

# Entwicklung magnetischer Kompositpartikel zur Fluidbehandlung und Wertstoffrückgewinnung

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

**Michael Schneider**

aus Hellmitzheim

Würzburg 2019



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



## Wissenschaftliche Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Im Verlauf der Entstehung dieser Arbeit wurden Teile bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Diese Veröffentlichungen sind im Folgenden aufgeführt:

1. Franziska A. Brede, Karl Mandel, Michael Schneider, Gerhard Sextl, Klaus Müller-Buschbaum  
**Mechanochemical surface functionalisation of superparamagnetic microparticles with *in situ* formed crystalline metal-complexes: a fast novel core-shell particle formation method**  
*Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8687.
2. Asya Drenkova-Tuhtan, Michael Schneider, Karl Mandel, Carsten Meyer, Carsten Gellermann, Gerhard Sextl, Heidrun Steinmetz  
**Influence of cation building blocks of metal hydroxide precipitates on their adsorption and desorption capacity for phosphate in wastewater – A screening study**  
*Colloids Surf., A*, 2016, **488**, 145.
3. Wojciech Szczerba, Jan Zukrowski, Marek Przybylski, Marcin Sikora, Olga Safonova, Aleksey Shmeliov, Valeria Nicolosi, Michael Schneider, Tim Granath, Maximilian Oppmann, Marion Straßer, Karl Mandel  
**Pushing up the magnetisation values for iron oxide nanoparticles via zinc doping: X-ray studies on the particle's sub-nano structure of different synthesis routes**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 25221.
4. Tobias Wehner, Karl Mandel, Michael Schneider, Gerhard Sextl, Klaus Müller-Buschbaum  
**Superparamagnetic Luminescent MOF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Particles for Signal Augmentation by Magnetic Harvesting as Potential Water Detectors**  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 5445.
5. Asya Drenkova-Tuhtan, Michael Schneider, Matthias Franzreb, Carsten Meyer, Carsten Gellermann, Gerhard Sextl, Karl Mandel, Heidrun Steinmetz  
**Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> particles with magnetic harvesting**  
*Water Res.*, 2017, **109**, 77.

6. Michael Schneider, Asya Drenkova-Tuhtan, Wojciech Szczerba, Carsten Gellermann, Carsten Meyer, Heidrun Steinmetz, Karl Mandel, Gerhard SEXTL  
**Nanostructured ZnFeZr oxyhydroxide precipitate as efficient phosphate adsorber in waste water: understanding the role of different materialbuilding-blocks**  
*Environ. Sci.: Nano*, 2017, **4**, 180.
7. Wojciech Szczerba, Michael Schneider, Jan Zukrowski, Ana Guilherme Buzanich, Heinrich Riesemeier, Marcin Sikora, Karl Mandel  
**Spectroscopic Study of the Role of Metal Ions in the Adsorption Process of Phosphate in Nanoscaled Adsorbers Based on Metal (Zn/Fe/Zr) Oxyhydroxides**  
*J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 25033.
8. Michael Schneider, Thomas Ballweg, Lennart Groß, Carsten Gellermann, Angela Sánchez-Sánchez, Vanessa Fierro, Alain Celzard, Karl Mandel  
**Magnetic Carbon Composite Particles for Dye Adsorption from Water and their Electrochemical Regeneration**  
*Part. Part. Syst. Charact.*, 2019, **36**, 1800537.

Für alle Veröffentlichungen wurde die Erlaubnis des jeweiligen Verlags auf Wiederverwendung und Übersetzung eingeholt. Dies sind die Royal Society of Chemistry für die Publikationen 1, 3 und 6, Elsevier für die Publikationen 2 und 5, sowie die American Chemical Society für die Publikationen 4 und 7 und Wiley für die Publikation 8. Die jeweils verwendeten Textpassagen und Abbildungen sind im Text mit Fußnoten angemessen markiert.

Die Veröffentlichungen 1 und 4 entstanden aus einer Zusammenarbeit des AK Mandel mit Wissenschaftlern des AK Müller-Buschbaum der Universität Würzburg, Institut für anorganische Chemie. Der Hauptteil der Arbeiten zur Veröffentlichung 1 wurde von Franziska Brede, Universität Würzburg, durchgeführt. Die Herstellung der magnetischen Trägerpartikel, sowie die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften erfolgten durch Michael Schneider. Veröffentlichung 4 wurde maßgeblich von Tobias Wehner, Universität Würzburg, durchgeführt. Die Herstellung der magnetischen Trägerpartikel, sowie die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften und die Untersuchungen

mittels Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurden von Michael Schneider durchgeführt und interpretiert. Bei beiden Veröffentlichungen wirkte Michael Schneider unterstützend bei der Ausformulierung des Artikels mit.

Die Veröffentlichungen 2 und 5 entstammen einer Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart. In Arbeit 2 wurde die Synthese und Charakterisierung der Adsorbentmaterialien von Michael Schneider durchgeführt. Die Experimente zur Phosphatadsorption wurden von Asya Drenkova-Tuhtan (ISWA) realisiert. Das Manuskript wurde gemeinschaftlich von Asya Drenkova-Tuhtan, Michael Schneider und Karl Mandel ausgearbeitet. Arbeit 5 wurde maßgeblich von Asya Drenkova-Tuhtan konzipiert und durchgeführt. Die Herstellung der magnetischen Adsorbentpartikel, sowie deren Charakterisierung waren Aufgabe von Michael Schneider. Weiterhin unterstützte er bei der Durchführung der praktischen Arbeiten und bei der Ausarbeitung des Manuskripts.

Veröffentlichung 3 geht aus einer Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, der AGH University of Science and Technology, Krakau, dem Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen und dem Trinity College Dublin hervor. Die Konzipierung der Arbeit wurde maßgeblich von Karl Mandel und Wojciech Szczerba (BAM) durchgeführt. Die Herstellung der magnetischen Nanopartikel, sowie die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften erfolgten gemeinsam von Michael Schneider, Marion Retter und Maximilian Oppmann. Die Messungen mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie wurden maßgeblich von Wojciech Szczerba (BAM), sowie den Mitarbeitern der AGH University of Science and Technology, und dem PSI durchgeführt und interpretiert. Die Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop wurden am Trinity College Dublin durchgeführt.

Der Inhalt der Veröffentlichung 6 wurde von Michael Schneider unter der Betreuung von Karl Mandel konzipiert und die Überzahl an Experimenten selbst durchgeführt und interpretiert. Lediglich die Messungen mittels XANES wurden von Wojciech Szczerba (BAM) durchgeführt und ausgewertet. Das Manuskript wurde von Michael Schneider und Karl Mandel geschrieben.

Veröffentlichung 7 ist die Fortsetzung der Veröffentlichung 6. Die Auswahl der Proben, sowie die Konzipierung der Veröffentlichung wurden in Zusammenarbeit von Wojciech Szczerba (BAM), Michael Schneider und Karl Mandel durchgeführt. Die Messungen

mittel XAFS und Mößbauer-Spektroskopie wurden maßgeblich von Wojciech Szczerba (BAM) und Mitarbeitern des BAM und der AGH University of Science and Technology, Krakau, durchgeführt und ausgewertet. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte gemeinschaftlich durch Wojciech Szczerba (BAM), Michael Schneider und Karl Mandel.

Der Inhalt der Veröffentlichung 8 wurde von Michael Schneider und Karl Mandel konzipiert. Die Überzahl der in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurden von Michael Schneider durchgeführt und gemeinschaftlich mit Karl Mandel interpretiert. Das Manuskript wurde maßgeblich von Michael Schneider und Karl Mandel geschrieben.

Die folgende Aufstellung gibt eine zusätzliche Übersicht der Hauptverantwortlichen des jeweiligen Teils der Publikationen.

Nr.	Konzipierung	Experimentelle Arbeiten			Analytik/ Charakterisierung		Schriftliche Arbeit
		Partikel- synthese	Funktiona- lisierung	Einsatz	Standard- methoden	TEM, XAFS, Mößbauer	
1	K. M.-B., K. M.	M. S.	F. B.	F. B.	F. B., M. S.	--	F. B., M. S., K. M., K. M.-B.
2	A. D.-T., M. S., K. M.	M. S.	M. S.	A. D.-T.	M. S.	--	A. D.-T., M. S., K. M.
3	W. S., K. M.	M. S., M. R.	--	--	M. S., M. R.	W. S., A. S.	W. S., K. M.
4	K. M.-B., K. M.	M. S.	T. W.	T. W.	T. W., M. S.	--	T. W., M. S., K. M., K. M.-B.
5	A. D.-T.	M. S.	M. S.	A. D.-T.	M. S.	--	A. D.-T., M. S., K. M.
6	M. S., K. M.	M. S.	M. S.	M. S.	M. S.	W. S.	M. S., K. M.
7	M. S., K. M., W. S.	M. S.	M. S.	M. S.	M. S.	W. S.	W. S., M. S., K. M.
8	M. S. K. M.	M. S.	M. S.	M. S.	M. S.	--	M. S., K. M.

Anmerkung: Die Initialen sind wie folgt zuzuordnen: K. M.-B.  $\hat{=}$  Klaus Müller-Buschbaum, K. M.  $\hat{=}$  Karl Mandel, A. D.-T.  $\hat{=}$  Asya Drenkova-Tuhtan, M. S.  $\hat{=}$  Michael Schneider, W. S.  $\hat{=}$  Wojciech Szczerba, M. R.  $\hat{=}$  Marion Retter, F. B.  $\hat{=}$  Franziska A. Brede, T. W.  $\hat{=}$  Tobias Wehner, A. S.  $\hat{=}$  Aleksey Shmeliov.



## **Danksagung**

Diese Dissertation zu erstellen, wäre nicht möglich gewesen, ohne die Unterstützung und Hilfe vieler Freunde und Kollegen. Deshalb möchte ich hier die Gelegenheit nutzen, Danke zu sagen.

An erster Stelle bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Universität Würzburg durchführen zu können.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Karl Mandel und Herrn Dr. Carsten Gellermann für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Vor allem durch die große Unterstützung von Karl und seinen stetigen Antrieb war es möglich, die hierin verwendeten wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu erstellen.

Darüber hinaus danke ich den Partnern des Projekts SuPaPhos Prof. Dr. Matthias Franzreb, Prof. Dr. Heidrun Steinmetz, Carsten Meyer und Dr. Asya Drenkova-Tuhtan für die gute Zusammenarbeit, aus der ein wesentlicher Teil dieser Arbeit entstand. Besonders danke ich Asya für die unzähligen Versuche, die Sie für die Analysen der Adsorptionsmaterialien durchgeführt hat und für die vielen konstruktiven Diskussionen, die mir bei der Auseinandersetzung mit der anspruchsvollen Thematik der Adsorptionsmaterialien sehr geholfen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Müller-Buschbaum sowie den Mitarbeitern seines AKs am Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg bedanke ich mich für die gute Kooperation. Besonders möchte ich Franziska Brede und Tobias Wehner danken, die die weiterführenden Funktionalisierungen mit Komplexmaterial und MOFs sowie dazugehörige Analysen mit meinen Partikeln durchgeführt haben.

Mein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des Bundesamts für Materialforschung und -prüfung, den Mitarbeitern der AGH University of Science and Technology in Krakau sowie des Paul Scherrer Instituts in Villigen für die durchgeführten Messungen der XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie und der dazugehörigen Auswertung. Ganz besonders danke ich hierbei Herrn Dr. Wojciech Szczerba. Ebenso danke ich den Mitarbeitern des Trinity College Dublin für die TEM-Analysen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Institut Jean Lamour der Université de Lorraine, allen voran Prof. Alain Celzard, für die Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zur Kohlenstoffbeschichtung meiner magnetischen Partikel.

Ich danke den Kollegen des Fraunhofer Instituts ISC, die mir bei den verschiedensten Messmethoden geholfen haben. Dabei danke ich besonders Sebastian Hasselmann, Maximilian Oppmann und Dr. Karl Mandel für die Hilfe am VSM, Regine Peter und Peter Michel für die Messungen der spezifischen Oberfläche, Johannes Prieschl für die Partikelgrößenmessung mittels Fraunhofer-Beugung, Doris Hanselmann für die UV/Vis- und IR-Messungen, Birgit Huth für die Messungen mittels DSC-TG, Benedikt Schug und Konrad Opelt für die XRD-Messungen, Sabine Rupp für die Messungen mittels ICP-OES sowie Manfred Römer und Werner Stracke für die Tipps bei den REM-Messungen.

Insbesondere danke ich Marion Retter sowie Thomas Ballweg und Benedikt Schug für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen. Besonders hervorzuheben ist hier Benedikt Schug, mit dem ich über fast drei Jahre das Büro geteilt habe. Vielen Dank für die schöne Zeit. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen OE 280/290 für das angenehme Arbeitsklima und die stets gute Zusammenarbeit sowie für die vielen Gespräche fachlicher und nichtfachlicher Natur. Natürlich gilt mein Dank auch den Mitarbeiterinnen in den Sekretariaten, insbesondere Erika Friedel, für die Unterstützung bei allen Anliegen in diesem Bereich.

Ein herzlicher Dank gebührt meinen Eltern und Geschwistern für die persönliche Unterstützung. Ganz besonders bedanken möchte ich mich abschließend bei meiner Freundin Carina für die immerwährende Unterstützung, das Verständnis in stressigen Phasen und die vielen motivierenden Worten. Vielen Dank.

## Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmet-Teller
bipy	Bipyridin
B <sub>hf</sub>	Hyperfeinfeld
DSC-TG	Dynamische Differenzkalorimetrie mit Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFG	Electric field gradient
emu	Electromagnetic unit (Elektromagnetische Einheit)
EXAFS	Extended X-ray adsorption fine structure
FB	Fraunhofer Beugung
FFA	Furfurylalkohol
FT	Fourier-Transform
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FT-EXAFS	Fourier-Transform-EXAFS
Gew.-%	Gewichtsprozent
H	Hyperfeinfeld
⟨H⟩	Mittleres Hyperfeinfeld
HGMS	Hochgradientmagnetseparator
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IR	Infrarot
IS	Isomerieverschiebung
⟨IS⟩	Mittlere Isomerieverschiebung
LDH	Layered Double Hydroxide
LFKW	Landesforschungsklärwerk
MOF	Metal-Organic Framework

MS	Mößbauer Spektroskopie
O <sub>h</sub>	Oktaederlücken
p(QS)	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von QS
py	Pyridin
PZC	Point of zero charge
QS	Quadrupolaufspaltung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TzH	1,2,4-1H Triazol
VE	Vollentsalzt
Vol.-%	Volumenprozent
VSM	Vibrating sample magnetometer (Vibrationsmagnetometer)
XAFS	X-ray absorption fine structure (spectroscopy) (Röntgenabsorptionsfeinspektroskopie)
XANES	X-ray absorption near-edge structure (spectroscopy) (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)

## Variablenverzeichnis

$\mu_0$	Magnetische Permeabilität des Vakuums
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$A_K$	Spezifische Oberfläche des Kohleanteils
$\vec{B}$	Vektor der magnetischen Flussdichte
$C_0$	Anfangskonzentration
$C_e$	Konzentration im Gleichgewicht
$C_t$	Konzentration zum Zeitpunkt $t$
$d_{M-O}^n$	Länge des n-fach entarteten Abstands zwischen Metall und nächstem Sauerstoffnachbar
$E_{th}$	Thermische Energie
$f$	Fluktationsfrequenz
$F_B$	Brownsche Kraft
$\vec{F}_G$	Vektor der Gewichtskraft
$F_{m,x}$	Magnetkraft in x-Richtung
$\vec{F}_W$	Vektor des Strömungswiderstands
$\vec{g}$	Vektor der Schwerebeschleunigung
$H_{ext}$	Feldstärke des externen Magnetfelds
$H_{ext,x}$	Feldstärke des externen Magnetfelds in x-Richtung
$k_1$	Geschwindigkeitskonstante im pseudo-first-order Modell
$k_2$	Geschwindigkeitskonstante im pseudo-second-order Modell
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$K_{BET}$	Sorptionskoeffizient im BET-Modell
$K_F$	Sorptionskoeffizient im Freundlich-Modell
$K_L$	Sorptionskoeffizient im Langmuir-Modell
$K_{mag}$	Magnetische Anisotropiekonstante

$K_\alpha$	Volumenabhängige Anisotropieenergie
$M$	Magnetisierung
$m$	Masse
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung
$n$	Konstante
$q_a$	Adsorbierte Menge an Zielsubstanz
$q_d$	Desorbierte Menge an Zielsubstanz
$q_e$	Adsorbierte Menge im Gleichgewicht
$q_{max}$	Maximale Menge an adsorbiertem Material in einer Monolage
$q_t$	Adsorbierte Menge zum Zeitpunkt $t$
$R, r$	Radius
$R^2$	Regressionskoeffizient
$R_{ads}$	Adsorptionseffizienz
$R_{des}$	Desorptionseffizienz
$S_0^2$	Amplituden-Skalierungsfaktor
$T$	Absolute Temperatur
$T_B$	Blocking-Temperatur
$T_C$	Curie-Temperatur
$\vec{v}$	Vektor der Partikelgeschwindigkeit
$V$	Volumen
$V_p$	Partikelvolumen
$\Delta E_0$	Innenkernpotentialkorrektur (Inner Core Potential Correction)
$\Delta E_\alpha$	Energiebarriere zur Änderung der Magnetisierungsrichtung bei Eindomänenpartikeln
$\Delta r$	Atomabstandskorrektur (Scaled Distance Correction)
$\eta$	Viskosität des Mediums

$\rho_f$	Dichte der Flüssigkeit
$\rho_p$	Dichte des Partikels
$\sigma^2$	Debye-Waller-Faktor
$\chi$	Magnetische Suszeptibilität
$\chi(k)$	k-gewichtete EXAFS-Funktion
$\chi_m$	Magnetische Suszeptibilität gewichtet nach Masse
$\chi_V$	Magnetische Suszeptibilität gewichtet nach Volumen

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Stand der Technik .....	4
2.1. Magnetische Materialien .....	4
2.2. Magnetische Nanopartikel (auf Eisenoxidbasis) .....	5
2.3. Multifunktionale magnetische Nanokompositpartikel für Anwendungen in .....	
Flüssigkeiten .....	7
2.4. Entfernung von Phosphaten aus Abwasser und wässrigen Systemen .....	8
2.4.1. Anorganische Adsorbentmaterialien für Phosphat .....	10
2.4.2. Einsatz magnetischer Adsorbentpartikel .....	10
3. Theoretische Grundlagen .....	12
3.1. Magnetismus .....	12
3.1.1. Arten von Magnetismus .....	12
3.1.2. Superparamagnetismus .....	16
3.1.3. Das Materialsystem Eisenoxid (Magnetit, Maghemit) .....	17
3.1.4. Dotierung von Eisenoxid-basierten magnetischen Nanopartikeln .....	19
3.1.5. Magnetische Abtrennung .....	20
3.2. Grundlagen Mößbauer- und XAFS-Spektroskopie .....	23
3.2.1. Mößbauer-Spektroskopie (MS) .....	23
3.2.2. XAFS-Spektroskopie .....	25
3.3. Herstellung komplexer Partikel .....	26
3.4. Sorption von in Fluiden gelösten Substanzen – im Speziellen Phosphat .....	27
3.4.1. Sorptionsmechanismen .....	27
3.4.2. Sorptionsmodelle – Kinetik, Isothermen .....	28
3.4.3. Sorption von Phosphat .....	30
3.5. Komplexverbindungen und Metal-Organic Frameworks .....	33
4. Ergebnisse und Diskussion .....	35



4.1. Optimierung der magnetischen Kernbestandteile.....	38
4.1.1. Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung magnetischer Eisenoxid-Nanopartikel durch Dotierung .....	38
4.1.2. Einfluss der Synthesebedingung auf die Partikelstruktur .....	45
4.2. Entwicklung eines Adsorbentmaterials für Phosphatrecycling.....	56
4.2.1. Entwicklung eines Adsorbentmaterials für Phosphat auf der Basis von Layered Double Hydroxides .....	57
4.2.2. Aufklärung der Funktionsweise des Adsorbentmaterials .....	69
4.3. Kombination magnetischer Trägerpartikel mit Phosphatadsorbent und Einsatz in wässrigen Systemen.....	102
4.3.1. Funktionalisierung und Einsatz im Labormaßstab.....	103
4.3.2. Hochskalierung der Partikelsynthese und -funktionalisierung .....	110
4.3.3. Einsatz der Adsorbentpartikel im Technikummaßstab .....	121
4.4. Kombination magnetischer Trägerpartikel mit weiteren reaktiven Strukturen zur Anwendung in Fluiden .....	124
4.4.1. Modifizierung mit Komplexverbindungen und Metal-Organic Frameworks.....	125
4.4.2. Modifizierung mit Kohlenstoff.....	137
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	150
6. Summary and Outlook .....	155
7. Experimentaltail .....	160
7.1. Verwendete Materialien und Chemikalien .....	160
7.2. Synthesen.....	162
7.2.1. Dotierung von Eisenoxid-basierten magnetischen Nanopartikeln.....	162
7.2.2. Synthese von Fällungs-basierten Phosphatadsorbent .....	162
7.2.3. Herstellung von magnetischen Trägerpartikeln .....	163
7.2.4. Modifikation der magnetischen Trägerpartikel.....	164
7.3. Untersuchungen zur Phosphatadsorption und -desorption in der Anwendung .....	167

7.3.1.	Screeningversuche im Labormaßstab ohne magnetische Partikel .....	168
7.3.2.	Zyklischer Einsatz der magnetischen Adsorberpartikel.....	169
7.4.	Untersuchungen zur Funktionsweise des ZnFeZr-Adsorbermaterials .....	171
7.4.1.	Synthese der Probenmaterialien.....	171
7.4.2.	Durchführung der Versuche zur Phosphatadsorption .....	171
7.4.3.	Probenvorbereitung für FTIR-, XAFS- und Mößbauer-Messungen.....	172
7.5.	Untersuchungen zur Funktionsweise der lumineszierenden Kompositpartikel.	172
7.6.	Untersuchungen zur Funktionsweise der Kohlenstoff-beschichteten .....	
	Kompositpartikel .....	173
7.6.1.	Adsorption von Metylenblau .....	173
7.6.2.	Regeneration mittels elektrochemischer Behandlung.....	174
7.7.	Analysemethoden .....	175
8.	Literatur.....	183
9.	Anhang .....	200

### 1. Einleitung

Wasser ist eine der grundlegenden Ressourcen, die das Leben auf der Erde überhaupt erst möglich machen. Jedes Lebewesen, wie auch der Mensch, ist auf das Vorhandensein von frischem und sauberem Trinkwasser angewiesen. Mit der immer weiter steigenden Zahl an Menschen, die mittlerweile die 7 Milliarden-Marke deutlich überschritten hat,<sup>[1]</sup> wird auch die Bereitstellung von Trinkwasser immer schwieriger. Doch nicht nur der Mensch selbst benötigt täglich Wasser, ein großer Teil des vorhandenen Trinkwassers wird für landwirtschaftliche Zwecke, wie Viehzucht und Ackerbau verwendet, um die Weltbevölkerung mit Nahrung versorgen zu können.<sup>[2]</sup> Aufgrund dieser Diskrepanz des immer weiter zunehmenden Bedarfs an Wasser und der stetig geringer werdenden Reserven an sauberem Trinkwasser, wird bereits jetzt davor gewarnt, dass in späteren Jahren Konflikte um Zugang zu Wasser entstehen werden.<sup>[3]</sup>

Eine weitere lebenswichtige Ressource neben dem Wasser, welche zudem auch beim Thema Wasserverschmutzung eine wichtige Rolle spielt, ist das Phosphat. Phosphor in der Form von Phosphat ist eines der wichtigsten Elemente des Lebens. Es ist Bestandteil der Grundbausteine der DNA aller Lebewesen, dient als Adenosintriphosphat und Adenosindiphosphat als Energieträger im Organismus und ist nicht zuletzt als Calciumphosphat ein wesentlicher Bestandteil des Knochengerüsts.<sup>[4,5]</sup> Deswegen ist Phosphat eine unersetzbare und wertvolle Ressource, die vor allem in der modernen Landwirtschaft als Düngemittel genutzt wird.<sup>[6]</sup> Weiterhin ist Phosphatgestein der Hauptrohstoff für die Erzeugung von Phosphor. Dieser Rohstoff ist nur in begrenztem Maße und nicht erneuerbar vorhanden und durch die steigende Nachfrage aus der Landwirtschaft werden die Lagerstätten immer stärker ausgebeutet.<sup>[7]</sup> Vorhersagen aus dem Jahr 2015 gehen davon aus, dass die weltweiten Phosphatreserven nur noch einige Jahrzehnte bis Jahrhunderte halten werden. Diese Vorhersagen sind jedoch sehr abhängig von Einflüssen, wie politischen Veränderungen, Entwicklung der Landwirtschaft, Bevölkerungswachstum und der Erschließung neuer Fördergebiete.<sup>[8]</sup> Aus diesem Grund hat die Europäische Kommission das Phosphatgestein im Jahr 2014 zu einem der 20 kritischen Ressourcen für die Europäische Union erklärt.<sup>[9]</sup>

Vor allem durch den Einsatz von Düngemitteln in der Landwirtschaft gelangt Phosphat in hohen Konzentrationen in umliegende Gewässer. Eine zu große Menge an Phosphat im Wasser führt zum massiven Algenwachstum und in der Folge zur Eutrophierung von vor

allem stehenden Gewässern, wie Seen.<sup>[10,11]</sup> Dieser umgangssprachlich auch als „Umkippen“ eines Sees bezeichnete Vorgang zieht das Sterben von Fischen und anderen Lebewesen im Wasser nach sich. Aus diesen Gründen, der Bedeutung des Phosphats als lebenswichtiger und limitierter Rohstoff und der Umweltprobleme, die eine zu hohe Konzentration von Phosphat im Gewässer nach sich ziehen kann, ist es von großer Bedeutung, Phosphat aus Abwässern zurückzugewinnen.

