auswertung der Daten erfolgte analog zu dem im Abschnitt 5.1.9.2 gezeigten Verfahren.

5.1.9.4. Messung der Fluorid-Inhibierung

Die Messung der Einflussnahme von Fluorid auf die Katalyse wurde neben der wellenlängenabhängigen Zeitkinetik auch für die substratabhängige Kinetik durchgeführt.

Wellenlängenabhängige Kinetik ($E(\lambda,t)$ -Kinetik): In diesem Falle wurde der normale Ansatz für die wellenlängenabhängige Scan-Kinetik (Abschnitt 5.1.9.1) verwendet. Im Unterschied zur eigentlichen Kinetik wurde der Kaliumbromid / Partikel Mischung eine bestimmte Menge Natriumfluoridlösung (typischerweise im Bereich von 0–73 μM NaF als Endkonzentration) zugegeben und die Mischung für 2 min gerührt, bevor die Basislinie aufgezeichnet wurde. Dann erfolgte die Zugabe der Phenolrot-Lösung und die Katalyse wurde durch Zugabe von Wasserstoffperoxid gestartet. Das restliche Vorgehen ist hierbei analog zu dem in Abschnitt 5.1.9.1 dargestellten.

Substratabhängige Kinetik ($E_{590\text{ nm}}(t)$ -Kinetik): Das Vorgehen hinsichtlich der Messung der substratabhängigen Kinetik war hierbei analog zu dem in Abschnitt 5.1.9.2 gezeigten Vorgehen. Als Unterschied wurde der Phenolrot / Kaliumbromid / Partikel

Mischung eine bestimmte Menge einer Natriumfluorid-Lösung zugesetzt (typischerweise: 0–128 µL einer 30 mM Natriumfluoridlösung). Die Mischung wurde anschließend für einen genauen Zeitraum nach Zugabe der Natriumfluoridlösung gerührt, bevor die Zugabe von Wasserstoffperoxid zum Start der Reaktion erfolgte. Typischerweise wurde der Nullwert nach 45 s gemessen und die Katalyse nach insgesamt 1,5 min durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid gestartet.

5.1.9.5. Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten

Die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von Bromphenolblau (Bromphenolblau (free acid) / CAS: 115-39-9 / Fisher) erfolgte durch Messung von 5 aufsteigend konzentrierten Standardlösungen (Std1: 2 µM / Std2: 6 µM / Std3: 10 µM / Std4: 14 µM / Std5: 18 µM) an Bromphenolblau in Wasser. Die Kalibrierung erfolgte auf das in den Versuchen verwendete UV/Vis Spektrometer (Varian Cary5G). Als Messwellenlänge wurde $\lambda = 590 \text{ nm}$ gesetzt. Die gemessene Extinktion zeigt gegenüber der eingesetzten Konzentration ein lineares Verhalten, wobei die Steigung einer linearen Regression, direkt den molaren Regressionskoeffizienten liefert (Gleichung 51).

$$E = \epsilon \cdot d \cdot c = mx + b \quad (51)$$

Als Küvette wurde eine Quarzglasküvette ($V_{\text{max}}=2,5 \text{ mL}$ / $\varnothing=10 \text{ mm}$) verwendet, nach Auswertung der Daten konnte für das hier verwendete System ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon_{590\text{nm}} = 47111 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

5.1.10. Zyklustest der Nanopartikel

Zur Messung und Darstellung einer möglichen Rezyklisierung der Nanopartikel wurden Triplikate der substituierten hydrothermal hergestellten Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) bezüglich ihrer Eigenschaft Phenolrot oxidativ zu bromieren untersucht. Jedes Eppendorfgefäß ($V_{\text{max}}=1,5 \text{ mL}$) bestand aus einer Mischung von 700 µL MQ-Wasser, 300 µL einer 1 mg mL^{-1} Nanopartikelmischung in MQ-Wasser (1 min Ultraschall zum dispergieren), 100 µL einer 300 mM Kaliumbromidlösung (MQ-Wasser) und 25 µL einer 1 mM Phenolrot Lösung. Die Komponenten wurden anschließend über einen Thermomixer comfort bei 25 °C vermischt (~5 min). Zum Start der Katalyse erfolgte die Zugabe von 10 µL einer 30 mM Wasserstoffperoxidlösung. Die Katalyse wurde anschließend für 20 min bei 800 rpm und 25 °C mittels des Thermomixer comfort durchgeführt. Das Stoppen der Reaktion erfolgte durch Zentrifugieren der Mischungen für 5 min bei $16300 \times g$ (Spectrafuge 24D). Der Überstand wurde anschließend mit einem Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer hinsichtlich der Absorbanz und des Gehaltes an

Bromphenolblau hin untersucht. Die Rückstände der einzelnen Zyklen wurden mehrfach ($5\times$) mit je 1 mL MQ-Wasser gewaschen und zentrifugiert. Anschließend wurden sie für 15 min im Eppendorfgefäß (offen) bei 60–80 °C für 15 min getrocknet, bevor sie in den nächsten Katalysezyklus (wie oben beschrieben) eingesetzt wurden. Die Zyklen 1–5 erfolgten am gleichen Tag, wohingegen die Partikel (nach dem Waschen) für die Zyklen 6–8 zuvor über Nacht standen.

5.1.11. Durchflusszellen-Messungen

5.1.11.1. Konstruktion der UV/Vis Durchflusszelle

Die Konstruktion der UV/Vis Durchflusszelle bestand aus einer Peristaltikpumpe (Yosoo® DC 6V Peristaltische Pumpe / Durchflussmenge: 20 bis 60 ml min⁻¹), einem Reservoir (Zentrifugenröhrchen, etc.), der Säule (Polymerkügelchen gepackt in einer Spritze) und einem Quarzrohr (10 mm) als Küvette. Für die Peristaltikpumpe wurde ein Silikonschlauch (Silikon K70 / I-Ø: 2,00 mm | A-Ø: 4,00 mm | Wandstärke: 1,00 mm / Kartell / VWR) verwendet. Der restliche Schlauchweg wurde mittels eines Polyethylenschlauches (PE-Tubing/ I-Ø: 2,00 mm | A-Ø: 4,00 mm | Wandstärke: 1,00 mm / Deutsch & Neumann / VWR) aufgebaut.

Version 1 der Durchflusszelle: In dieser Version wurde ein Zentrifugenröhrchen als Reservoir für die Durchflusszelle verwendet. Die Schlauchlängen waren lang, da alle Komponenten (bis auf die Quarzzelle) außerhalb der UV/Vis Kammer verbaut wurden. Abbildung 5.5. zeigt die Durchflusszelle. Die Säule wurde horizontal betrieben.

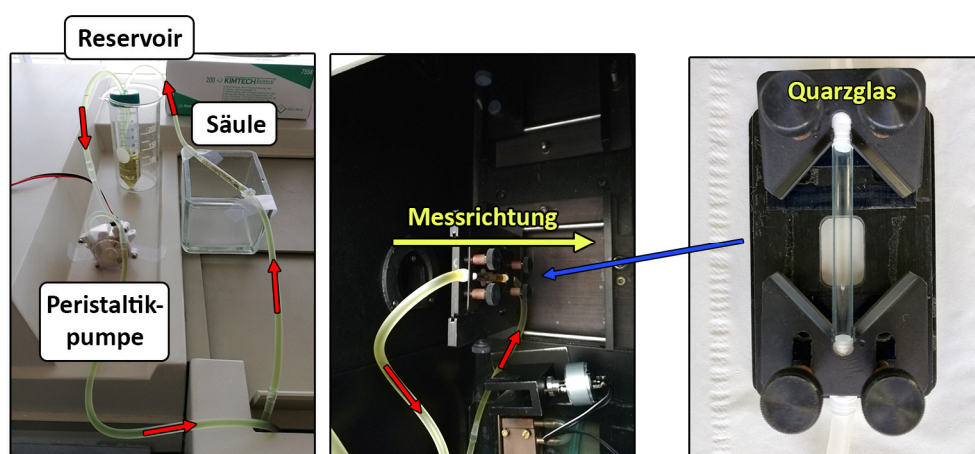


Abbildung 5.5.: Aufbau der Durchflusszelle Version 1 für die Messungen der Polymerkügelchen.

Version 2 der Durchflusszelle: Um die Schlauchlängen des Aufbaus zu verkürzen und um die Zelle komplett innerhalb des UV/Vis zu verbauen, wurde eine weitere Version der Durchflusszelle (Abbildung 5.6.) aufgebaut, die Wege der Schläuche wurden

hier stark verkürzt. Weiter wurde die Säule von unten nach oben betrieben, wodurch das Totvolumen mittels Schwerkraft verringert werden sollte.

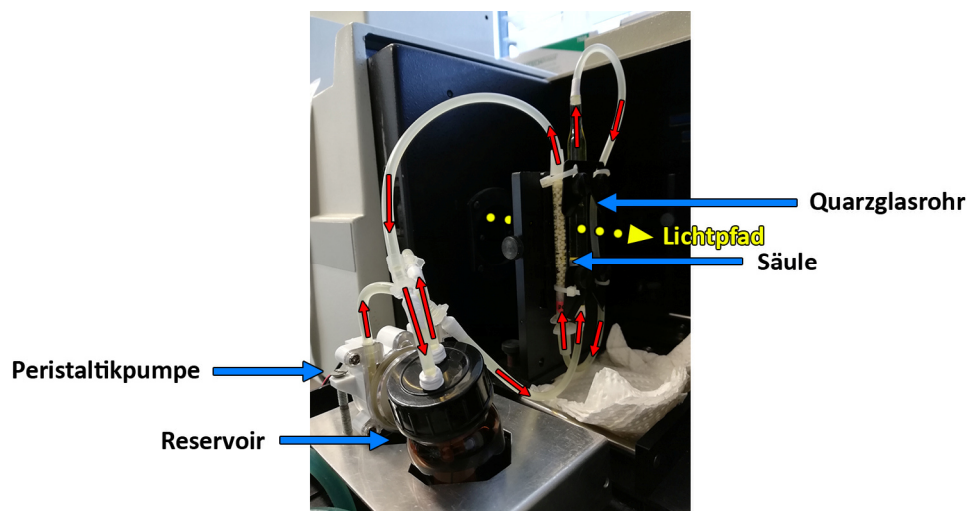


Abbildung 5.6.: Aufbau der Durchflusszelle Version 2.

Die zweite Version der Durchflusszelle wurde ebenfalls für Katalysen mit einer größeren Menge an Phenolrot verwendet, da das Gefäß variabel auch für größere Volumina nutzbar gemacht werden konnte. Weiter wurde hier ein Braunglasfläschchen verbaut, welche ebenfalls variabel ausgetauscht werden konnte.

5.1.11.2. Messung der oxidativen Bromierung mittels Durchflusszelle

Vorbereitungen der Säule: Die Messungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot mithilfe der Polymerkomposite erfolgten über die oben beschriebenen Durchflusszellen. Die verwendeten Spritzen wurden mit den Polymerkompositen befüllt. Dazu wurden die kleinen Polymerkügelchen im Vorfeld mit Flüssigstickstoff eingefroren und über Nacht unter Vakuum gefriergetrocknet. Die so getrockneten Kügelchen wurden in eine 1 mL Spritze gepackt und mit Watte verschlossen. Die so präparierte „Säule“ wurde in die Halterung eingesetzt und für 10 min mit MQ-Wasser im Kreislauf betrieben. Nach dieser Zeit erfolgte die Aufnahme der Basislinie.

Katalysevolumen ~40 mL: Für eine normale Katalyse wurde eine Mischung aus 32,5 mL MQ-Wasser, 6,6 mL einer 300 mM Kaliumbromidlösung und 3,3 mL einer 1 mM Phenolrot Lösung für 15 min durch die Säule geleitet um eine Gleichgewichtseinstellung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse zu gewährleisten. Die Katalyse wurde durch die Zugabe von 2 mL einer 30 mM Wasserstoffperoxidlösung gestartet und die Reaktion mittels UV/Vis verfolgt. (PR=74,3 μ M / KBr=44,6 mM / H₂O₂=1,35 mM (Verhältnis PR:KBr:H₂O₂ $\rightarrow$ 1:600:18)).

Katalysevolumen ~100 mL: Für die Katalyse eines größeren Volumens wurde die Säule mit einer Mischung aus 2,2 mg (6,2 μmol) Phenolrot und 336 mg (2,8 mmol) Kaliumbromid in 100 mL MQ-Wasser für 30 min im Kreislauf, zur Einstellung der Gleichgewichte, betrieben. Die Katalyse wurde durch die Zugabe von 7,7 μL (89,6 μmol) konzentrierter Wasserstoffperoxidlösung (35 % / $c(\text{H}_2\text{O}_2)=11,6 \text{ M}$) gestartet. (PR=62 μM / KBr=28 mM / $\text{H}_2\text{O}_2=896 \mu\text{M}$ (Verhältnis PR:KBr: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1:451:14$)). Die entstandene Katalysemischung wurde anschließend mittels Tetra-n-Octylammoniumbromid extrahiert und analysiert (für eine genauere Beschreibung siehe Abschnitt 5.1.8.3 - Bromphenolblau Extraktion der Polymerkomposit-Durchflusszelle).

5.1.12. Quantifizierung von Cer und Bismut mittels Photometrie

5.1.12.1. Probenvorbereitung

Eine definierte Menge des Katalysators (101,4 mg aus der hydrothermalen Großsynthese) wurde mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure (70 %) unter Siedehitze (140 °C Ölbad) im Birnenkolben und starkem Rühren für 2 h gelöst. Die rote Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und es wurden 500 µL einer H₂O₂-Lösung (35 % konzentriert) langsam zugetropft, so dass sich die Mischung entfärbte. Restliches Wasserstoffperoxid wurde durch Rühren bei 60 °C für 30 min entfernt. Die Mischung wurde anschließend nochmals abgekühlt, mit 250 µL H₂O₂-Lösung (35 % konzentriert) vorsichtig versetzt und für 60 min bei 60 °C gerührt. Die farblose Lösung wurde quantitativ mit MQ-Wasser in einen Messkolben (100 mL) überführt, so dass eine Konzentration von 1 mg mL⁻¹ (~5 mM bezogen auf M(Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{1,9})=184,3 g mol⁻¹) erreicht wurde. Die Konzentration von Salpetersäure beträgt somit um die 1,4 %, aufgrund der Verdünnung.

5.1.12.2. Quantifizierung von Bismut

Die Quantifizierung von Bismut erfolgte über die Messung der photometrischen Eigenschaften unter Einfluss von Xylenorange. Die hier durchgeführte Bestimmung stellt eine adaptierte Version literaturbekannter Verfahren dar.^{217,412–414} Als Stammlösung zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurde eine 1 mM Bismutnitratlösung (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O / Bismut(III)nitrat-pentahydrat, 98 % / CAS: 10035-06-0 / Alfa Aesar) in 1,4 % Salpetersäure verwendet. Als Komplexierungsreagenz wurde eine 4 mM Xylenorange (Xylenorange Tetranatriumsalz / CAS: 3618-73-7 / Merck) in 5 gew% Ascorbinsäure (L-(+)-Ascorbic Acid 99 % / CAS: 50-81-7 / Acros Organics) Lösung verwendet. Tabelle 5.7. zeigt die Ansätze der Xylenorange und Bismut-Stammlösungen.

Tabelle 5.7.: Ansatz der Stammlösungen für die Bestimmung von Bismut.

	Lösung	M / g mol ⁻¹	m	V / mL	c
A	Xylenorange	760,59	76,3 mg	25	4 mM
	Ascorbinsäure	176,12	1,25 g		~5 gew%
B	Bi ³⁺ -Stammlösung	485,07	12,2 mg	25	1 mM

Für die Kalibrierung wurden in einem 10 mL Messkolben 200 µL der Xylenorangeflösung mit Aliquoten (0/100/200/300/400/500 µL) der Bismutstammlösung vermischt und ad 10 mL mit 1,4 % Salpetersäure (5 mL Salpetersäure 70 % ad 250 mL mit MQ-Wasser) aufgefüllt. Die so dargestellten Kalibrierlösungen entsprachen somit einer Reihe von 0–50 µM Bi³⁺. Für die Probelösung

wurden 300 µL der aus Punkt 5.1.12.1 beschriebenen 1 mg mL⁻¹ Probestammlösung auf die gleiche Weise präpariert. Die Menge an Probestammlösung wurde hierbei durch die Soll-Zusammensetzung des Katalysators (Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-δ}) bestimmt und sollte im mittleren Bereich (30 µM Bi³⁺) der Kalibrierung liegen (Berechnung siehe Gleichung 52).

$$\text{Ce}_x\text{Bi}_y\text{O}_{2-\delta} \rightarrow V_{\text{Kat}} = \frac{c_{\text{Bi-Soll}} \cdot V_{\text{Bi-Soll}}}{y \cdot c_{\text{Kat}}} = \frac{30 \mu\text{M} \cdot 10 \text{ mL}}{0,2 \cdot 5 \text{ mM}} = 300 \mu\text{L} \quad (52)$$

Die Messungen der Lösungen erfolgten mit einem Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer. Der Nullwert der Bestimmung wurde durch die Kalibrierlösung ohne Zusatz von Bi³⁺ bestimmt.

5.1.12.3. Quantifizierung von Cer

Eine Quantifizierung der Menge an Cer erfolgte durch Messung der photometrischen Eigenschaften von Ce³⁺ unter Einwirkung von 8-Hydroxychinolin. Die hier durchgeführte Bestimmung stellt eine adaptierte Version literaturbekannter Verfahren dar.^{217,412,413,415} Als Stammlösung zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurde eine 1 mM Cernitratlösung (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O / Cer(III)nitrathexahydrat, REacton®, 99,5 % (REO) / CAS: 10294-41-4 / Alfa Aesar) in 1,4 % Salpetersäure verwendet. Das Komplexierungsreagenz 8-Hydroxychinolin (8-Hydroxyquinoline, ACS reagent / CAS: 148-24-3 / Acros Organics) wurde als 10 g L⁻¹ Lösung in Chloroform angesetzt. Da die Komplexierung und Extraktion von Cer in die Chloroformphase innerhalb eines pH-Bereiches von 9,9–10,5 quantitativ erfolgen sollte, wurde als wässrige Phase ein Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer (1 M / pH=10,227) verwendet.⁴¹⁵ Tabelle 5.8. zeigt die Ansätze der beiden Stammlösungen zur Bestimmung.

Tabelle 5.8.: Ansatz der Stammlösungen für die Bestimmung von Cer.

	Lösung	M / g mol ⁻¹	m	V / mL	c
A	8-Hydroxychinolin	145,16	1 g	100	68,9 mM
B	Ce ³⁺ -Stammlösung	434,23	10,9 mg	25	1 mM

Für die Kalibrierlösungen, sowie der Probe wurden in ein verschließbares Gefäß jeweils 25,0 mL (Vollpipette) des Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffers pipettiert. Zum Puffer wurden anschließend Aliquote der Ce³⁺-Stammlösung bzw. der Probestammlösung (aus Punkt 5.1.12.1) (siehe Tabelle 5.9.) hinzupipettiert, wobei die Menge an HNO₃ durch Zugabe von 1,4 % HNO₃ konstant gehalten wurde. Den Lösungen wurden 10,0 mL der 8-Hydroxychinolinlösung (Vollpipette) zugegeben und die Gefäße verschlossen. Durch die Verwendung der Vollpipette wurde ein immer gleiches Volumen zur Extraktion verwendet und dieses später als Gesamtvolumen gesetzt. Die

Mischungen wurden nach der Zugabe der Lösungen mittels Vortexer kräftig jeweils für 1 min gemischt und nachfolgend für 30 sek geschüttelt. Die Prozedur wurde für alle Mischungen durchgeführt, um eine gleiche Extraktion zu gewährleisten. Nach dem Vermischen wurden diese zur Phasenseparation für mindestens 30 min ungestört gelagert und nach der Phasentrennung bis zur Chloroformphasengrenze im Ultraschallbad für 10 sek entgast. Von der rötlichen unteren Chloroformphase wurden anschließend die Extinktionswerte bei $\lambda=505$ nm aufgezeichnet, wobei die BW-Mischung den Blindwert darstellte.

Tabelle 5.9.: Ansatz der Kalibrierlösungen für die Bestimmung von Cer.

	V (Ce ³⁺ -Stammlösung)	V (1,4 % HNO ₃)	V Puffer	V (8-Hydroxychinolin)	c _{final} (Ce ³⁺) in CHCl ₃
BW	0 µL	900 µL	25,0 mL	10,0 mL	0 µM
KL1	100 µL	800 µL	25,0 mL	10,0 mL	10 µM
KL2	300 µL	600 µL	25,0 mL	10,0 mL	30 µM
KL3	500 µL	400 µL	25,0 mL	10,0 mL	50 µM
KL4	700 µL	200 µL	25,0 mL	10,0 mL	70 µM
KL5	900 µL	0 µL	25,0 mL	10,0 mL	90 µM

	V (Probestammlösung)	V (1,4 % HNO ₃)	V Puffer	V (8-Hydroxychinolin)	c _{final} (Ce ³⁺) in CHCl ₃
Probe	150 µL	750 µL	25,0 mL	10,0 mL	Messung

Die Probenmenge der Probestammlösung wurde gemäß Gleichung 53, für einen Bereich von 60 µM Ce³⁺ und einer nominellen Zusammensetzung des Katalysators von Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-δ} berechnet (Lage zwischen KL3–KL4).

$$\text{Ce}_x\text{Bi}_y\text{O}_{2-\delta} \rightarrow V_{\text{Kat}} = \frac{c_{\text{Ce-Soll}} \cdot V_{\text{Ce-Soll}}}{x \cdot c_{\text{Kat}}} = \frac{60 \mu\text{M} \cdot 10 \text{ mL}}{0,8 \cdot 5 \text{ mM}} = 150 \mu\text{L} \quad (53)$$

5.2. Spezielle Methoden: Hydrothermale Partikel

5.2.1. Qualitative Beurteilung des Lichteinflusses auf die Katalyse

Für die qualitative Beurteilung eines eventuellen Einflusses von Licht wurden unterschiedlich angesetzte Proben untersucht. Tabelle 5.10. zeigt die Ansätze der Mischungen (Bild gezeigt in Abbildung 2.47. des Ergebnisteils). Alle Mischungen wurden vermischt und bei Raumtemperatur im normalen Umgebungslicht liegen gelassen.

Tabelle 5.10.: Ansätze zu Lichtausschlussmessung. Die Spalten markieren die Position der Eppendorfgläser (gemäß des Aufbaus in Abbildung 2.47.).

Komponente	Blank	Spalte			
		1	2	3	4
MQ-Wasser	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
Phenolrot (1 mM)	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL
KBr (300 mM)	200 µL	200 µL	200 µL	-	-
Partikel (1 mg mL ⁻¹)	-	62,5 µL	62,5 µL	62,5 µL	62,5 µL
H ₂ O ₂ (30 mM)	25 µL	25µL	-	25 µL	-

5.2.2. Hydrothermal: Thymol Bromierung mittels Katalyse

5.2.2.1. Ex-Situ Untersuchung Kaliumbromid/Perchlorsäure-System

Für die Ex-Situ Untersuchung wurden die in Tabelle 5.11. beschriebenen Ansätze verwendet. Dazu wurden zuerst in einem Methanol/Wasser Gemisch Thymol und Kaliumbromid gelöst. Es wurde ein Gemisch der Lösemittel für die Reaktion verwendet, da die beiden Komponenten (Thymol und Kaliumbromid) nur in diesem komplett löslich waren. Nach dem vollständigen Lösen der Komponenten (Ultraschallbad 30 min mit anschließendem Rühren), wurde Perchlorsäure unter Rühren hinzugefügt. Hierbei bildet sich eine opake Mischung, welche durch ausfallendes Kaliumperchlorat zustande kommt. Im nächsten Schritt wurde das Wasserstoffperoxid hinzugefügt und nach kurzem Rühren auch die Partikel zugegeben. Die Mischungen wurden für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und nachfolgend mit 8 mL Wasser verdünnt. Anschließend erfolgte die Extraktion des Reaktionsproduktes durch Extrahieren mit Diethylether. (3x10 mL). Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das Endprodukt wurde dann in CDCl₃ NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5.11.: Ansätze zur Ex-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikeln.

	Ansatzmengen						
	Thymol	KBr	HClO_4 (35 %)	H_2O_2 (35 %)	Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$)	Methanol	Wasser
A	14,8 mg	12,4 mg	20 μL	20 μL	-	2 mL	200 μL
B	14,8 mg	12,5 mg	20 μL	20 μL	3,4 mg	2 mL	200 μL

5.2.2.2. In-Situ Untersuchung Kaliumbromid/Perchlorsäure-System

Zur In-Situ Untersuchung der Katalyse wurden die Komponenten zusammen im NMR vermischt und mit 8 min pro Zyklus untersucht. Tabelle 5.12. zeigt die verwendeten Mengen für die Messung. Zu Beginn wurden separat Thymol in 0,5 mL MeOD und KBr in einer Mischung aus MeOD/ D_2O (0,4 mL / 0,1 mL) gelöst. Diese wurden anschließend vermischt und in das NMR Röhrchen gegeben. Es erfolgte die Zugabe einer Verdünnung von 8 μL HClO_4 (70 %) in 0,1 mL D_2O . Durch die Zugabe fiel ein weißer Feststoff aus (Kaliumperchlorat Fällung), welcher allerdings für die Reaktion nicht wichtig zu sein scheint. Für die Nullpunktmessung wurde anschließend H_2O_2 zugegeben und der Inhalt des Röhrchens durch vorsichtiges Schwenken (ohne Aufmischung des Bodensatzes) vermischt. Nach der Nullpunktmessung wurden die Partikel als Feststoff hinzugegeben. Der Inhalt des Röhrchens wurde wiederum durch leichtes schwenken vermischt, auch um etwaigen anhaftenden Katalysator herunter zu spülen. Es erfolgte anschließend die Einstellung des „receiver gains“ um alle nachfolgenden Messungen zu vereinheitlichen und vergleichbar zu machen. Die Messung erfolgte für 8 min pro Messzyklus mit insgesamt 40 Scanzyklen.

Tabelle 5.12.: Ansätze zur In-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikeln und der Vergleichsmessung ohne Partikel.

	Ansatzmengen						
	Thymol	KBr	HClO_4 (70 %)	H_2O_2 (35 %)	Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$)	Methanol (D_4 -MeOD)	Wasser (D_2O)
A	12,5 mg	10,5 mg	8 μL	16 μL	2 mg	0,9 mL	0,2 mL
B	12,7 mg	11,1 mg	8 μL	16 μL	-	0,9 mL	0,2 mL

Für eine längere NMR Kinetik wurde der nachfolgende Ansatz (Tabelle 5.13.) verwendet. Die gemessene Kinetik wurde auf die gleiche, wie vorher beschriebene, Weise angesetzt, allerdings nachfolgend mit 8 min pro Scan über Nacht für 560 min untersucht.

Tabelle 5.13.: Ansätze zur In-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikeln für eine längere Nachtkinetik.

		Ansatzmengen					
	Thymol	KBr	HClO_4 (70 %)	H_2O_2 (35 %)	Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$)	Methanol ($\text{D}_4\text{-MeOD}$)	Wasser (D_2O)
C	12,5 mg	10,5 mg	8 μL	16 μL	2,1 mg	0,9 mL	0,2 mL
D	12,5 mg	10,5 mg	8 μL	-	-	0,9 mL	0,2 mL

5.2.2.3. Alternatives System zur Bromierung von Thymol mit TFA und Me_4NBr

Screening Ansatz zur Auswirkung von TFA und H_2O_2

Für ein Produkt-Screening, der Auswirkung von Säure und Wasserstoffperoxid, auf das Katalysesystem zur Bromierung von Thymol wurden die nachfolgenden Ansätze verwendet.

Tabelle 5.14.: Ansätze für die Untersuchung der Auswirkung von Trifluoressigsäure und H_2O_2 auf die Produktbildung.

		Ansatzmengen					
	Thymol	Me_4NBr	TFA	H_2O_2 (35 %)	Partikel ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$)	Methanol	Wasser
A	15,3 mg	18,6 mg	5 μL	20 μL	3,1 mg	2 mL	0,2 mL
B	15,3 mg	18,8 mg	5 μL	-	3,1 mg	2 mL	0,2 mL

Zu Beginn wurden Thymol und Tetramethylammoniumbromid in Methanol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Trifluoressigsäure und Wasserstoffperoxid. Nach kurzem Rühren wurden die Partikel (als Dispersion in 200 μL Wasser) hinzugegeben und die Mischungen für 30 min gerührt. Anschließend wurden die Gemische ad 10 mL mit Wasser verdünnt und das Produkt mit Diethylether extrahiert (3x10 mL). Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend eingengt. Der ölige Rückstand wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen und mittels NMR-charakterisiert.

Screening Ansatz zur Auswirkung der Partikel auf die Katalyse

Für die Untersuchung einer möglichen Blindaktivität durch TFA und Wasserstoffperoxid wurde das Katalysesystem mit und ohne Beteiligung der Partikel getestet. Dazu wurden im Vorfeld, auch in Bezug auf die spätere Verwendung als in-situ System, Stammlösungen der Komponenten angesetzt. Nachfolgend sind diese aufgeführt.

Tabelle 5.15.: Ausgangslösungen für die Ansätze zur Untersuchung des Einflusses der Partikel auf den Thymol Umsatz.

Stammlösung	Ansatz	Lösemittel
S1	75,4 mg Thymol / 92,5 mg Me ₄ NBr	5 mL Methanol
S2	5,2 mg Partikel (Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ hydrothermal)	500 µL Wasser

Die Stammlösungen wurden anschließend im Eppendorf-Reaktionsgefäß (2 mL Gesamtvolumen) für 80 min geschüttelt. Dabei wurden die nachfolgend gezeigten Ansätze verwendet.

Tabelle 5.16.: Mischungen der Ausgangslösungen zur Untersuchung des Partikeleinflusses auf den Umsatz von Thymol.

Reaktion	Ansatz
R1	1 mL S1 + 5 µL TFA + 10 µL H ₂ O ₂ (35 %) + 100 µL S2
R2	1 mL S1 + 5 µL TFA + 10 µL H ₂ O ₂ (35 %) + 100 µL Wasser

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator durch zentrifugieren von der Mischung abgetrennt. Der farblose Überstand wurde ad 10 mL mit Wasser verdünnt. Hierbei konnte beobachtet werden, dass der R1-Überstand milchig/opak durch die Zugabe von Wasser wurde und der R2-Überstand hingegen keine opake Erscheinung hatte. Anschließend erfolgte die Extraktion mit Diethylether (3x6 mL), wobei die Trübung der wässrigen R1-Phase zurückging. Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde diese eingeeengt. Der ölige/farblose Rückstand wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen und mittels NMR untersucht.

5.2.2.4. Synthese im Halbgramm-Maßstab

Variante HClO₄/KBr: Für die Umsetzung von Thymol im Halbgramm-Maßstab wurden zu Beginn 418,7 mg (3,52 mmol) Kaliumbromid in 5 mL MQ-Wasser gelöst. Es erfolgte anschließend die Zugabe von 502,7 mg (3,35 mmol) Thymol (Thymol 98+% / CAS: 89-83-8 / Alfa Aesar), sowie 50 mL Methanol. Die Mischung wurde anschließend gerührt, bis sich alle Bestandteile lösten. Unter starkem Rühren erfolgte die tropfenweise Zugabe von 400 µL (4,66 mmol) Perchlorsäure (70 %, c(HClO₄) = 11,66 M). Der milchig trüben Suspension (Entstehung von KClO₄) wurden 25,4 mg Partikel (Ce_{1-x}Bi_xO₂) hinzugefügt (Zugabe als Suspension in 1 mL Methanol). Anschließend wurden 560 µL (6,51 mmol) Wasserstoffperoxid (35 %, c(H₂O₂) = 11,6 M) über eine Spritzenpumpe (50 µL min⁻¹) zugegeben (Thymol = 59,8 mM / KBr = 62,9 mM / HClO₄ = 83,2 mM / H₂O₂ = 116,3 mM (Verhältnis Thymol:KBr:HClO₄:H₂O₂ → 1:1,05:1,39:1,94)). Die Mischung wurde insgesamt 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktionszeit

wurde die Mischung in einen Scheidetrichter überführt (Überführung mittels Faltenfilter zum Abtrennen des Katalysators und weiteren Festbestandteilen). Die farblos/klare Mischung wurde im Scheidetrichter mit 150 mL MQ-Wasser versetzt, worauf diese milchig trüb wurde (schwere Löslichkeit des Bromthymol in Wasser). Die Mischung wurde anschließend 3 mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zu einem bräunlichen Öl am Rotationsverdampfer eingengt. Das bräunliche Öl wurde anschließend mit 2 mL Petrolether (leicht siedend) versetzt und anschließend bei -20 °C im Tiefkühlschrank über Nacht gelagert. Die Kristallisation setzte am nächsten Tag durch leichtes Kratzen an der Gefäßwand ein und der Kolbeninhalt wurde anschließend für weitere 3 h im Tiefkühlschrank gelagert. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abgenommen und die farblosen Kristalle 4 mal mit je 1–1,5 mL eisgekühltem Petrolether gewaschen. Die Trocknung der Kristalle erfolgte unter Schlenk-Vakuum ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) für 1 h. Es konnten so 438,8 mg (57 % der theoretisch möglichen Ausbeute) an farblosen Kristallen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 1.23 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 2.30 (s, 3H), 3.12 (sept, $J=6.6$ Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)

MS (FD-MS): gef. 227.9798 [M^{+}] (ber. 228.0150)

Variante TFA/ Me_4NBr : Die Durchführung dieser Variante erfolgte analog zu der vorherigen Variante (HClO_4/KBr). Für den hier durchgeführten Versuch wurde eine Mischung von 502,1 mg (3,34 mmol) Thymol (Thymol 98+% / CAS: 89-83-8 / Alfa Aesar), 545,4 mg (3,54 mmol) Tetramethylammoniumbromid (Tetramethylammoniumbromide 98 % / CAS: 64-20-0 / Aldrich), 396 μL (5,14 mmol) Trifluoressigsäure ($c(\text{TFA})=13$ M) (Trifluoroacetic acid (Peptide Grade) 99.9 % / CAS: 76-05-1 / ABCR), 25,5 mg Partikel ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$) und 560 μL (6,51 mmol) Wasserstoffperoxidlösung (35 %, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=11,6$ M) zugegeben über eine Spritzenpumpe ($50 \mu\text{L min}^{-1}$) verwendet. (Thymol=59,6 mM / $\text{Me}_4\text{NBr}=63,2$ mM / TFA=91,7 mM / $\text{H}_2\text{O}_2=116,3$ mM (Verhältnis Thymol: Me_4NBr :TFA: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1:1,06:1,54:1,95$)). Als Änderung zum vorherigen Versuch wurde die Diethyletherphase nach der Extraktion noch 2 mal mit je 50 mL Wasser gegengeschüttelt, bevor die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Es konnten in diesem Versuch 344,7 mg (45 % der theoretisch möglichen Ausbeute) an farblosen Kristallen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 1.23 (d, $J=6.9$ Hz, 6H), 2.30 (s, 3H), 3.13 (sept, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)

MS (FD-MS): gef. 227.9796 [M^{+}] (ber. 228.0150)

5.3. Spezielle Methoden: Sol-Gel Partikel

5.3.1. Sol-Gel: Messung oxidative Bromierung der Faktorenplan-Partikel

Die aus dem Faktorenplan erhaltenen Partikel wurden zur Beurteilung der Aktivität mittels eines adaptierten Phenolrot Bromierungstests untersucht. Gemessen wurde die Änderung der Absorbanz bei einer Wellenlänge von 592 nm unter Verwendung eines Plattenlesers (Platereader TECAN Infinite 200Pro) mit 96-Well-Platten. Für die Messung wurden die Partikel als 1 mg mL^{-1} Suspensionen in MQ-Wasser angesetzt (1 min Ultraschall zum vollständigen dispergieren). Pro Well wurden 242 μL MQ-Wasser, 15 μL einer 1 mM Phenolrot Lösung, 25 μL einer 300 mM Kaliumbromid Lösung und 9 μL der Nanopartikelmischung vermischt. Die Kinetik wurde durch Zugabe von 9 μL einer 10 mM Wasserstoffperoxidlösung gestartet (50 μM Phenolrot / 25 mM Kaliumbromid / 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Partikel / 300 μM Wasserstoffperoxid) und bei 592 nm mit 20 Blitzen für 10 min aufgezeichnet. Dabei wurde alle 30 s ein Messpunkt pro Well aufgenommen. Für die Beurteilung der Aktivität wurden die Steigungen der Messungen innerhalb von 10 min bestimmt und untereinander gemittelt. Die Steigung (Einheit: a.u. s^{-1}) der einzelnen Bestimmungen ist proportional zum Aufbau von Bromphenolblau und wurde als Maß für die Aktivität der Materialien gesetzt.

5.3.2. ICP-MS Analyse zur Löslichkeit

Für die ICP-MS Analyse, in Zusammenarbeit mit der BFG Koblenz (Björn Meermann) und Felix Pfitzner (JGU Mainz - AK Tremel), wurden Suspensionen mit 1 mg mL^{-1} Gehalt an Nanopartikeln (über zwei Wochen) dialysiert. Im Vorfeld wurden dazu die Dialysemembrane (Spectra/Por 7 aus regenerierter Cellulose, MWCO 3500), Messröhrchen, Pipettenspitzen und Rührkerne in einer 1,3 % Salpetersäure (Ultra Pure) über eine Woche gelagert. Dies war notwendig um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Die mit MilliQ Wasser gespülten und unter Sterilbankbedingungen gelagerten Materialien wurden für den Versuch eingesetzt und die Ansätze der Auslaugungstests wurden als Triplikate angesetzt. Der Ansatz erfolgte wie in der schematischen Darstellung aus Abbildung 5.7. gezeigt. Dazu wurde die Dialysemembran (Spectra/Por aus regenerierter Zellulose, MWCO 3500) mit 1 mL der 1 mg/mL Partikelsuspension gefüllt und unter Rühren in einem Plastikröhrchen (IN-justiertes Zentrifugenröhrchen) für zwei Wochen unter Rühren gelagert. Die Dialysemembran wurde hierbei mit dem Schraubdeckel fixiert. Nach der Auslaugungszeit wurden die Dialysemembrane entfernt

und die Mischungen mit Rhodium als internem Standard (Endkonzentration $5 \mu\text{g L}^{-1}$), Salpetersäure (Endkonzentration 1,3 %) versetzt und ad 50 mL mit MilliQ-Wasser aufgefüllt.

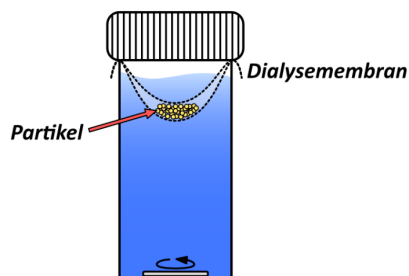


Abbildung 5.7.: Schematische Zeichnung des Auslaugungstestes.

Die Messungen erfolgten mit einem Element 2 der Firma Thermo Scientific. Als Kalibrierung der einzelnen Elemente wurden Merck Certipur Standards (1 g L^{-1}) verwendet und eine Kalibrierreihe ($0 / 0,1 / 0,5 / 1 / 5 / 10 / 15 / 20 / 30 \mu\text{g L}^{-1}$) aufgezeichnet. Als Elementisotope wurden Ce^{140} und Bi^{209} als Spezies betrachtet.