In Deutschland wird ein Großteil des anfallenden Abwassers, vor allem das Abwasser aus Haushalten und öffentlichen Einrichtungen, in kommunalen Kläranlagen behandelt und gereinigt. Um eine Wiederverwendung des Wassers und Einleitung in das Leitungswassersystem realisieren zu können, werden neben den festen Bestandteilen dabei auch im Wasser vorliegende Schadstoffe entfernt.<sup>[12]</sup> Auch die Abtrennung von Phosphat aus dem Abwasser ist an kommunalen Kläranlagen seit Jahren gesetzlich vorgeschrieben, um die vorgegebenen Grenzwerte einhalten zu können.<sup>[12]</sup> Eingesetzt wird hierfür zum Beispiel die Fällung mittels Reagenzien wie Eisensalzen, Aluminiumsalzen oder Kalkmilch. Des Weiteren werden Mikroorganismen, die das Phosphat binden können, für die Behandlung des Abwassers verwendet.<sup>[13]</sup> Seit der Novellierung der Klärschlammverordnung im Jahr 2017<sup>[14]</sup> werden die Kläranlagen nicht nur zur Entfernung, sondern auch zur Rückgewinnung des Phosphats verpflichtet, um die wichtige Ressource Phosphat im Kreislauf zu halten. Aus diesem Grund wird schon seit längerer Zeit an Methoden geforscht, diese Rückgewinnung realisieren zu können. Die momentan zur Verfügung stehenden Methoden beruhen allesamt auf der Behandlung des Klärschlammes oder der bei deren Verbrennung entstehenden Klärschlammmasche.<sup>[15–24]</sup> Das Phosphat muss dabei in der Regel durch einen meist aufwendigen Prozess aus dem Feststoff gelöst und dann abgetrennt werden. Es wird also zuerst von der gelösten Form in einen Feststoff überführt, um dann wieder in gelöster Form zugänglich gemacht zu werden. Eine elegantere Methode wäre die Entfernung des Phosphats direkt aus dem Abwasserstrom ohne den Umweg der Feststoffbildung. Um einen solchen Prozess durchführen zu können, ist ein Adsorbentmaterial notwendig, welches das Phosphat im Wasser binden und zudem aus dem Wasser wieder abgetrennt werden kann.

In der Abwasserbehandlung wird der Einsatz von magnetischen Adsorbentmaterialien zur Reinigung bereits seit einiger Zeit diskutiert und erforscht. Die Materialien, die meist partikuläre Form haben, besitzen oft einen magnetischen Kern, der von einer sorptiv aktiven Hülle umgeben ist.<sup>[25–29]</sup> Solche Partikel haben den Vorteil, dass sie, anders als

ein Festbettfilter, im zu behandelnden Medium verteilt und im Anschluss magnetisch abgetrennt werden könnten. Auch für den Einsatz bei der Entfernung von Phosphat wurden solche modular aufgebauten Partikelsysteme bereits entwickelt und im Labor getestet.<sup>[28–32]</sup> Weiterer Forschungsbedarf besteht dabei vor allem bei den Themen Effektivität der magnetischen Abtrennung, Adsorptionseigenschaften wie der maximalen Kapazität und Selektivität gegenüber Phosphat sowie dem Einsatz in größerem Maßstab und in realen Abwässern.

Die vorliegende Dissertation baut auf Arbeiten zum Thema multifunktionaler magnetischer Partikel zur Behandlung phosphathaltiger Abwässer auf. Das darin vorgestellte Partikelsystem, bestehend aus magnetischen Nanopartikeln eingebettet in eine Matrix aus Silica als Trägerpartikel-Einheit und einer für Phosphat sorptiven Funktionalisierung,<sup>[31–33]</sup> bildet den Ausgangspunkt für die hier vorgestellten Arbeiten. Für eine Verbesserung der magnetischen Abtrennung wurde hierin untersucht, wie eine Steigerung der Magnetisierung der eingesetzten magnetischen Nanopartikel erreicht werden kann. Weiterhin wurde ein Adsorbermaterial für Phosphat entwickelt, welches sowohl den hohen Anforderungen des Einsatzes (hohe Aufnahmekapazität, Selektivität gegenüber Phosphat, Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen) gewachsen ist, als auch als Funktionalisierung auf die magnetischen Trägerpartikel aufgetragen werden konnte. Die dadurch erhaltenen Adsorberpartikel wurden im Labormaßstab sowie im Technikummaßstab hergestellt und in der Anwendung untersucht. Zudem wurde das entwickelte Material umfassend charakterisiert und die Wirkungsweise der Phosphatadsorption aufgeklärt.

Durch den modularen Aufbau aus Trägerpartikel und Funktionalisierung sollten die Partikel prinzipiell auch für andere Anwendungen in Flüssigkeiten anpassbar sein. Um diese Vielseitigkeit zu demonstrieren, wurden in dieser Arbeit zusätzlich zwei weitere Modifizierungen durchgeführt, zum einen eine Funktionalisierung der Trägerpartikel mit Kohlenstoff, um damit in Wasser gelöste organische Verbindungen zu binden und zu entfernen. Zum anderen wurde eine Funktionalisierung mit Wasser-sensitiven Komplexverbindungen realisiert. Deren Einsatzgebiet könnte zum Beispiel die Detektion von geringsten Wassergehalten in organischen Lösemitteln sein.

## 2. Stand der Technik

Die vorliegende Arbeit baut auf Grundlagen aus dem Bereich der magnetischen Materialien und (Nano-)Partikeln, der Synthese von multifunktionalen Kompositpartikeln, sowie der Adsorption von Substanzen aus flüssiger Umgebung auf. In diesem Kapitel sind die wichtigsten Entwicklungen auf diesen Gebieten zusammengefasst.

### 2.1. Magnetische Materialien

Eine einfache Definition darüber, was magnetische Materialien sind, gibt es nicht, denn im Prinzip besitzt jedes Material eine magnetische Eigenschaft, die entweder dia- oder paramagnetischer Natur ist (siehe auch Kapitel 3.1). In diesem Kapitel geht es um Materialien, die eine gewisse magnetische Ordnung aufweisen. Das bedeutet, dass die magnetischen Momente der das Material aufbauenden Atome nicht willkürlich, sondern durch die Struktur, in der diese vorliegen, parallel oder antiparallel zueinander angeordnet sind und sich somit gegenseitig verstärken oder aufheben.

Diese Gruppe der magnetischen Materialien wird heute in vielen wichtigen technologischen Anwendungen genutzt. Beispiele hierfür sind Separationsanlagen in der Lebensmittel-<sup>[34]</sup> und Recyclingindustrie,<sup>[35,36]</sup> Elektromotoren und Generatoren,<sup>[35]</sup> Mess- und Regeltechnik,<sup>[35]</sup> oder auch komplexe atomphysikalische Einrichtungen wie Teilchenbeschleuniger.<sup>[37]</sup> Auch in alltäglichen Geräten wie dem Lautsprecher<sup>[35]</sup> oder dem Mikrofon<sup>[35]</sup> sind Dauermagneten verbaut. Genauso finden sich im PKW Dauermagnete z. B. im Anlasser,<sup>[38]</sup> im Tachometer,<sup>[35]</sup> im Drehzahlmesser,<sup>[39]</sup> in der Zentralverriegelung und in vielen anderen Bauteilen. Prominente Vertreter sind Materialien, die seltene Erden enthalten, mit den bekanntesten Kombinationen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{18}\text{N}_3$  und  $\text{CoPt}$ , sowie sogenannte Alnico-Materialien, welche metallische Legierungen von Eisen mit Aluminium, Nickel, Cobalt oder Kupfer darstellen und kommerziell eingesetzt werden, um nur einige zu nennen.<sup>[40,41]</sup> Eine weitere wichtige Gruppe der magnetischen Materialien stellen Eisen und Eisenverbindungen dar. Dazu zählen zum Beispiel  $\text{Fe}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>[42]</sup> Ein Grund für die Beliebtheit dieser letzteren Verbindungen und für den häufigen Einsatz in heutigen Anwendungen ist die Tatsache, dass Eisen ein sehr häufig vorkommendes Material ist. Massenanteilig ist es das zweithäufigste Element der Erde und das vierthäufigste Element in der Erdkruste,<sup>[35]</sup> wobei es in der Erdkruste vor allem in oxidischer oder sulfidischer Form vorliegt.

Dadurch kann das Eisenerz im Vergleich zu Seltenerdmetallen zu einem günstigen Preis von aktuell ca. 66 \$/t<sup>[43]</sup> gekauft werden, zeigt aber trotzdem sehr gute magnetische Eigenschaften. So hat zum Beispiel reines Eisen die höchste Sättigungsmagnetisierung aller reinen Elemente mit etwa 217 emu/g bei Raumtemperatur.<sup>[44]</sup> Damit ist es das Material mit der zweithöchsten Sättigungsmagnetisierung überhaupt, hinter der Legierung Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub> mit 240 emu/g. Eisen ist zudem sehr vielseitig. Es kommt in vielen Verbindungen vor, die unterschiedlichste magnetische Eigenschaften besitzen. So gibt es sowohl starke Ferromagneten als auch unmagnetische Antiferromagneten auf Basis von Eisenverbindungen.

Die wohl interessantesten Eisenverbindungen in Bezug auf magnetische Eigenschaften sind die Eisenoxide. Dabei sind im Speziellen die Verbindungen Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu nennen.<sup>[45]</sup> Sie sind einfach herzustellen, nicht giftig im Gegensatz zu Nickel- und Kobaltverbindungen und bestehen aus den nahezu unbegrenzt vorhandenen Elementen Eisen und Sauerstoff. Hämatit ist bei Raumtemperatur ein sehr schwacher Ferromagnet.<sup>[46]</sup> Die beiden letzteren werden oft eingesetzt, denn sie zeigen gute magnetische Eigenschaften wie zum Beispiel außergewöhnlich hohe Sättigungsmagnetisierungen. Im Bulkmaterial erreicht Magnetit eine Sättigungsmagnetisierung von 92 - 100 emu/g und Maghemit etwa 60 - 80 emu/g.<sup>[47]</sup> Das entspricht ungefähr einem Drittel (Maghemit) bzw. knapp der Hälfte (Magnetit) des Wertes von reinem Eisen. Zudem haben Eisenoxide den Vorteil, dass sie im Vergleich zu reinem Eisen wesentlich weniger anfällig sind für Oxidation (Rosten) und damit mit weniger Aufwand und umfangreicher in verschiedenen Medien eingesetzt werden können.

### **2.2. Magnetische Nanopartikel (auf Eisenoxidbasis)**

Prinzipiell lassen sich aus den in Kapitel 2.1 vorgestellten magnetischen Materialien Nanopartikel herstellen. Unterschieden werden können die Materialien jedoch durch die Art und Weise, wie mit ihnen Nanopartikel erzeugt werden können. Durch das sogenannte Top-down-Verfahren ist es durch Zerkleinerung von Bulkmaterial möglich, kleinste Partikel zu erhalten. Diese Methode ist relativ einfach und mit der weit verbreiteten und mittlerweile sehr ausgereiften Mahltechnik durchzuführen. Zudem ist sie

für Materialien, die vorrangig als größeres Bulkmaterial hergestellt werden können (z. B. Metalllegierungen), die einzige Methode, mit der kleine Partikel auf effektive und günstige Weise in relativ großem Maßstab erzeugt werden können.<sup>[48,49]</sup>

Die schon erwähnten magnetischen Eisenoxidverbindungen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass sie nicht nur durch den beschriebenen Top-down-Ansatz, sondern auch durch einen Bottom-up-Ansatz hergestellt werden können. Dabei werden die Nanopartikel durch Reaktion aus den Grundbausteinen über meist nasschemische Synthesen aufgebaut. Zum einen ist es dadurch im Vergleich zur Top-down-Methode möglich, eine sehr enge Partikelgrößenverteilung zu erreichen und damit die Qualität einer spezifischen Charge genau zu kontrollieren. Zum anderen erlaubt es diese Methode durch geschickten Einsatz von Edukten und Vorstufen sowie eine geeignete Prozessführung, Einfluss auf sowohl die chemische Zusammensetzung als auch den strukturellen Aufbau des sich bildenden Partikels zu nehmen.

Für nach dem Bottom-up-Verfahren hergestellte Eisenoxidverbindungen sind verschiedene Syntheseansätze wie Mikroemulsion,<sup>[50]</sup> Sol-Gel-Prozess<sup>[51]</sup> oder Thermolyse<sup>[52]</sup> bekannt. Eine weit verbreitete Variante ist die Co-Fällung von Fe(II)- und Fe(III)-Salzen in wässrigem Medium durch Zugabe von anorganischen Laugen.<sup>[52-54]</sup> Als Eisensalze werden oft Chloride oder Sulfate, als Laugen in der Regel wässrige Ammoniaklösung oder Natronlauge eingesetzt.<sup>[55-58]</sup>

Die Magnetisierung von Nanopartikeln liegt üblicherweise deutlich unterhalb der des Bulkmaterials, was an dem im Vergleich wesentlich größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis liegt. Auf der Oberfläche haben die Atome unterschiedliche Bindungszahlen sowie freie Bindungsstellen. Die dadurch verursachte Falschrichtung der magnetischen Spins der Oberflächenatome zueinander führt dazu, dass weniger Atome aktiv zur Magnetisierung beitragen.<sup>[59,60]</sup>

Eine weitere Besonderheit magnetischer Nanopartikel, die nicht nur auf Eisenoxidpartikel beschränkt ist, ist das Auftreten von Superparamagnetismus bei genügend kleiner Partikelgröße (ausführlichere Erklärung siehe Kapitel 3.1.2).<sup>[61,62]</sup> Diese material- und größenspezifische Eigenschaft bewirkt, dass das entsprechende Material als schaltbar magnetisch bezeichnet werden kann. Die Partikel verhalten sich hierbei in unmagnetischer Umgebung nicht magnetisch. Wird hingegen ein äußeres magnetisches Feld angelegt, so werden die Partikel stark magnetisch und können durch die äußeren



magnetischen Kräfte beeinflusst werden. Wird das äußere magnetische Feld wieder entfernt, geht die Magnetisierung der Partikel ohne Remanenz verloren und sie liegen wieder in unmagnetischer Form vor.<sup>[54,62]</sup>

### **2.3. Multifunktionale magnetische Nanokompositpartikel für Anwendungen in Flüssigkeiten**

Magnetische Nanopartikel sind aufgrund ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften (magnetische Schaltbarkeit) interessant für den Einsatz in Separationsanwendungen in flüssigen Medien. Ein großes Problem bei dieser Anwendung stellt jedoch die Abtrennung des magnetischen Materials dar, da die kleine Abmessung der Magnetpartikel eine Abtrennung erschwert und sogar verhindert. Die physikalischen Grundlagen für diese Tatsache sind in Kapitel 3.1.5 näher dargelegt. Durch die Einbindung der magnetischen Nanopartikel in eine Matrix und die Verwendung der daraus gebildeten größeren Nanokompositpartikel kann die Abtrennung verbessert und ein Einsatz ermöglicht werden. Gleichzeitig kann die Matrix Schutz vor äußeren Einflüssen bieten oder selbst eine Funktionalität beisteuern und so das Einsatzgebiet der magnetischen Partikel erweitert werden. Der einfachste Aufbau eines Nanokompositpartikels ist der Kern-Schale-Aufbau. Beispiele für Schalenmaterialien sind Silica,<sup>[63–69]</sup> Polymere,<sup>[70–74]</sup> oder funktionale Beschichtungen.<sup>[71,74–76]</sup> Aufgrund seiner einfachen Herstellung und Handhabung wird als magnetischer Kern oft Eisenoxid eingesetzt. Neben einfachen Kern-Schale-Aufbauten werden auch Partikel mit mehreren übereinanderliegenden Schalen hergestellt.<sup>[66,76]</sup> Auch die Oberfläche der Partikel kann nachträglich durch Funktionalisierung auf den Einsatz abgestimmt werden.<sup>[63,66,68,74,77]</sup>

In den letzten Jahren wurden viele Forschungsarbeiten durchgeführt, die sich mit der Einarbeitung von magnetischen Nanopartikeln in diamagnetische Matrices unter Bildung von Nanokompositpartikeln beschäftigen. Die Größe der entstandenen Kompositpartikel liegt üblicherweise im Bereich 20 - 200 nm.<sup>[63,64,67,70,71]</sup> Die Anwendung liegt zum einen in der Biotechnologie, bei der schon seit längerem mit magnetischen Partikeln gearbeitet wird,<sup>[67,71,76,78,79]</sup> wobei diese nicht nur für Separationsanwendungen verwendet werden. Eingesetzt werden sie zum Beispiel auch bei der Aufreinigung von DNA,<sup>[80–82]</sup> als Drug-Delivery-System,<sup>[83–89]</sup> als Kontrastmittel bei bildgebenden Verfahren,<sup>[87,88,90]</sup> oder zur Therapie von Tumoren.<sup>[88,89,91,92]</sup> Zum anderem wird die Anwendung in der Entfernung von Spurenstoffen aus wässrigen Medien wie zum Beispiel in der Abwasserreinigung

erforscht. Beispiele sind die Entfernung von Schwermetallen,<sup>[63,65,68,77,93–96]</sup> organischen Verbindungen<sup>[77,78,97–99]</sup> oder anorganischen Ionen wie Nitrat<sup>[100–102]</sup> oder Phosphat. Die Entfernung von Phosphat aus wässrigen Systemen wird im Detail in Kapitel 2.4 erläutert.

Neben der Größe der magnetischen Kompositpartikel ist vor allem auch die erreichbare Sättigungsmagnetisierung für die Abtrennung wichtig. Diese wird zumeist bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpartikels angegeben, sodass die Aufbringung einer unmagnetischen Matrix oder funktionellen Hülle oft zur massiven Verringerung dieser führt. Nanopartikel aus Magnetit oder Maghemit, welche am häufigsten eingesetzt werden, weisen nach der Herstellung eine Sättigungsmagnetisierung von etwa 50 - 70 emu/g auf.<sup>[52,53,103,63]</sup> In vielen Veröffentlichungen wird diese durch die Einarbeitung der Nanopartikel in eine Matrix auf unter 10 emu/g, oft auch unter 5 emu/g gesenkt,<sup>[64,69,70]</sup> was erhebliche Nachteile für den angestrebten Prozess durch eine sehr langsame Abtrennung zur Folge hat. In neueren Veröffentlichungen werden Sättigungsmagnetisierungen der Kompositpartikel zwischen 20 und 50 emu/g erreicht.<sup>[63,67,71]</sup>

Die vorliegende Arbeit baut auf bereits bekannten Forschungsergebnissen zu magnetischen Kompositpartikeln für die Abwasserreinigung auf. In ihren Arbeiten beschreiben Mandel *et al.* die Einarbeitung von Eisenoxid-Nanopartikeln als magnetisch schaltbares Kernmaterial in eine Matrix aus Silica durch die basische Fällung von Natronwasserglas. Die daraus resultierenden Kompositpartikel zeigen eine hohe Sättigungsmagnetisierung von ca. 30 emu/g, wobei die besondere superparamagnetische Eigenschaft der Eisenoxid-Nanopartikel erhalten bleibt. Durch die Größe der resultierenden Kompositpartikel im  $\mu\text{m}$ -Maßstab sind diese zudem sehr gut für die Abtrennung aus wässrigen Medien geeignet. Diese Kompositpartikel kommen auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz und werden hier „magnetische Trägerpartikel“ genannt. In vorherigen Veröffentlichungen konnte auch bereits gezeigt werden, dass die Kompositpartikel mit einem Aktivmaterial zur Adsorption, einem sogenannten Layered Double Hydroxide (LDH), funktionalisiert werden können und damit für die Adsorption und Entfernung von Phosphat aus Abwasser prinzipiell geeignet sind.<sup>[31–33,104]</sup>

### **2.4. Entfernung von Phosphaten aus Abwasser und wässrigen Systemen**

Die Entfernung von Phosphat aus Gewässern, speziell kommunalen Abwässern, ist ein aktuelles und akutes Arbeits- und Forschungsgebiet. Betreiber von Kläranlagen sind nicht nur dazu verpflichtet, Phosphat aus dem Abwasser zu entfernen, bevor es wieder in die

Umwelt eingeleitet wird. Nach der Novelle der Klärschlammverordnung im Jahr 2017<sup>[14]</sup> muss zudem je nach Anlagengröße ein gewisser Teil des Phosphats für eine Wiederverwendung zurückzugewonnen werden. Aus diesem Grund wird aktuell nicht nur in Deutschland nach effektiven Methoden geforscht, um diese Aufgaben durchzuführen. Üblicherweise wird das Phosphat in der Kläranlage durch den Einsatz von Fällungsmitteln von der gelösten in eine feste Form überführt oder durch den Einsatz von Mikroorganismen organisch gebunden und gelangt so in den Klärschlamm. Es sind bereits Verfahren bekannt, welche entweder den Klärschlamm oder die bei der Klärschlammverbrennung anfallende Phosphat-haltige Klärschlammasche als Ausgangsstoff nehmen, um daraus Phosphat zurückzugewinnen. Beispiele für Verfahren die den Klärschlamm behandeln, sind AirPrex,<sup>[15]</sup> bei dem das Phosphat durch Luftstrippung und den damit verbundenen pH-Anstieg gelaugt und anschließend als Struvit ausgefällt wird. Bei EuPhoRe<sup>[16]</sup> wird der Klärschlamm erst getrocknet und anschließend pyrolysiert. Beim ExtraPhos-Verfahren<sup>[17]</sup> wird das Phosphat aus dem Klärschlamm durch CO<sub>2</sub>-Zugabe ausgelaugt und anschließend zu Calciumphosphat ausgefällt. Für den KRN-Mephrec-Prozess<sup>[18]</sup> wird der Klärschlamm zunächst getrocknet, der mineralische Anteil bei hoher Temperatur geschmolzen und durch schlagartiges Abkühlen zu Düngemittel granuliert. Das Stuttgarter-Verfahren<sup>[19]</sup> basiert auf der Auslaugung des Phosphats durch Schwefelsäurezugabe und der anschließenden Ausfällung von Struvit. Beim PYREG-Verfahren<sup>[20]</sup> wird der Klärschlamm karbonisiert und so direkt als Düngemittel verwendet. Bei TerraNova<sup>[21]</sup> wird der Klärschlamm einer hydrothermalen Carbonisierung unterzogen, das Phosphat anschließend durch Säurezugabe ausgelaugt und durch die Zugabe von Calcium-Silicat-Hydrat ausgefällt. Beispiele für Verfahren zur Behandlung der Klärschlammasche sind Ash2Phos,<sup>[22]</sup> bei dem die Asche zunächst durch Salzsäure-Zugabe gelaugt und das Phosphat anschließend durch Fällung abgetrennt wird, AshDec,<sup>[23]</sup> bei dem die Asche mit der Zugabe von Additiven im Drehrohfen bei hoher Temperatur behandelt wird, oder P-bac,<sup>[24]</sup> bei dem das Phosphat durch den Einsatz von Mikroorganismen aus der Asche ausgelaugt und gleichzeitig von denselben Mikroorganismen in Form von Eisenphosphat gebunden wird. Diese Verfahren wurden aktuell im Technikums-, Pilot- und Einsatzmaßstab getestet. Die Tatsache, dass das Phosphat aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche von

seiner gebundenen Form meist durch den Einsatz von Chemikalien gelöst werden muss, macht diese Verfahren zum Teil sehr aufwendig und führt dazu, dass die Recyclingeffizienz erniedrigt wird.

### 2.4.1. Anorganische Adsorbermaterialien für Phosphat

Ein relativ neuer Ansatz ist das Entfernen des Phosphats aus der flüssigen Phase. Damit wird der Fällungsschritt eingespart und das Problem des wieder Lösens des Phosphats umgangen. Für diesen Zweck eignen sich Adsorptionsmaterialien, mit denen Phosphat aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Da in der vorliegenden Arbeit ein solches Adsorbermaterial für Phosphat entwickelt wurde, wird im Folgenden ein Überblick über bekannte Adsorbermaterialien gegeben.

Als Phosphatadsorber werden in einigen Veröffentlichungen Polymer-basierte Materialien vorgeschlagen.<sup>[105–111]</sup> Die deutliche Mehrheit der Forschungen wird jedoch mit anorganischen Verbindungen betrieben. Hierbei kommen vor allem Metalloxide und -hydroxide zum Einsatz. Verwendet werden unter anderem Aluminiumoxide und -hydroxide,<sup>[112,113]</sup> Calciumsilicathydrat,<sup>[114–116]</sup> Goethit und Akaganeit (Eisen(III)-Oxihydroxide),<sup>[117–121]</sup> Eisen-Mangan-Oxide,<sup>[122–124]</sup> Kupfer-Eisen-Oxide,<sup>[125,126]</sup> Zirkonium-Eisen-Oxid-Nanopartikel,<sup>[127]</sup> Lanthan-dotierte Silicapartikel,<sup>[128]</sup> Lanthanoxide und -hydroxide,<sup>[28,129–131]</sup> Aluminium-imprägnierte Silicate,<sup>[132]</sup> Manganoxid,<sup>[133]</sup> Alunit,<sup>[134]</sup> Eisenoxid-Zirkonumdioxid Kern-Schale-Partikel,<sup>[135,136]</sup> Magnetit,<sup>[120,137]</sup> Zeolithe,<sup>[138–140]</sup> metalledierte mesoporöse Silicapartikel,<sup>[141,142]</sup> Zirkoniumhydroxid,<sup>[143]</sup> Zirkonumdioxid-Nanopartikel,<sup>[144,145]</sup> Hydrotalkit<sup>[146]</sup> und die vielversprechende Gruppe der Layered Double Hydroxides (LDH).<sup>[31,32,147–167]</sup> Letztere eignen sich besonders gut, wenn sie Fe und Zr enthalten. Die Adsorption des Phosphats wird dabei sowohl unter Laborbedingungen in vollentsalztem Wasser als auch in realem Abwasser mit konkurrierenden Ionen durchgeführt. In der Regel sinkt die Selektivität gegenüber Phosphat, wenn konkurrierende Ionen im Medium vorhanden sind.<sup>[147,151,152]</sup>

### 2.4.2. Einsatz magnetischer Adsorberpartikel

Die Möglichkeit der Regeneration des Adsorbermaterials ist für eine Anwendung essenziell, sodass mehrere Adsorptions-Desorptions-Zyklen durchgeführt werden können. Hier eröffnet sich die Frage, wie das Adsorbermaterial, nachdem es das Phosphat im Wasser gebunden hat, effektiv aus dem Abwasser wieder entfernt werden kann.

Üblicherweise sind die vorgestellten Materialien aufgrund der meist sehr kleinen Partikelgröße sehr schlecht wieder aus der Flüssigkeit zu entfernen, sodass ein Einsatz in großen Volumina meist nicht durchführbar ist. Als Lösung für dieses Problem wird die Kombination der Adsorbentmaterialien mit magnetischen Partikeln vorgeschlagen. Durch den Einsatz magnetischer Partikel lässt sich das Adsorbentmaterial und damit das gebundene Phosphat gezielt durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aus der Lösung entfernen und in eine spezifische Regenerationslösung überführen. Damit ist prinzipiell ein zyklischer Einsatz möglich.