5.3.3. FOX-Test zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid (g-C₃N₄)

5.3.3.1. Ferrous Oxidation – Xylenol Orange – FOX-I (methanolisch)

Kalibrierungsansatz:

Der Kalibrierungsansatz erfolgte über die Messung einer 6-Punkt Kalibriergerade. Dazu wurden im Vorfeld die benötigten Lösungen angesetzt, wobei zu beachten ist, dass durch die Verwendung von Eisen als Sulfat in seiner +2 Oxidationsstufe eine stets saure Umgebung vorhanden sein sollte.

Tabelle 5.17.: Ansatz der beiden Grundmischungen zum FOX-Test (methanolisch). Lösemittelmatrix und Wasserstoffperoxid Stammlösung.

H ₂ SO ₄ /Methanol			H ₂ O ₂ (S1)		
c(H ₂ SO ₄) 25 mM in H ₂ O/MeOH (1:9)			c(H ₂ O ₂) 2 mM in H ₂ O		
H ₂ SO ₄ – S1	250	mmol/L	c(H ₂ O ₂)-S1 (Soll)	2	mM
V(H ₂ SO ₄)-S1 (Soll)	25	mL	V(H ₂ O ₂)-S1 (Soll)	25	mL
c(H ₂ SO ₄ 96 %)	17,966	mol/L	ω(H ₂ O ₂ konz.)	0,35	
V(H ₂ SO ₄ 96 %)	0,3479	mL	ρ(H ₂ O ₂ konz)	1,13	g mL ⁻¹
			M(H ₂ O ₂)	34,02	g mol ⁻¹
c(H ₂ SO ₄)	V(H ₂ SO ₄)-S1	V(MeOH)	c(H ₂ O ₂ konz)	11,63	mol L ⁻¹
mmol/L	mL	mL	V(H ₂ O ₂ konz)	4,30	μL
25	10	90			

Nach den Angaben in Tabelle 5.17. wurde zuerst eine schwefelsaure wässrige Methanol Mischung ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \text{ mM}$) und eine Standardwasserstoffperoxid ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \text{ mM}$) angesetzt. Im nächsten Schritt wurden eine 25 mM Ammoniumeisensulfat ($245,1 \text{ mg} / (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ad 25 mL) und eine 50 mM Butylhydroxytoluollösung ($275,4 \text{ mg} / \text{BHT}$ ad 25 mL) in Wasser angesetzt. Ab diesem Zeitpunkt ist es notwendig die Eisensulfat Lösung schnell, aufgrund der Autooxidation in wässrigen Medien, zu verbrauchen. Der Ansatz der finalen FOX (methanolisch) Mischung erfolgte durch Verdünnung der angesetzten Lösungen zusammen mit Xylenol-Orange. Dazu wurden 2 mL der BHT-Lösung, 0,25 mL der Ammoniumeisensulfatlösung zusammen mit 2,1 mg Xylenol-Orange ($760,58 \text{ g mol}^{-1}$) ad 25 mL mit der angesetzten schwefelsauren Methanollösung verdünnt (FOX-Lösung). Der Ansatz der Kalibrierlösungen ist Tabelle 5.18. gezeigt.

Tabelle 5.18.: Ansatz der Kalibrierlösungen für den FOX (methanolisch) Test.

V(FOX) / mL	c(XO) / μM	c(Fe ²⁺) / μM	H ₂ O ₂ -S1		V(Wasser) / μL	V _{ges} / μL
			c(H ₂ O ₂) / μM	V(H ₂ O ₂)-S1 / μL		
0,6	73,628	167,97	0	0	300,0	900
0,6	73,628	167,97	2,5	1,13	298,9	900
0,6	73,628	167,97	5	2,25	297,8	900
0,6	73,628	167,97	7,5	3,38	296,6	900
0,6	73,628	167,97	10	4,50	295,5	900
0,6	73,628	167,97	12,5	5,63	294,4	900

Aliquote der Kalibrierungslösungen (300 μL) wurden anschließend mit einem Platerader (Infinite 200Pro) der Firma TECAN im Bereich von 300–800 nm vermessen.

5.3.3.2. Messung der g-C₃N₄-BDI(2,5) Sonneneinstrahlungstests

Qualitative Beurteilung Ansatz

Die qualitative Beurteilung der photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid in Abbildung 2.125. wurde durch Dispersion des g-C₃N₄-BDI(2,5) in 10 mL mit anschließender Auslagerung unter Raumlichtbedingungen (48 h) und unter direkter Sonneneinstrahlung (2 h / Juni 2017) durchgeführt. Es wurden für den Versuch 3 Ansätze mit unterschiedlichen Mengen an Katalysator und eine zusätzliche Kontrolle ohne Katalysator angesetzt.

Tabelle 5.19.: Ansatz der Mischungen zur qualitativen Bestimmung einer Bildung von Wasserstoffperoxid. (K: Kontrolle / ABC: Versuche mit unterschiedlichen Mengen).

	K	A	B	C
m(g-C ₃ N ₄ -BDI(2,5)) / mg	0	13,5	30,4	45,6
V(H ₂ O) / mL	10	10	10	10

Nach den jeweilig angegebenen Zeiträumen wurden 100 μL des zentrifugierten Überstandes mit 600 μL der FOX (methanolisch) Lösung versetzt, für 30 min über einen Eppendorf-Thermomixer (1000 rpm) geschüttelt und anschließend fotografiert.

Quantifizierung des durch Sonneneinstrahlung gebildeten Peroxids

Die Quantifizierung und der Verlauf der Bildung von Wasserstoffperoxid erfolgten mit dem hier beschriebenen Verfahren des FOX Tests (methanolisch) unter vorheriger Kalibrierung (siehe Abbildung 2.126. der Auswertung). Für die durch Sonnenlicht induzierte Bildung von Peroxid wurden dazu, wie in der nachfolgenden Tabelle 5.20.

angegeben, die Partikel in Wasser suspendiert. Weiter wurde eine Kontrolle (K) ohne Partikel und eine Dunkelkontrolle (DK) mit Partikeln in Aluminiumfolie eingewickelt in der Katalyse eingesetzt. Die Suspensionen wurden dann im Juni 2017 für 4 h in der Sonne ausgelagert und jeweils nach einer Stunde (1/2/3/4 h) eine Probe (50 μ L) gezogen mit 250 μ L Wasser verdünnt und nach Zugabe von 600 μ L der FOX (methanolisch) Lösung für 30 min bei 1000 rpm mittels eines Eppendorf Thermomixers geschüttelt. Anschließend wurde die erhaltenen Mischungen über den TECAN Infinite 200Pro Platerader analysiert.

Tabelle 5.20.: Ansatz der der Mischungen zur Quantifizierung von Wasserstoffperoxid gebildet durch Sonnenlicht. (K: Kontrolle ohne Partikel / DK: Dunkelkontrolle mit Alufolie abgeschirmt).

	K	DK	A	B	C
m(g-C ₃ N ₄ -BDI(2,5)) / mg	0	20,9	10,4	21,1	30,9
V(H ₂ O) / mL	10	10	10	10	10

5.3.4. LED-Photokatalytische Bildung von Wasserstoffperoxid mittels g-C₃N₄

5.3.4.1. Bildung von Wasserstoffperoxid mittels LED

Photokatalyse Bildung Peroxid – V1

Die Bildung von Wasserstoffperoxid in kleinen Mengen wurde in Schnappdeckelgläsern durchgeführt. Dazu wurden in je ein Schnappdeckelglas 10 mg des Katalysators (g-C₃N₄-BDI(2,5)) eingewogen und mit 5 mL MilliQ Wasser versetzt. Danach wurden die Katalysatoren für 10 min mittels Ultraschall dispergiert und anschließend mit 2×3 LEDs (700 mA Stromfluss Konstantstromquelle) von OSRAM (OSRAM Oslon® SSL 80 / königsblau / $\lambda_{\text{Peak}} = 451 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{dominant}} = 455 \text{ nm}$) bestrahlt. Zum Nachweis der Photoaktivität wurden neben der normalen Probe auch eine Dunkelreferenz, eine Kontrolle und eine Probe unter normalen Bedingungen belassen.

Tabelle 5.21.: Ansatz der der Mischungen zur photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid mittels LED-Bestrahlung.

	m(Katalysator) in mg	V(Wasser) in mL	Bemerkung
P1	-	5	LED Bestrahlung (Kontrolle)
P2	10	5	LED-Bestrahlung
P3	10	5	LED-Bestrahlung / Aluminiumfolie (Dunkelkontrolle)
P4	10	5	normales Umgebungslicht

Von den Proben wurden jeweils nach 30 min Aliquote gezogen (150 μL) und diese bis zur vollständigen Beendigung der Reaktion im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Beendigung der Photoreaktion wurden die Proben zentrifugiert und 50 μL des Überstandes mit 950 μL FOX-II Lösung (Abschnitt 5.3.4.2) versetzt. Die Mischungen wurden dann über einen Thermomixer (Eppendorf) bei 900 rpm bis zur vollständigen Umsetzung mit dem FOX Reagens geschüttelt. Anschließend wurden die Proben mittels eines Varian Cary5G Spektrometer auf ihre Absorbanz hin untersucht. Die Absorbanz wurde in die jeweilige Konzentration (über die Kalibrierungsgerade aus Abschnitt 5.3.4.2) der Ausgangslösung (Verdünnungsfaktor 20) umgerechnet.

5.3.4.2. FOX-II Bestimmung zur Peroxid Konzentration

Der Kalibrierungsansatz erfolgte in angelehnter Weise an den FOX-I (methanolisch) Ansatz, allerdings wurde in diesem Ansatz kein Methanol als Hilfslösemittel verwendet. Im ersten Schritt erfolgte der Ansatz einer schwefelsauren (250 μM)

Ammoniumeisensulfat (2,5 mM) / Xylenol-Orange (1 mM) Lösung (AE/XO-S01). Dazu wurden 24,5 mg $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=392,13 \text{ g mol}^{-1}$) und 19,0 mg Xylenol-Orange Dinatriumsalz ($M=760,58 \text{ g mol}^{-1}$) ad 25 mL mit einer $\approx 250 \mu\text{M}$ Schwefelsäure (418 μL H_2SO_4 konz. ad 30 mL) gelöst. Die Messlösung (FOX-II) wurde durch 1:10 Verdünnung der Stammlösung (AES/FOX-S01) mit MilliQ-Wasser angesetzt. Finale Konzentrationen AE: 0,25 mM und XO: 0,1 mM. Zur Kalibrierung wurde eine H_2O_2 -Lösung (3 mM) ausgehend von konzentriertem Wasserstoffperoxid angesetzt. Dazu wurden 6,45 μL des konzentrierten Wasserstoffperoxids (35 %) ad 25 mL mit Wasser verdünnt. Die Kalibrierungsreihe wurde wie in Tabelle 5.22. angesetzt und nach Rütteln für 30 min (Eppendorf Thermomixer) im UV/Vis (Varian Cary5G) bei 580 nm vermessen.

Tabelle 5.22.: Kalibrierungslösungen für den FOX-II Test.

Nr.	FOX-II			H_2O_2		Wasser	V_{ges}
	V(FOX-II)	c(XO)	c(Fe^{2+})	V(H_2O_2)	c(H_2O_2)	V	μL
	μL	μM	μM	μL	μM	μL	
1	950	94,9	237,5	0,00	0	50,0	1000,0
2	950	94,9	237,5	2,50	7,5	47,5	1000,0
3	950	94,9	237,5	5,00	15	45,0	1000,0
4	950	94,9	237,5	7,50	22,5	42,5	1000,0
5	950	94,9	237,5	10,00	30	40,0	1000,0

Die den Daten zugrundeliegende Kalibrierungsgerade wurde durch lineare Regression ermittelt.

$$A_{580} = 0,0275 \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \frac{1}{\mu\text{M}} + 0,005 \quad (54)$$

5.3.5. Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden Nanopartikelmischungen mit einer Massenkonzentration von $\beta(\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}) = 1 \text{ g L}^{-1}$ zusammen mit Rhodamin B ($c(\text{Rhodamin B}) = 200 \text{ }\mu\text{M}$) angesetzt.⁴⁶⁷ Die Mischungen wurden für 1 min unter Ultraschall dispergiert und anschließend unter Lichtausschluss für 30 min gerührt (Einstellen des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtes). Unter konstantem Rühren bei 500 rpm wurden diese Mischungen mittels LED-Aufbau (455 nm / OSRAM Oslon SSL80) bestrahlt. Es wurde hierbei ein Aufbau von 2x3-LED-Modulen verwendet, welche jeweils eine Abstrahlleistung von 3 W pro LED besitzen. Die LEDs wurden mit einer Konstantstromquelle (Mean Well – LCM40) mit 350 mA in Reihe betrieben. Über einen Zeitraum von 4 h wurden dann alle 30 min 400 μL der Suspension zentrifugiert ($\approx 16000 \text{ g}$) und 60 μL des Überstandes ad 1 mL mit MilliQ Wasser verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde dann mittels UV/Vis Spektroskopie an einem Varian Cary5G Spektrometer untersucht. Für die Messungen unter Einfluss von Natriumfluorid wurde den Suspensionen der Partikel zu Beginn Natriumfluorid ($c(\text{NaF}) = 10 \text{ mM}$) zugesetzt.

5.4. Spezielle Methoden: Ethylenglykolsynthesen

5.4.1. EG-Partikel: Phosphat abhängige Inhibierung

Zur Bestimmung des Einflusses von Phosphat auf die H_2O_2 -Substratkinetik wurden die in der nachfolgenden Tabelle 5.23. gezeigten Ausgangslösungen verwendet.

Tabelle 5.23.: Ausgangslösungen für Phosphat Inhibierung.

Lösung	Konzentration
Acetat-Puffer	1 mM (pH=5,6 eingestellt mit NaOH)
KBr-S1	300 mM
PR-S1	1 mM
KH_2PO_4 -S1	1 M

Ausgehend der Mischungen in Tabelle 5.24. wurden die Messungen der Katalysen angesetzt (Tabelle 5.25.).

Tabelle 5.24.: Verdünnungen der Ausgangslösungen zum Ansatz der Katalyse zur Phosphat Inhibierung.

Lösung	Ansatz	c
PR/KBr-S2	20 mL Acetat-Puffer / 2,08 mL KBr-S1 / 1,25 mL PR-S1	26,75 mM KBr 53,58 μM PR
PO_4^{3-} -S2	990 μL Acetat-Puffer / 10 μL KH_2PO_4 -S1	10 mM PO_4^{3-}
H_2O_2 -S2	215 μL H_2O_2 (35 %) ad 25 mL mit Wasser	100 mM H_2O_2
NP-S2	50 mg $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ ad 10 mL mit Wasser	5 mg mL^{-1}

Die Mischungen (angegeben in Tabelle 5.25.) wurden direkt in einer Quarzglasküvette (Volumen 2,5–3 mL / Durchmesser 1 cm) unter Rühren angesetzt. Abbildung 5.8. zeigt schematisch den Ansatz der UV/Vis Messung.

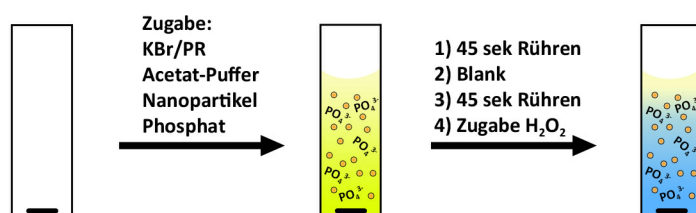


Abbildung 5.8.: Schematische Zeichnung des Küvettenansatzes zur Phosphatinhibierung.

Nach Zugabe von KBr/PR-S2 / Acetat-Puffer / Nanopartikel-Lösung / Phosphat (in der Reihenfolge wie beschrieben) erfolgte nach 45 sek. die Blankmessung und nach weiteren 45 sek. wurde H_2O_2 zugegeben und die Kinetik gestartet. Die Verfolgung der

Kinetik erfolgte bei einer Messwellenlänge von 580 nm gemessen mit einem Varian Cary5G Spektrophotometer. Die spektrale Bandbreite wurde auf 2 nm gestellt und die Aufnahme der einzelnen Messpunkte erfolgte mit 0,066 sek. Abschließend wurde die Steigung der Messpunkte im Zeitintervall von 1–3 min ermittelt.

Tabelle 5.25.: Ansätze der Katalyselösungen zur Phosphat Inhibierung.

Messung	Ansatzmengen				
	PR/KBr-S2	NP-S2	Puffer	PO ₄ ³⁻ -S2	H ₂ O ₂ -S2
M01	2 mL	10 µL	100 µL	0 µL	10 µL
M02	2 mL	10 µL	99 µL	1 µL	10 µL
M03	2 mL	10 µL	98 µL	2 µL	10 µL
M04	2 mL	10 µL	97 µL	3 µL	10 µL
M05	2 mL	10 µL	96 µL	4 µL	10 µL
M06	2 mL	10 µL	95 µL	5 µL	10 µL
M07	2 mL	10 µL	92,5 µL	7,5 µL	10 µL
M08	2 mL	10 µL	90 µL	10 µL	10 µL
M09	2 mL	10 µL	87,5 µL	12,5 µL	10 µL
M10	2 mL	10 µL	80 µL	20 µL	10 µL

Die Messung der Düngerprobe erfolgte durch Verdünnung der Ausgangslösung (Combiflor Gartendünger der Fa. COSWIG GmbH) und anschließender Messung der Inhibierung, in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Phosphat. Als Verdünnung wurde eine Mischung von 14,6 mg mL⁻¹ des Düngers angesetzt. Tabelle 5.26. zeigt den Ansatz der Düngerprobe für die Messung der Inhibierung.

Tabelle 5.26.: Ansätze der Katalyselösung zur Phosphat Inhibierung einer Düngerprobe.

Messung	Ansatzmengen				
	PR/KBr-S2	NP-S2	Puffer	Dünger	H ₂ O ₂ -S2
Dünger	2 mL	10 µL	92,5 µL	7,5 µL	10 µL

Bezogen auf das Gesamtvolumen der Küvette nach Zusatz aller Lösungen (2120 µL) und der eingesetzten Menge an Dünger (7,5 µL) ergibt sich für die Düngerprobe ein Verdünnungsfaktor von 282,67. Die gemessenen Daten der Durchführung sind im Anhang 6.6. gezeigt.

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an,
interessant zu werden, wo sie aufhört.*

○○○ *Justus Freiherr von Liebig* ○○○
(dt. Chemiker)

6.1. SEM Aufnahmen der Polymeroberfläche

Die SEM Aufnahmen erfolgten unter Verwendung eines FEI Nova NanoSEM 630. Die Polymerkugeln wurden dazu auf ein Kohlenstoffpad aufgebracht und mit Ethyl-2-cyanacrylat fixiert (Pattex Perfect-Pen). Für einen erhöhten Kontrast und zur Minimierung der Aufladung wurden die Polymerkugeln mit einer Goldschicht von 7,5 nm beschichtet oder unter 40–50 Pa Wasseratmosphärendruck vermessen. Die EDX Messungen erfolgten mit einer EDAX-Pegasus-X4M Einheit unter variablen Beschleunigungsspannungen.