Die magnetisch unterstützte Entfernung von Phosphat aus wässrigen Flüssigkeiten wurde veröffentlicht im Zusammenhang mit dem Einsatz von Eisenoxid-basierten (Komposit-) Partikeln,<sup>[28,30,121,129,162,166,168,169]</sup> Fällungsreagenzien,<sup>[170,171]</sup> binären Metalloxiden wie Fe-Cu<sup>[126]</sup> und Fe-Zr,<sup>[127,172]</sup> Stahlschlacke,<sup>[173]</sup> Magnesiumferriten,<sup>[29]</sup> sowie dem Einsatz von reinen Eisenpartikeln als direkter Adsorber.<sup>[174,175]</sup> Diese Methoden können in zwei grundsätzliche Herangehensweisen unterteilt werden. Entweder das eingesetzte magnetische Material sorgt lediglich für die magnetische Abtrennung nach dem Adsorptionsprozess und wird dafür zum Beispiel mit dem aktiven, das Phosphat bindende Material überzogen<sup>[28–30,170]</sup> oder das magnetische Material wirkt selbst als Adsorber und erfüllt dadurch eine Doppelfunktion im Prozess.<sup>[126,127,168,172–174]</sup> Weitere Arbeiten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, zeigen den Einsatz von superparamagnetischen Kompositmikropartikeln mit einer funktionalen LDH-Hülle, die für die Phosphatadsorption und -entfernung genutzt werden.<sup>[31,32]</sup>

Neben der Möglichkeit der Abtrennung des Adsorbentmaterials aus der behandelten Flüssigkeit muss für einen zyklischen Einsatz auch die Regeneration, also das Ablösen des Phosphats nach der Entfernung durchgeführt werden. Im Fall der Ionentauschermaterialien wie LDH kommt zum Beispiel eine Zugabe von anorganischen Salzen oder eine Veränderung des pH-Wertes durch die Zugabe von Lauge zum Einsatz. Verwendet werden zum Beispiel Natronlauge oder Mischungen aus Natronlauge und Natriumchlorid.<sup>[31,32,146]</sup>

### **3. Theoretische Grundlagen**

Die wichtigsten Grundlagen für die nachfolgend vorgestellte Arbeit sind Magnetismus im Allgemeinen, sowie magnetische Partikel im Speziellen, die Herstellung von komplexen, multifunktionalen, magnetischen Partikeln und die Sorption von in Fluiden gelösten Substanzen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen dieser Gebiete aufgegriffen und erläutert.

#### **3.1. Magnetismus**

Die theoretischen Grundlagen des Magnetismus sind ein sehr weit umfassendes Feld, welches auch jetzt noch intensiv beforscht wird. Aus diesem Grund ist eine umfassende Betrachtung im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum einen nicht möglich und zum anderen für das Verständnis auch nicht unbedingt nötig. Deshalb werden im folgenden Kapitel lediglich die Aspekte zum Stoffmagnetismus betrachtet, die für das Verständnis der im Verlauf der Arbeit vorgestellten Ergebnisse nötig sind.

##### **3.1.1. Arten von Magnetismus**

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials hängen sowohl von der Zusammensetzung, also von den enthaltenen Elementen, als auch von dessen strukturellem Aufbau ab. Jedes im Material vorliegende Elektron trägt einen magnetischen Spin, wobei das magnetische Moment jedes Elektrons als Bohr-Magneton  $\mu_B$  bezeichnet wird und einen Wert von  $9,2740 \cdot 10^{-24}$  J/T hat.<sup>[176]</sup> In einem Atom (oder Molekül) liegen die Elektronen in einem beschränkten Raum vor, sodass diese miteinander wechselwirken. Je nach Anordnung der Elektronen in den Orbitalen des Atoms kommt es dabei zur Addition bzw. Auslöschung der einzelnen magnetischen Spins. Zudem spielt hier die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung eine Rolle, welche im Atom die Aufspaltung der Energien der enthaltenen Elektronen in verschiedene Niveaus veranschaulicht. Für ein Atom mit mehreren Elektronen können in Bezug auf die magnetische Eigenschaft grundsätzlich die beiden folgenden Fälle unterschieden werden:

- a) Die Orbitale des Atoms sind allesamt jeweils mit zwei Elektronen, also doppelt besetzt. Für diesen Fall gilt nach dem Pauli-Prinzip, dass die zwei in einem Orbital vorliegenden Elektronen unterschiedliche magnetische Spins besitzen müssen.

Demzufolge löschen sich diese gegenseitig aus und es resultiert nach außen kein messbares magnetisches Moment.

- b) Die Orbitale des Atoms sind zumindest teilweise nur einfach besetzt. Hier kommt zunächst die sogenannte Hundsche Regel zum Tragen, welche prinzipiell besagt, dass gleichwertige Orbitale eines Atoms zuerst allesamt einfach besetzt werden und anschließend eine doppelte Besetzung stattfindet. Hierdurch kann das Vorhandensein einfach besetzter Orbitale begründet werden. Auch für diesen Fall gilt, dass das extrinsische magnetische Moment der doppelt besetzten Orbitale null ist. Die magnetischen Spins der Elektronen der einfach besetzten Orbitale heben sich nicht auf und tragen zu einem extrinsisch messbaren magnetischen Moment bei.

Diese beiden Fälle sind prinzipiell nicht nur für einzelne Atome, sondern auch für größere Moleküle gültig. Hier müssen allerdings nicht die Atom-, sondern die Molekülorbitale betrachtet werden.

Durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes wird im Material eine Magnetisierung induziert. Diese Magnetisierung  $M$  eines Materials bei angelegter äußerer magnetischer Feldstärke  $H_{ext}$  kann aus dem Produkt von  $H_{ext}$  und der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  des Materials berechnet werden (1).<sup>[176]</sup>

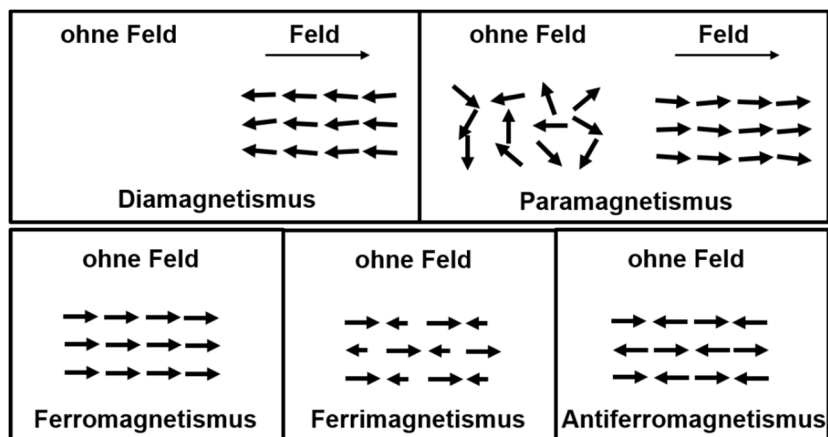
$$M = H_{ext} \cdot \chi \quad (1)$$

$\chi$  kann gewichtet werden nach der Masse ( $\chi_m$ ), bzw. nach dem Volumen ( $\chi_v$ ), wobei in dieser Arbeit lediglich die Gewichtung nach der Masse Verwendung findet. Im einfachsten Fall ist  $\chi$  eine Proportionalitätskonstante zwischen Magnetisierung und magnetischer Feldstärke. Dies gilt nur bei einem einfachen linearen Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke und Magnetisierung. In realen Materialien ist sie eine tensorielle Größe und damit in der Regel höchst nichtlinear. Sie kann dabei z. B. von Faktoren wie der Frequenz des Magnetfeldes, der Temperatur oder dem Ort abhängen.

Bei Materialien, die dem Fall a) entsprechen, ist die magnetische Suszeptibilität negativ. Auch in diesen Materialien wird durch ein äußeres Magnetfeld eine schwache Magnetisierung induziert. Diese wirkt dem äußeren Feld entgegen und der Effekt wird als Diamagnetismus bezeichnet.<sup>[177]</sup> Bei Materialien, die dem Fall b) entsprechen, besitzen die enthaltenen Atome von sich aus schon ein magnetisches Moment, die magnetische Suszeptibilität ist positiv. Abhängig davon, wie sich diese magnetischen Momente

zueinander verhalten, können verschiedene Arten des Magnetismus unterschieden werden.<sup>[178]</sup> In paramagnetischen Materialien gibt es keinerlei Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten benachbarter Atome. Entsprechend ist deren Ausrichtung im Material isotrop verteilt und in diesem Grundzustand kann keine Magnetisierung gemessen werden. Durch Anlegen eines externen Magnetfelds richten sich die einzelnen Momente in Magnetfeldrichtung aus. Für eine vollständige Ausrichtung wird jedoch meist ein sehr großes externes Magnetfeld benötigt. Durch Entfernen des externen Magnetfelds geht auch die Orientierung der einzelnen magnetischen Momente wieder verloren.

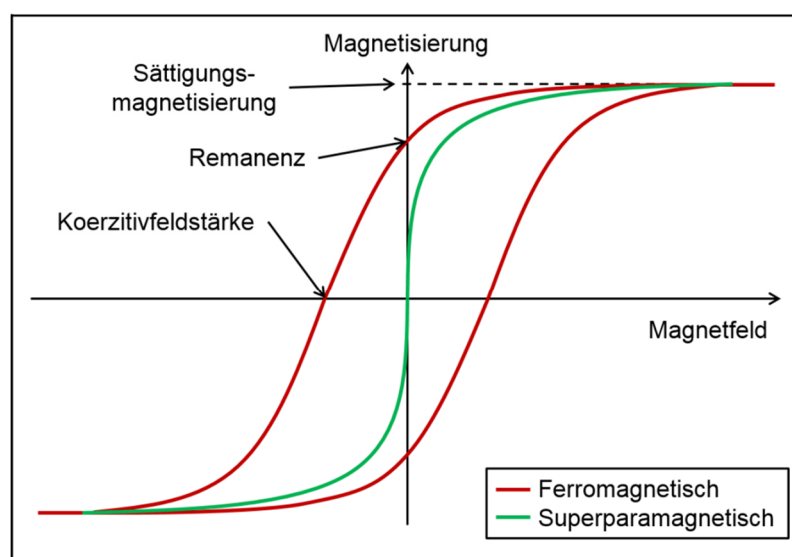
Gibt es hingegen Wechselwirkungen zwischen den benachbarten magnetischen Momenten einzelner Atome, kann zwischen den auftretenden Arten Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus unterschieden werden. In allen drei Magnetismusarten treten sogenannte Weiß'sche Bezirke auf. Innerhalb dieser Domänen verhalten sich alle enthaltenen magnetischen Momente auf die gleiche Weise. Sind alle magnetischen Momente einer Domäne parallel zueinander angeordnet und addieren sich somit gegenseitig, so liegt Ferromagnetismus vor. Beim Antiferromagnetismus liegen ebenso viele Momente parallel wie antiparallel zueinander vor und heben sich somit gegenseitig auf. Im ferrimagnetischen Material ist ebenfalls ein Teil der Momente in antiparalleler Weise ausgerichtet, jedoch unterscheiden sich diese im Betrag, sodass ein abgeschwächtes magnetisches Gesamtmoment in der Domäne übrigbleibt.<sup>[179]</sup> Anschaulich dargestellt ist die Ausrichtung der magnetischen Momente in Abbildung 1. Die Domänen werden von sogenannten Domänenwänden voneinander abgegrenzt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Anordnung der magnetischen Spins in verschiedenartigen magnetischen Materialien. Jeder Pfeil steht für das magnetische Moment eines Atoms. Für paramagnetische und diamagnetische Materialien ist der Zustand ohne und mit externem Magnetfeld dargestellt. (angelehnt an<sup>[180,181]</sup>)



Im Grundzustand ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfelds sind die Ausrichtungen der magnetischen Momente verschiedener Domänen statistisch zueinander verteilt und es ist keine Magnetisierung messbar. Werden ferro- und ferrimagnetische Materialien in ein externes Magnetfeld eingebracht, so verschieben sich die Domänenwände so, dass die Domänen, deren Magnetisierungsrichtung dem äußeren Feld entspricht, vergrößert werden. Es resultiert eine messbare Erhöhung der Gesamtmagnetisierung. Eine fortlaufende Erhöhung des externen Magnetfelds würde schließlich die Bildung einer einzelnen, nach dem Feld ausgerichteten Domäne zur Folge haben, was dem Zustand der magnetischen Sättigung entspricht. Beim Entfernen des externen Feldes verschieben sich die Domänenwände jedoch nicht wieder vollständig zurück. Es bleibt daher eine Restmagnetisierung erhalten, die Remanenz genannt wird. Diese Materialien zeigen damit ein Hysterese-Verhalten. Es ist also zur vollständigen Entmagnetisierung ein leicht entgegen gerichtetes Feld mit der sogenannten Koerzitivfeldstärke nötig. Eine typische Hystereseschleife mit Remanenz und Koerzitivfeldstärke ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine weitere Möglichkeit, die Entmagnetisierung durchzuführen, ist das Erhitzen des magnetischen Materials oberhalb der materialspezifischen Curie-Temperatur  $T_C$ . Oberhalb dieser Temperatur verhindert die vorherrschende thermische Energie die Ausbildung der Weiß'schen Bezirke. Die magnetischen Dipolmomente liegen isotrop verteilt vor und das Material verhält sich paramagnetisch. Beim Abkühlen kommt es wieder zur Ausbildung der magnetischen Domänen. Jedoch ist deren magnetische Ausrichtung im Material statistisch verteilt und das Material erscheint entmagnetisiert.



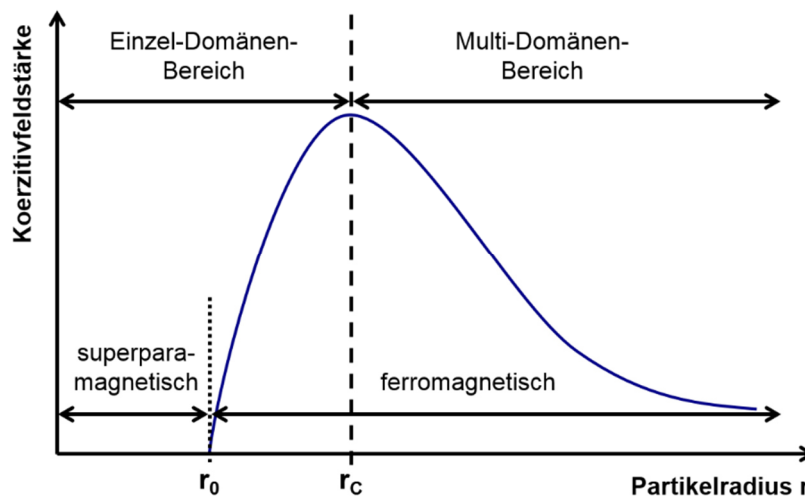
**Abbildung 2:** Verhalten von ferromagnetischen und superparamagnetischen Materialien unter dem Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes. (angelehnt an <sup>[180,182,183]</sup>)

### 3.1.2. Superparamagnetismus

Liegen ferro- oder ferrimagnetische Materialien in Partikelform vor, so spielt auch die Partikelgröße eine entscheidende Rolle bei den magnetischen Eigenschaften. Unterhalb eines materialspezifischen kritischen Radius  $r_c$  werden im Partikel nicht mehr mehrere, sondern es wird nur noch ein einziger Weiß'scher Bezirk ausgebildet. In diesen Partikeln ist die Magnetisierungsrichtung festgelegt und kann durch äußere Einflüsse lediglich von der Ausrichtung  $0^\circ$  zu  $180^\circ$  verändert werden. Die Energie, welche dafür notwendig ist, wird  $\Delta E_\alpha$  bezeichnet und ergibt sich aus dem Produkt der volumenabhängigen Anisotropieenergie  $K_\alpha$  und dem Partikelvolumen  $V$  nach der folgenden Formel (2):<sup>[184]</sup>

$$\Delta E_\alpha = K_\alpha \cdot V \quad (2)$$

Die magnetische Feldstärke, welche mindestens notwendig ist, um eine Umpolung im magnetischen Material auszulösen, ist die Koerzitivfeldstärke. Sie ist damit ein Maß für die benötigte Energie. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke vom Radius  $r$  des magnetischen Partikels.



**Abbildung 3:** Qualitativer Zusammenhang zwischen Partikelgröße magnetischer Partikel und zugehöriger Koerzitivfeldstärke. Unterhalb einer materialspezifischen Partikelgröße geht die Koerzitivfeldstärke gegen null und superparamagnetisches Verhalten liegt vor. (angelehnt an <sup>[185]</sup>)

Durch das Vorhandensein nur einer einzigen magnetischen Domäne im Partikel und der damit verbundenen Gleichausrichtung aller im Material vorliegenden magnetischen Einzelmomente folgt, dass solche Partikel immer in magnetischer Sättigung vorliegen.

Wird die Partikelgröße bis unterhalb eines materialspezifischen Radius  $r_0$  verringert, sinkt der Wert für  $\Delta E_\alpha$  unterhalb der vorherrschenden thermischen Energie  $E_{th}$ , die durch  $k_B \cdot T$  definiert ist ( $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : absolute Temperatur). Durch den thermischen

Energieeintrag kommt es zum permanenten Wechsel zwischen den beiden Magnetisierungsrichtungen des Partikels. Ohne vorherrschendes äußeres Magnetfeld kann keine Magnetisierung des Materials gemessen werden, es verhält sich wie ein Paramagnet. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, richten sich die magnetischen Momente nach diesem aus und die Partikel verhalten sich wie starke Ferromagneten. Anders als bei Ferromagneten verschwindet die Magnetisierung nach dem Entfernen des externen Felds jedoch wieder vollständig. Dieses Verhalten wird Superparamagnetismus genannt.<sup>[60]</sup> Eine typische Magnetisierungskurve für ein superparamagnetisches Material ist ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt. Die Temperatur oberhalb derer dieser Effekt bei gegebener Partikelgröße auftritt, wird Blocking-Temperatur  $T_B$  genannt.<sup>[60]</sup> Die Magnetisierungsrichtung eines betrachteten Partikels wechselt oberhalb  $T_B$  sehr schnell und aus makroskopischer Zeitskala nicht messbar. Dieses Verhalten wurde erstmals von Louis Néel 1949 theoretisch betrachtet. Néel erarbeitete eine Formel (3),<sup>[184]</sup> die die Frequenz, in der die Magnetisierungsrichtung sich oberhalb  $T_B$  ändert, beschreibt. Diese kann wie folgt in einer Arrhenius-artigen Form geschrieben werden, wobei Néel  $f_0$  mit einem Wert in der Größenordnung  $10^9 \text{ s}^{-1}$  abschätzte.<sup>[60,186]</sup>

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{K_{\alpha}V}{k_B \cdot T}\right) \quad (3)$$

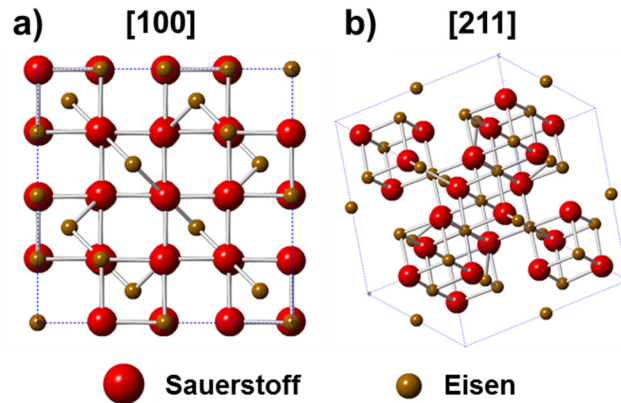
#### 3.1.3. Das Materialsystem Eisenoxid (Magnetit, Maghemit)<sup>1</sup>

Die beiden wichtigsten Konfigurationen des Eisenoxids aus der Sicht der magnetischen Eigenschaften sind Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Diese sind auch die Eisenoxidverbindungen, die überwiegend für magnetische Zwecke eingesetzt werden. Die Strukturen beider Materialien sind eng miteinander verwandt.

Magnetit liegt in inverser Spinellstruktur vor.<sup>[187]</sup> Es hat eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle, die aus 8 Formeleinheiten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aufgebaut ist. Die 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen liegen in enger Packung entlang der Raumrichtung  $[111]$ .<sup>[187]</sup> Die Struktur des Magnetit enthält sowohl  $\text{Fe(III)}$ - als auch  $\text{Fe(II)}$ -Ionen, womit die Summenformel als  $\text{Fe(III)[Fe(II)Fe(III)]O}_4$  geschrieben werden kann. In der Einheitszelle sind die Hälfte der 32 Oktaederlücken mit  $\text{Fe(II)}$ - und  $\text{Fe(III)}$ -Ionen sowie ein Achtel der 64 Tetraederlücken mit  $\text{Fe(III)}$ -Ionen besetzt.<sup>[188]</sup> Graphisch ist die Struktur in Abbildung 4 in den Raumrichtungen  $[100]$  und  $[211]$  dargestellt.

---

<sup>1</sup> Das folgende Kapitel wurde teilweise bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.



**Abbildung 4:** Graphische Darstellung der inversen Spinellstruktur von Magnetit in den Raumrichtungen [100] und [211].

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Die atomaren magnetischen Momente der Ionen auf den Oktaederplätzen (besetzt von Fe(II)- und Fe(III)-Ionen) interagieren nach dem Model der Quantenmechanik auf parallele Weise miteinander und addieren sich dadurch. Die atomaren magnetischen Momente der Ionen auf den Tetraederplätzen (besetzt von Fe(III)-Ionen) und die der Oktaederplätze interagieren aufgrund des  $127^\circ$  Fe-O-Fe Bindungswinkels antiparallel zueinander und lösen sich damit auf.<sup>[187]</sup> Das magnetische Moment von Magnetit bei 0 K ist folglich  $4 \mu_B$  ((5 + 4 ungepaarte d-Elektronen von Fe(III) und Fe(II) auf Oktaederplätzen) - (5 ungepaarte d-Elektronen von Fe(III) auf Tetraederplätzen) =  $4 \mu_B$ ) mit dem Bohrsches Magneton  $\mu_B$ .<sup>[188]</sup>

Maghemit ist eine Art defektes Magnetit, da es neben dem Sauerstoff nur Fe(III)-Ionen enthält. Diese verteilen sich auf die Tetraeder- und Oktaederlücken, wobei der strukturelle Aufbau dem von Magnetit entspricht, mit 32  $O^{2-}$ -Ionen in der Einheitszelle. Das Fehlen der Fe(II)-Ionen wird durch die Bildung von Fehlstellen auf Oktaederlücken ausgeglichen.<sup>[190]</sup> Daraus resultiert eine Anzahl von  $21 \frac{1}{3}$  Fe(III)-Ionen und  $2 \frac{2}{3}$  Fehlstellen in der Einheitszelle. Insgesamt werden pro Einheitszelle 8 Tetraederlücken mit Fe(III)-Ionen besetzt. Die Restlichen verteilen sich statistisch auf den Oktaederlücken. Ähnlich dem Magnetit addieren sich die magnetischen Momente der Ionen auf gleichen Gitterplätzen positiv, wohingegen die magnetischen Momente der Ionen auf Tetraederplätzen antiparallel zu denen auf Oktaederplätzen ausgerichtet sind und sich demnach gegenseitig auflösen. Da beide Materialien durch ihre Kristallstruktur sowohl parallel als auch antiparallel zueinander ausgerichtete magnetische Momente aufweisen, werden sie als ferrimagnetische Materialien bezeichnet.

#### 3.1.4. Dotierung von Eisenoxid-basierten magnetischen Nanopartikeln

Die Sättigungsmagnetisierung eines magnetischen Materials ist eine der wichtigsten Materialeigenschaften, denn nur eine ausreichend hohe erreichbare Sättigungsmagnetisierung erlaubt es, das in einem Prozess eingesetzte magnetische Material durch gezieltes Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes zu manipulieren. Bei Prozessen mit dem Ziel einer magnetischen Abtrennung hängt die Schnelligkeit dieses Prozesses zum Beispiel unter anderem von der maximalen Sättigungsmagnetisierung des Materials ab. Aus diesem Grund ist die Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung ein zentrales Aufgabenfeld vieler Forschergruppen. Die magnetischen Eigenschaften und damit auch die Sättigungsmagnetisierung von Partikeln hängen im Wesentlichen von fünf Faktoren ab, nämlich der Partikelgröße, der Partikelform, dem Partikelbau (zum Beispiel als Kern-Schale-Modifikation), der chemischen Zusammensetzung und dem strukturellen Aufbau des Materials.<sup>[180]</sup> Auf diese Faktoren kann durch gezielte Syntheseführung Einfluss genommen werden. Für Eisenoxid-basierte magnetische Partikel, welche durch nasschemische Verfahren hergestellt werden (z. B. Magnetit), wird vor allem die Dotierung mit geeigneten Fremdelement-Ionen während der Synthese angewendet.

Wie in Kapitel 3.1.3 detaillierter ausgeführt, kristallisiert Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in einer inversen Spinellstruktur, in der sowohl Fe(II)- als auch Fe(III)-Ionen auf den Oktaeder- und Tetraederlücken platziert sind.<sup>[187]</sup> Durch die Anordnung der Fe(II)- und Fe(III)-Ionen im Kristallgitter auf den entsprechenden Lücken kommt es zur teilweisen Auslöschung der magnetischen Momente der Ionen. Maghemit ist eine Art defektes Magnetit, da es nur Fe(III)-Ionen enthält. Diese verteilen sich auf die Tetraeder- und Oktaederlücken. Das Fehlen der Fe(II)-Ionen wird durch die Bildung von Fehlstellen auf Oktaederlücken ausgeglichen.<sup>[190]</sup> Eine einleuchtende Möglichkeit, die Magnetisierung dieser Materialien zu steigern, ist es, die Fe(III)-Ionen auf den Tetraederlücken durch unmagnetisches Material zu ersetzen, um damit den magnetischen Gegenspieler zu entfernen. Dies gestaltet sich jedoch nicht einfach, da kein direkter Einfluss auf die atomare Struktur genommen werden kann. Die Einflussnahme kann nur indirekt durch die Bereitstellung geeigneter Bedingungen während der Synthese des Materials erfolgen.

Der Austausch von Eisenionen auf den Tetraederlücken von Magnetit mit nicht-magnetischen Metall-Kationen wurde bereits mehrfach publiziert.<sup>[53,191–195]</sup> Dabei muss das eingesetzte unmagnetische Material während der Synthese anwesend sein. Der

bekannteste Vertreter dieser unmagnetischen Substanzen ist Zink,<sup>[53,193,194,196–200]</sup> welches laut Literatur vornehmlich die Tetraederplätze während der nasschemischen Nanopartikelsynthese besetzt und dabei Fe(III) ersetzt.<sup>[53]</sup> Um die Ladungsneutralität wieder herzustellen, wird für jedes eingebaute  $Zn^{2+}$ -Ion ein  $Fe^{2+}$ -Ion auf einem Oktaederplatz zu einem  $Fe^{3+}$ -Ion oxidiert. Dies führt zu einem deutlichen Anstieg der Sättigungsmagnetisierung des resultierenden Materials. Ab einer kritischen Zinkkonzentration kommt es zu Superaustauschwechselwirkungen zwischen den Fe(III)-Ionen auf den Oktaederplätzen, sodass sich deren magnetische Momente teilweise umkehren und es zu keinem weiteren Anstieg der Magnetisierung kommt. Schematisch ist der Austausch der Eisen-Ionen auf den Tetraederlücken mit Zink in Abbildung 5 dargestellt.

Zinkanteil	Tetraederplatz $Fe^{3+}$ ( $5\mu B$ )	Oktaederplatz $Fe^{3+}$ ( $5\mu B$ ) $Fe^{2+}$ ( $4\mu B$ )		Magnetisches Gesamtmoment
x = 0	↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
x = 0,1	↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
x = 0,2	↓↓↓↓↓ ↓↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
x = 0,3	↓↓↓↓↓ ↓↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑
x = 0,4	↓↓↓↓↓ ↓	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑ ↑	↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑

**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Austauschs von  $Fe^{3+}$ -Ionen auf den Tetraederlücken mit  $Zn^{2+}$ -Ionen in Magnetit und resultierendes magnetisches Gesamtmoment für die Summenformel  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ . Es sind jeweils 10 Formeleinheiten  $Fe_3O_4$  dargestellt. Ein Pfeil entspricht dabei jeweils dem magnetischen Gesamtmoment eines Fe-Ions (blauer Pfeil =  $5\mu B$ , roter Pfeil =  $4\mu B$ ). Das Verhalten bei kritischer Zinkkonzentration ist bei  $x = 0,4$  dargestellt.

Nicht dotierte Magnetit-Nanopartikel zeigen eine Sättigungsmagnetisierung von ca. 30 bis ca. 75 emu/g.<sup>[52,53,103,63]</sup> Durch eine Dotierung mit Zink können, je nach Prozessführung und eingesetztem Dotiermaterial, Sättigungsmagnetisierungen von 70 bis über 90 emu/g<sup>[53,193,194,197]</sup> erreicht werden. Auch der Einsatz von Mg, Mn, Co, Ni, Ba, Sn und Cu ist bekannt und bereits publiziert.<sup>[53,195,201–208]</sup>

### 3.1.5. Magnetische Abtrennung

Bei der magnetischen Abtrennung von Partikeln aus Fluiden setzt ein Zusammenspiel mehrerer wirkender Kräfte ein. Um eine magnetische Abtrennung realisieren zu können, muss die magnetische Kraft, die auf den Partikel wirkt, die anderen wirkenden Kräfte übertreffen. Im Folgenden werden die einzelnen Kräfte beschrieben.

#### *Schwerkraft*

Ein Partikel im Fluid ist immer der Schwerkraft  $F_g$  ausgesetzt, was zur Sedimentation des Feststoffs in der Flüssigkeit führt. Diese Kraft ist allgemein zum Boden hin gerichtet. Mathematisch beschrieben wird die Schwerkraft mit der folgenden Formel (4)

$$\vec{F}_g = (\rho_p - \rho_f) \cdot V_p \cdot \vec{g} \quad (4)$$

mit dem Volumen des Partikels  $V_p$ , der Dichte des Partikels  $\rho_p$ , der Dichte der Flüssigkeit  $\rho_f$  und der Schwerebeschleunigung  $g$  mit dem Wert  $9,81 \text{ m/s}^2$ .

#### *Strömungswiderstand*

Der Bewegung eines Partikels im Fluid entgegen wirkt der sogenannte Strömungswiderstand. Das Stokessche Gesetz (5)<sup>[209]</sup> bietet eine Möglichkeit, diese Kraft  $F_w$  mathematisch zu beschreiben. Dabei wird sowohl eine Kugelform des Partikels als auch eine vorherrschende laminare Strömung angenommen.

$$\vec{F}_w = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v} \quad (5)$$

Hier sind  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit,  $r$  der Radius des Partikels und  $v$  die Geschwindigkeit des Partikels.<sup>[210,211]</sup>

#### *Brownsche Bewegung*

Ist der Partikel klein genug, genügt die thermische Energie, um eine Bewegung in der Flüssigkeit zu induzieren. Dieser Effekt wird Brownsche Bewegung genannt. Die Bewegungsrichtung ist dabei zufällig und kann nicht vorhergesagt werden. Im Allgemeinen gilt, dass die Brownsche Bewegung ab unterhalb einer Partikelgröße von  $1 \mu\text{m}$  an Relevanz gewinnt. Eine grobe Abschätzung der Größenordnung der resultierenden Kraft  $F_B$  kann wie folgt gegeben werden (6).<sup>[211,212]</sup>

$$F_B \cong \frac{k_B \cdot T}{2 \cdot r} \quad (6)$$

#### *Magnetkraft*

Die Beschreibung der Magnetkraft ist ein hoch komplexes Feld, da magnetische Kräfte nie zielgerichtet, sondern stets auf den ganzen Raum, den sie durchdringen, wirken. Der Anschaulichkeit halber wird sich hier auf den eindimensionalen Fall beschränkt. Die magnetische Kraft in x-Richtung  $F_{m,x}$  auf einen sphärischen Partikel ist abhängig von

dessen Volumen  $V_p$  und dessen Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und kann mit der magnetischen Permeabilität von Vakuum  $\mu_0$  wie folgt berechnet werden:<sup>[210]</sup>

$$F_{m,x} = \mu_0 \cdot M_S \cdot V_p \cdot \frac{dH_{ext,x}}{dx} \quad (7)$$

#### 3.1.5.1. Magnetische Abtrennung einer größeren Anzahl an Partikeln

Die bis hierher vorgestellten Zusammenhänge gelten streng genommen nur bei der Betrachtung eines einzelnen Partikels im magnetischen Feld. Bei der Abtrennung von Partikeln aus Fluiden ist in der Regel aber eine Vielzahl von Partikeln am Prozess beteiligt, sodass es zu Wechselwirkungen zwischen den Partikeln kommen kann. Wird durch ein äußeres Magnetfeld in einem Partikel eine Magnetisierung induziert, erzeugt dieser selbst ein kleines magnetisches Feld, welches auf die ihn umgebenden Partikel wirkt. Vorausgesetzt, dass keine sterische oder elektrostatische Stabilisierung der Partikel im Fluid vorhanden ist, kommt es zur magnetischen Agglomeration der Partikel. Die daraus resultierende Vergrößerung des Partikelvolumens führt nach Formel (7) zu einer Vergrößerung der magnetischen Kraft, die auf die Partikel wirkt und damit zu einer effektiveren und schnelleren Abtrennung. Handelt es sich bei den Partikeln um ferro- oder ferrimagnetisches Material, bleiben diese auch bei Entfernen des externen Magnetfelds magnetisiert und die Agglomerate bleiben bestehen, was zu Problemen beim Redispersieren führt. Superparamagnetische Partikel hingegen verlieren ihre Magnetisierung nach Entfernen des externen Magnetfelds wieder, sodass einer anschließenden Dispersierung nichts entgegensteht.

#### 3.1.5.2. Magnetische Abtrennung von Nanopartikeln

Beim Einsatz von magnetischen Nanopartikeln in Flüssigkeiten kann es zu einem besonderen Verhalten kommen. Sind die Partikel sehr klein, fein verteilt und in der Flüssigkeit sterisch oder elektrostatisch gut stabilisiert, kommt es dazu, dass die von außen aufgebrachte Magnetkraft geringer ist, als die Kraft, die durch die Brownsche Bewegung und die Abstoßung durch die Stabilisierung induziert wird. In diesem Fall ist es nicht möglich, die Partikel durch Anlegen eines Magnetfeldes aus der Flüssigkeit zu entfernen.<sup>[103,213]</sup>



## 3.2. Grundlagen Mößbauer- und XAFS-Spektroskopie

Sowohl die Mößbauer- als auch die Röntgenabsorptionsfeinspektroskopie (XAFS, X-ray absorption fine structure) werden in dieser Arbeit an verschiedenen Stellen eingesetzt. Aufgrund der hohen Komplexität dieser Analysemethoden sollen im folgenden Kapitel deren Grundlagen etwas genauer erläutert werden.

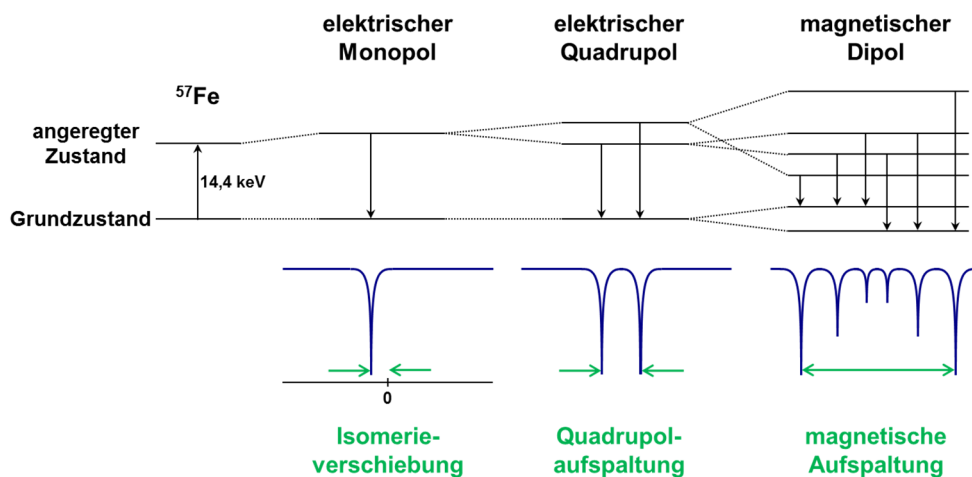
### 3.2.1. Mößbauer-Spektroskopie (MS)

Der Mößbauer-Effekt, welcher auch als rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen beschrieben werden kann, wurde von Rudolf L. Mößbauer im Jahr 1958 entdeckt. Bei der MS wird sich zu Nutze gemacht, dass ein  $\gamma$ -Quant, das beim Übergang eines angeregten Kerns in seinen Grundzustand emittiert wird, von einem anderen Kern des gleichen Nuklids resonant absorbiert werden kann, sodass dieser in einen angeregten Zustand übergeht. Nach der materialspezifischen Halbwertszeit kommt es wiederum zum Übergang in den Grundzustand, wobei entweder wieder ein  $\gamma$ -Quant emittiert wird (Resonanzfluoreszenz) oder ein sogenanntes Konversionselektron das Atom verlässt. Aufgrund der Impulserhaltung erfährt das emittierende Atom einen Rückstoß. Die dabei auftretende Rückstoßenergie ist bei freien Atomen (in Gasen und Flüssigkeiten) größer als die Halbwertsbreite der eingestrahlten Strahlung, sodass keine aussagekräftige Messung möglich ist. Deshalb werden mit der MS vorwiegend Feststoffe analysiert.

Um die Spektroskopie betreiben und dabei die Intensität von Absorption oder Fluoreszenz in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie messen zu können, muss die Emissionsenergie der  $\gamma$ -Quanten aus der Quelle kontinuierlich in einem gewissen Bereich variiert werden. Dies wird durch eine Relativbewegung zwischen Quelle und Probe unter der Ausnutzung des Doppler-Effekts realisiert. Aus diesem Grund werden die resultierenden Graphen nicht mit der Angabe der Energie, sondern der anliegenden Geschwindigkeit der Relativbewegung aufgetragen. Stimmt die Energie des eingestrahlten  $\gamma$ -Quants exakt mit der Anregungsenergie des untersuchten Kerns überein, kommt es zur Absorption, was durch die Aufnahme eines Transmissionsspektrums nachgewiesen werden kann. Die Lage und Anzahl der erhaltenen Peaks im Transmissionsspektrum geben Aufschluss über Wechselwirkungen zwischen dem untersuchten Kern und seiner unmittelbaren Umgebung. Bei der Anwendung der Methode liegt das Augenmerk nicht auf der Beobachtung des eigentlichen Effekts der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption. Vielmehr können Auswirkungen der

materialeigenen elektrischen und magnetischen Felder auf die Energieniveaus der Kerne ermittelt werden, was Rückschlüsse auf die chemische Beschaffenheit und Umgebung der betrachteten Atomkerne zulässt. Gebräuchlich sind die  $^{57}\text{Fe}$ -, bzw.  $^{119}\text{Sn}$ -MS zur Analyse von Materialien, die Fe und Sn enthalten, wobei in der vorliegenden Arbeit ausschließlich  $^{57}\text{Fe}$ -MS eingesetzt wird.<sup>[214–217]</sup>

In Mößbauer-Spektren sind grundsätzlich drei unterschiedliche, für das untersuchte Material spezifische Informationen enthalten, die durch Wechselwirkungen zwischen Kern und umliegenden Elektronen entstehen. Abbildung 6 zeigt die Auswirkungen der Wechselwirkungen auf die Mößbauer-Spektren.



**Abbildung 6:** Auswirkungen der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Kern und umliegenden Elektronen auf die Mößbauer-Spektren und die Energieniveaus des Kerns. (angelehnt an <sup>[218]</sup>)

Die sogenannte Isomerieverschiebung (IS) wird durch elektrische Monopol-Wechselwirkungen ausgelöst. Mit IS lassen sich Aussagen über den Oxidationszustand, die Bindungsart bei kovalenten Bindungen und die Elektronegativität von vorhandenen Liganden treffen. Durch elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen des Kernquadrupolmoments und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort kommt es zur sogenannten Quadrupolaufspaltung und damit zur Aufspaltung des Peaks in ein Dublett. Der Abstand zwischen den beiden entstehenden Dublett-Peaks korreliert dabei mit der Symmetrie der Ladungsverteilung um den Kern. Es gilt dabei, je unsymmetrischer die Ladungsverteilung, desto größer die Aufspaltung. Als dritte Wechselwirkung kommt es bei ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Stoffen durch Dipol-Wechselwirkungen zur sogenannten magnetischen Aufspaltung der Signale, welche durch interne magnetische Felder ausgelöst wird. Diese Wechselwirkung erzeugt die Aufspaltung der Signale in ein Sextett. Die Größe der Aufspaltung lässt direkt auf die internen magnetischen Felder

zurückschließen. Insgesamt können so aus den Mößbauer-Spektren Rückschlüsse auf Oxidationszahl, elektronische Umgebung um die Kerne sowie magnetische Eigenschaften der enthaltenen Eisen-Spezies gezogen werden.<sup>[214-217]</sup>

#### 3.2.2. XAFS-Spektroskopie

Mithilfe der XAFS-Spektroskopie können Veränderungen in der elektronischen Struktur und der lokalen Geometrie von kristallinen, aber vor allem auch von nichtkristallinen Materialien untersucht werden. Dadurch ist sie eine ideale Untersuchungsmethode für amorphe Materialien. Die XAFS-Spektroskopie basiert auf dem Phänomen, dass Röntgenphotonen spezifisch von einem bestimmten Element durch die Anregung von kernnahen Elektronen absorbiert werden. Das untersuchte Element wird dabei durch die Verwendung der elementspezifischen Anregungsenergie der Röntgenstrahlung ausgewählt und ein kleiner Bereich um diese Energie mit monochromatischen Röntgenstrahlen abgescannt. Üblicherweise wird dafür Synchrotronstrahlung verwendet.

Ist die Energie der auftreffenden Strahlung groß genug, um ein Elektron anzuregen, wird dieses auf einen höherenergetischen Zustand angehoben und dadurch der elektronische Zustand des absorbierenden Atoms analysiert. Daraus resultiert eine steile Absorptionskante an der Schwellenenergie, die über die Messung der durch die Probe transmittierten Röntgenstrahlung veranschaulicht werden kann. Dieser Teil des XAFS-Spektrums wird auch Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES, X-ray absorption near-edge structure) genannt und liefert zum Beispiel Informationen über den Oxidationszustand, die Hybridisierung und Änderungen in der Komplexierung von Komplexverbindungen. Folglich erlaubt XANES die Ermittlung der lokalen chemischen Struktur des absorbierenden Elements.<sup>[219]</sup>

Mit größer werdender Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung (typischerweise 50 - 1000 eV oberhalb der Absorptionskante), erhalten die angeregten Photoelektronen genügend Energie, um das Atom verlassen zu können. Diese quasi-freien Elektronen werden an den Elektronenwolken der benachbarten Atome gestreut, wodurch ein spezifisches Interferenzmuster in einem weiteren Teil des XAFS-Spektrums entsteht. Dieser Teil des Spektrums wird EXAFS-Spektrum (extended X-ray absorption fine structure) genannt. Die Fourier-Transformation des hintergrundbereinigten EXAFS-Spektrums zeigt die quasi-radiale Verteilung der Elektronendichten um das absorbierende Element.<sup>[214,220]</sup>

Durch die Verwendung numerischer Analysemethoden, welche Computersimulationen von Modellstrukturen verwenden, ist es möglich, die lokale Geometrie des absorbierenden Atoms zu rekonstruieren. Es sind verschiedene Simulationscodes verfügbar, denen meist unterschiedliche theoretische Herangehensweisen zugrunde liegen.<sup>[221,222]</sup>

#### **3.3. Herstellung komplexer Partikel**

Die Herstellung und Anwendung von (Nano-)Partikeln ist bereits seit vielen Jahren Gegenstand von Forschung und Entwicklung. Es ist daher nicht verwunderlich, dass es Partikel mit den unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften gibt. Sie besitzen besondere magnetische,<sup>[52,223]</sup> elektrische,<sup>[224–226]</sup> optische,<sup>[225,227,228]</sup> oder mechanische<sup>[229]</sup> Eigenschaften oder werden in der Katalyse<sup>[230]</sup> eingesetzt. Es ist auf der anderen Seite jedoch sehr selten, dass ein einziges Partikel aus einem einzigen Material viele verschiedene der genannten Eigenschaften auf sich vereint. Aus diesem Grund wird schon seit längerem daran geforscht, (partikuläre) Materialien mit verschiedenen Eigenschaften zu multifunktionalen Einheiten zusammenzuführen, um so die jeweiligen spezifischen Eigenschaften in einem Partikelsystem zu vereinigen.

Die Herstellmethoden der bereits bekannten multifunktionalen Partikel lassen sich in zwei grundsätzliche Herangehensweisen aufteilen. Die schon länger bekannte und angewendete Methode funktioniert nach dem Bottom-up-Prinzip, welches bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurde. Wie die Bezeichnung Bottom-up bereits andeutet, werden die Partikel in diesem Fall aus den molekularen bzw. atomaren Grundbausteinen synthetisch aufgebaut. In der Regel kommt hierbei ein Kern-Schale-Aufbau zum Einsatz. Es wird also zunächst der Kernbestandteil hergestellt und in einem zweiten Schritt eine Hülle aus dem gewünschten zweiten Material um den Kern aufgebaut. So kann dann sowohl die spezifische Eigenschaft des Kerns als auch die der Hülle genutzt werden. Prinzipiell können auf diese Weise sehr viele Beschichtungen durchgeführt werden, was jedoch je nach gewünschtem Material sehr aufwändig sein kann, denn für jede neue Schicht muss das spezifische chemische Milieu für die Synthese bereitgestellt werden und auch die Kompatibilität der verschiedenen Materialien zueinander muss gewährleistet sein, um eine dauerhafte Verbindung der Materialien zu erhalten.

Die zweite Herangehensweise ist relativ neu und vergleichbar mit den Arbeiten in der Molekularchemie. In der Mitte des 20. Jahrhunderts gingen die Forscher von der Herstellung einzelner spezieller Moleküle dazu über, diese in komplexeren Strukturen

zusammenzuführen, was zur Entstehung des Fachbereichs der supramolekularen Chemie führte.<sup>[231]</sup> Diese Methode des Zusammenführens kleiner bereits bestehender Bausteine kann auch auf den hier beschriebenen Fall übertragen werden, mit dem einzigen Unterschied, dass nicht Moleküle sondern (Nano-)Partikel als Grundbausteine dienen. Die entstandenen Partikel werden Suprapartikel genannt.<sup>[232]</sup> Die Größe, Zusammensetzung und der Aufbau der so erzeugten Partikel ist nicht nur von den verwendeten Materialien, sondern auch von der geeigneten Prozessführung und den angewandten Synthesemethoden abhängig. Prinzipiell können auf diese Weise eine größere Bandbreite an multifunktionalen Partikeln hergestellt werden, als es mit der vorher vorgestellten Methode möglich ist, denn die Limitierung durch die chemische Kompatibilität während des Syntheseprozesses fällt hier weg.<sup>[232]</sup>

#### **3.4. Sorption von in Fluiden gelösten Substanzen – im Speziellen Phosphat**

##### **3.4.1. Sorptionsmechanismen**

Die Begriffe Adsorption und Desorption beschreiben Grenzflächenreaktionen zwischen zwei verschiedenen Stoffen, die über ihre Oberfläche miteinander wechselwirken. Bei der Adsorption lagert sich ein Adsorptiv, wie beispielsweise ein bestimmtes Molekül, aus der flüssigen Phase oder der Gasphase an der Oberfläche eines Adsorbens (in dieser Arbeit auch Adsorbentmaterial genannt) an. Die Entfernung des gebundenen Moleküls wird als Desorption bezeichnet. Grundsätzlich lassen sich verschiedenste Arten von Materialien als Adsorbens einsetzen, da diese immer auf den jeweils zu adsorbierenden Zielstoff angepasst sein müssen. Es lässt sich jedoch sagen, dass eine Voraussetzung für ein gutes Adsorbens eine große Oberfläche im Vergleich zur Masse bzw. zum Volumen ist. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf die Adsorption von in Flüssigkeit gelösten Molekülen an Festkörpern.<sup>[233]</sup>

Im Allgemeinen kann bei der Adsorption zwischen den Bindungsmechanismen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden. Diese unterscheiden sich durch die Art der bei der Adsorption auftretenden Kräfte. Bei der Physisorption erfolgt die Bindung durch physikalische Kräfte wie den Van-der-Waals-Kräften. Dabei wird die Bindung zum Beispiel durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgebaut. Die Bindung ist energetisch schwach, weshalb es schon bei kleinen Änderungen der Umgebungsbedingungen wie beispielsweise der Temperatur oder der Adsorptivkonzentration zur

Desorption kommen kann. Die Wechselwirkungen sind nicht richtungsgebunden und haben eine lange Reichweite, wodurch bei der Physisorption auch eine mehrlagige Adsorption erfolgen kann. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Chemisorption zur Ausbildung einer chemischen Bindung des Adsorptivs mit dem Adsorbens. Die Bindungsstärke der Chemisorption ist in der Regel größer als die der Physisorption. Durch den Zwang zur kovalenten Bindung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist die Oberflächenbelegung bei der Chemisorption auf eine Monolage beschränkt. Im Vergleich zur Physisorption ist die Bindungsstärke wesentlich größer, wodurch eine Desorption mit höherem Energieaufwand verbunden ist. Eine weitere Art der Adsorption ist der sogenannte Ionenaustausch. Dabei wird ein auf dem Adsorbens bereits gebundenes Ion durch das in der Flüssigkeit gelöste ionische Adsorptiv ausgetauscht.<sup>[233]</sup>

#### **3.4.2. Sorptionsmodelle – Kinetik, Isothermen**

Sorptionsprozesse unterliegen den Prinzipien der Kinetik und der Thermodynamik. Die Kinetik einer Reaktion beschreibt die Änderung der Stoffkonzentrationen mit der Zeit. Bei einer Adsorptionsreaktion ist dies zum Beispiel der Rückgang der Konzentration des adsorbierten Stoffs in der Lösung. Adsorptionsisothermen stellen den Gleichgewichtszustand der Adsorptionsreaktion dar. Die verschiedenen bekannten Isothermenmodelle wie das Freundlich-, Langmuir- oder BET-Modell geben eine mathematische Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts basierend auf unterschiedlichen Annahmen zur Art der Adsorption. Ein Beispiel für eine solche Annahme ist die Art der Belegung der Oberfläche während der Adsorption. So geht das Langmuir-Modell von maximal einer Monolage aus, mit dem BET-Modell kann auch eine mehrlagige Adsorption beschrieben werden.