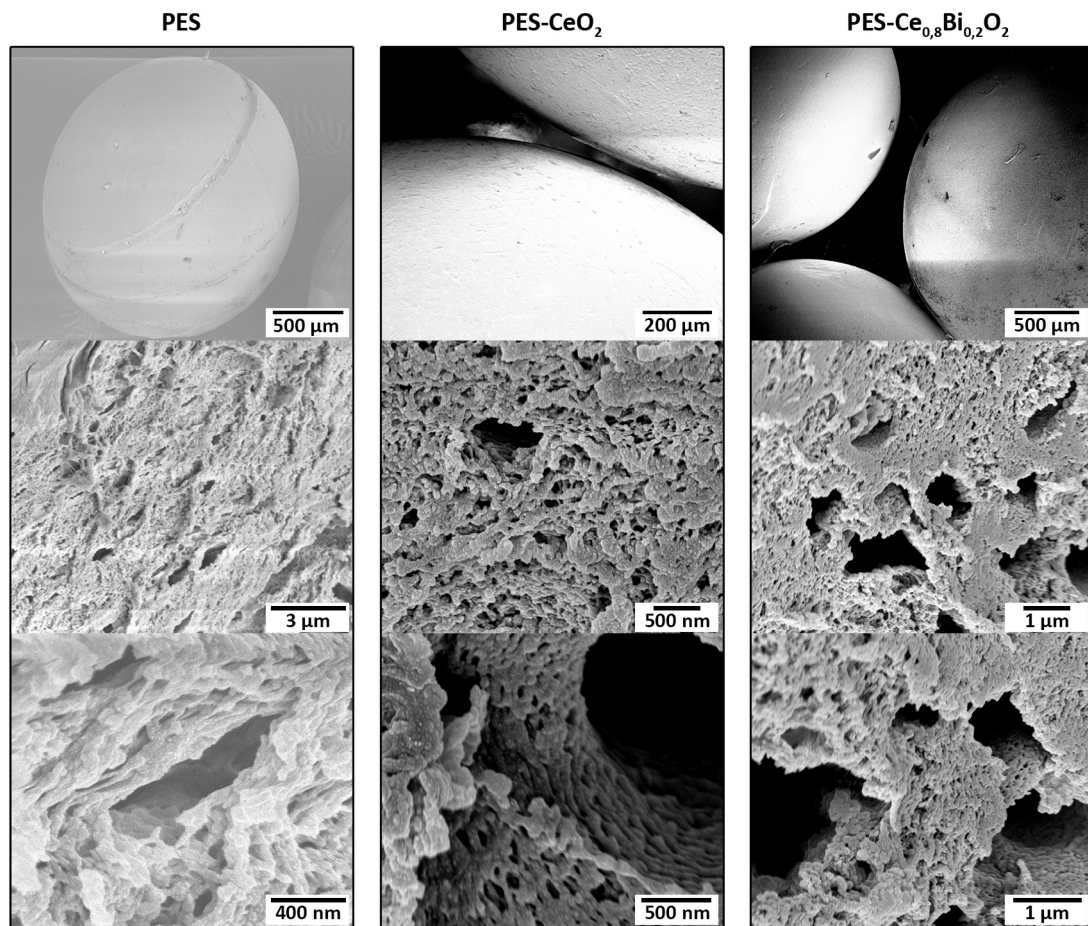


Abbildung 6.1.: SEM-Aufnahmen der Polymer/Nanopartikelkomposite koagulierte in Kugelform ((Links) Ohne Partikel (Mitte) und (Rechts) mit jeweils 0,5 gew% Partikel). Zu erkennen ist die poröse Struktur der Kügelchen.

6.2. Photokatalyse von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$

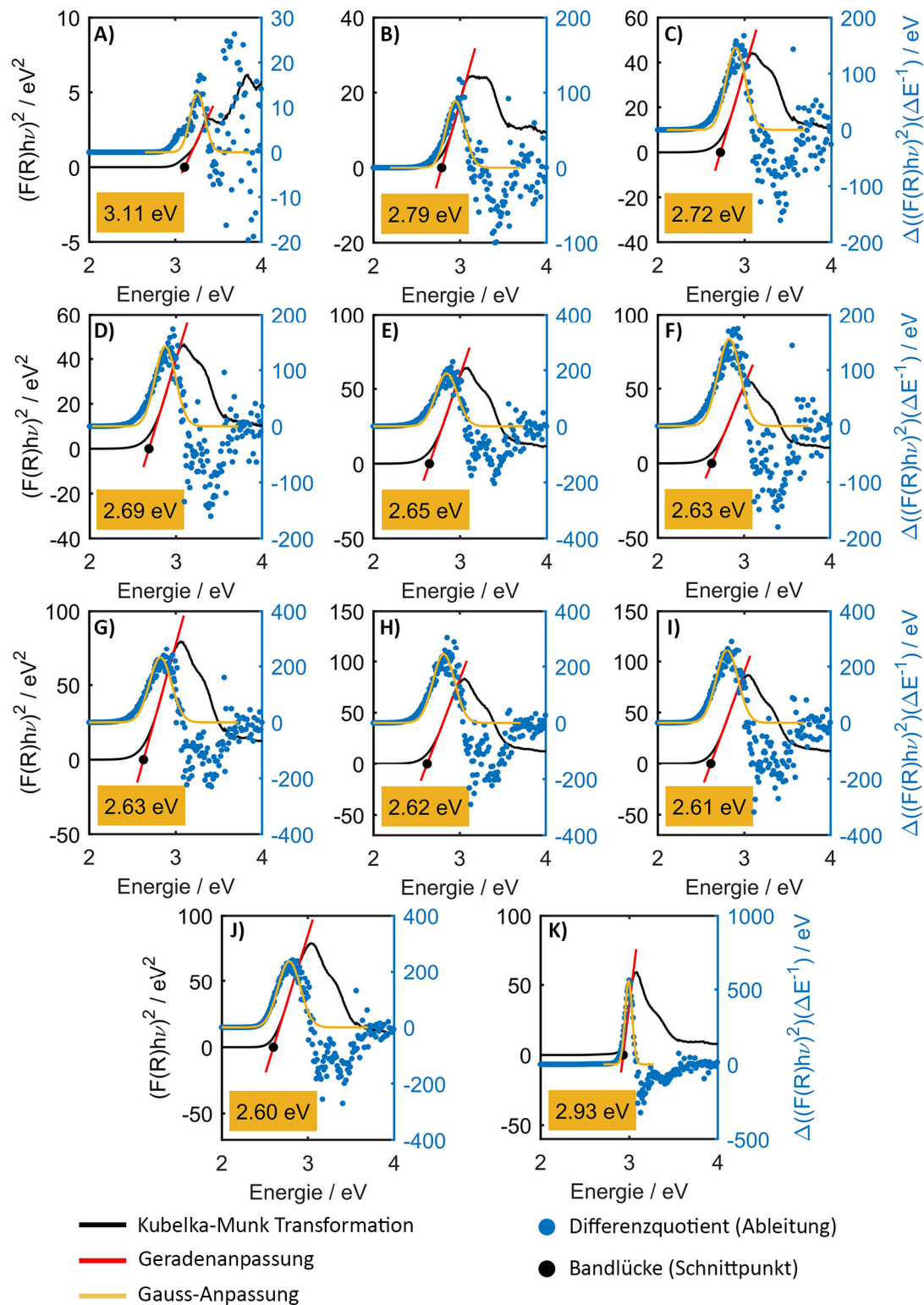


Abbildung 6.2.: Kubelka Munk Transformationen und Tauc-Plots der diffusen Reflexion zusammen mit den numerischen Ableitungen der Sol-Gel synthetisierten $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ (A-K: $x=0$ bis $x=1$ bezogen auf die Äquivalente von Cer und Bismut).

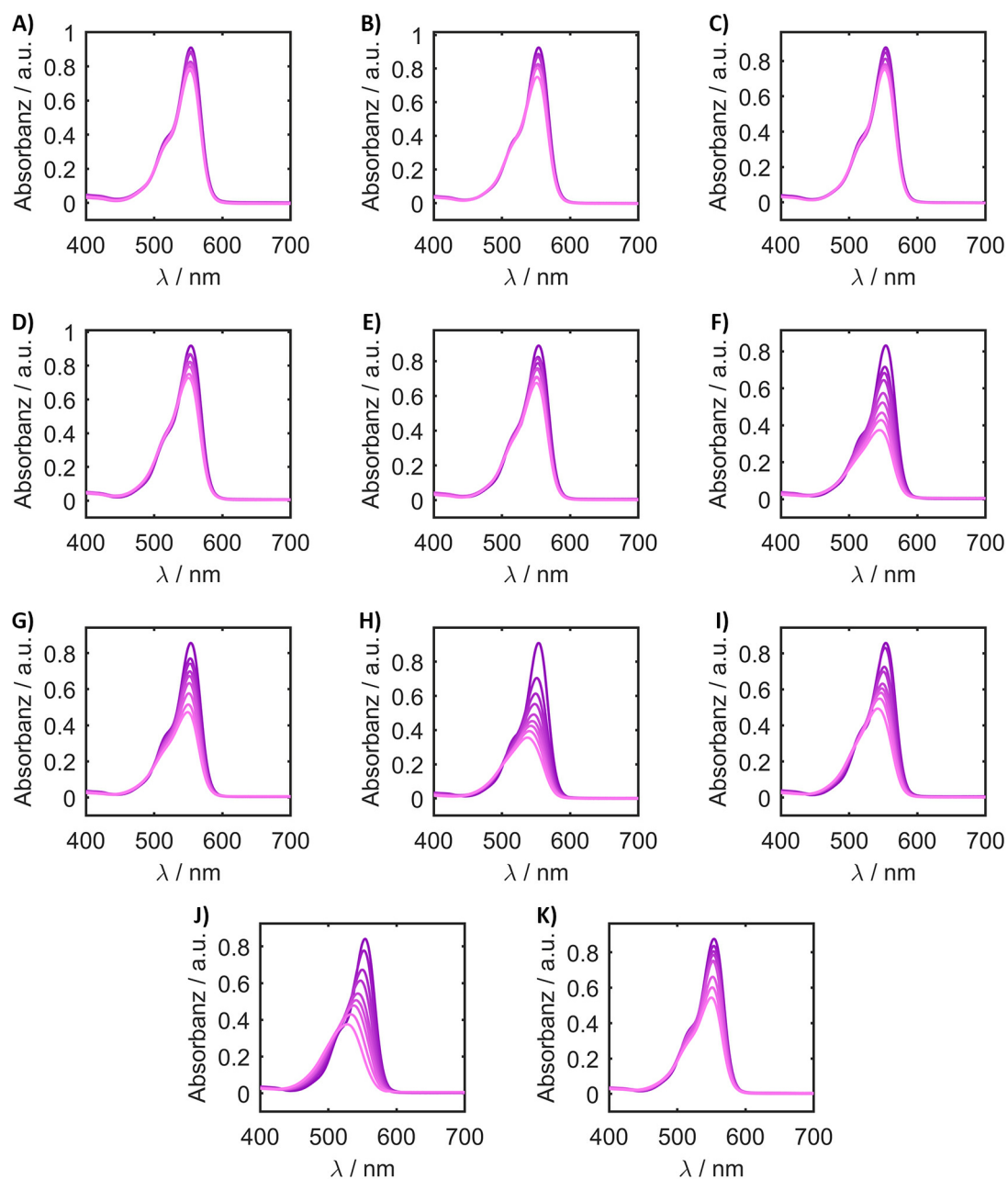


Abbildung 6.3.: Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B mit Sol-Gel synthetisierten $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$. A–K: $x=0$ bis $x=1$ bezogen auf die Äquivalente von Cer und Bismut.

6.3. Daten der Pourbaix Berechnung

Die Berechnung der verschiedenen Spezies und deren Potentiale für die Darstellung der Pourbaix Diagramme erfolgte ausgehend von tabellierten und vorhandenen thermodynamischen Datensätzen.^{303,523–531} Dabei wurden die Bildungsenthalpien gemäß der Reaktionsprodukte und Edukte miteinander verrechnet. Die erhaltenen Reaktionsenthalpien wurden nachfolgend in die entsprechenden Potentiale und logK Werte umgerechnet.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}\right) \rightarrow \Delta_R G^\circ = -\ln(10) RT \log(K) \quad (A1)$$

Gleichung A1 zeigt die, den Daten zugrunde liegende, Gleichung zu den Datenrechnungen 6.1. und 6.2. mit deren entsprechenden Reaktionsgleichungen.

$\Delta_f G^\circ / \text{ kJ mol}^{-1}$			R	8.31446 J K ⁻¹ mol ⁻¹	1) $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ 2) $\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 3) $\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ 4) $\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}_3^+ + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$ 5) $\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}^{2+} + \text{H}^+$ 6) $\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$ 7) $\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}_3 + 3\text{H}^+$ 8) $\text{Ce}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce(OH)}_4(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$ 9) $\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce(s)}$ 10) $\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{O}_2) \text{ } 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\text{H}_2) \text{ } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	
Ce ³⁺		-672	F	96485.33 C mol ⁻¹		
Ce ⁴⁺		-503.8	T	298 K		
H ₂ O		-237.1	RTln(10)	5705.136 J mol ⁻¹		
OH ⁻		-157.2		5.705136 kJ mol ⁻¹		
Ce ⁴⁺	[Ce(OH)] ³⁺	-745.2587				
	[Ce(OH) ₂] ²⁺	-978.2738				
	[Ce(OH) ₃] ⁺	-1206.628				
	[Ce(OH) ₄]	-1428.672				
Ce ³⁺	[Ce(OH)] ²⁺	-861.1198				
	[Ce(OH) ₂] ⁺	-1045.79				
	[Ce(OH) ₃]	-1227.949				
CeO ₂	CeO ₂	-1024.6				
$\Delta_R G^\circ / \text{ kJ mol}^{-1}$					E° / V	logK
	Produkte	Edukte			Gesamt	
1	-503.8	-672.0	168.2	1.7433	-29.48	
2	-745.3	-909.1	163.8	1.6981	-28.72	
3	-978.3	-1146.2	167.9	1.7404	-29.43	
4	-1206.6	-1383.3	176.7	1.8311	-30.97	
5	-861.1	-909.1	48.0	0.4973	-8.41	
6	-1045.8	-1146.2	100.4	1.0407	-17.60	
7	-1227.9	-1383.3	155.4	1.6101	-27.23	
8	-1428.7	-1620.4	191.7	1.9871	-33.61	
9	0.0	-672.0	672.0	6.9648	-117.79	
10	-1024.6	-1146.2	121.6	1.2603	-21.31	
O ₂)	474.2	1.2	4.0	-83.1181		
H ₂)	0.0	0.0	2.0	0.0000		

Datenrechnung 6.1.: Errechnete thermodynamische Daten für verschiedene Cer-Spezies.

$\Delta_r G^\circ / \text{ kJ mol}^{-1}$			R	8.31446 J K ⁻¹ mol ⁻¹	1) $\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ 2) $\text{Bi}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$ 3) $\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$ 4) $\text{Bi}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+$ 5) $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{s})$ 6) $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+$ $\text{O}_2) \text{ } 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\text{H}_2) \text{ } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
Bi^{3+}	Bi^{3+}	91.82	F	96485.33 C mol ⁻¹	
H_2O	H_2O	-237.1	T	298 K	
OH^-	OH^-	-157.2	$RT\ln(10)$	5705.136 J mol ⁻¹ 5.705136 kJ mol ⁻¹	
Bi^{3+}	$[\text{Bi}(\text{OH})]^{2+}$	-140.1			
	$[\text{Bi}(\text{OH})_2]^+$	-367.7			
	$[\text{Bi}(\text{OH})_3](\text{aq})$	-569.6			
	$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$	-730.9			
Bi_2O_3	Bi_2O_3	-495			
$\Delta_r G^\circ / \text{ kJ mol}^{-1}$			$E^\circ / \text{ V}$	$\log K$	
	Produkte	Edukte	Gesamt		
1	-140.1	-145.3	5.2	0.0537	-0.91
2	-367.7	-382.4	14.7	0.1521	-2.57
3	-569.6	-619.5	49.9	0.5170	-8.74
4	-730.9	-856.6	125.7	1.3026	-22.03
5	0.0	91.8	-91.8	-0.9516	16.09
6	-495.0	-527.7	32.7	0.3385	-5.72
$\text{O}_2)$	474.2	1.2	4.0	-83.1181	
$\text{H}_2)$	0.0	0.0	2.0	0.0000	

Datenrechnung 6.2.: Errechnete thermodynamische Daten für verschiedene Bismut-Spezies.

Die entsprechenden $\log K$ Werte wurden dann als Berechnungsgrundlage in lineare Gleichungssysteme überführt (Angabe: H^+ / e^- / Ce^{3+} bzw. Bi^{3+} Menge). Die entsprechenden HYDRA/MEDUSA Codes sind nachfolgend dargestellt (Code 6.1. und 6.2.)

```

3, 11, 1, 0, /SPANNA (MEDUSA), t= 25
H+
e-
Ce 3+
Ce 4+ , -29.48220766 0 -1 1
Ce (OH) +3 , -28.71820766 -1 -1 1
Ce (OH) 2+2 , -29.43420766 -2 -1 1
Ce (OH) 3+ , -30.96720766 -3 -1 1
Ce (OH) +2 , -8.41 -1 0 1
Ce (OH) 2+ , -17.6 -2 0 1
H2 (g) , 0 2 2 0
O2 , -85.989 -4 -4 0
OH- , -14.002 -1 0 0
Ce (OH) 3 (aq) , -27.23 -3 0 1
Ce (OH) 4 (aq) , -33.60620766 -4 -1 1
Ce (s) , -117.7886061 0 3 1
EH, e-, H+, Ce 3+,
LAV, 2 -15
LAV, 50.710195 -50.710195
T, 46.4e-3

```

Code 6.1.: HYDRA/MEDUSA Code für die Berechnung der Cer-Spezies.

```

3, 8, 1, 0, /SPANNA (MEDUSA), t= 25
H+
e-
Bi 3+
BiOH+2 , -0.907953839 -1 0 1
Bi(OH)2+ , -2.573120145 -2 0 1
Bi(OH)3 , -8.742999512 -3 0 1
Bi(OH)4- , -22.02927383 -4 0 1
H2(g) , 0 2 2 0
O2 , -85.989 -4 -4 0
OH- , -14.002 -1 0 0
Bi2O3(aq) , -5.724666481 -6 0 2
Bi(cr) , 16.09427055 0 3 1
EH, e-, H+, Bi 3+,
LAV, 2 -15
LAV, 50.710195 -50.710195
T, 11.6e-3

```

Code 6.2.: HYDRA/MEDUSA Code für die Berechnung der Bismut-Spezies.

6.4. TEM-Aufnahmen der Ethylenglykolpartikel

TEM Aufnahmen der Partikel aus der Ethylenglykolsynthese

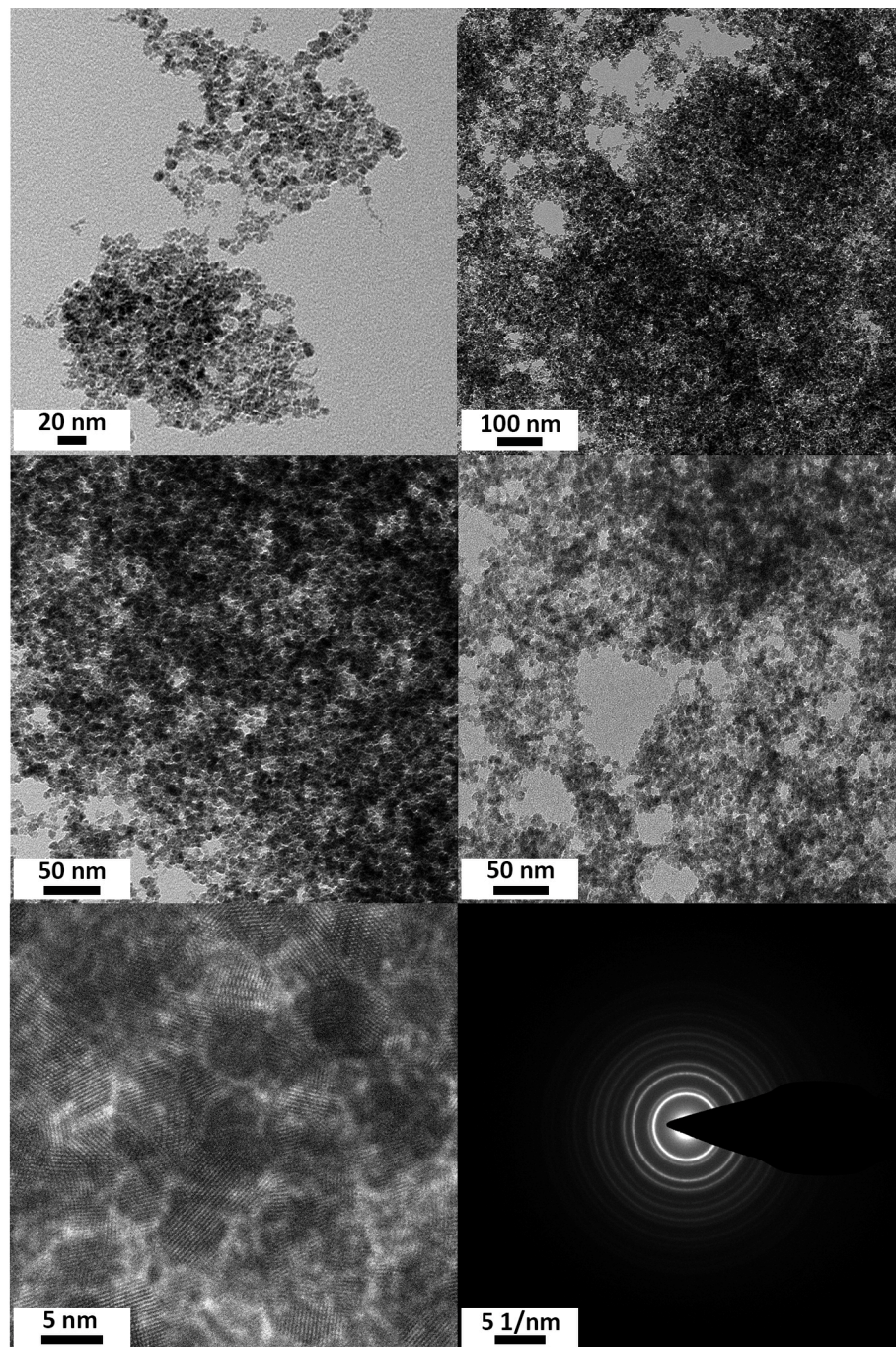


Abbildung 6.4.: TEM-Bilder der CeO_2 -Partikelsynthese in Ethylenglykol.

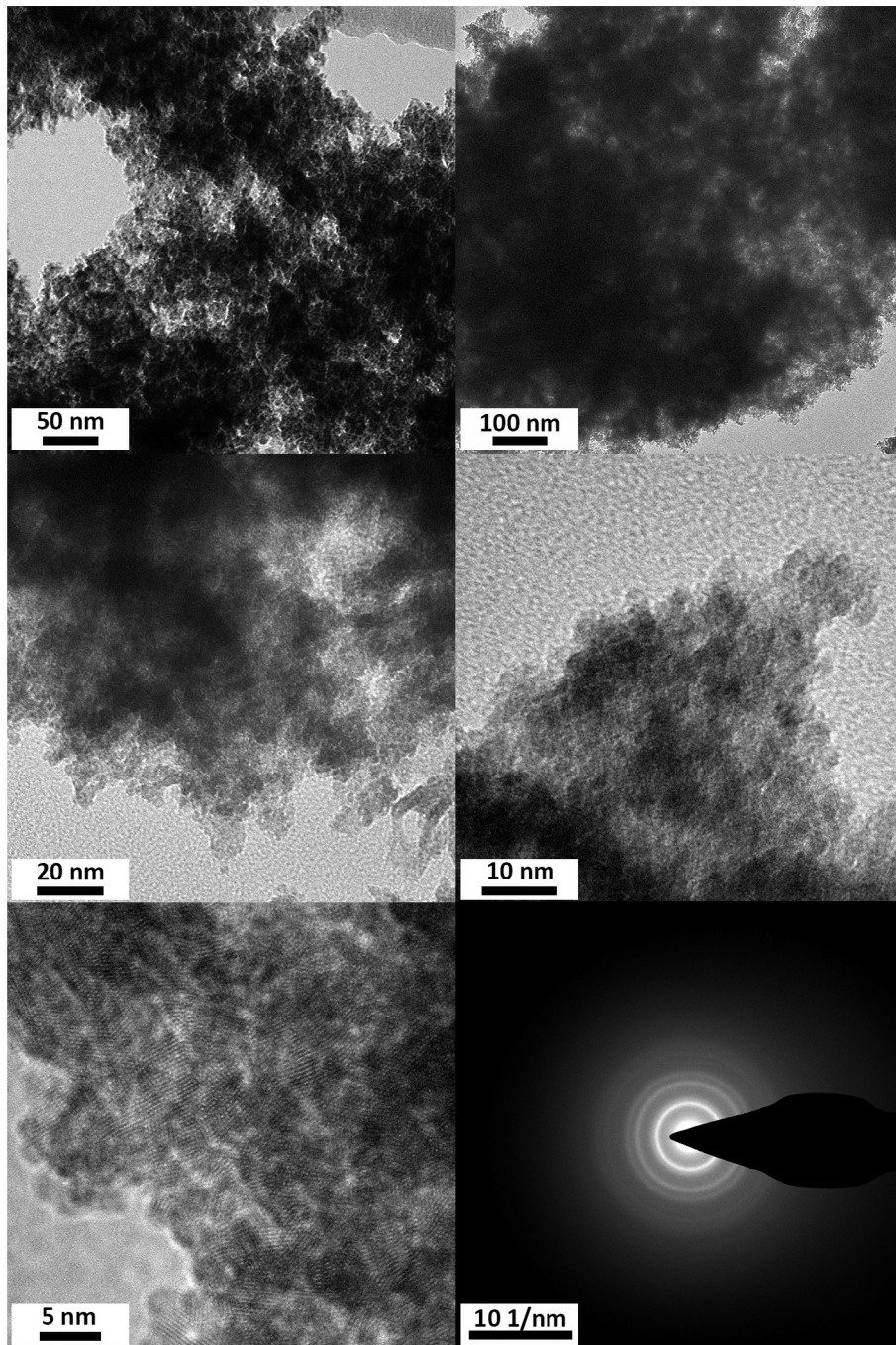


Abbildung 6.5.: TEM-Bilder der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikelsynthese in Ethylenglykol.

6.5. UV/Vis Fluorid Inhibierung (Ethylenglykol-Route)

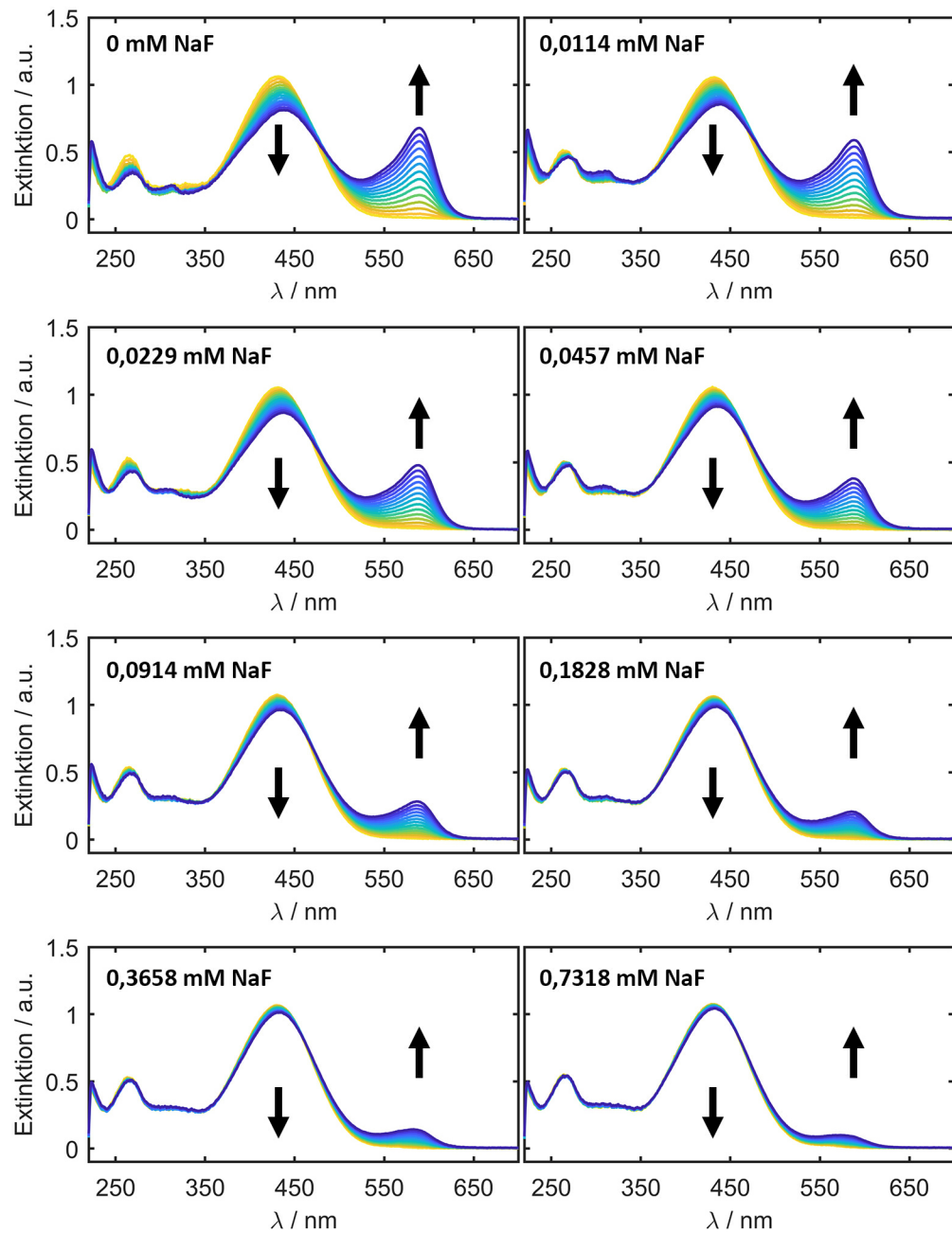


Abbildung 6.6.: Zeitabhängige Änderung der UV/Vis Spektrum zur oxidativen Bromierung von Phenolrot unter Einfluss von Fluorid auf CeO₂ Nanopartikel synthetisiert über die Ethylenglykol-Route.

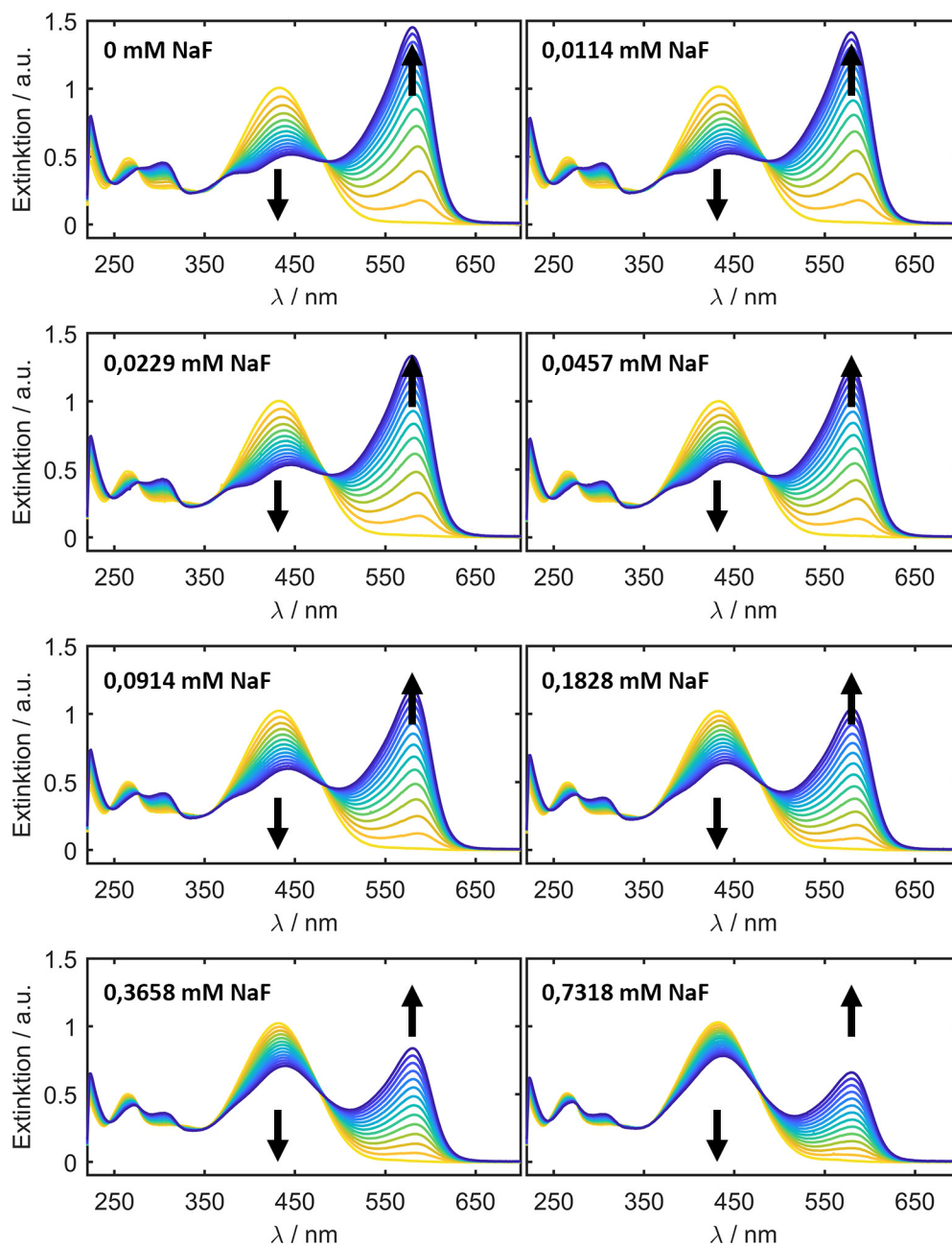


Abbildung 6.7.: Zeitabhängige Änderung der UV/Vis Spektrum zur oxidativen Bromierung von Phenolrot unter Einfluss von Fluorid auf $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Nanopartikel synthetisiert über die Ethylenglykol-Route.

6.6. Daten der UV/Vis Messung zur Inhibierung durch Phosphat

Tabelle 6.1.: Daten der Inhibierung durch Phosphatzugabe. Volumen der Küvette 2120 μL unter Verwendung einer Stammlösung Phosphat $c(\text{PO}_4^{3-})_{\text{Stamm}} = 10 \text{ mM}$.

$v(\text{PO}_4^{3-})$ μL	$c(\text{PO}_4^{3-})$ mM	$v / \text{a.u. min}^{-1} (1\text{--}3\text{min})$		
		M1	M2	M3
Kalibrierungen				
0	0	0,0773	0,0765	0,0736
1	0,004717	0,0499	0,0499	0,0491
2	0,009434	0,034	0,0314	0,0319
3	0,014151	0,0207	0,0182	0,0188
4	0,018868	0,0143	0,0107	0,0118
5	0,023585	0,0093	0,0086	0,0094
7,5	0,035377	0,0055	0,0054	0,0043
10	0,04717	0,0037	0,0051	0,0034
12,5	0,058962	0,0031	0,0026	0,0026
20	0,09434	0,0015	0,0016	0,0016
Düngerprobe				
7,5	-	0,0056	0,004	0,0041

6.7. UV/Vis der PES-Ce_{0,8}Bi_{0,2}O₂-EG Polymerkompositsäulen

Der Gesamtspektrenverlauf der verschiedenen Mehrfachmessungen ist in Abbildung 6.8. gezeigt.

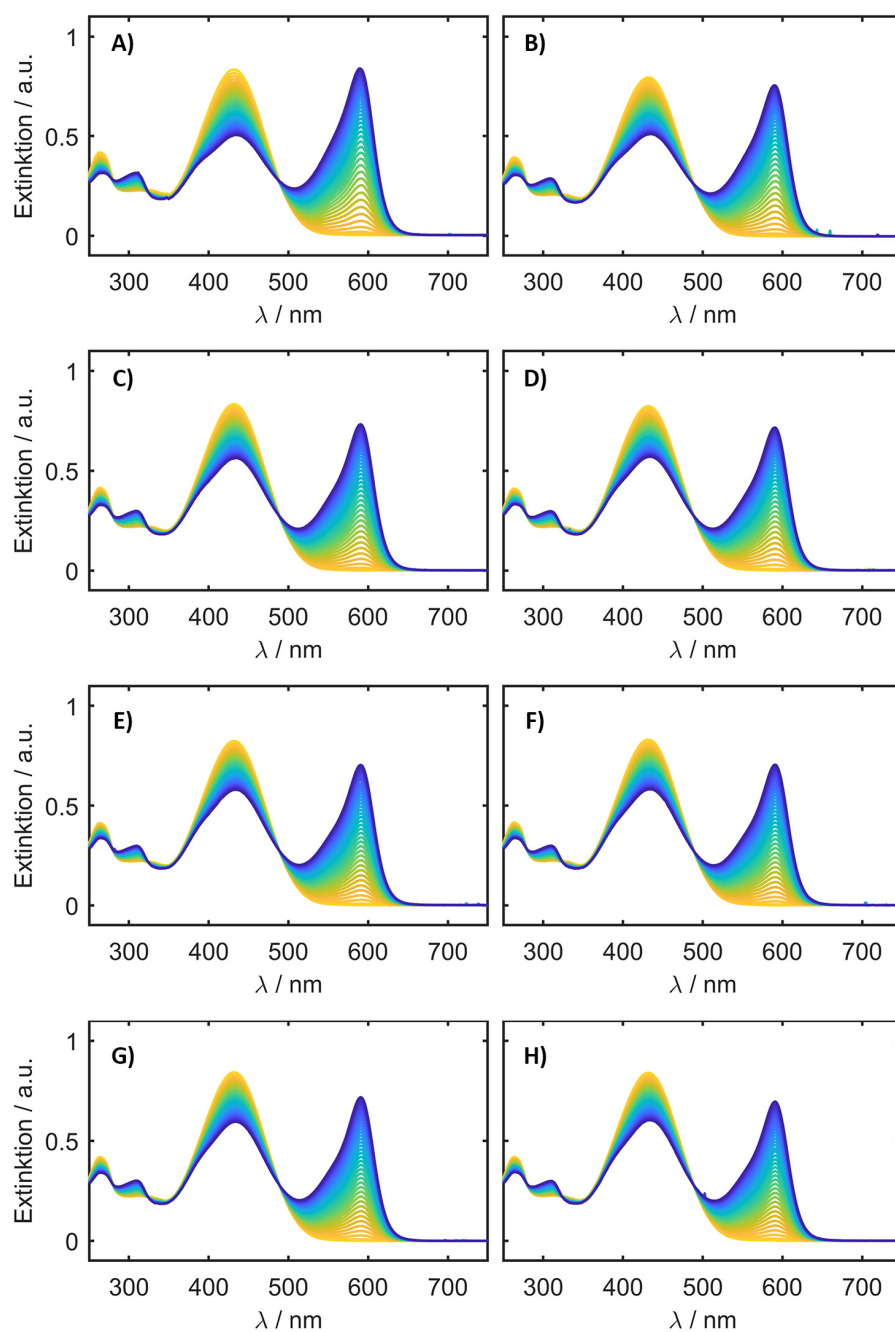


Abbildung 6.8.: Gesamtspektrenverlauf der Mehrfachmessungen (A–H: Messungen 1–8).