Wie bereits erwähnt, beschäftigt sich die Kinetik mit dem zeitlichen Ablauf einer Reaktion. Bei einer Adsorptionsreaktion auf Feststoff in flüssigem Medium wird der gelöste Zielstoff an der fest-flüssig-Phasengrenze am Adsorbentmaterial gebunden. Dabei kann die Adsorption in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten ablaufen. Diese Schritte können zum Beispiel die Diffusion aus dem Medium zur Grenzfläche Feststoff-Flüssigkeit sein oder die Diffusion des Zielstoffs auf der Oberfläche des Adsorbentmaterials zu dem Bereich, in dem die Bindung stattfinden kann. Bei vielen Sorptionsprozessen finden dabei diffusive Transportreaktionen statt. Der langsamste dieser ablaufenden Schritte ist dabei im Allgemeinen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

Für die Kinetik einer Adsorptionsreaktion wurden bereits einige Modelle entwickelt, welche die verschiedenen möglichen Einflussfaktoren wie chemische Reaktionen oder Diffusionsvorgänge unterschiedlich berücksichtigen. Zwei der gebräuchlichsten Modelle für die Charakterisierung der beschriebenen Adsorptionsreaktion sind das pseudo-first-order und das pseudo-second-order Modell. Allgemein gilt, dass das pseudo-first-order Modell Prozesse sehr gut beschreibt, bei denen Diffusion durch eine Grenzschicht stattfindet.<sup>[234]</sup> Das pseudo-second-order Modell kann gut angewendet werden, wenn Chemisorption vorliegt.<sup>[235]</sup>

Nachfolgend sind die Gleichungen für pseudo-first-order (Formel (8)) und pseudo-second-order Modell (Formel (9)) in originaler (links) und linearisierter Form (rechts) dargestellt.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \rightarrow \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (8)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \rightarrow \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Dabei bezeichnen  $k_1$  bzw.  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion,  $q_e$  die Menge an adsorbiertem Zielstoff im Gleichgewicht und  $q_t$  die Menge an adsorbiertem Zielstoff zu einer beliebigen Adsorptionszeit  $t$ . Für die Integration werden hierbei die Randbedingungen  $q_t = 0$  für  $t = 0$  und  $q_t = q_t$  für  $t = t$  gewählt. Durch die lineare Darstellung können die Konstanten  $q_e$  und  $k_1$  bzw.  $k_2$  leichter berechnet werden.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels dargelegt, beschreibt das Langmuir-Adsorptionsmodell die vollständige Belegung der Oberfläche während der Adsorption. Dies erfolgt unter der Annahme, dass die Adsorption in maximal einer molekularen Schicht stattfindet, dass alle Sorptionsplätze auf der Oberfläche gleichwertig sind und dass es keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen gibt.<sup>[236]</sup> Im Gegensatz dazu wird beim Freundlich-Modell die Maximalbeladung nicht mit einer Monolage festgelegt. Hier wird angenommen, dass bei größer werdender Beladung des Adsorbentmaterials durch Wechselwirkung der adsorbierten Zielstoffmoleküle miteinander immer weniger Zielstoff angelagert werden kann und die Adsorption dadurch begrenzt wird. Das Erreichen einer vollständigen Beladung, bei der alle vorhandenen Sorptionsplätze besetzt sind, ist nach diesem Modell nicht möglich.<sup>[237]</sup> Das BET-Modell, welches von den Wissenschaftlern Brunauer, Emmett und Teller entwickelt wurde, ist im Grundsatz eine Erweiterung des Langmuir-Modells. Dabei wird das Langmuir-Modell für den Fall

erweitert, dass der Zielstoff in sehr großer Konzentration im Medium vorliegt. Um diesen Bedingungen gerecht zu werden, ist im BET-Modell die Adsorption von mehreren molekularen Schichten des Zielstoffs übereinander erlaubt.<sup>[238]</sup> Theoretisch kann die Beladung damit bis ins Unendliche steigen.<sup>[233]</sup>

Nachfolgend sind die Gleichungen für Freundlich- (Formel (10)), Langmuir- (Formel (11)) und BET-Modell (Formel (12)) in originaler (links) und linearisierter Form (rechts) dargestellt.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \rightarrow \quad \ln q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (10)$$

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \rightarrow \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (11)$$

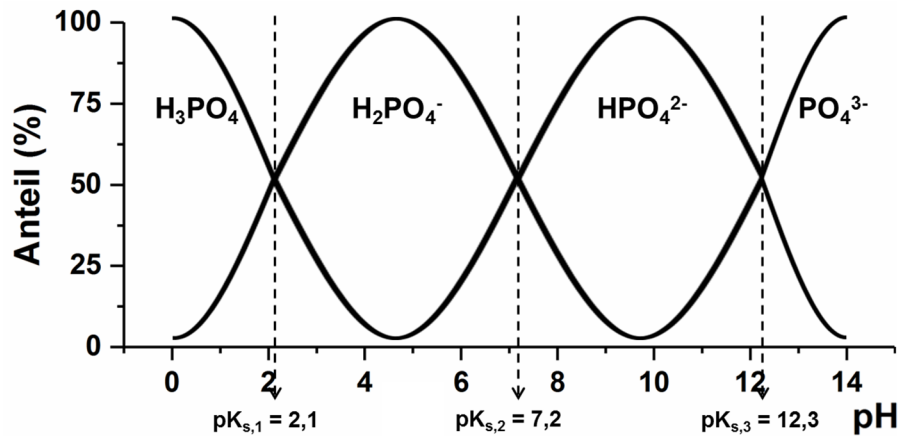
$$q_e = \frac{K_{BET} \cdot q_{max} \cdot C_e}{(C_0 - C_e) \cdot \left(1 + \frac{(K_{BET} - 1) \cdot C_e}{C_0}\right)} \quad \rightarrow \quad \frac{C_e}{q_e \cdot (C_0 - C_e)} = \frac{1}{K_{BET} \cdot q_{max}} + \frac{K_{BET}^{-1}}{K_{BET} \cdot q_{max}} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (12)$$

In den gezeigten Formeln ist  $C_e$  die Konzentration des gelösten Zielstoffs im Gleichgewicht und  $q_e$  die Aufnahmekapazität im Gleichgewicht.  $q_{max}$  beschreibt die maximale Konzentration des Zielstoffs auf der Oberfläche des Adsorbentmaterials,  $C_0$  die anfängliche Konzentration des Zielstoffs in Lösung und  $n$  eine Konstante.  $K_F$ ,  $K_L$  und  $K_{BET}$  bezeichnen die jeweiligen Sorptionskoeffizienten der Reaktion. Durch die lineare Auftragung der Messwerte können die ursprünglich unbekannt Parameter  $K_F$ ,  $K_L$ ,  $K_{BET}$ ,  $q_{max}$ ,  $C_0$  und  $n$  einfacher ermittelt werden.

### 3.4.3. Sorption von Phosphat

In dieser Arbeit geht es schwerpunktmäßig um die Adsorption von Orthophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) aus Wasser/Abwasser. Im kommunalen Abwasser kommt Phosphor außerdem in Form von Polyphosphaten und organischen Phosphorverbindungen wie Phosphonaten vor. Üblicherweise werden diese bei der Abwasserbehandlung durch mikrobiologische Prozesse oder Hydrolyse zersetzt, sodass hauptsächlich Orthophosphat vorhanden ist. Orthophosphat ist das Anion der Phosphorsäure und liegt dementsprechend je nach pH-Wert des Mediums in einem anderen Dissoziationszustand vor. Abbildung 7 zeigt die Zuordnung der verschiedenen vorliegenden Spezies zum entsprechenden pH-Bereich.





**Abbildung 7:** Dissoziationszustand der vorhandenen Phosphat-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert am Beispiel von Phosphorsäure in wässriger Lösung. (angelehnt an <sup>[239-241]</sup>)

Im für kommunales Abwasser relevanten pH-Bereich ( $\text{pH} = 6 - 8$ ) liegt das Phosphat entweder einfach ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) oder zweifach protoniert ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) vor, woraus eine einfache bzw. zweifache negative Ladung des Ions resultiert. Aus der Grafik wird ersichtlich, dass der pH-Wert einen sehr großen Einfluss auf das Sorptionsverhalten von Phosphat haben kann, denn die Ladung, die das Phosphat trägt, hängt direkt vom vorherrschenden pH-Wert der Lösung ab.

In der Literatur finden sich fünf wichtige Mechanismen, die die Sorption von Phosphat an verschiedenen Materialien beschreiben. Im Folgenden werden diese kurz erläutert. Je nach eingesetztem Adsorbentmaterial kann auch eine Mischung der hier vorgestellten Mechanismen vorliegen. Bei Layered Double Hydroxides (LDH) ist die Adsorptionsreaktion üblicherweise eine Mischung aus elektrostatischer Anziehung, Ionenaustausch und Ligandenaustausch.<sup>[242]</sup>

#### *Wasserstoffbrückenbindungen*

Hierbei handelt es sich um eine Art der Physisorption. Entscheidend für die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist das Vorhandensein einer Ladung im zu adsorbierenden Zielstoff. Dies ist für Phosphat im neutralen pH-Bereich der Fall. Bei genügend enger Annäherung kommt es zwischen dem elektronegativen Sauerstoffatom des Phosphat-Ions und einem elektropositiven Wasserstoffatom auf der Adsorbentoberfläche zu starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Bindungsstärke kann je nach Material von sehr schwach bis stark variieren. Üblicherweise tritt diese Form bei der Sorption auf Metalloxiden oder organischen Verbindungen auf.<sup>[243]</sup>

#### *Diffusion und Adsorption in der Porenstruktur poröser Materialien*

Besitzt das Adsorbiermaterial eine poröse und/oder amorphe Struktur, kann es zur Diffusion des Phosphats in die Porenstruktur kommen. Der Vorgang erfolgt zunächst sehr schnell, sodass in den ersten Minuten bis Stunden bereits ein Großteil der Kapazität ausgeschöpft ist. Im weiteren Verlauf kommt es im Material zur Diffusion des Phosphats in die Poren, wobei die Zeit bis zum Gleichgewicht mehrere Tage bis Wochen dauern kann. Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbiermaterial und Phosphat sind meist ausschließlich physikalischer Natur. Da das Phosphat in der Porenstruktur eingelagert wird, ist der Prozess meist nur teilweise oder auch gar nicht reversibel.<sup>[244]</sup>

#### *Ausfällung auf der Oberfläche*

Als weiterer Mechanismus Phosphat in Lösung zu binden, wird die Ausfällung unlöslicher Phosphatsalze auf der Oberfläche eines Adsorbiermaterials vorgeschlagen. Die im Fällungsprodukt enthaltenen Ionen müssen dabei in Lösung vorliegen und deren Konzentrationen müssen oberhalb der Löslichkeitsgrenze des auszufällenden Salzes sein. Als Beispielmaterien, bei denen diese Art der Phosphatbindung auftritt, werden Goethit, ZnAlZr-LDH und LiAl-Cl-LDH genannt. Der Mechanismus erfolgt, indem das Phosphat zunächst auf der Materialoberfläche als Komplex gebunden wird. Das für die Fällungsreaktion nötige Gegenion (z. B. Fe oder Zn) löst sich vom Adsorbiermaterial und fällt mit dem komplexierten Phosphat als unlöslicher Niederschlag auf der Oberfläche aus.<sup>[157,245–247]</sup>

#### *Elektrostatische Anziehung und Ionenaustausch*

Die elektrostatische Anziehung beschreibt die attraktive Wirkung zweier ungleichnamig geladener Substanzen. Im Fall der Adsorption von Phosphat kommt es zur elektrostatischen Anziehung des negativ geladenen Phosphat-Ions und der positiv geladenen Oberfläche des Adsorbiermaterials. Meist handelt es sich dabei um Metalloxide oder -hydroxide, die Hydroxyl-Ionen auf der Oberfläche tragen. Die Ausbildung einer Oberflächenladung im Medium Wasser ist dabei sehr vom pH-Wert abhängig. Der sogenannte point of zero charge (PZC) beschreibt den pH-Wert, bei dem die Oberfläche eines Materials im Medium eine netto-Ladung von null besitzt. Fällt der pH-Wert unterhalb des PZC, werden die Hydroxyl-Ionen auf der Oberfläche protoniert und die Oberfläche des Materials wird positiv geladen. Entsprechend kann es zur Bindung des Phosphats kommen. Bei steigendem pH-Wert kommt es zur Deprotonierung der

Hydroxyl-Ionen und schließlich zur Ausbildung einer negativen Oberflächenladung für  $\text{pH} > \text{PZC}$ , was eine Bindung des Phosphats verhindert.<sup>[248,249]</sup> Sind auf dem Adsorbiermaterial bereits Ionen gebunden, kommt es zum Austausch dieser gebundenen Ionen (z. B. Hydroxid-Ionen oder Chlorid-Ionen) mit den in der Lösung vorhandenen Phosphat-Ionen. Es handelt sich dabei um einen stöchiometrischen Prozess, bei dem strikt die Ladungsneutralität eingehalten wird. Der Ionenaustausch ist ein sehr schneller und reversibler Prozess, der ausschließlich auf physikalischen Wechselwirkungen wie elektrostatischen Kräften basiert. Allgemein gilt, dass sich Ionen, die in höherer Konzentration vorliegen, einen kleineren Radius und größere Ladung besitzen, bevorzugt auf der Oberfläche des Adsorbiermaterials anlagern.<sup>[113,250–253]</sup>

#### *Ligandenaustausch*

Der Begriff Ligand wird vor allem in der Komplexchemie gebraucht. Er beschreibt Ionen oder Moleküle, die sich um ein zentrales Metall-Atom anordnen und mit diesem eine Komplexverbindung eingehen. Üblicherweise stellt der Ligand freie Elektronenpaare zur Verfügung, er fungiert also als Elektronendonator, wobei das zentrale Metall-Atom als Akzeptor fungiert. Phosphat besitzt in ionischer Form ebenfalls freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom und kann deshalb als Ligand dienen. Typische Adsorbiermaterialien für diese Art von Adsorption sind Metalloxide und -hydroxide. Der Ligandenaustausch ist ein sehr schneller Prozess. Er wird im Zusammenhang mit Adsorption auch als spezifische Sorption bezeichnet, denn üblicherweise ist die Interaktion zwischen Adsorbieroberfläche und Ligand sehr selektiv. Der Prozess zählt zur Chemisorption und ist nicht immer reversibel. Ähnlich wie beim Ionenaustausch kommt es beim Ligandenaustausch zum Tausch bereits auf der Oberfläche angelagerter Anionen (z. B. Hydroxid-Ionen) mit den Phosphat-Ionen. Anders als beim Ionenaustausch bildet sich hier allerdings eine kovalente Bindung aus.<sup>[118,242]</sup>

### **3.5. Komplexverbindungen und Metal-Organic Frameworks**

Der Begriff Komplexverbindung geht zurück auf Alfred Werner, der diese erstmals 1893 beschreibt.<sup>[254]</sup> Es handelt sich dabei um Verbindungen höherer Ordnung, die nicht aus einzelnen Atomen, sondern aus einem Zusammenschluss von Molekülen (und Atomen) gebildet werden. Diese wechselwirken koordinativ miteinander und werden deshalb auch Koordinationsverbindungen genannt. Aufgebaut ist eine Komplexverbindung im Allgemeinen aus einem in der Mitte sitzenden Zentral-Metall-Ion (oder Zentral-Ion),

welches von einer festgelegten Anzahl koordinierter Liganden umgeben ist. In der Regel fungieren die Liganden als Donatoren und stellen freie Elektronenpaare zur Verfügung, wohingegen das Zentral-Ion als Akzeptor fungiert. Es kommt zur Ausbildung koordinativer kovalenter Bindungen.<sup>[255]</sup>

Die Koordinationszahl des Zentral-Ions legt fest, wie viele koordinative  $\sigma$ -Bindungen mit Liganden eingegangen werden können. Die Gesamtheit der koordinierten Ligandenatome definiert häufig geometrische Körper, die einem regulären Körper wie Tetraeder oder Oktaeder nahekommen. Die Liganden fungieren daher als strukturbildende Elemente der Koordinationseinheit. Mit Ihrer Anzahl und Anordnung um das Zentral-Ion bestimmen sie die Komplexgeometrie. Die Zahl an Ligand-Metall-Bindungen, die ein Ligandmolekül eingehen kann, wird als Zähigkeit bezeichnet. Einzählige Liganden sind im einfachsten Fall einatomig, können aber auch mehratomige Moleküle sein. Mehrzählige Liganden, auch Chelatliganden bezeichnet, sind komplexere Moleküle, deren Geometrie signifikanten Einfluss auf die Geometrie des Komplexes hat.<sup>[255]</sup>

Metal-Organic Frameworks (MOFs) sind besondere Arten der Koordinationsverbindungen. Sie bestehen wie klassische Komplexverbindungen ebenfalls aus anorganischen und organischen Baueinheiten. Die enthaltenen Ligandenmoleküle besitzen dabei mindestens zwei Koordinationsstellen, wodurch sich eine dreidimensionale Struktur (Gerüststruktur) aufbaut. Deshalb werden sie zu den Koordinationspolymeren gezählt. Durch den sehr geordneten Aufbau über weite Entfernungen liegen MOFs meist kristallin vor.<sup>[256]</sup> In der Literatur wird von besonderen einzigartigen Eigenschaften und besonderer Vielseitigkeit der MOFs berichtet, die auf ihre besondere Struktur zurückzuführen sind. Zu den möglichen Anwendungen zählen heterogene Katalyse,<sup>[257]</sup> Sensortechnik,<sup>[258]</sup> Gasspeicherung<sup>[259]</sup> oder die Freisetzung von Wirkstoffen.<sup>[260]</sup>

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Multifunktionale magnetische Kompositpartikel, wie sie in Kapitel 2.3 vorgestellt und deren prinzipielle Funktions- und Einsatzweisen beschrieben wurden, sind die Grundlage und der Ausgangspunkt dieser Arbeit. Davon ausgehend konzentriert sich die Arbeit auf die vier nachfolgenden Bereiche zur Optimierung des Partikelsystems:

- Optimierung der magnetischen Kernbestandteile
- Entwicklung eines Adsorbermaterials für Phosphatrecycling
- Kombination magnetischer Trägerpartikel mit Phosphatadsorber und Einsatz in wässrigen Systemen
- Kombination magnetischer Trägerpartikel mit weiteren reaktiven Strukturen zur Anwendung in Fluiden

Ziel der Arbeit ist es, ein Partikelsystem mit multifunktionalen Eigenschaften zu entwickeln, welches für die Behandlung verschiedener Flüssigkeiten spezifisch angepasst werden kann.

### *Optimierung der magnetischen Kernbestandteile (Kapitel 4.1)*

Durch Dotierung der Eisenoxid-Nanopartikel im nasschemischen Syntheseprozess wurde eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitiger Beibehaltung der schaltbaren magnetischen Eigenschaft (Superparamagnetismus) realisiert. In Kapitel 4.1.1 ist die Dotierung der magnetischen Partikel mit Ionen der Elemente Zn und Mn und deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften näher erläutert. Der Einfluss von Synthesebedingungen und Konzentration der Dotanden auf den strukturellen Aufbau der Nanopartikel ist in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

### *Entwicklung eines Adsorbermaterials für Phosphatrecycling (Kapitel 4.2)*

Ausgehend vom Materialsystem der Layered Double Hydroxides (LDH), als eine für ihre Adsorptionsfähigkeit bekannte Materialklasse, wurde ein neuartiges Adsorbermaterial auf Basis der Elemente Zink, Eisen und Zirkonium entwickelt. Umfassende systematische Screeningversuche unter dem Einsatz verschiedenster Materialkombinationen wurden durchgeführt und dabei Augenmerk auf Ad- bzw. Desorptionsleistung sowie Selektivität gegenüber gelöstem Phosphat gelegt (Kapitel 4.2.1). Die Funktionsweise des

ausgewählten Adsorbers wurde durch spektroskopische Methoden in Kombination mit Modellrechnungen sowie weitergehenden Analysen zum Adsorptionsverhalten untersucht (Kapitel 4.2.2).

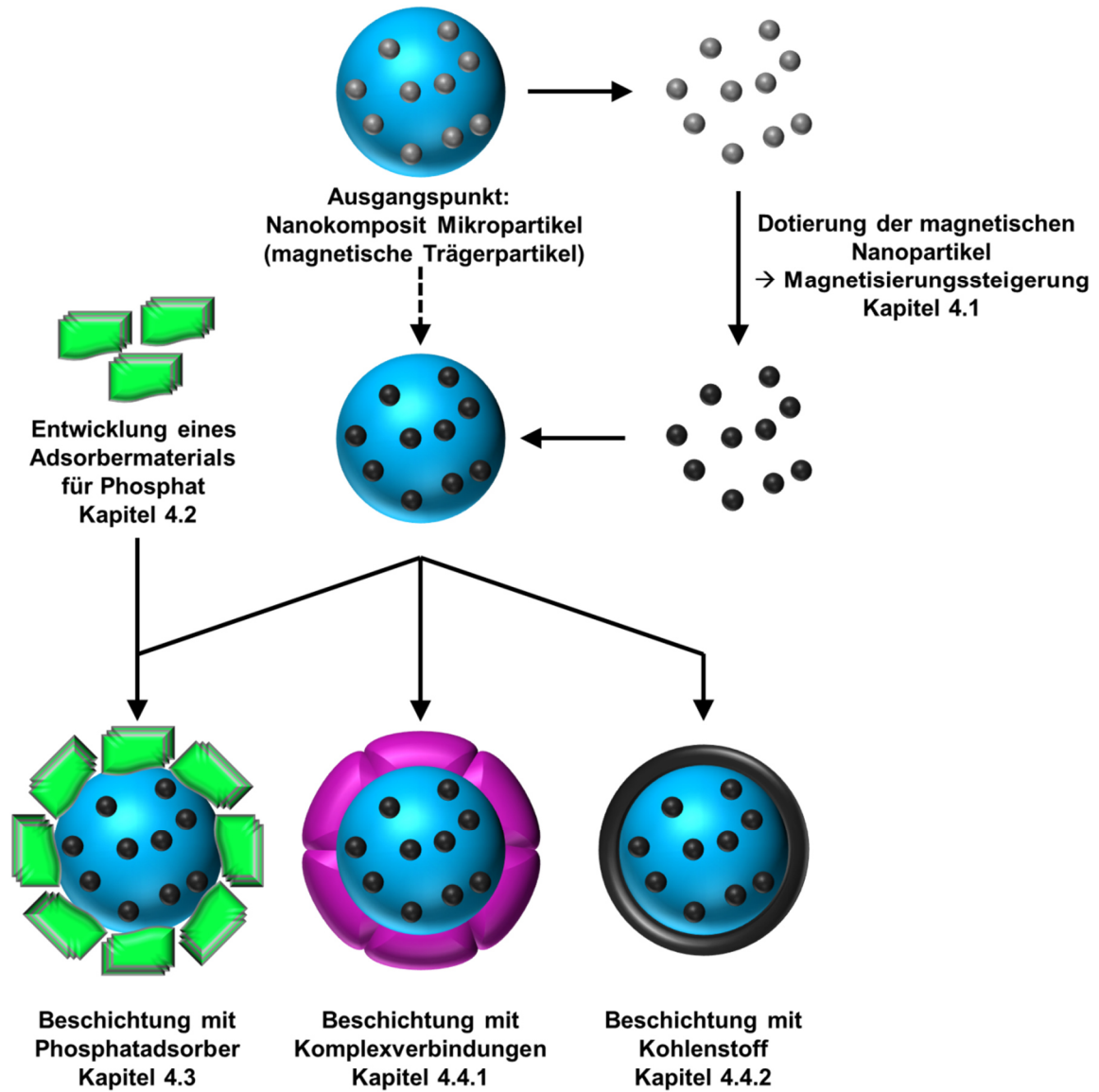
*Kombination magnetischer Trägerpartikel mit Phosphatadsorber und Einsatz in wässrigen Systemen (Kapitel 4.3)*

Das entwickelte Adsorbermaterial für Phosphat und die magnetischen Trägerpartikel können zu einem multifunktionalen Partikelsystem zusammengeführt werden. Kapitel 4.3.1 beschäftigt sich mit der Aufbringung des Adsorbermaterials auf der Oberfläche der Trägerpartikel und deren Einsatz im Labormaßstab, gefolgt von der Hochskalierung von sowohl der Synthese der magnetischen Trägerpartikel, als auch der Funktionalisierung mit Adsorbermaterial und den dabei aufgetretenen Herausforderungen (Kapitel 4.3.2). Mit umfangreichen Einsatztests des erhaltenen Partikelsystems im Pilotmaßstab wurde abschließend die Einsetzbarkeit unter realen Bedingungen getestet und bestätigt (Kapitel 4.3.3).

*Kombination magnetischer Trägerpartikel mit weiteren reaktiven Strukturen zur Anwendung in Fluiden (Kapitel 4.4)*

Um die Vielseitigkeit des Partikelsystems sowohl synthetisch als auch in der Anwendung zu demonstrieren, wurden weitere Funktionalisierungen vorgenommen. Die Aufbringung eines Komplexmaterials und Metal-Organic Frameworks (MOF) auf die Oberfläche der Partikel und deren potentieller Einsatz zur Detektion von Wasser in organischen Lösemitteln ist in Kapitel 4.4.1 dargelegt. Die Kombination der magnetischen Trägerpartikel mit Kohlenstoff ist in Kapitel 4.4.2 gezeigt. Die dadurch erhaltenen multifunktionalen Partikel kombinieren Magnetismus, Adsorption und potentialinduzierte Desorption von organischen Verbindungen in einem Partikelsystem.

Für einen besseren Überblick sind die hier vorgestellten Arbeiten in Abbildung 8 schematisch dargestellt.



**Abbildung 8:** Überblick über die hierin vorgestellten Arbeiten.

### 4.1. Optimierung der magnetischen Kernbestandteile

Aufgrund der guten magnetischen Eigenschaften, ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen und nicht zuletzt wegen der geringen Kosten wurden Eisenoxid-Nanopartikel als magnetische Kernbausteine verwendet. Diese zeichnen sich zum einen durch eine für Nanopartikel hohe Sättigungsmagnetisierung von ca. 70 emu/g aus und besitzen zudem aufgrund ihrer geringen Größe die superparamagnetische Eigenschaft, welche man als schaltbaren Magnetismus bezeichnen kann. Diese ist wichtig für den Einsatz der magnetischen Kompositartikel, weil sie die Abtrennung und Redispersierung durch Anlegen und Entfernen eines äußeren Magnetfeldes erlaubt. Im Gegensatz zum wesentlich höher magnetischen metallischen Eisen bietet Eisenoxid den Vorteil, dass es weniger anfällig gegenüber äußeren Einflüssen, zum Beispiel der Oxidation mit gleichzeitiger potenzieller Verminderung der Magnetisierung, ist. Außerdem ist es durch eine relativ einfache Fällungsreaktion in wässriger Lösung unter Umgebungsatmosphäre herstellbar und unkompliziert in der Handhabung.

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Teile auf. Im ersten Teil (Kapitel 4.1.1) werden die magnetischen Nanopartikel durch Zugabe von Fremdionen bei der Synthese dotiert, um deren Sättigungsmagnetisierung zu steigern. Im anschließenden Kapitel 4.1.2 wird der Einfluss der Synthesebedingungen bei der Dotierung auf die Struktur der resultierenden Partikel näher untersucht.

#### 4.1.1. Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung magnetischer Eisenoxid-Nanopartikel durch Dotierung<sup>2</sup>

Ziel dieses Kapitels ist die Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung der magnetischen Kernbausteine. Gleichzeitig muss dabei darauf geachtet werden, dass die superparamagnetische Eigenschaft des Materials, welche eine material- und größenspezifische Eigenschaft ist, erhalten bleibt. Die Größe der magnetischen Nanopartikel soll also nicht zu sehr verändert werden. Wie bereits in Kapitel 2.1 ausgeführt, kann die Sättigungsmagnetisierung von Eisenoxid durch Dotierung erhöht werden.<sup>[53,191,192]</sup> Hierzu wurden in dieser Arbeit die beiden Elemente Zink und Mangan verwendet.

---

<sup>2</sup> Der zweite Teil dieses Kapitels ab Tabelle 3 wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.



Zunächst wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um den Einfluss der Dotanden auf die magnetischen Eigenschaften der erzeugten Nanopartikel zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden die Dotanden in festgelegtem Verhältnis zueinander und zu den eingesetzten Eisensalzen in der Vorstufenlösung gelöst und mithilfe basischer Fällung zu magnetischen Partikeln überführt. Als Grundlage für die eingesetzten Verhältnisse galt die Summenformel  $Zn_xMn_yFe_{3-x-y}O_4$ . Dabei ersetzen Zn(II) und Mn(II) das Fe(III) (siehe Kapitel 3.1.4), sodass das Verhältnis der Metallionen dabei  $Fe(II) : Fe(III) : Zn(II) : Mn(II) = 1 : 2 - x - y : x : y$  war. Eine Aufstellung der hergestellten Proben mit den verschiedenen eingesetzten Verhältnissen ist Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1:** Zink- und Mangan-Anteil der in den Voruntersuchungen verwendeten Partikelproben laut Einwaage sowie die verwendete Base und die daraus resultierende theoretische Summenformel der erhaltenen Materialien.