[illegible]

Abbildung 6.9.: Periodensystem.

7. Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Beispiele für halogenierte pharmakologisch wirksame Moleküle.	3
1.2.	Klassen der vier gebräuchlichsten Enzyme. (Oben) Haloperoxidasen (Unten) Halogenasen.	4
1.3.	Darstellung der Chloroperoxidase des Pilzes (<i>Caldariomyces fumago</i>) und dessen Darstellung des Häm-Thiolat-Zentrums (PDB Identifikationsnummer: 2CPO / dargestellt mit NGL).	6
1.4.	Häm-Eisen Haloperoxidase Katalysezyklus.	7
1.5.	Darstellung der Vanadium Bromoperoxidase der Alge <i>Ascophyllum Nodosum</i> und deren VO_4^{3-} -Einheit (PDB Identifikationsnummer: 5AA6 / dargestellt mit NGL).	8
1.6.	Fraktionen der protonierten Vanadiumspezies („Chemical Equilibrium Diagramms“ mit einer Gesamtionenstärke von 1 M und $c(\text{V})=1 \mu\text{M}$).	9
1.7.	Vorgeschlagener Mechanismus der Vanadium Haloperoxidase.	10
1.8.	Biofilmbildung auf Oberflächen im marinen Bereich. (I) Anhaftung von Organik (Nährstoffe). (II) Ausbildung des Nährstofffilmes. (III) Reversible Anhaftung von Bakterien. (IV) Bakterienproliferation. (V) Ausbildung des Biofilmes und der schleimigen Matrix. (VI) Anhaftung makroskopischer Besiedler.	13
1.9.	Schematische Darstellung des Quorum-Sensing (▲=Autoinduktoren).	15
1.10.	(Links) stark vereinfachte schematische Darstellung eines Bakteriums. LuxI und LuxR stellen jeweils die Signalmolekül Produzenten und Rezeptoren dar. (Rechts) Darstellung einiger acylierter Homoserinlactone (▲=Autoinduktoren).	16
1.11.	Autoinduktoren (Links) [AI-1] und (Mitte) [AI-2] mit ihren zugehörigen (Rechts) Inhibitoren (Antagonisten) isoliert aus der Rotalge <i>Delisea pulchra</i> .	16
1.12.	Schematische Darstellung des Quorum-Quenching (HPO=Haloperoxidase, ▲=Autoinduktor, ▲=Antagonist).	18
1.13.	Messung einer Belousov Zhabotinsky Reaktion mit einem Varian Cary5G UV/Vis Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 315 \text{ nm}$ (Stammlösungen: 1,5 M Malonsäure / 0,5 M KBrO_3 / 0,3 M KBr / 5 M H_2SO_4 / 100 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow$ Messansatz: 28 mM Malonsäure / 47 mM KBrO_3 / 1,1 mM KBr / 600 mM H_2SO_4 / 1 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$).	20
1.14.	Ceroxid Darstellung (CaF_2 -Typ / $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).	22
1.15.	Darstellung der unterschiedlichen Modifikationen von Bismutoxid.	23
1.16.	Strukturelle Darstellung unterschiedlicher Bismutoxid-Modifikationen.	24
2.1.	Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur zur unpolaren Synthese der Nanopartikel.	27

2.2.	Nanopartikel aus einer unpolaren Synthese mit langer Haltezeit bei 80 °C unter Argon (3 h) und anschließender Reaktion bei 260 °C (120 min).	29
2.3.	Synthese mit kurzer Haltezeit bei 80 °C (30 min) unter Vakuum und anschließender Reaktion bei 260 °C (120 min) unter Argon. (A) Direkt nach Haltezeit bei 80 °C und vor Heizen auf 260 °C extrahierte Partikel. (B) Nach Reaktion für 2 h bei 260 °C unter Argon erhaltenen Partikel.	30
2.4.	TEM-Diffraktionsmuster der synthetisierten Partikel (A) und das extrahierte Diffraktionsmuster durch radiale Profilanalyse der Kameralänge 320,1 mm (B). (Das Diffraktionsmuster wurde durch Analyse mit der Software „Fiji“ extrahiert und über die Beziehung $Q = 2\pi/d$ umgewandelt. Q_{KF} stellt den korrigierten Wellenvektor dar).	31
2.5.	Pawley-Fits der Nanopartikel unter Verwendung der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (SG 225). Die Anpassungen wurden für die verschiedenen Kameralängen durchgeführt (A) 195,6 mm (B) 320,1 mm (C) 448,1 mm. (Schwarz = Messung / Rot = Pawley-Fit / Blau = Differenzkurve).	32
2.6.	PDF-Plot der Daten aus der unpolaren Synthese.	33
2.7.	Synthese bei 180 °C (120 min). (Links) TEM Bilder der Partikelsuspension mit zugehöriger lognormal-Verteilung. (Rechts) TEM Bilder der in Gewerbesalz Matrix calcinierten Partikel und deren zugehörige lognormal-Verteilung.	35
2.8.	Pawley-Fit der Röntgenpulverdiffraktion ($Fm\bar{3}m$ (SG 225)) der aus der unpolaren Suspension zentrifugierten und getrockneten Nanopartikel synthetisiert bei 180 °C.	36
2.9.	Partikelauswertungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese. In den Häufigkeitsverteilungen sind die Maximalwerte und die Erwartungswerte gegeben.	37
2.10.	Calcinierung mit Kaliumbromid als Matrix zur Trennung der Partikel.	38
2.11.	(A) HRTEM-Aufnahme der calcinierten Partikel mit der zugehörigen FFT des gelben Areal (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Model der Autokorrelation.	39
2.12.	(A) HRTEM-Aufnahme der calcinierten Partikel (in Kaliumbromid Matrix) mit der zugehörigen FFT des gelben Areal (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Model der Autokorrelation.	40
2.13.	Phenolrot Testergebnisse zur oxidativen Bromierung. (A) Direkt calcinierte Partikel. (B) Partikel mit Kaliumbromid als Matrix calciniert. (C) Auftragung der Extinktion gemessen bei der Wellenlänge $\lambda = 590$ nm.	43
2.14.	BET-Messungen der calcinierten Partikel.	43
2.15.	Pawley-Anpassungen der unpolar funktionalisierten Partikel. Die Anpassungen für die direkt aus Suspension heraus gemessenen und ohne/mit Matrix calcinierten Partikel sind von links nach rechts angeordnet.	44

2.16.	(A) HRTEM-Aufnahme der durch TMAH entfunktionalisierten Partikel mit der zugehörigen FFT des gelben Areals (B). (C) Autokorrelation des gelben Bereiches. (D) Lorentzfit des FFT-Profiles in Abhängigkeit der reziproken Distanz und (E) Sinusfit-Model der Autokorrelation.	46
2.17.	(A) UV/Vis Messung der entfunktionalisierten Partikel und deren Aktivität im Phenolrot Test über einen Zeitraum von 180 min. (B) Pulverdiffraktogramm der entfunktionalisierten Probe und deren Pawley-Anpassung.	47
2.18.	UV/Vis Verläufe gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm.	47
2.19.	Auftragung der Raten (Differenzquotienten – Steigungen) gegen die mittlere Zeit zwischen den Messpunkten. In Rot gezeigt ist die lognormalen-Anpassung für die Daten.	48
2.20.	FTIR-Messungen der Matrix Calcinierung und Entfunktionalisierung von Ölsäure-funktionalisierten CeO ₂ -Partikeln.	50
2.21.	Röntgenpulverdiffraktogramm und TEM Aufnahmen des Versuches einer Substitution von CeO ₂ mittels Bismut.	51
2.22.	TEM-Messungen der Partikel aus einer hydrothermalen Reaktion bei hohen Temperaturen. In Gelb markiert sind die Umrisse des Würfels.	54
2.23.	Pulverdiffraktogramme der Synthesen mit unterschiedlichen Natronlauge-Konzentrationen bei 185 °C. In Rot ist die Referenz Cerianit (Pearson Database-Nr.: 1421047) gezeigt.	55
2.24.	Pawley-Anpassungen der bei hohen Temperaturen synthetisierten Ceroxide und verschiedenen Konzentrationen an Natronlauge.	55
2.25.	TEM-Bilder der Ceroxid Partikel bei unterschiedlichen Natronlauge Konzentrationen.	56
2.26.	Diffuse Reflexion nach Kubelka-Munk und Tauc-Transformation der synthetisierten Ceroxide. (A), (B) und (C) zeigen die jeweiligen Synthesen mit unterschiedlichen Natronlauge Konzentrationen (A: 15 M / B: 12 M / C: 9 M).	57
2.27.	XPS Messung der würfelförmigen Ceroxid-Probe. (A) Volles Spektrum der Probe. (B) Ce 3d Region mit den entfaltenen Signalen der Region. (C) O 1s Region mit den entsprechenden entfaltenen Signalen.	58
2.28.	Phenolrot Umsetzung zur Analyse der oxidativen Bromierung.	59
2.29.	Diffraktogramme der hydrothermal substituierten Partikel. Anstieg der Bismutäquivalente von unten nach oben (0/0,1/0,2/0,3/0,4 eq. Bi).	61
2.30.	Auftragung des Gitterparameters gegen die substituierte Menge an Bismut und Darstellung des Vegardschen Verhaltens.	61
2.31.	TEM-Bilder der einzelnen Proben mit steigendem Bismut Anteil von links nach rechts zusammen mit den Diffraktionsmustern und Längen/Breiten-Ausmessungen.	62
2.32.	Modal und Erwartungswerte der Längen und Breiten der Partikel.	63

2.33.	Modal- und Erwartungswerte des Aspektverhältnisses der Nanopartikel.	63
2.34.	SEM-Aufnahmen der Proben mit 0,3 eq. (oben) und 0,4 eq. (unten) Bismut in der Mischung, sowie EDX Aufnahmen der großen Kristallite und feinkörnigen Kristallithaufen.	64
2.35.	EDX-Spektren der hydrothermalen Partikel. Signale gekennzeichnet mit „*“ zeigen das Silizium Signal des Untergrundes (Präparation auf Silizium-Wafer).	65
2.36.	Rietveld-Messungen der unsubstituierten Partikel (A) und mit 0.2 eq. Bismut substituierten Partikel (B).	65
2.37.	XPS Spektren der unsubstituierten (oben) und mit 0,2 eq. Bismut substituierten (unten) Partikel.	67
2.38.	XPS-Ce 3d- Region beider Partikelspezies. (Schwarz: Messpunkte / Rot: Shirley-Untergrund und Einhüllende / Hellblau: Einzelanpassungen).	68
2.39.	XPS-O 1s- Region beider Partikelspezies. (Schwarz: Messpunkte / Rot: Shirley-Untergrund und Einhüllende / Hellblau: Einzelanpassungen).	69
2.40.	XPS-Bi 4f- Region.	70
2.41.	Raman Spektren beider Materialien gemessen mit einer Laserwellenlänge von $\lambda=785$ nm (blau: unsubstituiert / gelb: substituiert).	70
2.42.	BET-Messungen der Partikel.	71
2.43.	Oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$). (A) Wellenlängenabhängige Kinetik von CeO_2 . (B) Wellenlängenabhängige Kinetik von $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$. (C) Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm für beide Spezies.	72
2.44.	Substratkinetik von Wasserstoffperoxid bezogen auf die oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$).	73
2.45.	Messungen der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 5-50 °C zur oxidativen Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$).	75
2.46.	Bandlücken der Materialien mit Substitutionsgraden von 0-0,2 eq. Bismut (Der rote Punkt markiert den Bandlückenwert).	76
2.47.	Reaktion unter Lichtausschluss (A: 0 h B: 24 h Reaktionszeit).	77
2.48.	A) ζ -Potential in wässriger Umgebung und verfügbare Oberfläche. B) Produkt aus ζ -Potential und Oberfläche bezogen auf die Grundmasse des Katalysators.	78
2.49.	Natriumfluorid abhängige Kinetik der oxidativen Bromierung. ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$, $c(\text{NaF}) = \text{variabel}$).	79
2.50.	Messung der Substrat abhängigen Geschwindigkeit unter Einfluss von Natriumfluorid für die mit 0,2 eq. Bismut substituierte Probe.	80

2.51.	Darstellung der (100)-Fläche von Ceroxid. Betrachtet wird die Elementarzelle für den $Fm\bar{3}m$ (CaF_2) Typ unter der Annahme, dass Partikel diese Fläche nach außen hin besitzen.	83
2.52.	Anpassung der Inhibierung durch Natriumfluorid. (Links) Anpassung gemäß Gleichung 14 als IC_{50} Faktor. (Rechts) modifizierte Morrison-Anpassung für die Werte gemäß Gleichung 15.	84
2.53.	ζ -Potential des substituierten Ceroxides ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$) gemessen in Wasser mit verschiedenen Zugaben an Natriumfluorid.	85
2.54.	Messung der Katalysatorstabilität bezogen auf die Struktur (Röntgendiffraktogramme oben) und Produktbildung (UV/Vis-Spektren unten). ($42\ \mu\text{mol}$ Phenolrot / $11,8\ \text{mmol}$ Kaliumbromid / $10\ \text{mg}$ Partikel / $348\ \mu\text{mol}$ H_2O_2 in $30\ \text{mL}$).	86
2.55.	Zyklentest der substituierten Partikelsorte. Oben UV/Vis Messungen der Überstände nach $20\ \text{min}$ Reaktionszeit. Unten TEM-Aufnahmen der Partikel vor und nach den Katalysezyklen.	88
2.56.	Röntgenpulverdiffraktogramme (intensitätsnormalisiert) der Großsynthesen für beide Partikelspezies.	89
2.57.	Morphologie der substituierten Nanopartikel ausgehend der aufskalierten Synthese. Gezeigt ist auch das zugehörige Beugungsmuster, sowie deren radiale Integration.	90
2.58.	Phenolrot Umsetzung bezüglich der jeweiligen Partikelspezies. (A) Scan-Profil über $120\ \text{min}$ Umsetzungsdauer. (B) Darstellung der Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von $590\ \text{nm}$.	91
2.59.	Darstellung wellenlängenabhängiger UV/Vis Spektren der Kalibrierlösungen, sowie der Probelösung. (Links) Bestimmung von Ce^{3+} mittels 8-Hydroxychinolin. (Rechts) Bestimmung von Bi^{3+} mittels Xylenorange. In den jeweiligen Abschnitten sind „oben“ die einzelnen Kalibrierlösungen mit Probe gezeigt und „unten“ die Messung des Blindspektrums mit dem jeweils anderen Ion in seiner höchsten Konzentration.	93
2.60.	Externe Kalibrierung und Bestimmung von Cer (A) und Bismut (B). Die Fehlerintervalle der Kalibrierungsmessungen beruhen auf der Messung von Triplikaten. Die Fehlerintervalle der Probenmessungen resultieren aus den Triplikatmessungen der Probe, sowie einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung für die quantifizierte Menge.	94
2.61.	Messung der UV/Vis Spektren des größeren Ansatzes ($106\ \mu\text{M}$ Phenolrot / $54,8\ \text{mM}$ Ammoniumbromid / $8,75\ \mu\text{g mL}^{-1}$ Katalysator ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$) und $1,74\ \text{mM}$ Wasserstoffperoxid (Gesamtmenge aufgeteilt auf 6 sukzessive Zugaben über 5 Stunden)).	96
2.62.	Extraktion des Produktes mit Tetra-n-Octylammoniumbromid aus der Wasserphase in die Chloroformphase.	96

2.63.	NMR Messungen des extrahierten Produktes. (A) Aromatische Region mit Integration der Signale. (B) ^1H - ^1H -COSY der aromatischen Region. (C) ^1H - ^1H -COSY der Gesamtmessung.	97
2.64.	COSY-Referenzmessungen für die Extraktion von Bromphenolblau mit tetra-n-octylammoniumbromid (Blau: Bromphenolblau / Rot: Phenolrot).	98
2.65.	^1H -NMR Spektren der unterschiedlichen Umsetzungen (Rot: ohne Partikel / Gelb: mit Partikel). In Blau dargestellt ist die Referenz Thymol.	99
2.66.	^1H -NMR des aromatischen Bereiches. (A) Darstellung der Reaktion. Farblich markiert sind die Protonen des aromatischen Bereiches, welche auch in B zu finden sind (I und III). (B) I _{blau} : Referenzmessung von Thymol / II _{rot} : Messung der Umsetzung ohne Partikel / III _{gelb} : Messung der Umsetzung mit Partikel.	100
2.67.	^1H - ^1H -COSY Messung des Produktes aus der katalytischen Umsetzung. (A) Gesamt COSY Messung. (B) Ausschnitt des aromatischen Bereiches.	101
2.68.	Kinetikverlauf der Reaktion von Thymol im katalytischen System. (A) Reaktion mit Partikeln ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$). (B) Blindreaktion ohne Partikel.	102
2.69.	Aromatische Bereiche der Thymol Reaktion. (Links) katalysierte Variante mit $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ als Katalysator. (Rechts) nicht katalysierte Variante zum Vergleich. Die jeweiligen Protonen sind durch Farbcodierung zugeordnet.	103
2.70.	(Links) Thymol als Ausgangsverbindung gemessen in einem System ohne Partikel und H_2O_2 (LM: Methanol- d_4 / D_2O) (Zusatz an KBr und HClO_4 für gleichbleibende Matrix). (Rechts) Endprodukt der katalysierten Reaktion (mit Partikeln / H_2O_2 / KBr / HClO_4).	104
2.71.	Aromatischer Bereich der oxidativen Bromierung von Thymol. Oben gezeigt ist der spektroskopisch nachverfolgte Verlauf der Signale. Unten sind die einzelnen Flächen (äquivalente H-Atome) gegen die Zeit aufgetragen.	105
2.72.	Auswirkung von Trifluoressigsäure auf die Katalyse der oxidativen Bromierung von Thymol. (A) Katalyse ohne Trifluoressigsäure. (B) Katalyse mit Trifluoressigsäure.	107
2.73.	Auswirkung der Zugabe von Nanopartikeln auf die Katalyse. (A 1/2) COSY Spektren einer Synthese ohne Nanopartikel. (B 1/2) COSY Spektren einer Katalyse mit Nanopartikeln ($\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$).	108
2.74.	^1H - ^1H -COSY Messungen der Produkte des Halbgramm Maßstabes. (Links) Syntheseprodukt aus dem Perchlorsäure/Kaliumbromid Medium. (Rechts) Syntheseprodukt aus dem Trifluoressigsäure/Tetramethylammoniumbromid Medium.	110