Bezeichnung	Zinkanteil x laut Einwaage	Mangananteil y laut Einwaage	Verwendete Base	Theoretische Summenformel
Standard-NaOH	0	0	NaOH	$Fe_3O_4$
Standard-NH <sub>3</sub>	0	0	NH <sub>3</sub> (aq)	$Fe_3O_4$
Zink-NaOH	0,2	0	NaOH	$Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$
Zink-NH <sub>3</sub>	0,2	0	NH <sub>3</sub> (aq)	$Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$
Mangan-NaOH	0	0,2	NaOH	$Mn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$
Mangan-NH <sub>3</sub>	0	0,2	NH <sub>3</sub> (aq)	$Mn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$
Mangan-Zink-NaOH	0,2	0,2	NaOH	$Zn_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{2,6}O_4$
Mangan-Zink-NH <sub>3</sub>	0,2	0,2	NH <sub>3</sub> (aq)	$Zn_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{2,6}O_4$

Für die Versuche kamen zwei unterschiedliche Basen, namentlich konzentrierte Natronlauge und wässrige Ammoniaklösung, zum Einsatz. Ursprünglich wurde bei der Synthese der nicht-dotierten Eisenoxid-Nanopartikel wässrige Ammoniaklösung verwendet. In der Literatur sind Dotierungsversuche aber auch mit der Verwendung von Natronlauge beschrieben. Deshalb wurde auf beide Basen zurückgegriffen, um eventuelle Unterschiede im entstehenden Produkt festzustellen. Der Übersichtlichkeit halber werden im gesamten Kapitel 4.1 die Proben, die durch Fällung mit Natronlauge hergestellt wurden, mit „NaOH“ und die Proben, die durch Fällung mit wässriger Ammoniaklösung

hergestellt wurden, mit „NH<sub>3</sub>“ bezeichnet. Abgesehen von der verwendeten Base und den unterschiedlichen Verhältnissen an eingesetzten Dotanden wurden die Synthesen auf die exakt selbe Weise durchgeführt.

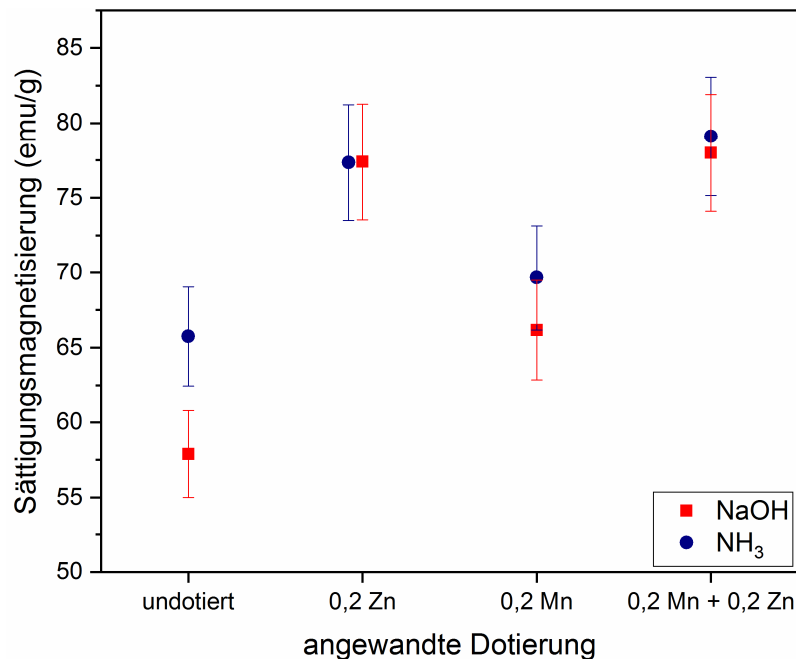
Um nachzuweisen, dass die zugefügten Dotanden auch in die Partikelstruktur eingebaut wurden, wurden die erhaltenen Proben nach dem Auflösen in Salzsäure mittels ICP-OES-Messungen (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) auf den Gehalt an Metallkationen hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Mittels ICP-OES-Messungen ermittelter Zink- bzw. Mangan-Anteil der in den Voruntersuchungen verwendeten Partikelproben, sowie die verwendete Base und die daraus resultierende Summenformel der resultierenden Materialien.

Bezeichnung	Zinkanteil x	Mangananteil y	Verwendete Base	Reale Summenformel
Standard-NaOH	0	0	NaOH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Standard-NH <sub>3</sub>	0	0	NH <sub>3</sub> (aq)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Zink-NaOH	0,23	0	NaOH	Zn <sub>0,23</sub> Fe <sub>2,77</sub> O <sub>4</sub>
Zink-NH <sub>3</sub>	0,13	0	NH <sub>3</sub> (aq)	Zn <sub>0,13</sub> Fe <sub>2,87</sub> O <sub>4</sub>
Mangan-NaOH	0	0,20	NaOH	Mn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2,8</sub> O <sub>4</sub>
Mangan-NH <sub>3</sub>	0	0,19	NH <sub>3</sub> (aq)	Mn <sub>0,19</sub> Fe <sub>2,81</sub> O <sub>4</sub>
Mangan-Zink-NaOH	0,24	0,20	NaOH	Zn <sub>0,24</sub> Mn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2,56</sub> O <sub>4</sub>
Mangan-Zink-NH <sub>3</sub>	0,15	0,19	NH <sub>3</sub> (aq)	Zn <sub>0,15</sub> Mn <sub>0,19</sub> Fe <sub>2,66</sub> O <sub>4</sub>

Aus den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen lassen sich zwei wesentliche Erkenntnisse ableiten. Bei der Zugabe von Mangan wird dieses nahezu stöchiometrisch in die Struktur eingebaut. Dies erfolgt sowohl unabhängig von der verwendeten Base als auch von einem eventuellen zweiten eingesetzten Dotanden. Bei der Zugabe von Zink wird dieses ebenfalls in die Struktur des sich bildenden Materials eingebaut. Hier ist im Vergleich zur Einwaage (siehe Tabelle 1) zu erkennen, dass abhängig von der verwendeten Base entweder stöchiometrisch zu viel (bei NaOH) oder zu wenig (bei NH<sub>3</sub> (aq)) eingebaut wird. Dieser Effekt wird in einem späteren Kapitel (Kapitel 4.1.2) noch näher beleuchtet.

Die getrockneten und gemahlene Proben wurden zur Analyse der magnetischen Eigenschaften mit dem Vibrationsmagnetometer (VSM) untersucht. Die Sättigungsmagnetisierungen der Proben aus Tabelle 1 sind in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Sättigungsmagnetisierung der bei den Voruntersuchungen verwendeten Partikelproben, gemessen mit dem Vibrationsmagnetometer bei einem äußeren magnetischen Feld von 30 kOe. Die verwendete Base ist an der Farbe (Natronlauge = rot, wässrige Ammoniaklösung = blau) zu erkennen.

Beim Vergleich der Proben mit unterschiedlicher verwendeter Base wird deutlich, dass hier die erreichbaren Sättigungsmagnetisierungen bei den nicht dotierten Proben wesentlich voneinander abweichen. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht nur die Zusammensetzung bzw. der verwendete Dotand, sondern auch die Synthesebedingungen und insbesondere die verwendete Base einen Einfluss auf die resultierenden magnetischen Partikel haben.

Verglichen mit den nicht dotierten Proben kann mit dem Einsatz von Zink eine wesentliche Steigerung der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden. Diese beträgt ca. 18 % bei der Verwendung von Ammoniaklösung und ca. 34 % bei der Verwendung von Natronlauge. Der Einsatz von Mangan resultiert hingegen in einer geringeren Steigerung der Magnetisierung für beide Varianten. Beim Einsatz der Mischung aus Zink und Mangan wird eine Steigerung der Sättigungsmagnetisierung ähnlich wie beim Einsatz von Zink erreicht. Da laut den Ergebnissen der ICP-OES Messungen (siehe Tabelle 2) Zink und Mangan jedoch in ähnlichen Mengen wie bei den Proben mit Zugabe nur eines Dotanden in das resultierende Material eingebunden wurden, kann daraus geschlossen

werden, dass durch eine zusätzliche Zugabe von Mangan keine weitere wesentliche Steigerung der Magnetisierung im Vergleich zur Probe mit lediglich Zink als Dotand erreicht werden kann. Aus diesem Grund und aufgrund der einfacheren Durchführung der Versuche bei der Verwendung von nur einem Dotanden wurde bei den weiteren Versuchen auf den Einsatz von Mangan verzichtet und ausschließlich Zink verwendet.

Wie schon am Anfang des Kapitels beschrieben, ist es nicht nur wichtig, die Magnetisierung der magnetischen Partikel so weit wie möglich zu steigern, sondern im besten Fall die restlichen Eigenschaften der Partikel dabei unverändert beizubehalten. Nachdem die Sättigungsmagnetisierung bei Verwendung beider Basen in etwa auf den gleichen Wert gesteigert werden konnte, sollte in weiteren Versuchen ermittelt werden, welche Synthesemethode für die vorgesehene Anwendung am geeignetsten ist. Für die resultierenden Partikel sollte dabei so wenig Dotiermaterial wie möglich verwendet werden. Außerdem sollten die Partikel strukturell stabil sein, um auch über lange Zeit in der Anwendung zuverlässig konstante Eigenschaften zu zeigen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Dotierungsreihen durchgeführt. Der Anteil an Zink wurde dabei schrittweise erhöht. Für die Synthese wurde, wie im Experimententeil beschrieben, Fe(II) und Fe(III) in Anwesenheit von 0 - 0,4 Formeleinheiten Zink in der Summenformel  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  durch Basenzugabe zur Fällung gebracht. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass es sich beim entstehenden Material um Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) handelt. Das Verhältnis der Metallionen war dabei  $Fe(II) : Fe(III) : Zn(II) = 1 : 2 - x : x$ . Die Fällungsreaktionen wurden mit konzentrierter Natronlauge und wässriger Ammoniaklösung durchgeführt. Die genaue Zusammensetzung der Partikel nach der Synthese wurde an getrockneten Proben nach Auflösung in Salzsäure mittels ICP-OES Messungen ermittelt. Die aus diesen Messergebnissen resultierenden reale Summenformeln sowie die theoretisch zu erreichenden Summenformeln laut Einwaage sind in Tabelle 3 aufgeführt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

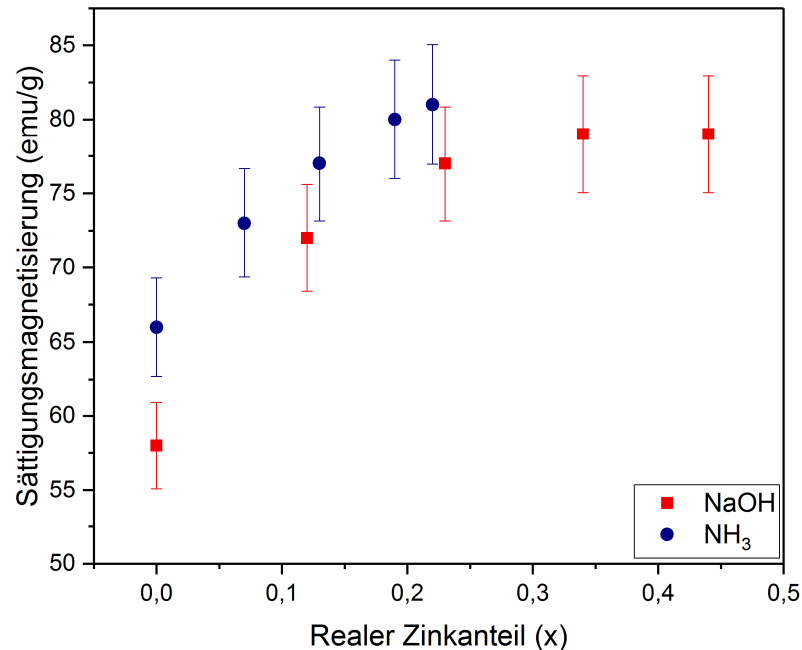
**Tabelle 3:** Zinkanteil laut Einwaage und die dazugehörigen theoretischen Summenformeln sowie realer Zinkanteil und die dazugehörigen realen Summenformeln der untersuchten Partikelproben unter der Annahme, dass Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) gebildet wurde.

Proben- bezeichnung	Zinkanteil x laut Einwaage	Theoretische Summenformel	Realer Zinkanteil x	Reale Summenformel
NaOH-I	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
NaOH-II	0,1	$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	0,12	$\text{Zn}_{0,12}\text{Fe}_{2,88}\text{O}_4$
NaOH-III	0,2	$\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	0,23	$\text{Zn}_{0,23}\text{Fe}_{2,77}\text{O}_4$
NaOH-IV	0,3	$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	0,34	$\text{Zn}_{0,34}\text{Fe}_{2,66}\text{O}_4$
NaOH-V	0,4	$\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	0,44	$\text{Zn}_{0,44}\text{Fe}_{2,56}\text{O}_4$
NH <sub>3</sub> -I	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
NH <sub>3</sub> -II	0,1	$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	0,07	$\text{Zn}_{0,07}\text{Fe}_{2,93}\text{O}_4$
NH <sub>3</sub> -III	0,2	$\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	0,13	$\text{Zn}_{0,13}\text{Fe}_{2,87}\text{O}_4$
NH <sub>3</sub> -IV	0,3	$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	0,19	$\text{Zn}_{0,19}\text{Fe}_{2,81}\text{O}_4$
NH <sub>3</sub> -V	0,4	$\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$	0,22	$\text{Zn}_{0,22}\text{Fe}_{2,78}\text{O}_4$

Der reale Zinkanteil ist bei den mit NaOH in Fällungsreaktion hergestellten Proben (NaOH-Proben) im Vergleich zur Einwaage leicht erhöht. Der Unterschied ist jedoch sehr gering. Bemerkenswert an den in Tabelle 3 gezeigten Ergebnissen sind die Unterschiede zur Fällungsreaktion mit wässriger Ammoniaklösung als Base (NH<sub>3</sub>-Proben). Der Zinkanteil ist bei diesen Proben um 30 - 45 % geringer als der angestrebte Anteil und kommt im Rahmen der Versuche nicht über einen Wert von  $x = 0,22$  hinaus. Offenbar wird in diesem Fall weniger Zink in die Struktur der Nanopartikel eingebaut. Das lässt darauf schließen, dass die verwendete Base Einfluss auf die Struktur der erhaltenen Partikel hat. In der Tat zeigt  $\text{Zn}^{2+}$  amphotere Eigenschaften, sodass ein starker Einfluss des pH-Werts auf die sich bildenden Oxid- und Hydroxid-Spezies zu erwarten ist.

Von den getrockneten Proben wurden abermals die magnetischen Eigenschaften ermittelt. Die Messkurven aller Proben sind in Abbildung AN 1 (Anhang) abgebildet. Die Form der Magnetisierungskurven unterscheidet sich nur unwesentlich zwischen den untersuchten Proben. Lediglich die erreichten Sättigungsmagnetisierungen weichen voneinander ab. Obwohl die resultierenden Nanopartikel bei Verwendung der zwei verschiedenen Basen jeweils unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, kann aus den Messungen

geschlossen werden, dass die superparamagnetische Eigenschaft für alle Proben erhalten bleibt. Die geänderte Materialzusammensetzung hat demnach wie gewünscht keinen Einfluss auf diese spezielle magnetische Eigenschaft. Die Sättigungsmagnetisierungen der untersuchten Proben bei 30 kOe als Funktion des real gemessenen Zinkanteils sind in Abbildung 10 zu sehen.

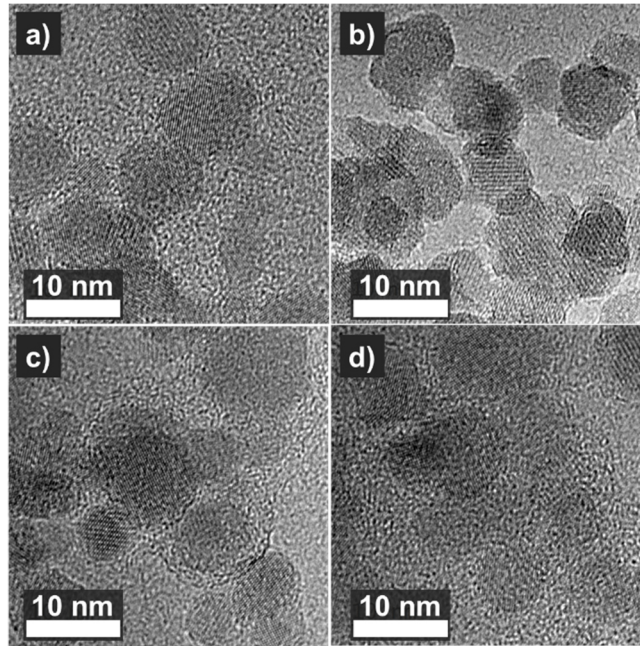


**Abbildung 10:** Sättigungsmagnetisierung der untersuchten Partikelproben bei einem äußeren magnetischen Feld von 30 kOe als Funktion des real gemessenen Zinkanteils. Die verwendete Base ist an der Farbe (Natronlauge = rot, wässrige Ammoniaklösung = blau) zu erkennen.

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Wie zu erwarten war, steigt die Magnetisierung bei Verwendung beider Basen mit steigendem Zinkanteil an. Bei den nicht dotierten Proben liegt die NH<sub>3</sub>-Probe, wie bereits beschrieben, mit ca. 67 emu/g höher als die NaOH-Probe mit ca. 58 emu/g. Betrachtet man nur den real gemessenen Zinkanteil, so steigt die Sättigungsmagnetisierung der NH<sub>3</sub>-Serie bei kleineren Zinkanteilen bereits auf höhere Werte an. Beide Serien gleichen sich einander jedoch beim Erreichen ihres jeweiligen maximalen Zinkanteils in den Werten der Sättigungsmagnetisierung an. Der Maximalwert beider Serien liegt bei ca. 80 emu/g.

Zum Abschluss der Charakterisierung wurde eine Auswahl der Proben mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Die Abbildungen einer dotierten und nicht dotierten Probe jeder Serie sind in Abbildung 11 zu sehen. Aufnahmen der nicht dotierten Proben sind im oberen Teil der Abbildung dargestellt (a) NaOH-I, b) NH<sub>3</sub>-I), im unteren Teil sind die dotierten Proben zu sehen (c) NaOH-V, d) NH<sub>3</sub>-V).



**Abbildung 11:** Aufnahmen der untersuchten Partikelproben mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Die nicht dotierten Proben sind in der oberen Reihe (a) NaOH-I, b) NH<sub>3</sub>-I), die dotierten Proben in der unteren Reihe dargestellt (c) NaOH-V, d) NH<sub>3</sub>-V). Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Unabhängig von der verwendeten Base zeigen die Nanopartikel sowohl eine ähnliche Form als auch ähnliche Partikeldurchmesser im Bereich zwischen 8 und 10 nm. Auch der Vergleich zwischen dotierten und nicht dotierten Proben zeigt keinen wesentlichen Unterschied. Wie gewünscht hat demnach weder die Dotierung noch die Basenauswahl einen signifikanten Einfluss auf Partikelform und Partikelgröße.

### 4.1.2. Einfluss der Synthesebedingung auf die Partikelstruktur<sup>3</sup>

Aus den bisher gezeigten Ergebnissen in Kapitel 4.1.1 kann geschlossen werden, dass Zink zur effektiven Steigerung der Sättigungsmagnetisierung von magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln eingesetzt werden kann. Dies erfolgt, ohne die für die angestrebte Anwendung wichtige Eigenschaft des Superparamagnetismus zu zerstören. Es zeigt sich jedoch, dass je nach verwendeter Base unterschiedliche Mengen an Zink in die Struktur der Partikel eingebaut werden. Die resultierende Steigerung der

---

<sup>3</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221. Die darin enthaltenen Ausführungen von Wojciech Szczerba zur Charakterisierung mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie sind hier sinngemäß wiedergegeben. Im Originalartikel werden weitere Partikelsysteme betrachtet, hierin wurde sich auf die für diese Arbeit wichtigen Teile der Veröffentlichung beschränkt. Die Einordnung der Ergebnisse bezogen auf die Anwendung der magnetischen Nanopartikel wurde gemeinschaftlich von Michael Schneider und Karl Mandel durchgeführt.

Sättigungsmagnetisierung ist zwar für beide Serien in etwa gleich groß, jedoch lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass sich die erhaltenen Partikel strukturell voneinander unterscheiden. Deshalb wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um den strukturellen Aufbau der Partikel tiefergehend zu untersuchen und am Ende final entscheiden zu können, welche Base die am besten geeignete ist.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Proben wurden dazu mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie (MS) und Röntgenabsorptionsfeinspektroskopie (XAFS) untersucht. Die Mößbauer-Spektroskopie wird speziell für die Analyse von eisenhaltigen Strukturen verwendet. Mit ihrer Hilfe können Aussagen über magnetische Eigenschaften sowie den elektronischen Zustand der Eisen-Ionen getroffen werden. XAFS erlaubt es, Informationen über strukturellen Aufbau und nächste Nachbarn elementspezifisch zu erhalten. Durch die Kombination beider Messmethoden sollten detailliertere Informationen über die Struktur der Magnetpartikel und die Position der eingebauten Zink-Ionen gesammelt werden, um Unterschiede durch die verschiedenen Synthesebedingungen herausarbeiten zu können.

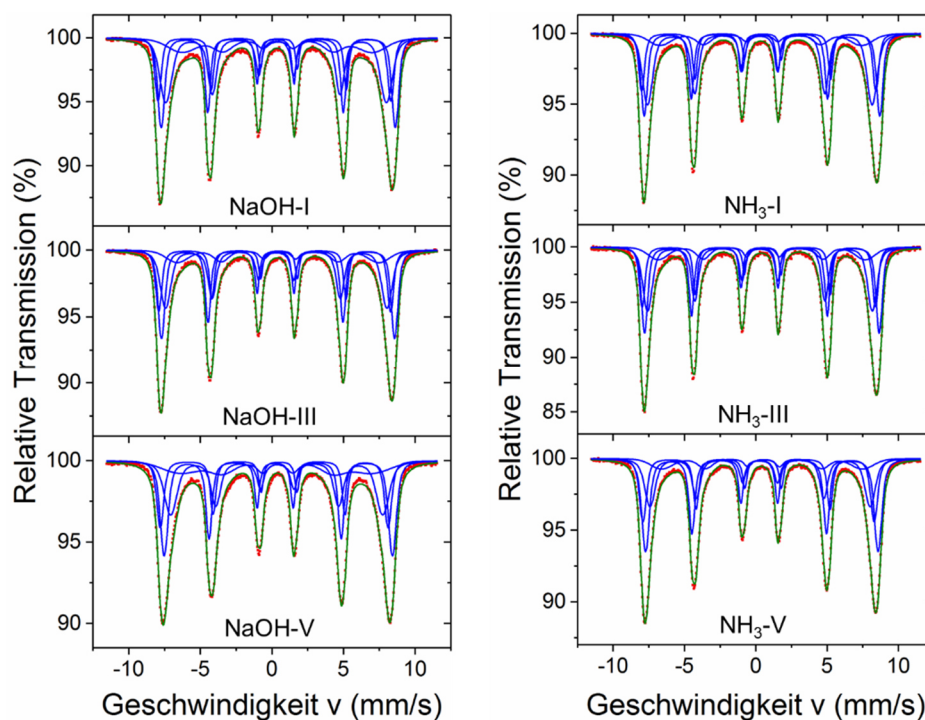
Für eine bessere Übersichtlichkeit sind im Folgenden nicht sämtliche, sondern nur die wichtigsten Messgraphen dargestellt. Die genaue Zuordnung von Messgraph zur entsprechenden Probe findet sich jeweils in der Beschreibung der Abbildungen und im Fließtext. Der komplette Satz an Messgraphen für alle Proben ist in Abbildung AN 2 (Anhang) zu finden.

### *Mößbauer-Analysen*

Mößbauerspektren enthalten grundsätzlich drei unterschiedliche Informationen. Diese sind die sogenannte magnetische Hyperfeinaufspaltung der Signale durch magnetische Dipol-Wechselwirkungen bei ferri-, ferro- und antiferromagnetischen Stoffen, die sogenannte Isomerie-Verschiebung (IS) durch elektrische Monopol-Wechselwirkung und die sogenannte Quadrupol-Aufspaltung (QS) durch elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen. Die durchgeführten Messungen werden im Folgenden unter anderem im Hinblick auf diese drei Aspekte betrachtet.

Abbildung 12 zeigt die Graphen der MS-Messungen der nicht dotierten (NaOH-I, NH<sub>3</sub>-I), mitteldotierten (NaOH-III, NH<sub>3</sub>-III) und höchstdotierten Proben (NaOH-V, NH<sub>3</sub>-V) bei T = 80 K. In den Abbildungen enthalten sind die Messwerte (rot) und die Fit-Kurve (grün) mitsamt der addierten Einzelfits (blau). Die restlichen Proben der Serien haben einen vergleichbaren Verlauf und können damit analog ausgewertet werden.





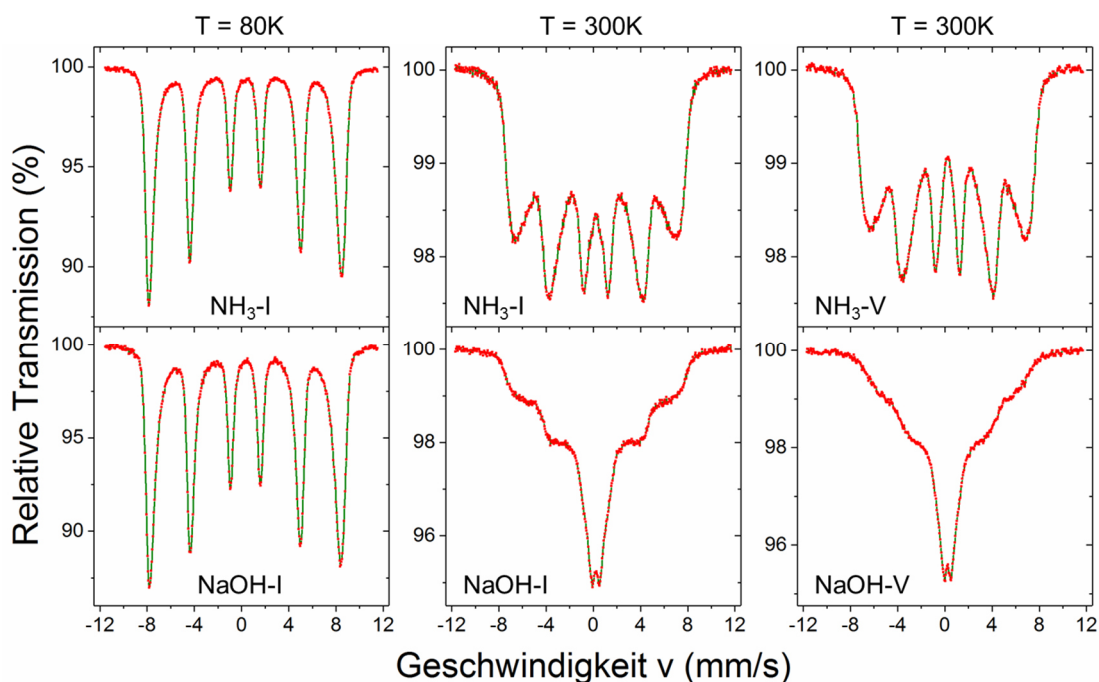
**Abbildung 12:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren der Partikelserien „NaOH“ und „NH<sub>3</sub>“ aufgenommen bei einer Temperatur von 80 K. Aufgetragen sind die Spektren der nicht dotierten (NaOH-I, NH<sub>3</sub>-I), mitteldotierten (NaOH-III, NH<sub>3</sub>-III) und höchstdotierten (NaOH-V, NH<sub>3</sub>-V) Proben. Die grüne Linie beschreibt den numerischen Fit über die experimentellen Daten (rote Punkte), welcher mithilfe von drei bis vier Einzelkomponenten (blaue Linien) durchgeführt wurde.