2.75.	Pulverdiffraktogramme mit den entsprechenden Pawley-Anpassungen für die Ausgangspartikel vor der Katalyse und der Partikel nach einer durchgeführten Katalyse im jeweiligen Medium. (Schwarz: Messdaten / Rot: Pawley-Anpassung / Blau: Differenzkurve / *: Reflex durch Probenpräparation mittels Polyvinylacetat/Fromblin Y).	111
2.76.	(A) koagulierte Polymerpartikel und deren zugehörige SEM Aufnahmen der Oberfläche. (B) Messung mit mittlerem Kontrast und hohem Kontrast zur Darstellung schwererer Elemente.	113
2.77.	FTIR-Daten der koagulierten Polymere (Unten nach Oben: PES // PVP // PES/PVP 2,5 wt% CeO ₂ // PES/PVP 7 wt% CeO ₂).	114
2.78.	Qualitativer Test (20 µM PR / 20 mM KBr / 566 µM H ₂ O ₂) zur oxidativen Bromierung von Phenolrot (A: PES / B: PES+2,5 gew% CeO ₂ / C: PES+7 gew% CeO ₂).	115
2.79.	SEM-Aufnahmen der porösen Struktur der Kugeln ((Links) ohne Partikel (Mitte) mit 0,5 gew% CeO ₂ (Rechts) mit 0,5 gew% Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂).	115
2.80.	SEM-EDX Messungen der Polymerkügelchen (0,5 gew% Partikel) mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. Die EDX Spektren wurden an den eingezeichneten Arealen aufgezeichnet. (Spektrennachbearbeitung mittels Savitzky-Golay-Filter (Ordnung: 2 / Länge: 9)).	116
2.81.	SEM-EDX Messungen der Polymerkügelchen mit Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ (13,1 gew% an Partikel bezogen auf PES). Gemessen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV unter 50 Pa Wasserdruckatmosphäre. Die EDX Spektren wurden an den eingezeichneten Arealen aufgezeichnet. (Spektrennachbearbeitung mittels Savitzky-Golay-Filter (Ordnung: 3 / Länge: 11) mit MATLAB®).	117
2.82.	UV/Vis Untersuchung der Überstände nach 24 h Reaktionszeit in einer Mischung aus Phenolrot und Kaliumbromid (53 µM PR / 25 mM KBr). (A/B/C) jeweils dargestellt sind die PES Kugeln ohne Partikel und die PES-Nanopartikel Komposite mit 0,5 wt% an Partikeln (ohne H ₂ O ₂ (schwarz) / mit 319 µM H ₂ O ₂ (rot)). (D) Blindtests ohne PES-Komposite (ohne H ₂ O ₂ (schwarz) / mit 319 µM H ₂ O ₂ (rot)). (E) Alle Messkurven der PES Polymerkügelchen ohne und mit Partikel nach 24 h.	118

2.83.	Darstellung der wellenlängenabhängigen Scans einer Polymerkugeln Säule mit hydrothermal hergestellten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikeln. Polymerkomposit mit 13 gew% an Partikeln bezogen auf Menge an PES. (A) Darstellung der Spektren und deren Verlauf während der Reaktion. (B) Darstellung des Signals bei 590 nm (gelb), dessen Ableitung nach der Zeit (schwarz) und die, den Daten zugehörige, lognormal-Anpassung (rot). Parameter der Anpassung: A: 130,84 / μ : 4,4546 / σ : 1,1516 / E_0 : 0,0314. (C) Veränderung der Polymerkugeln während der Reaktion zu Beginn und nach 360 min. (Katalyseansatz: 74 μM PR / 45 mM KBr / 1,35 mM H_2O_2).	119
2.84.	(A) Wellenlängenabhängige Scans mit einer Zykluszeit von 2 min der Polymerkompositkatalyse (Phenolrot: 1,6 mg (45 μM) / KBr: 269,2 mg (22,6 mM) / H_2O_2 (35 %): 6,2 μL (719 μM) in 100 mL MQ-Wasser). (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei der Wellenlänge von 590 nm mit den jeweiligen farblichen Änderungen der Polymerkugeln.	121
2.85.	NMR Messung des Produktes aus der Umsetzung über die Polymerkomposit-Säule. (A) ^1H -NMR der aromatischen Region und dessen Signalintegration. (B) H-H-COSY der aromatischen Region. (C) Gesamt H-H-COSY Darstellung.	122
2.86.	Faktorenplan-Matrix für die Sol-Gel-Synthesen. Design-Matrix: codiert in (Rot / -) untere Grenze (Grün / +) obere Grenze des Parameters (p). Faktor-Matrix: codiert in (Blau / -) negative (Gelb / +) positive Parameterkombination (x). Effekt: Antwortgröße (y) (Bsp.: Aktivität der Partikel, Kristallitgröße, Gitterspannung, etc.). Unten ist das Regressionspolynom basierend auf den Faktoren gezeigt.	129
2.87.	Pulverdiffraktogramme der Faktorenplan-Messungen.	130
2.88.	Hauptwirkungen des Faktorenplanes.	133
2.89.	Wechselwirkungseffekte der einzelnen Parameterkombinationen. Der erste Kombinationsparameter ist auf der Abszissenachse dargestellt, der zweite Parameter der Kombination ist farblich markiert (Rot: obere Grenze / Blau: untere Grenze).	133
2.90.	Wechselwirkungshyperflächen der Regressionsparameter. Die jeweils konstant gehaltene Größe ist über den Diagrammen angegeben. Die Höhe der Aktivität ist durch die Farbe der Flächen gegeben (blau: $8 \cdot 10^{-5}$ a.u. s^{-1} / gelb: $2 \cdot 10^{-4}$ a.u. s^{-1}).	135
2.91.	Normalenauftragung der Effekte.	136
2.92.	Auftragung der Aktivität gegenüber der Sortierung nach der Calcinierungszeit. Die jeweiligen Ober- und Untergrenzen sind durch + und - gekennzeichnet.	137
2.93.	Darstellung der Haupteffekte und deren Einfluss auf die Kristallitgröße (oben) und Gitterspannung (unten).	138

2.94.	Darstellung der Wechselwirkungseffekte und deren Einfluss auf die Kristallitgröße (oben) und Gitterspannung (unten). Aufgetragen ist die Antwortgröße gegen den ersten Kreuzparameter. Der zweite Parameter ist in Farben codiert (Rot: obere Grenze / Blau: untere Grenze).	138
2.95.	Darstellung der errechneten Hyperflächen zur Kristallitdomänengröße aus dem Regressionspolynom unter Betrachtung eines statischen Faktors. Statische Faktoren: A1/2 (Zeit 3 h / 6 h) B1/2 (pH 6 / 9) C1/2 (Temperatur 400 °C / 600 °C). (Farbskala-Kristallitgröße: Blau=7,8 nm nach Gelb=16,7 nm).	139
2.96.	Darstellung der errechneten Hyperflächen zur Gitterspannung aus dem Regressionspolynom unter Betrachtung eines statischen Faktors. Statische Faktoren: A1/2 (Zeit 3 h / 6 h) B1/2 (pH 6 / 9) C1/2 (Temperatur 400 °C / 600 °C). (Farbskala-Gitterspannung: Blau=0,135 nach Gelb=0,533)	140
2.97.	Normalwahrscheinlichkeiten und deren Verteilung bezüglich der Kristallitgröße (links) und Gitterspannung (rechts).	141
2.98.	Mischungen der Substitution mit steigendem Bismut Gehalt bei gleichbleibender Gesamtstoffmenge ($\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ mit A: $x=0$ - K: $x=1$).	142
2.99.	Pulverdiffraktogramme der Sol-Gel Partikel mit steigendem Bismutgehalt synthetisiert bei 600 °C.	142
2.100.	Anpassung der reinen Bismutoxid Probe aus der Sol-Gel Synthese. Gezeigt ist das Gesamtdiffraktogramm mit der Differenzkurve und die beiden verfeinerten Einzelspezies.	143
2.101.	(A) Auftragung des Gitterparameters gegen die Soll Konzentration an Bismut innerhalb des Festkörpers. (B) Kristallitgrößen ermittelt mittels Pawley-Anpassung.	143
2.102.	Aktivitätsmessung der oxidativen Halogenierung der Sol-Gel Partikel.	144
2.103.	TEM Aufnahmen der Sol-Gel Partikel mit unterschiedlichen Bismutgehalten (A – E: 0 - 0,4 eq. Bi) jeweils von oben nach unten gestaffelt.	145
2.104.	BET Messungen der Oberfläche (A) und der Ad- / Desorption bezüglich des relativen Druckes (B).	145
2.105.	Pulverdiffraktogramme der Sol-Gel Partikel mit steigendem Bismutgehalt synthetisiert bei 500 °C.	147
2.106.	Gitterparameter der Pawley-Anpassungen für zwei verschiedene Strukturtypen. (A) Anpassung mit Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Raumgruppe 225). (B) Anpassung mit Raumgruppe $\text{P}\bar{4}_2\text{1c}$ (Raumgruppe 114).	148
2.107.	Kristallitgrößen aus den Pawley-Anpassungen aufgeteilt auf die jeweilige am besten passenden Raumgruppe.	149
2.108.	HRTEM-Aufnahmen der Sol-Gel-Partikel und deren Fourier-Transformation und Autokorrelation.	150

2.109.	Dispersionen der Sol-Gel Partikel in Wasser.	151
2.110.	Konturenauftragungen für die einzelnen Substitutionsstufen der 500 °C Synthese. (Gelb: Hohe Extinktion (1 a.u.) / Blau: Niedrige Extinktion (0 a.u.))	151
2.111.	Kinetikmessungen der über Sol-Gel synthetisierten Ceroxide. Als Vergleich ist zudem kommerziell erhältliches Ceroxid (Alfa Aesar / APS 15-30 nm) gemessen.	152
2.112.	Michaelis-Menten Kinetik in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxid Konzentration der mit Bismut ($\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{2,8}$) substituierten Partikel (oxidative Bromierung von Phenolrot ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$).	153
2.113.	BET- und ζ -Messung der Sol-Gel Partikel hergestellt bei 500 °C.	155
2.114.	Auftragung des Quotienten (ζ/S_{BET}) in (A) und des Produktes ($\zeta \cdot S_{\text{BET}}$) in (B).	156
2.115.	XPS-Übersichtsspektrum der Sol-Gel Partikel.	159
2.116.	XPS-O 1s Spektren mit ihren zugehörigen Spezies.	161
2.117.	XPS-Ce 3d Spekten der einzelnen Materialien.	162
2.118.	XPS-Bi 4f Signal der mit Bismut substituierten Probe.	163
2.119.	FTIR-Messungen vor/nach einer Calcinierung unter Argon bei 500 °C für 5 h.	163
2.120.	Bandlücken der substituierten Materialien gemessen mittels diffuser Reflexion (gezeigt sind die Werte der direkten Bandlücke).	164
2.121.	FTIR-Spektren der Ausgangsverbindungen und der Endverbindung.	167
2.122.	„Solid State NMR“ Messungen der „Cross-Polarization“ unter Veränderung der Relaxationszeiten. Gezeigt sind die korelierten ^{13}C -Signale in Abhängigkeit der steigenden „Cross-Polarization“-Zeit.	168
2.123.	Korrelationsspektren ^1H - ^{13}C der Ausgangsverbindungen (Links / Rechts) und des Endproduktes (Mitte).	169
2.124.	Bandlücken der unterschiedlichen Melem:BPTCA Verhältnisse.	170
2.125.	Sonnenlichttest des graphitierten Kohlenstoffnitrids (Melem-BDI(2,5)) mit unterschiedlichen Mengen an Katalysator. Obere Reihe: Färbung des FOX Tests nach 48 h Raum-/Umgebungslicht. Untere Reihe: Färbung des FOX Tests nach 2 h direkter Sonneneinstrahlung.	171
2.126.	Kalibrierung des FOX-Test (methanolisch) auf einen Konzentrationsbereich von 0-12,5 μM H_2O_2 . (Links) wellenlängenabhängige Messung der Extinktion. (Rechts) Kalibriergerade mit zugehöriger Gleichung.	171
2.127.	Quantifizierung der durch Sonnenlicht induziert aufgebauten Menge an Wasserstoffperoxid. (Links) Auftragung der bestimmten Mengen an Peroxid bezogen auf die Messzeiten (Verdünnungsfaktor von 6). (Rechts) Bandenverläufe für die Katalyse nach 4 h. (K: Kontrolle / DK: Dunkelkontrolle 20,9 mg / A: 10,4 mg / B: 21,1 mg / C: 30,9 mg)	172
2.128.	Zusammengebaute LED-Module mit Kühlelementen zur Photokatalyse.	173

2.129.	Aufbau mit zwei Dreierverbund LEDs in Parallelschaltung. (Links) normaler Aufbau. (Rechts) in Betrieb mit Bestrahlung einer Probe.	174
2.130.	(A) Kalibrierung UV/Vis mittels Wasserstoffperoxid und FOX-II bezogen auf Absorbanz bei $\lambda=580$ nm. (B) gebildete Menge an Wasserstoffperoxid in der Gesamtmischung (Einbeziehung des Verdünnungsfaktors). P1: Wasser/LED P2: Wasser/LED/g-C ₃ N ₄ -BDI(2,5) P3: Wasser/LED/g-C ₃ N ₄ -BDI(2,5)/Alufolie P4: Wasser/g-C ₃ N ₄ -BDI(2,5)/Umgebungslicht	175
2.131.	(A) Rhodamin B Abnahme über 4 h Verlauf für Ce _{0,1} Bi _{0,9} O _{2-δ} (0,2 mM Rhodamin B / 1 mg mL ⁻¹ Nanopartikel). (B) Relative Umsatzraten der verschiedenen substituierten Spezies.	176
2.132.	Darstellung der photokatalytischen Aktivitäten für die Partikel Ce _{0,5} Bi _{0,5} O _{2-δ} (Links) und Ce _{0,1} Bi _{0,9} O _{2-δ} (Rechts) unter Einfluss von 10 mM Natriumfluorid.	177
2.133.	Pourbaix-Diagramme von Ce ³⁺ und Bi ³⁺ berechnet unter Annahme nur flüssiger Phasen (Ausnahme Ce(s) und Bi(s)-Phasen).	181
2.134.	schematische Darstellung der Ethylenglykol Synthese.	183
2.135.	Rietveld-Messungen beider Partikelspezies. (A) CeO ₂ Ethylenglykol Synthese. (B) Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ Ethylenglykol Synthese.	184
2.136.	TEM-Messungen beider Partikelspezies: (A) CeO ₂ und (B) Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ . (Gelb = Radiale-Integration / Rot = CeO ₂ (Pearson Crystal Data: 1421047) / Q _{KF} = korrigierter Q-Wert).	186
2.137.	EDX-Messung: (Unten) Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Partikel, (Mitte) CeO ₂ -Referenz und (Oben) Bi ₂ O ₃ -Referenz. (Cu-Signal vorhanden aufgrund des TEM-Kupfernetzes).	186
2.138.	Elektronenbeugung gemessen bei einer Kameralänge von 195,6 mm für CeO ₂ (A) und Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ (B). (Schwarz: radial extrahiertes Profil / Rot: Anpassung mittels SG 225 / Blau: Differenzkurve). Diffraktogramme gezeigt als Summe aus 60 Bildern mit je 0,5 s Belichtungszeit.	187
2.139.	HRTEM-Aufnahme der CeO ₂ -Spezies. (A) HRTEM Aufnahme mit Vergrößerung auf den ausgewerteten Bildabschnitt. (B) Fouriertransformation des HRTEM Ausschnittes mit der zugehörigen Anpassung. (C) Autokorrelation des Bildausschnittes mit der zugehörigen Sinusanpassung.	188
2.140.	HRTEM-Aufnahme der Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Spezies. (A) HRTEM Aufnahme mit Vergrößerung auf den ausgewerteten Bildabschnitt. (B) Fouriertransformation des HRTEM Ausschnittes mit der zugehörigen Anpassung. (C) Autokorrelation des Bildausschnittes mit der zugehörigen Sinusanpassung.	189
2.141.	FTIR-Messungen der Synthese ausgehend von Ethylenglykol.	190

2.142.	(A) Phenolrot Kinetiken für die nicht substituierten CeO_2 Partikel (links) und die mit Bismut substituierten $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel (rechts). (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei 590 nm über die Zeit für beide Partikelsorten. (C) Ableitung der Extinktionsänderung und lognormal-Anpassung (durchgehende Kurven).	191
2.143.	H_2O_2 Kinetik für nicht-substituierte ((A) blau / CeO_2) und substituierte ((B) gelb / $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$) Partikel. Die Geschwindigkeiten wurden im Intervall von 2-4,5 min mittels linearer Regression ermittelt. Anpassung mittels Hill-Gleichung (rote Regressionskurve). Die gepunkteten Linien zeigen das 99 % Konfidenzintervall der Daten.	193
2.144.	BET-Messung der mit Bismut substituierten Partikel.	193
2.145.	Inhibierung der oxidativen Bromierung durch Fluorid für die Ethylenglykol basierte Partikelsynthese. (A) Auftragung der Extinktion bei der Wellenlänge 590 nm mit zunehmender Konzentration an Fluorid (von oben nach unten). (B) Auftragung der relativen Geschwindigkeiten, angepasst im Zeitbereich von 1,5 – 10 min. Die durchgehende Linie stellt die Anpassung dar.	194
2.146.	ζ -Potential beider Partikelspezies in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Natriumfluorid. Im Bildausschnitt sind die Anfangspunkte gezeigt (Rot markiert die Nulllinie des Potentials).	195
2.147.	Messungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot ($52 \mu\text{M}$ Phenolrot / $25,9 \mu\text{g mL}^{-1}$ $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ / $24,9 \text{ mM}$ KBr / $311 \mu\text{M}$ H_2O_2) unter Einfluss von Phosphat. (A) Wellenlängen abhängige Scans der Extinktion mit einer Zykluszeit von 1,5 min. (B) Darstellung der Extinktion bei 590 nm.	197
2.148.	Messungen der oxidativen Bromierung von Phenolrot ($51 \mu\text{M}$ Phenolrot / $20,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ / $25,6 \text{ mM}$ KBr / $410 \mu\text{M}$ H_2O_2). (A) Wellenlängen abhängige Scans der Extinktion mit einer Zykluszeit von 1,5 min. (B) Darstellung der Extinktion bei 590 nm. (C) Darstellung der Extinktion bei 580 nm.	198
2.149.	(A) Darstellung der kinetischen Daten als relative Geschwindigkeiten gegenüber der Phosphatkonzentration. Die rote Kurve zeigt die angepasste Funktion. (B) Auftragung des dekadischen Logarithmus aus dem Quotienten der relativen Geschwindigkeit zur relativen Inhibierung gegen die dekadisch logarithmische Phosphatkonzentration. In Rot ist die lineare Regression gezeigt.	199
2.150.	Messung der Düngerprobe und Einordnung innerhalb der Kalibriergerade.	201
2.151.	ζ -Potential der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Partikel in Acetatpuffer (1 mM / $\text{pH}=5,6$) als 1 mg mL^{-1} Nanopartikelsuspension mit verschiedenen Zugaben an Phosphat.	202

2.152.	(A) Messungen der Aktivität bezüglich der oxidativen Bromierung für die unterschiedlichen Wiederholungen bei einer Messwellenlänge von 590 nm. (B) Berechnung der Aktivitätsabnahme zwischen den verschiedenen Messungen mit Bezug auf die erste Messung als Nullwert.	203
2.153.	(A) Kinetik der achten Messung über einen Zeitraum von 150 min. (B) COSY Messung des extrahierten Produktes.	204
2.154.	Röntgendiffraktogramme mit den entsprechenden Pawley-Anpassungen (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) der Ölsäure-funktionalisierten (links) und nicht-funktionalisierten (rechts) $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$ -Partikel.	205
2.155.	FTIR-Messungen der mit Ölsäure funktionalisierten Spektren (oben). Als Referenzen sind die Partikel vor der Funktionalisierung (mitte) und Ölsäure (unten) gezeigt.	206
2.156.	(A) Dispersion der mit Ölsäure funktionalisierten Partikel ($Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$) in Toluol. (B) Glasplättchen nach „Spin-Coating“ und trocknen mit funktionalisierten Partikeln eingesetzt in die oxidative Bromierung mit Phenolrot (ungestörtes Stehen der Mischung). (C) UV/Vis Spektren der durch „Spin-Coating“ erhaltenen Glasplättchen in der Katalyse. Links Glasplättchen mit Partikeln beschichtet. Rechts Glasplättchen ohne Beschichtung. (Katalyseansatz: 0,05 mM PR / 25 mM KBr / 3,75 mM H_2O_2).	207
2.157.	Qualitative Veranschaulichung der Verteilung beider Partikelsorten in verschiedenen Phasen. Das Bild in der rechten unteren Ecke zeigt Wasser/Toluol Gemische wobei in der rechten Toluolphase Partikel enthalten sind und in der linken diese fehlen.	208
2.158.	Schematische Darstellung der direkten Funktionalisierung der Partikel (DF-NP) ausgehend der Suspension.	209
2.159.	Visueller Ablauf der Reaktion zum direkten Funktionalisierung.	210
2.160.	TEM-Aufnahmen der Partikel aus der direkten Funktionalisierung ((A) CeO_2 Partikel und (B) $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$ Partikel).	210
2.161.	Pawley-Anpassungen der direkt funktionalisierten Partikel (Links CeO_2 / Rechts $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_2$). (Oben) Ölsäure funktionalisierte Partikel. (Mitte) TMAH-entfunktionalisierte Partikel. (Unten) Calcinierte Partikel (1).	211
2.162.	1H -NMR Spektrum der Ölsäure (Links) als Referenz und deren Signalzuordnung anhand der 1H - 1H -COSY Messung (Rechts).	214
2.163.	(A) 1H -NMR Spektren der reinen Ölsäure (blau) und der funktionalisierten Partikelspezies (rot) in $CDCl_3$. (B) 1H - 1H -COSY Messung Hochfeldbereich und dessen Signalüberlagerung von Ölsäure (blau) und Partikelspezies (rot). (C) 1H - 1H -COSY Messung des Gesamtbereiches von Ölsäure (blau) und Partikelspezies (rot) in der überlagerten Darstellung. Scharfes Signal bei ca. 2,2 ppm entspricht Aceton aus der Aufarbeitung.	215