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Auf allen sechs Spektren ist ein breites Sextett zu erkennen. Dieses stellt die charakteristische Form von MS-Spektren von Eisenoxiden dar. Die Bildung des Sextetts ist die direkte Folge von magnetischen Dipol-Wechselwirkungen bzw. der magnetischen Hyperfeinaufspaltung. Da sich die Graphen der dotierten und nicht dotierten Proben in ihrer Form nahezu gar nicht unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die Dotierung durch Zink als auch die verwendete Base keinen oder nur vernachlässigbar kleinen Einfluss auf diese Wechselwirkung haben. Bei genauerer Betrachtung der Spektren kann innerhalb der Serien eine Veränderung der Lage der Spektren im Vergleich zum Ursprung ermittelt werden. Diese sogenannte mittlere Isomerie-Verschiebung  $\langle IS \rangle$  steigt leicht an. Diese Beobachtung wird zu einem späteren Zeitpunkt genauer betrachtet.

Magnetische Wechselwirkungen sind in der Regel temperaturabhängig. Wird die Temperatur zu hoch und übersteigt die Curie-Temperatur, kann magnetisches Material auch entmagnetisiert werden. Um einen Einfluss von zu hoher Temperatur auszuschließen, wurden die MS-Messungen aus Abbildung 12, wie bereits erwähnt, bei 80 K durchgeführt. Messungen bei höheren Temperaturen können dementsprechend

durchaus Informationen über Unterschiede im strukturellen Aufbau zweier chemisch gesehen gleicher Materialien geben. Aus diesem Grund wurden Mößbauer-Spektren einiger Proben ebenfalls bei 300 K aufgenommen. Abbildung 13 zeigt die Mößbauer-Spektren der nicht dotierten Proben jeder Serie (NaOH-I, NH<sub>3</sub>-I) bei 80 K und 300 K sowie jeweils die höchstdotierte Probe jeder Serie (NaOH-V, NH<sub>3</sub>-V) bei 300 °C.



**Abbildung 13:** Vergleich der <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren der nicht dotierten Proben bei T = 80 K (links) und T = 300 K (Mitte) sowie der höchstdotierten Proben bei T = 300 K (rechts). Die verwendete Base ist der Probenbezeichnung zu entnehmen. Die grüne Linie beschreibt den numerischen Fit über die experimentellen Daten (rote Punkte).

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Im Gegensatz zu den Messungen bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Messergebnisse bei höherer Temperatur sowohl zwischen den Serien als auch innerhalb der jeweiligen Serie. Bei der NH<sub>3</sub>-Serie bleibt für alle drei Messungen das charakteristische Sextett erhalten. Lediglich die Ausprägung der Peaks ist bei den Hochtemperaturmessungen nicht mehr so scharf. Bei der NaOH-Serie hingegen verschwindet das Sextett bei erhöhter Temperatur bereits bei der nicht dotierten Probe, wobei dieser Effekt mit der Dotierung noch deutlicher wird. Trotzdem sind in beiden Messgraphen bei 300 K immer noch die Ansätze der Peaks des Sextetts zu erkennen. Zusätzlich sind hier noch Peak-Dubletts zu sehen, die charakteristisch für paramagnetisches Material sind.

Für ein besseres Verständnis ist im Folgenden genauer dargestellt, wie die Messgraphen zustande kommen. Materialien, die ungepaarte Valenz- oder Leitungselektronen besitzen, sollten ein sogenanntes Hyperfeinfeld  $B_{\text{hf}}$  aufweisen. Dies zeigt sich im Vorhandensein des Sextetts im Mößbauer-Spektrum. Die elektronischen Spins, die  $B_{\text{hf}}$  erzeugen, unterliegen jedoch Richtungsänderungen durch elektronische Spin-Relaxation. Diese kann innerhalb der Beobachtungszeit der Messungen stattfinden, bei der Mößbauer-Spektroskopie ist das eine Zeitspanne von  $10^{-8}$  s. Die Relaxation kann zum Beispiel durch das Gegenspiel von magnetischer Anisotropieenergie und thermischen Fluktuationen ausgelöst werden. Die erhöhte Temperatur bei den Messungen und die damit eingetragene Energie kann also Einfluss auf die Ausbildung des Sextetts haben. Zusätzlich gilt, dass Materialien, die magnetisch gesehen eine sehr gute Ordnung aufweisen, weniger anfällig gegenüber dem Temperatureinfluss sind, denn hier ist die magnetische Anisotropieenergie höher.

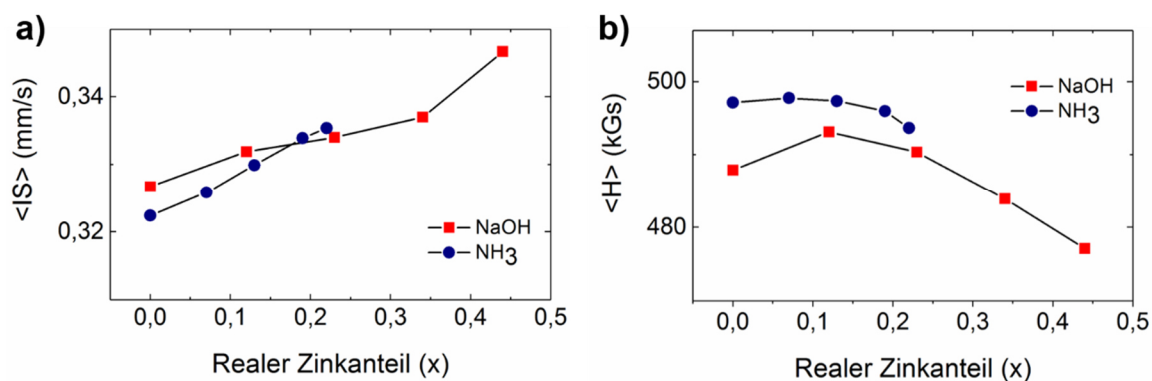
Bei paramagnetischen Materialien, zum Beispiel, findet die Spin-Relaxation sehr schnell statt (schneller als  $10^{-8}$  s), sodass das resultierende  $B_{\text{hf}}$  über die Zeit auf null herausgemittelt werden kann. Dadurch ist üblicherweise bei  $T = 300$  K keine magnetische Aufspaltung (das Sextett), sondern lediglich ein einzelner Reflex (das Dublett) zu sehen. Es kann aber auch vorkommen, dass die Relaxation der elektronischen Spins in einer Zeit stattfindet, die der für Mößbauer spezifischen Zeitspanne von  $10^{-8}$  s gleicht. Dann kommt es zur Ausprägung komplizierterer Spektren, so wie es bei den hier gezeigten Messungen bei 300 K zu sehen ist. Ganz besonders gilt dies für die Proben der NaOH-Serie, bei denen bei hoher Temperatur eine Mischung aus Sextett und Dublett dargestellt ist.

Wie bereits erwähnt, kommt diese Änderung der Spektren durch ein Zusammenspiel von magnetischer Anisotropieenergie und thermischen Fluktuationen zustande. Nachdem beide Probenserien der gleichen erhöhten Temperatur für die Messungen ausgesetzt waren, muss es also zwischen den beiden Serien Unterschiede in den Anisotropieenergien geben. Diese hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab, dem Volumen der Nanopartikel und der Anisotropiekonstanten  $K_{\text{mag}}$ , welche ein Maß für die strukturelle Ordnung des Materials ist.

Ein qualitativer Vergleich der Mößbauer-Spektren mit Literaturspektren von  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln<sup>[261]</sup> lässt darauf schließen, dass der mittlere Durchmesser der Partikel der NaOH-Serie im Bereich von 10 nm liegt. Die abweichenden Mößbauer-Spektren der

NH<sub>3</sub>-Serie könnten demnach im einfachsten Fall mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern im Vergleich der Serien erklärt werden. Aufnahmen mit dem Transmissions-elektronenmikroskop (siehe Abbildung 11) zeigen jedoch, dass die Partikel der Serien NaOH und NH<sub>3</sub> in etwa den gleichen Partikeldurchmesser mit ca. 8 - 10 nm aufweisen. Daraus folgt, dass die Unterschiede in den Mößbauer-Spektren nicht von unterschiedlicher Partikelgröße, sondern von Unterschieden in den magnetischen Anisotropiekonstanten  $K_{mag}$  hervorgerufen werden. Diese resultieren demnach höchstwahrscheinlich von abweichender struktureller Ordnung innerhalb der atomaren Struktur. Die Untersuchungen zur strukturellen Ordnung werden später bei den XAFS-Messungen noch einmal aufgegriffen.

Wie bereits bei den Erläuterungen zu Abbildung 12 erwähnt, ist eine leichte Änderung der mittleren Isomerie-Verschiebung  $\langle IS \rangle$  zu erkennen. Die Analyse von  $\langle IS \rangle$  gibt Informationen über den Oxidationszustand der untersuchten Eisen-Ionen. Die Werte der mittleren Isomerie-Verschiebung der beiden Serien (siehe Abbildung 14) liegen im Bereich zwischen 0,33 und 0,35. Damit liegt diese immer noch deutlich unter einem  $\langle IS \rangle$ -Wert von 0,523, welcher ein Indiz für Magnetit ist.<sup>[262,263]</sup> Die mittlere Isomerie-Verschiebung in den Mößbauer-Spektren zeigt demnach an, dass es sich bei allen vorhandenen Fe-Ionen um dreiwertige Ionen handelt, was auf das Vorhandensein von Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hindeutet. Der leichte Anstieg von  $\langle IS \rangle$  mit steigendem Dotierungsgrad ist höchstwahrscheinlich auf kleine Änderungen der Gitterparameter zurückzuführen.



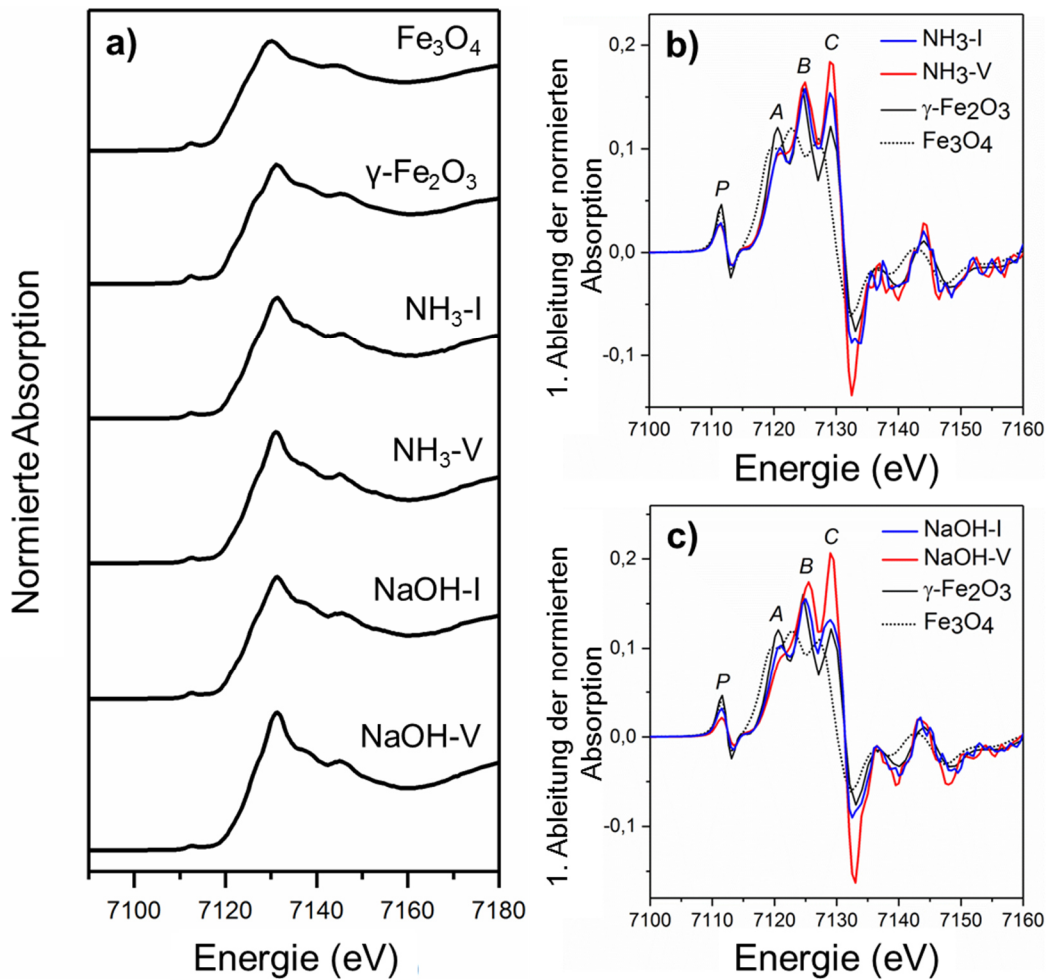
**Abbildung 14:** a) Mittlere Isomerie-Verschiebung und b) mittleres Hyperfeinfeld der <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren bei T = 80 K für die beiden Partikelserien als Funktion des real gemessenen Zinkanteils. Die verwendete Base ist an der Farbe (Natronlauge = rot, wässrige Ammoniaklösung = blau) zu erkennen. Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Zum Abschluss der Mößbauer-Analysen wurde noch das mittlere Hyperfeinfeld  $\langle H \rangle$  der Proben ermittelt (siehe Abbildung 14). Für beide Probenserien liegt es nahe dem Wert für Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),<sup>[262]</sup> woraus auf eine Spinellstruktur des vorliegenden Eisenoxids geschlossen werden kann. Für beide Serien steigen die Werte für  $\langle H \rangle$  mit der Zinkdotierung zunächst leicht an. Dies wird verursacht durch einen Anstieg der Belegung des kationischen Untergitters durch die eingebrachten Zink-Ionen bis etwa zu einem Wert von  $x = 0,2$ . Die Partikel der NaOH-Serie nehmen bei der Dotierung mehr Zink auf. Ab einem Wert von  $x > 0,2$  ist jedoch eine Verminderung von  $\langle H \rangle$  zu erkennen. Grund dafür ist, dass das Untergitter der Oktaederlücken ( $\text{O}_h$ -Untergitter) des Eisens durch die eindringenden Zink-Ionen gestört wird.

Nach den gewonnenen Erkenntnissen weisen die Nanopartikel der  $\text{NH}_3$ -Serie eine sehr geordnete magnetische Struktur auf, wohingegen die Partikel der NaOH-Serie ein größeres Maß an magnetischer Unordnung zeigen. Zu sehen ist dies bei den Werten der Sättigungsmagnetisierung (Abbildung 10) und bei den Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur (Abbildung 13).

### *XAFS-Analysen*

Nachdem durch die Mößbauer-Messungen Unterschiede in der strukturellen Ordnung der beiden Partikelserien festgestellt wurden, wurden im Anschluss XAFS-Messungen von ausgesuchten Proben durchgeführt, um diesen Sachverhalt noch ausführlicher zu beleuchten. Genauer gesagt wurden Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie-Untersuchungen (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, XANES) sowohl an der Fe- als auch der Zn-K-Kante durchgeführt. Zur Auswertung wurden die Spektren untereinander, aber auch mit Referenzspektren von reinem Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und reinem Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) verglichen. Die Röntgenabsorptionsspektren an der Fe-K-Kante (siehe Abbildung 15) wurden dabei sowohl von den nicht dotierten (NaOH-I,  $\text{NH}_3$ -I), als auch von den höchstdotierten Proben (NaOH-V,  $\text{NH}_3$ -V) jeder Serie aufgenommen.



**Abbildung 15:** Fluoreszenz-detektierte Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren an der Fe-K-Kante (links) sowie deren erste Ableitung (rechts, b)  $\text{NH}_3$ -Serie, c)  $\text{NaOH}$ -Serie) aufgenommen von den nicht dotierten und höchstdotierten Proben jeder Serie sowie von Referenzmaterialien (Magnetit und  $\gamma$ -Maghemit).

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Die Messung der Spektren der Referenzoxide wurde an Bulkmaterial in Transmissionsmodus durchgeführt und die Spektren sind frei von Eigenabsorption. Daher können die Intensitäten der Peaks im Referenzspektrum mit denen der Proben nicht quantitativ verglichen werden, die Positionen bleiben jedoch die gleichen. Deshalb kann bei der Analyse nur ein Vergleich der absoluten Positionen der charakteristischen Peaks zwischen Probe und Referenz stattfinden. Die XANES-Spektren der  $\text{NH}_3$ -Serie zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Peakpositionen zwischen nicht dotierter und dotierter Probe, genauso wie die MS-Messungen. Zudem zeigen die Spektren eine hohe Ähnlichkeit zu Spektren von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemit). Dies ist vor allem gut bei der Betrachtung der ersten Ableitung der normalisierten Spektren (siehe Abbildung 15 b)) zu

erkennen. Die Positionen der charakteristischen Peaks A, B und C des Hauptmaximums sowie die Positionen der Flanken des Hauptmaximums stimmen sowohl bei nicht dotierter als auch dotierter Probe exakt mit denen des Maghemit-Referenzspektrums überein. Der C-Peak der dotierten Probe nimmt allerdings im Vergleich zur nicht dotierten Probe wesentlich höhere Werte an.

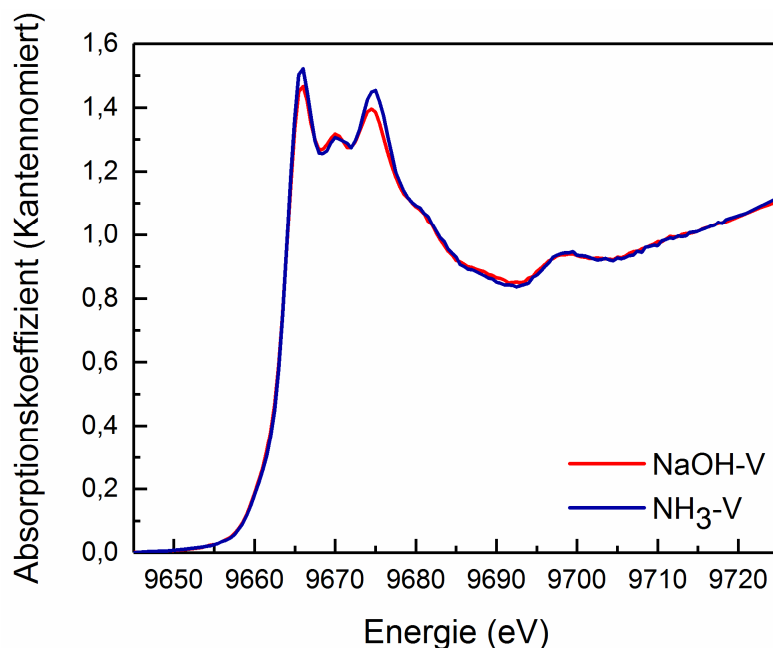
Ein Vergleich der Intensität der Maxima von dotierter und nicht dotierter Probe gibt Aufschluss über Unterschiede in der Belegung der entsprechenden Gitterplätze zwischen den dotierten und nicht dotierten Proben. Aus Simulationen ist bekannt, dass die Positionen P und A vorrangig sensitiv für Veränderungen der Belegung der Tetraederplätze und die Positionen B und C für Änderungen auf den Oktaederplätzen sind.<sup>[264]</sup> Daraus ergibt sich für die NH<sub>3</sub>-Serie, dass mit der Dotierung die relative Belegungsichte der Oktaederplätze mit Fe-Ionen ansteigt, wohingegen die relative Belegung der Tetraederplätze unverändert bleibt.

Im Falle der NaOH-Serie haben die Peaks P, A, B und C der Fe-K-Kanten-Messungen ebenfalls die gleichen Positionen wie die der  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenz (siehe Abbildung 15 c)). Bei diesen Proben ist jedoch ein signifikanter Rückgang der relativen Belegung der Tetraederplätze durch Fe-Ionen zu sehen (P und A). Zusätzlich ist ein starker Anstieg der relativen Belegung von Oktaederplätzen mit Fe-Ionen ersichtlich (B und C).

Sowohl bei den NaOH- als auch bei den NH<sub>3</sub>-Proben kommt es durch die Dotierung zum Anstieg der relativen Belegung der Oktaederplätze durch Fe-Ionen. Bei der NaOH-Probe kommt es zudem noch zu einem Rückgang der relativen Belegung der Tetraederplätze durch Eisen. In der wissenschaftlichen Literatur wird üblicherweise damit argumentiert, dass die eingebrachten Zink-Ionen die Fe-Ionen auf den Tetraederplätzen verdrängen.<sup>[53]</sup>

Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen und feststellen zu können, an welchen Positionen die Zink-Ionen im Kristallgitter eingebaut werden, wurden die Proben jeder Serie mit dem höchsten Zinkanteil (NaOH-V, NH<sub>3</sub>-V) ebenfalls an der Zn-K-Kante gemessen. Die Messgraphen sind in Abbildung 16 zu sehen. Beide Proben zeigen die charakteristische Form von Zink-Ferriten, welche drei charakteristische Peaks zwischen 9665 eV und 9675 eV besitzen.<sup>[265]</sup> Die relative Höhe dieser Peaks wird typischerweise als ein Maß für die Spinellumkehr und damit für den Anteil an Zink auf Oktaederplätzen herangezogen. Die meisten experimentellen und theoretischen Arbeiten zeigen, dass die relative Intensität des mittleren Peaks mit der fortschreitenden Inversion steigt,<sup>[266]</sup>

wohingegen die beiden anderen Peaks üblicherweise in ihrer Intensität identisch bleiben. Im hier betrachteten Fall zeigen die Partikel beider Serien überwiegend eine normale Spinellstruktur, die Zink-Ionen besetzen also überwiegend die Tetraederplätze. Diese Aussage trifft besonders gut auf die  $\text{NH}_3$ -Probe zu, denn hier wird Zink ausschließlich auf den Tetraederplätzen gefunden. Im Fall der NaOH-Probe wird ein Teil der Zink-Ionen auch auf den Oktaederplätzen gefunden, was möglicherweise erklärt, dass bei der NaOH-Probe wesentlich mehr Zink in die Struktur der Partikel eingelagert wurde.



**Abbildung 16:** Fluoreszenz-detektierte Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren an der Zn-K-Kante, aufgenommen von den Proben jeder Serie mit dem jeweils höchsten Zn-Anteil. Die verwendete Base ist an der Farbe (NaOH = rot, wässrige Ammoniaklösung = blau) zu erkennen. Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

Abschließend können die vorgestellten Erkenntnisse wie folgt zusammengefasst und die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

Bei der Verwendung von wässriger Ammoniaklösung als Base besitzen die entstehenden Eisenoxid-Nanopartikel eine einfache Spinellstruktur und es handelt sich vermutlich um  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mit der Dotierung bleibt diese Struktur weitestgehend erhalten. Die Partikel dieser Serie besitzen aus magnetischer Sicht eine besser geordnete Struktur im Vergleich zur NaOH-Serie. Höchstwahrscheinlich aufgrund der sehr gut geordneten Struktur zeigt sich für diese Proben ein Limit für den maximalen Anteil an Zink, der in diese Struktur eingebaut werden kann. Dabei besetzt Zink ausschließlich die Tetraederplätze und wird bis zu einem Maximalwert von  $x = 0,22$  in die Struktur eingebaut.



Beim Einsatz von NaOH als Base besitzen die Eisenoxid-Nanopartikel eine einfache Spinellstruktur und es handelt sich vermutlich ebenfalls um  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mit der Dotierung bleibt diese Struktur weitestgehend erhalten. Die strukturelle Ordnung ist hier geringer als bei der  $\text{NH}_3$ -Serie und daher ist es einfacher, Zink in das Kristallgitter einzulagern. Dies wird durch die ICP-OES Messungen bestätigt, die besagen, dass nahezu doppelt so viel Zink (Maximalwert  $x = 0,44$ ) wie bei der  $\text{NH}_3$ -Serie eingelagert werden konnte. Die XANES-Messungen legen nahe, dass dies damit erklärt werden kann, dass Zink bei hoher Dotierung sowohl auf die Tetraeder- als auch Oktaederplätze positioniert werden kann. Dies ist offensichtlich nur durch die ungeordnetere Struktur möglich.

Da die Synthesen der Proben nicht unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ursprünglich während den Synthesen Magnetit gebildet hat, also Fe(II)-Ionen enthalten waren, dieses aber nach der Synthese durch äußere Einflüsse zum vorliegenden Material oxidiert wurde. Augenscheinlich ist die stabile Form des Eisens die des dreiwertigen Fe(III), sodass prinzipiell argumentiert werden könnte, das Fe(II) bei der Fällungsreaktion weggelassen werden kann. Nichtsdestotrotz muss hier angemerkt werden, dass die Anwesenheit von Fe(II)-Ionen während der Fällungssynthese entscheidend dafür ist, dass ein Spinell gebildet wurde, da sich bei ausschließlicher Anwesenheit von Fe(III) Oxihydroxid-Strukturen bilden würden.