2.164.	¹ H-DOSY Messungen der funktionalisierten Partikel (links) sowie Ölsäure als Referenz (rechts). Die Integration erfolgte in den angegebenen Bereichen nach Basislinienkorrektur und Phasenanpassung. Beide Spezies sind unten gemeinsam nach einer Bayesian-DOSY-Transformation gezeigt (MestReNova Version: 10.0.1-14719).	216
2.165.	(A) Phenolrot Kinetiken für die mit TMAH entfunktionalisierten Partikel (links) und die Suspensionspartikel ohne direkte Funktionalisierung (rechts) zum Vergleich. (B) Auftragung der Extinktion gemessen bei 590 nm über die Zeit für beide Partikelsorten.	218
2.166.	Wasserstoffperoxid-Substratkinetik für die mittels TMAH entfunktionalisierten Partikel (Anpassung mittels Hill-Gleichung: rote Regressionskurve). Die gepunkteten Linien zeigen das 99 % Konfidenzintervall der Daten.	218
2.167.	FTIR-Messungen der unpolar funktionalisierten Partikel aus der direkten Funktionalisierung (unten) und die Partikel nach Entfunktionalisierung mittels TMAH (oben).	219
2.168.	Oxidative Bromierung der Glasplättchen mit und ohne Beschichtung durch Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Partikel (50 µM PR / 25 mM KBr / 3,75 mM H ₂ O ₂). (A) Wellenlängen-Scans der jeweiligen Probennahmen. (B) Extinktion gemessen bei einer Wellenlänge von 590 nm. (C) Bilder der Mischungen mit unbeschichteten Plättchen (Glas) und beschichteten Plättchen (Partikel) vor der Reaktion und nach 1170 min. (Zeitpunkte: 0 min / 30 min / 60 min / 90 min / 150 min / 240 min / 330 min / 1170 min).	220
2.169.	(A) Absorbanzmessungen gegenüber der Wellenlänge beider direkt funktionalisierter Partikelspezies (Messungen in THF als Solvent). (B) Ableitung der Daten zur Visualisierung des Wendepunktes der Kurven als Verschiebungsindiz.	221
2.170.	Bandlücken ermittelt mittels diffuser Reflexion für calcinierte Partikel (links) und die mittels TMAH entfunktionalisierten Partikel (rechts). (Schwarz: Kubelka-Munk Transformation / Blau: numerische Ableitung / Gelb: Gaussanpassung / Rot: Bandlücken-Gradenanpassung).	223
2.171.	Messungen der unpolar funktionalisierten Partikel in 2,5 mL THF unter Zugabe von Wasserstoffperoxid (586 µM (50 µL einer 30 mM H ₂ O ₂ -Lösung in THF)). (A) CeO ₂ @Ölsäure Partikel (0,1 mg mL ⁻¹ (12,5 µL einer 20 mg mL ⁻¹ Lösung in Toluol)) und (B) Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ @Ölsäure Partikel (0,1 mg mL ⁻¹ (12,5 µL einer 20 mg mL ⁻¹ Lösung in Toluol)).	224
2.172.	Messungen der unpolar funktionalisierten Partikel in 2,5 mL THF unter Zugabe von verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxid (60 µM / 237 µM / 585 µM an H ₂ O ₂). (Links) CeO ₂ @Ölsäure Partikel (0,1 mg mL ⁻¹ (12,5 µL einer 20 mg mL ⁻¹ Lösung in Toluol)) und (Rechts) Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ @Ölsäure Partikel (0,1 mg mL ⁻¹ (12,5 µL einer 20 mg mL ⁻¹ Lösung in Toluol)).	225

2.173.	(A) Plättchen vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid. (B) Plättchen nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid. (C) UV/Vis Messungen der Plättchen (links: Vergleich beider Partikelbeschichtungen / mitte: CeO_2 Beschichtung mit Zugabe H_2O_2 / rechts $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Beschichtung mit Zugabe H_2O_2). (D) Wechsel der Absorbanz unter Zugabe von H_2O_2 und Calcinierung.	227
2.174.	Darstellung der möglichen Verfahrenswege in der Ethylenglykol basierten Synthese von substituierten Ceroxiden.	229
2.175.	Abschlussbild / Gesamtübersicht	232
4.1.	Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur zur unpolaren Synthese der Nanopartikel.	271
4.2.	Messung der oxidativen Bromierung der Partikel hergestellt mittels der Variante B ($c(\text{Phenolrot}) = 50 \mu\text{M}$, $c(\text{KBr}) = 25 \text{ mM}$, $\beta(\text{Partikel}) = 25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{M}$).	277
4.3.	Aufbau der Spritzenpumpe zur Koagulation der Polymermischung.	289
5.1.	TEM Aufnahmen des mit 5 nm Gold bedampften Netzchens.	294
5.2.	TEM Diffraktion des mit 5 nm Gold bedampften Netzchens.	295
5.3.	Darstellung der linearen Regression ausgehend der Kameralängen Nachkalibrierung.	297
5.4.	Darstellung der Bandlücken Bestimmung anhand einer gemessenen CeO_2 Spezies.	301
5.5.	Aufbau der Durchflusszelle Version 1 für die Messungen der Polymerkügelchen.	319
5.6.	Aufbau der Durchflusszelle Version 2.	320
5.7.	Schematische Zeichnung des Auslaugungstestes.	331
5.8.	Schematische Zeichnung des Küvettenansatzes zur Phosphatinhibierung.	338
6.1.	SEM-Aufnahmen der Polymer/Nanopartikelkomposite koaguliert in Kugelform ((Links) Ohne Partikel (Mitte) und (Rechts) mit jeweils 0,5 gew% Partikel). Zu erkennen ist die poröse Struktur der Kügelchen.	343
6.2.	Kubelka Munk Transformationen und Tauc-Plots der diffusen Reflektion zusammen mit den numerischen Ableitungen der Sol-Gel synthetisierten $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ (A-K: $x=0$ bis $x=1$ bezogen auf die Äquivalente von Cer und Bismut).	344
6.3.	Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B mit Sol-Gel synthetisierten $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$. A-K: $x=0$ bis $x=1$ bezogen auf die Äquivalente von Cer und Bismut.	345
6.4.	TEM-Bilder der CeO_2 -Partikelsynthese in Ethylenglykol.	349
6.5.	TEM-Bilder der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikelsynthese in Ethylenglykol.	350
6.6.	Zeitabhängige Änderung der UV/Vis Spektrum zur oxidativen Bromierung von Phenolrot unter Einfluss von Fluorid auf CeO_2 Nanopartikel synthetisiert über die Ethylenglykol-Route.	351
6.7.	Zeitabhängige Änderung der UV/Vis Spektrum zur oxidativen Bromierung von Phenolrot unter Einfluss von Fluorid auf $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ Nanopartikel synthetisiert über die Ethylenglykol-Route.	352

6.8.	Gesamtspektrenverlauf der Mehrfachmessungen (A-H: Messungen 1-8).	354
6.9.	Periodensystem.	355

Reaktionsschemaverzeichnis

1.1.	Allgemeine Reaktion beider Klassen an Haloperoxidase und Halogenase.	4
1.2.	Vereinfachte Gesamtreaktion der Vanadium Bromoperoxidase.	9
1.3.	Bromierung und Abbau der bromierten Homoserinlacton-Spezies in Folge der basischen Hydrolyse.	18
1.4.	Die Belousov-Zhabotinsky Reaktion bezogen auf 3 Hauptschritte.	20
1.5.	Schematische Darstellung des CeO_2 Sauerstoff Verlustes.	21
2.1.	Aufbau des graphitierten Kohlenstoffnitrids ausgehend von Melamin, Melem und BPTCA (Biphenyl-tetracarbonsäureanhydrid).	166

Tabellenverzeichnis

2.1.	Parameter der Pawley-Anpassungen für die verschiedenen Kameralängen.	32
2.2.	Fitparameter der Fourier-Transformationen.	41
2.3.	Fitparameter der Autokorrelation.	42
2.4.	Parameter der Pawley-Anpassungen für die direkt vermessenen Partikel, sowie für die Calcinierungen der unpolaren Proben.	45
2.5.	Anpassungsparameter und Induktionsperiodenende ($t_{\max}$).	49
2.6.	Parameter der Pawley-Anpassungen für die direkt vermessenen Partikel, sowie für die Calcinierungen der unpolaren Proben.	56
2.7.	Ionen für die Substitution.	60
2.8.	Rietveld-Anpassungen der hydrothermal hergestellten Partikel.	66
2.9.	XPS-Daten der Ce 3d-Region.	68
2.10.	XPS-Daten der O 1s-Region.	69
2.11.	Kinetik-Daten der Michaelis-Menten-Kinetik von Wasserstoffperoxid.	73
2.12.	Bandlücken der mit Bismut substituierten Materialien.	76
2.13.	Daten des ζ -Potentials und der gemessenen Oberfläche mittels BET.	77
2.14.	Angepasste Kinetikparameter der substratabhängigen Reaktionskinetik unter Einfluss von Natriumfluorid.	80
2.15.	Rietveld-Anpassungen der Materialien vor und nach der Katalyse.	87
2.16.	Daten der Pawley-Anpassungen der großsynthetisch hergestellten Partikel.	90
2.17.	Daten der Hill-Anpassung einer aufskalierten Synthese (600 mL Ansatz) im Vergleich zur konventionellen Kleinstmengensynthese (30 mL Ansatz).	92
2.18.	Kinetische Daten der NMR-Anpassung.	106
2.19.	Daten der Pawley-Anpassungen der großsynthetisch hergestellten Partikel.	112
2.20.	Ionen für die Substitution.	126
2.21.	Grenzen der Sol-Gel-Synthese des 2 ³ -Faktorenplans.	128
2.22.	Darstellung der Gitterparameter, Kristallitgröße und Spannung des Sol-Gel-2 ³ -Faktorenplans gemäß der Versuchskombination.	130
2.23.	Systemantworten der Messung und Regressionsparameter. „ y_n “ zeigt die ermittelten Steigungen der oxidativen Bromierung. „ β_i “ zeigt die Regressionsparameter ermittelt für die einzelnen Faktoren der Faktoren-Matrix.	132
2.24.	Fitparameter der Fourier-Transformationen und der Sinusanpassung.	149
2.25.	Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.	154
2.26.	BET-Oberflächen der unsubstituierten und aktivsten substituierten Probe aus den Sol-Gel Synthesen.	156

2.27.	ICP-MS Messungen der Partikel aus den Sol-Gel Synthesen. Blank Messungen ergaben für Ce^{140} 0,167 / 0,142 / 0,245 $\mu\text{g L}^{-1}$ und für Bi^{209} 0,062 / 0,062 / 0,065 $\mu\text{g L}^{-1}$.	158
2.28.	Daten der Auswertung mittels CasaXPS für die Sol-Gel Partikel.	160
2.29.	Daten der Auswertung mittels CasaXPS für die Sol-Gel Partikel.	161
2.30.	XPS-Daten der Ce 3d-Region.	162
2.31.	Bandlücken mit ihren entsprechenden Wellenlängen.	165
2.32.	Bandlücken mit ihren entsprechenden Wellenlängen und die gemessene verfügbare Oberfläche (Messgas: Stickstoff).	170
2.33.	Durch Sonnenlicht katalysiert-erzeugte Mengen an Peroxid nach 4 h.	172
2.34.	Umsatzraten bei Sonnenlicht-Einstrahlung (linearen Regression).	173
2.35.	Massenproportionale (bezogen auf Katalysatormasse) Umsatzraten.	173
2.36.	Umsatzraten unter LED-Bedingungen (linearen Regression).	175
2.37.	Rietveld-Anpassungen beider Partikelspezies aus der Ethylenglykol-Synthese. Gezeigt sind die Anpassungen der Röntgenbeugungsdaten.	184
2.38.	Parameter der Pawley-Anpassungen (TEM-Elektronenbeugungsdaten).	187
2.39.	Extrahierte Parameter der Anpassungen an die Fourier-Transformationen und Sinuskurven der Ethylenglykol-Partikel.	190
2.40.	Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.	192
2.41.	Fluorid-Inhibierungsparameter für die Ethylenglykol basierten Partikel.	195
2.42.	Phosphat-Inhibierungsparameter für die Ethylenglykol basierten Partikel.	200
2.43.	Phosphatverhältnisse bezogen auf Inhibierung und den isoelektrischen Punkt.	202
2.44.	Parameter der Pawley-Anpassungen zur Funktionalisierung der $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_2$ -Partikel unter Verwendung einer $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Raumgruppe.	206
2.45.	Parameter der Pawley-Anpassungen von Aufarbeitungen direkt-funktionalisierter Partikel (DF-NP). (A: Ölsäure-funktionalisierte Partikel / B: TMAH-entfunktionalisierte Partikel / C: calcinierte Partikel).	212
2.46.	Anpassungen der ^1H -DOSY Spektren für die funktionalisierten Partikel und die freie Ölsäure.	217
2.47.	Kinetik-Daten der Michaelis-Menten Kinetik im Falle der mit Bismut substituierten Sol-Gel Partikel mit Wasserstoffperoxid als Substrat.	219
4.1.	Ansätze der Hochtemperatur Hydrothermal-Synthesen.	274
4.2.	Ansätze der Hydrothermal Synthesen bei niedrigeren Temperaturen (Variante A).	275
4.3.	Ansätze der Stammlösungen für die Hydrothermal Synthesen bei niedrigeren Temperaturen der (Variante B).	276
4.4.	Ansätze für die „quasi“-hydrothermal Synthese (Variante B) im Großmaßstab (1 L Teflonbecher).	278

4.5.	Kombinationen der Planmatrix für den 2 ³ -Faktorenplan.	280
4.6.	Ansatzgrößen und Verhältnisse der Bismutsubstitution in den Sol-Gel Synthesen.	282
4.7.	Ansätze der Kopplung von Melem und BPTCA.	283
5.1.	Ansätze der Stammlösungen für die wellenlängenabhängige Kinetik zur Bromierung von Phenolrot.	307
5.2.	Ansatz der Rührküvette für die Kinetik (Bromierung von Phenolrot).	308
5.3.	Ansätze der Stammlösungen PR-S1 und KBr-S1.	308
5.4.	Ansatz der Messlösung (Stammlösung-S2).	308
5.5.	Beispielansatz der Peroxidmischungen mit den jeweiligen Anteilen von Peroxid bezogen auf das Gesamtvolumen.	309
5.6.	Mengen für den Küvettenansatz der substratabhängigen Kinetik.	310
5.7.	Ansatz der Stammlösungen für die Bestimmung von Bismut.	322
5.8.	Ansatz der Stammlösungen für die Bestimmung von Cer.	323
5.9.	Ansatz der Kalibrierlösungen für die Bestimmung von Cer.	324
5.10.	Ansätze zu Lichtausschlussmessung. Die Spalten markieren die Position der Eppendorfgefäße gemäß des Aufbaus in Abbildung 2.47..	325
5.11.	Ansätze zur Ex-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Partikeln.	326
5.12.	Ansätze zur In-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Partikeln und der Vergleichsmessung ohne Partikel.	326
5.13.	Ansätze zur In-Situ Untersuchung der oxidativen Bromierung von Thymol mit hydrothermal dargestellten Ce _{0,8} Bi _{0,2} O ₂ -Partikeln für eine längere Nachtkinetik.	327
5.14.	Ansätze für die Untersuchung der Auswirkung von Trifluoressigsäure und H ₂ O ₂ auf die Produktbildung.	327
5.15.	Ausgangslösungen für die Ansätze zur Untersuchung des Einflusses der Partikel auf den Thymol Umsatz.	328
5.16.	Mischungen der Ausgangslösungen zur Untersuchung des Partikeleinflusses auf den Umsatz von Thymol.	328
5.17.	Ansatz der beiden Grundmischungen zum FOX-Test (methanolisch). Lösemittelmatrix und Wasserstoffperoxid Stammlösung.	332
5.18.	Ansatz der Kalibrierlösungen für den FOX (methanolisch) Test.	333
5.19.	Ansatz der Mischungen zur qualitativen Bestimmung einer Bildung von Wasserstoffperoxid. (K: Kontrolle / ABC: Versuche mit unterschiedlichen Mengen).	333
5.20.	Ansatz der der Mischungen zur Quantifizierung von Wasserstoffperoxid gebildet durch Sonnenlicht. (K: Kontrolle ohne Partikel / DK: Dunkelkontrolle mit Alufolie abgeschirmt).	334

5.21.	Ansatz der der Mischungen zur photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid mittels LED –Bestrahlung.	335
5.22.	Kalibrierungslösungen für den FOX-II Test.	336
5.23.	Ausgangslösungen für Phosphat Inhibierung.	338
5.24.	Verdünnungen der Ausgangslösungen zum Ansatz der Katalyse zur Phosphat Inhibierung.	338
5.25.	Ansätze der Katalyselösungen zur Phosphat Inhibierung.	339
5.26.	Ansätze der Katalyselösung zur Phosphat Inhibierung einer Düngerprobe.	339
6.1.	Daten der Inhibierung durch Phosphatzugabe. Volumen der Küvette 2120 μL unter Verwendung einer Stammlösung Phosphat $c(\text{PO}_4^{3-})_{\text{Stamm}} = 10 \text{ mM}$.	353

Abkürzungsverzeichnis

BE	Binding Energy (Bindungsenergie)
B _{eq}	Atomic Displacement Parameter (Deformationsparameter der atomare Positionen)
BET	Brunauer-Emmett-Teller Gasadsorption
CDC	Center for Disease Control and Prevention
EDX/EDS	Energy-Dispersive-X-Ray-Spectroscopy (Energiedispersive-Röntgenspektroskopie)
FFT	Fast-Fourier-Transformation (Schnelle Fourier-Transformation)
FOX	Ferrous Oxidation-Xylenol Orange
FWHM	Full-Width at Half-Maximum (Halbwertsbreite)
HPO	Haloperoxidase
ICP	Inductively-Coupled-Plasma (Induktivgekoppeltes Plasma)
MA	Mass-Spectrometry (Massenspektrometrie)
NMR	Nuklear-Magnetic-Resonance (Kernspinresonanz)
QS	Quorum-Sensing
RCF	Relative-Centrifugal-Force (Relative Zentrifugalbeschleunigung (g-Wert))
RPM	Revolutions-Per-Minute (Umdrehungen pro Minute)
R _{WP}	Reliability-Factor weighted profile (Vertrauenswürdigkeit / Qualität / Verlässlichkeit des gewichteten Profils)
SEM	Scanning-Electron-Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
TEM	Transmission-Electron-Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
XPS	X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)