In Bezug auf die Zinkdotierung bleibt die Frage, warum die Unterschiede in der Gitterbelegung durch Zink zwischen den beiden Serien so groß sind, bzw. wie genau die verwendeten Basen Einfluss auf die Synthese nehmen. Dies konnte im Rahmen der hier gezeigten Untersuchungen nicht abschließend aufgeklärt werden. Zum einen wird vermutet, dass die Reaktionskinetik unterschiedlich für die beiden eingesetzten Basen ist (Natronlauge ist eine wesentlich stärkere Base als wässrige Ammoniaklösung). Eine unterschiedliche Reaktionskinetik würde bei den Synthesen zu unterschiedlich schneller Partikelbildung führen, was voraussichtlich Einfluss auf die strukturelle Anordnung der aufbauenden Ionen hat. Zudem führt die unterschiedliche Stärke der verwendeten Basen zu voneinander verschiedenen pH-Werten während des Fällungsprozesses. Die bei der wässrigen Fällung von Eisen- und Zinkionen erzeugten Hydroxide neigen zur sogenannten Verolung, also der Bildung von H-Brückenbindungen unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser. Dabei können pH-Wert-abhängig Aggregate entstehen. Dies könnte Einfluss auf den Einbau der Ionen ins Kristallgitter und damit auf die Bildung der Kristallstruktur haben. Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen dieser Arbeit

nicht untersucht wurde, ist der Einfluss des Natriums bei der Verwendung von Natronlauge. Es ist denkbar, dass  $\text{Na}^+$ -Ionen als metallische Kationen an der Fällungsreaktion teilnehmen und dadurch die Bildung der Kristallstruktur stören.

Insgesamt kann gesagt werden, dass sich Zink sehr gut für die Dotierung von Eisenoxid-Nanopartikeln eignet, was sich in einer Steigerung der Sättigungsmagnetisierung von ca. 15 % zeigt. Dies gilt für beide Synthesevarianten. Beim Vergleich der beiden Varianten ist bei gleicher Menge an verwendetem Zink die erreichbare Sättigungsmagnetisierung in etwa gleich. Unterschiede zwischen den beiden Varianten gibt es lediglich in der Güte der Struktur aus magnetischer Sicht. Mit der Annahme, dass ein Material mit perfekter Struktur weniger anfällig gegenüber äußeren Einflüssen ist, wurde die Synthesevariante mit wässriger Ammoniaklösung als Base für die weiteren Versuche ausgewählt.

Aus den vorgestellten Untersuchungen resultiert ein einfaches, nasschemisches und kostengünstiges Verfahren, um die magnetischen Kernbestandteile der im späteren Teil dieser Arbeit verwendeten magnetischen Trägerpartikel zu optimieren. Die Sättigungsmagnetisierung konnte durch Dotierung erhöht werden, ohne die superparamagnetische Eigenschaft sowie die strukturelle Stabilität der Partikel negativ zu beeinflussen. Durch die Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung kann eine magnetische Abtrennung schneller und zudem vollständiger erfolgen, was eine wesentliche Optimierung dieses Prozesses darstellt. Durch die Verwendung von wässriger Ammoniaklösung als Base ist die vorgestellte Herstellmethode zudem einfach in die Synthese der magnetischen Trägerpartikel zu integrieren, da auch dabei wässrige Ammoniaklösung zum Einsatz kommt.

### **4.2. Entwicklung eines Adsorbermaterials für Phosphatrecycling**

Die in dieser Arbeit verwendeten magnetischen Trägerpartikel, die in Kapitel 4.3 im Detail beschrieben werden, eignen sich grundsätzlich für viele verschiedene Einsatzzwecke. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Entwicklung von magnetischen Adsorberpartikeln für die Entfernung von Phosphat aus wässrigen Medien. In diesem Kapitel wird die Entwicklung des Adsorbermaterials für Phosphat beschrieben. Die anschließende Vereinigung mit den magnetischen Trägerpartikeln und die Anwendung der resultierenden Adsorberpartikel folgen in Kapitel 4.3. Aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten zu dem Thema<sup>[31–33]</sup> wurde in der vorliegenden Arbeit ein effektives und selektives Material entwickelt, welches für die Adsorption von Phosphat aus Abwasser und die anschließende Desorption in einer Desorptionslösung geeignet ist,

um so den Rohstoff Phosphat aus kommunalem Abwasser zurückzugewinnen und wieder dem Stoffkreislauf zuzuführen. Grundlage war zunächst die Materialklasse der Layered Double Hydroxides (LDH), welche ein großes Potential für die Adsorption von gelösten Substanzen zeigt. Dabei spielt unter anderem der besondere Aufbau der Materialien eine Rolle, in den geeignete Ionen (meist Anionen) eingelagert werden können. Die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Materialien basieren alle auf dem Herstellungsprinzip der LDHs, nämlich der Fällung von in Wasser gelösten Metallkationen mit verdünnter Natronlauge, sind aber nicht zwingendermaßen den LDHs zuzuschreiben.

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Bereiche. In Kapitel 4.2.1 wird die Entwicklung des Adsorbentmaterials für Phosphat gezeigt. Die Auswahl des Materials erfolgte über die Ermittlung der Adsorptionsleistung und der Eignung für die Phosphatadsorption aus Abwasser. In Kapitel 4.2.2 werden Untersuchungen zur Aufklärung der Funktionsweise der Phosphatadsorption auf dem entwickelten Material gezeigt und interpretiert.

### **4.2.1. Entwicklung eines Adsorbentmaterials für Phosphat auf der Basis von Layered Double Hydroxides<sup>4</sup>**

Der Entwicklung eines Adsorbentmaterials für Phosphat wurden vorhergehende Arbeiten auf dem Gebiet der Layered Double Hydroxides zugrunde gelegt. Die gängigsten Vertreter dieser Materialklasse enthalten Ionen der Elemente Magnesium, Aluminium oder Eisen und werden üblicherweise durch Fällungsreaktion der in wässriger Phase gelösten Metallionen mit verdünnter Lauge (z. B. Natronlauge) synthetisiert. Für diese Arbeit wurde die Auswahl an Metallionen vergrößert und die Elemente wurden systematisch variiert, um eine möglichst große Abdeckung der Materialvielfalt zu erreichen. So sollte zum einen ein groß angelegtes Screening mit systematischen Untersuchungen durchgeführt und zum anderen der Einfluss der einzelnen Metallbausteine auf die Adsorption und Desorption von Phosphat innerhalb der erzeugten Strukturen untersucht werden, um das geeignetste Material für den Einsatz als Phosphatadsorber zu finden. Die Reaktionsbedingungen blieben dabei für alle durchgeführten Synthesen unverändert, um eine Vergleichbarkeit der hergestellten Materialien zu gewährleisten. Auch alle Adsorptions- und Desorptionstests mit Phosphat wurden bei identischen Bedingungen durchgeführt.

---

<sup>4</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, *Colloids Surf., A*, 2016, 488, 145. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit von Asya Drenkova-Tuhtan, Michael Schneider und Karl Mandel ausgearbeitet.

Für die Synthesen wurden 2-, 3- und 4-wertige Metallkationen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$ ) verwendet. Die 2- und 3-wertigen Kationen wurden auf der Basis früherer, in der Literatur bekannter Studien ausgewählt, die sie als Bestandteile guter Phosphatadsorber deklarieren. Das 4-wertige Zr-Kation wurde aufgrund schon veröffentlichten Arbeiten verwendet,<sup>[31,32,135,147,148]</sup> welche Zr-haltigen LDHs eine gute P-Adsorption und vor allem Selektivität gegenüber Phosphat bescheinigen.

### 4.2.1.1. Herstellung und Charakterisierung der Materialien<sup>5</sup>

Eine vollständige Liste der Metall-Präkursoren, welche mit wässriger Natronlauge umgesetzt wurden, um daraus Metallhydroxide wie LDHs oder ähnliche Strukturen zu bilden sowie deren molare Verhältnisse sind in Tabelle AN 1 (Anhang) aufgeführt. Proben, welche lediglich 2- und 3-wertige Metallionen enthielten, hatten stets ein molares Verhältnis von 2-wertig : 3-wertig = 2 : 1. Bei Proben, die zudem das 4-wertige Element Zr enthielten, galt für das molare Verhältnis: 2-wertig : 3-wertig : 4-wertig = 6 : 1 : 1. Für den Fall, dass zwei unterschiedliche 2-wertige bzw. zwei unterschiedliche 3-wertige Metallionen eingesetzt wurden, wurde deren Anteile gleichmäßig aufgeteilt. Es handelt sich dabei um die in der Literatur üblichen Verhältnisse, die bei Synthesen von LDHs eingesetzt werden und zu einer idealen LDH-Struktur führen sollen. Dies sollte bei den Synthesen, wenn möglich, die Bildung idealer LDH-Strukturen begünstigen und so eine gute Adsorptionsfähigkeit erzeugen. Eine genaue Versuchsbeschreibung ist dem Experimentalteil (Kapitel 7.2.2) zu entnehmen.

Basierend auf ersten Vorversuchen zur Phosphatadsorption der Materialien, bei denen die prinzipielle Eignung als Adsorbermaterial untersucht wurde, wurden von den insgesamt ca. 50 Kombinationen die 13 vielversprechendsten Proben für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Diese sind in Tabelle 4 aufgeführt. Der Einfachheit halber orientiert sich die Probenbezeichnung nach den im Material verwendeten Elementen. Ein Material, das zum Beispiel Mg(II)-, Fe(III)- und Zr(IV)-Ionen enthält, wird dementsprechend mit „MgFeZr“ bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung der ausgewählten Proben wurde mittels ICP-OES Messungen untersucht. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt.

---

<sup>5</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Coloids Surf., A, 2016, 488, 145. Die in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten der Synthese und Charakterisierung der Adsorbermaterialien wurden von Michael Schneider konzipiert, durchgeführt und ausgewertet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 4:** Verwendete Metallionen und deren molare Verhältnisse laut Einwaage für die Herstellung der Materialien zur Phosphatadsorption. Die reale molare Zusammensetzung laut ICP-OES-Messungen ist in Klammern hinter dem jeweiligen Wert der Einwaage dargestellt. Für die Berechnung der molaren Verhältnisse wurde jeweils der Anteil des am wenigsten enthaltenen Metall-Ions auf „1“ festgesetzt.

Probe	Enthaltenes Metallion mit jeweiligem molarem Anteil					
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
MgFeZr	6,0 (5,0)	--	--	1,0 (1,0)	--	1,0 (1,0)
MgZnFe	1,0 (1,0)	--	1,0 (2,0)	1,0 (2,0)	--	--
ZnAlZr	--	--	6,0 (3,5)	--	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)
CaZnAlZr	--	3,0 (0)	3,0 (3,0)	--	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)
MgZnAlZr	3,0 (2,0)	--	3,0 (3,0)	--	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)
MgZnFeZr	3,0 (2,5)	--	3,0 (3,0)	1,0 (1,0)	--	1,0 (1,0)
ZnFeAlZr	--	--	12 (13)	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)	2,0 (2,0)
MgZn	2,0 (1,2)	--	1,0 (1,0)	--	--	--
ZnFeZr	--	--	6,0 (5,5)	1,0 (1,0)	--	1,0 (1,0)
CaZnFeZr	--	3,0 (0)	3,0 (3,0)	1,0 (1,0)	--	1,0 (1,0)
CaFe	--	2,0 (-)	--	1,0 (-)	--	--
CaAlZr	--	6,0 (-)	--	--	1,0 (-)	1,0 (-)
CaFeZr	--	6,0 (-)	--	1,0 (-)	--	1,0 (-)

Die Proben CaFe, CaAlZr und CaFeZr konnten nicht mithilfe der ICP-OES-Messungen analysiert werden, da mit den zur Verfügung stehenden Reagenzien kein Aufschluss des Materials möglich war. Die Ergebnisse der ICP-OES Messungen der übrigen Proben zeigen überwiegend eine gute Übereinstimmung mit den ursprünglich eingewogenen Mengen an Metallionen. Vor allem die gemessenen Werte für Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> und Zr<sup>4+</sup> stimmen sehr gut überein. Für Zn<sup>2+</sup> wurden leicht erniedrigte Anteile bei den Proben ZnAlZr und ZnFeZr gemessen, wohingegen bei ZnFeAlZr und MgZnFe ein leicht erhöhter Anteil detektiert wurde. Für Mg<sup>2+</sup> wird bei fast allen Proben ein leicht erniedrigter Anteil am Gesamtmaterial ermittelt. Dies stimmt gut mit vorhergehenden Untersuchungen überein.<sup>[31]</sup> Daraus kann geschlossen werden, dass das Magnesium bei der Fällungsreaktion nicht vollständig umgesetzt, sondern auch teilweise ausgewaschen

wird. Interessanterweise konnte bei den Proben, die Calcium enthalten sollten (CaZnAlZr und CaZnFeZr), kein  $\text{Ca}^{2+}$  nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass  $\text{Ca}^{2+}$  nicht in das entstandene Material integriert wurde.

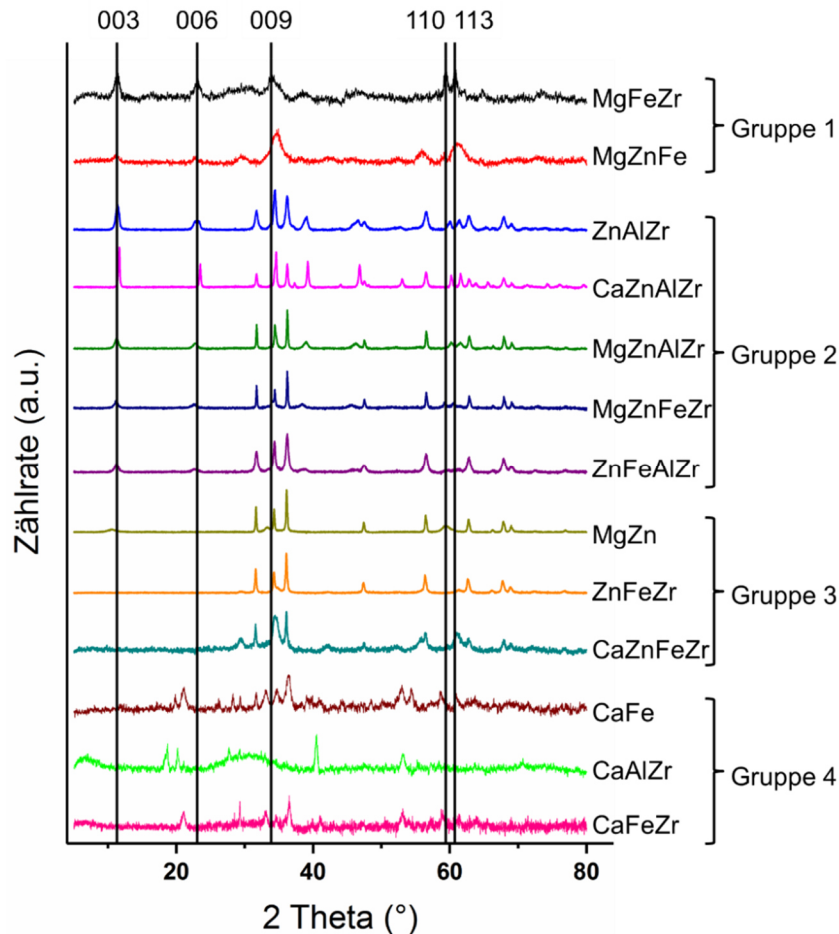
Ein Vergleich zwischen den Proben ZnFeZr und ZnAlZr zeigt einen wichtigen Unterschied. Die gemessene reale molare Zusammensetzung von ZnFeZr stimmt nahezu perfekt mit der Einwaage überein, wohingegen bei ZnAlZr ein kleinerer  $\text{Zn}^{2+}$ -Anteil detektiert wurde. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen eine wichtige Rolle bei der Bildung des Materials, insbesondere bei der Einbindung des Zinks spielen. Tiefergehende Untersuchungen zur Rolle der einzelnen Materialbestandteile, speziell für die ZnFeZr-Probe, werden in Kapitel 4.2.2 vorgestellt.

Nach der Herstellung der Materialien wurden diese zunächst umfassend charakterisiert, bevor die Untersuchungen zur Phosphatadsorption und -desorption durchgeführt wurden.

### *Röntgenbeugungsmessungen (XRD)*

Abbildung 17 zeigt Röntgenbeugungsmessungen der 13 näher untersuchten Proben. Für eine bessere Darstellung wurden alle Diffraktogramme auf ihren höchsten Reflex normiert und breite Erhebungen, die auf amorphe Anteile hindeuten, entfernt. Die unbearbeiteten Diffraktogramme sind in Abbildung AN 3 (Anhang) zu finden. Die Diffraktogramme können nach den detektierten kristallinen Phasen in vier Gruppen eingeteilt werden. Zusätzlich sind Unterschiede in der Kristallinität festzustellen: die Proben der Gruppen 2 und 3 sind wesentlich kristalliner als die Proben der Gruppen 1 und 4. Die Metallionenkombinationen der Gruppe 1 (MgFeZr und MgZnFe) zeigen die charakteristischen Reflexe 003, 006 und 009, welche der Struktur der Layered Double Hydroxides zugeordnet werden können.<sup>[147,148,150,267]</sup> Eine geordnete Struktur innerhalb der Schichten des LDHs wird durch den Reflex 110, eine geordnete Stapelung der einzelnen Schichten durch 113 angezeigt.<sup>[268]</sup> Diese 5 Reflexe, welche zur besseren Übersicht in Abbildung 17 mit senkrechten Strichen markiert sind, sind charakteristisch für die Proben der ersten Gruppe, womit diese Materialien der Klasse der LDHs zuzuordnen sind. Leichte Verschiebungen der Reflexpositionen können mit den unterschiedlichen Größen der verwendeten Metallionen begründet werden. Bei den Proben der Gruppe 2 (ZnAlZr, CaZnAlZr, MgZnAlZr, MgZnFeZr und ZnFeAlZr) sind diese für LDH-Strukturen charakteristischen Reflexe ebenfalls zu sehen. Zudem sind noch eine Reihe weiterer Reflexe zu erkennen, die nicht der Schichtstruktur von LDH

zugeordnet werden können. Beim Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen<sup>[269]</sup> sind diese dem Zinkoxid zuzuordnen. In den Materialien der Gruppe 2 liegen also zwei kristalline Phasen nebeneinander vor, nämlich LDH und Zinkoxid. Die Materialkombinationen aus Gruppe 3 (MgZn, ZnFeZr und CaZnFeZr) zeigen keinen der charakteristischen LDH-Reflexe. Es zeigt sich, dass für diese Gruppe als einzige kristalline Phase ebenfalls das Zinkoxid (wie in Gruppe 2) detektiert werden kann.



**Abbildung 17:** Röntgenbeugungsmessungen der untersuchten Adsorbentmaterialien. Die typischen Reflexe, die auf das Vorhandensein einer LDH-Struktur hindeuten (003, 006, 009, 110 und 113), sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die untersuchten Materialien können in insgesamt vier Untergruppen eingeteilt werden.

Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[270]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, *Colloids Surf., A*, 2016, 488, 145.

Nachdem für die Proben der Gruppe 3 nur Zinkoxid als kristalline Phase detektiert werden konnte, stellt sich die Frage, in welcher Form die übrigen Metallionen vorliegen, denn die ICP-OES-Messungen bestätigen eindeutig, dass nicht nur Zink als metallischer Bestandteil in den Proben vorhanden ist. Für die Probe MgZn kann angenommen werden, dass neben dem Zinkoxid noch amorphes Magnesiumhydroxid vorliegt. Für die Proben ZnFeZr und CaZnFeZr kann zunächst angenommen werden, dass sie neben dem

kristallinen Zinkoxid aus amorphen Oxihydroxiden der übrigen verwendeten Metallionen bestehen. Es kann zudem bei allen drei Proben nicht ausgeschlossen werden, dass Zink ebenfalls zumindest teilweise in amorpher Form vorliegt.

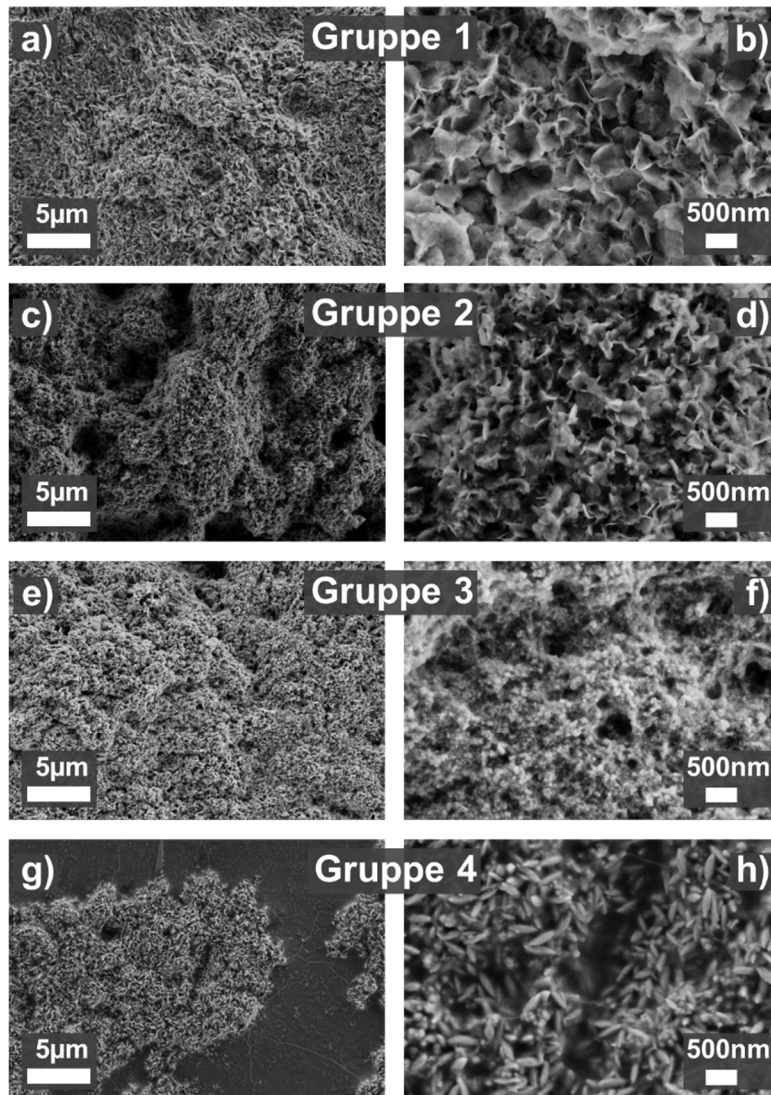
Die Diffraktogramme der Proben von Gruppe 4 (CaFe, CaAlZr und CaFeZr) zeigen ebenfalls keine Reflexe für LDH. Ein Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen zeigt, dass diesen Materialien die kristallinen Strukturen Goethit für CaFe und CaFeZr und Gibbsit für CaAlZr zugeordnet werden können. Die kristallinen Spezies, die hier entstanden sind, sind demnach Oxihydroxide von Eisen bzw. Aluminium. Zudem deuten die Diffraktogramme auf einen erhöhten Anteil an amorpher Phase im Vergleich zu den anderen Gruppen hin.

Die Röntgenbeugungsmessungen zeigen, dass sich nicht zwangsläufig bei allen Materialkombinationen auch LDH-Strukturen bilden. Nachdem die Synthesebedingungen für die Herstellung aller Proben identisch waren, lässt das den Schluss zu, dass sowohl die verwendeten Ionen also auch möglicherweise die Kombination bestimmter metallischer Ionen wesentlichen Einfluss auf die Struktur des entstehenden Materials haben. Rein aus den XRD-Messungen lassen sich jedoch noch keine Beziehungen zwischen Materialkombination und entstehender Struktur feststellen. Detailliertere Untersuchungen hierzu mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie folgen in einem späteren Teil der Arbeit.

##### *Untersuchungen mit REM-EDX*

Die Ergebnisse der XRD-Messungen, also die unterschiedlichen kristallinen Strukturen, können mit der Morphologie der Materialien, veranschaulicht durch Bilder aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM), korreliert werden. In Abbildung 18 ist für jede der vier Gruppen ein charakteristisches REM-Bild dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Materialgruppen, die bei der Röntgenbeugungsmessung charakteristische Reflexe für LDH zeigen (Gruppe 1 und 2), hier eine blättchenartige, sehr filigrane Struktur aufweisen. (siehe Abbildung 18 a) und b) für Gruppe 1 und Abbildung 18 c) und d) für Gruppe 2). Die Materialien von Gruppe 4 (Abbildung 18 g) und h)) zeigen eine stäbchenförmige Erscheinung, was mit der vorherigen Erkenntnis übereinstimmt, dass diese Materialien aus dem kristallinen Goethit bzw. Gibbsit bestehen. Die Probe der Gruppe 3 (Abbildung 18 e) und f)) erscheint als eine Mischung aus Partikeln (vermutlich Zinkoxid), welche in eine gewebeartige Struktur eingebunden sind. Diese Struktur kann der amorphen Phase aus Oxihydroxiden zugeschrieben werden.





**Abbildung 18:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von repräsentativen Vertretern der vier Materialgruppen: Gruppe 1 (a) und b), MgFeZr-Probe), Gruppe 2 (c) und d), MgZnAlZr-Probe), Gruppe 3 (e) und f), ZnFeZr-Probe) und Gruppe 4 (g) und h), CaFe-Probe). Die Bilder a), c), e) und g) geben einen Überblick bei kleinerer Vergrößerung, wohingegen die Bilder b), d), f) und h) vergrößert aufgenommen wurden und damit die Strukturen detaillierter zeigen.

Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[270]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Coloids Surf., A, 2016, 488, 145.

#### *Ermittlung der spezifischen Oberfläche*

Die untersuchten Materialien sollen für die Adsorption von Phosphat aus kommunalem Abwasser eingesetzt werden. Nachdem der Adsorptionsprozess im Allgemeinen stark von der spezifischen Oberfläche der verwendeten Materialien abhängt, ist diese ein wichtiger Faktor beim späteren Einsatz. Aus diesem Grund wurde zum Abschluss der physikalischen Materialcharakterisierung die spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell mittels Stickstoffsorption ermittelt. Die Ergebnisse von charakteristischen Proben jeder Materialgruppe sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Spezifische Oberfläche von ausgewählten Proben der vier Probengruppen nach dem BET-Verfahren.

Probe	Gruppe	Spezifische Oberfläche nach BET (m <sup>2</sup> /g)
MgFeZr	1	110
MgZnAlZr	2	91
CaZnFeZr	3	102
CaFe	4	47

Die Materialien mit einer erkennbaren Schichtstruktur (Gruppen 1 und 2) haben eine spezifische Oberfläche zwischen ca. 90 und 110 m<sup>2</sup>/g. Dies stimmt mit Literaturwerten von LDHs überein, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden.<sup>[31]</sup> Interessant ist hier, dass auch die spezifische Oberfläche der Proben der Gruppe 3 innerhalb des gleichen Bereichs liegt, obwohl sie nicht die LDH-Struktur besitzen. Die Proben mit einer stäbchenartigen Erscheinung (Gruppe 4) zeigen eine signifikant kleinere spezifische Oberfläche von rund 50 m<sup>2</sup>/g.

### 4.2.1.2. Untersuchungen zur Phosphatadsorption/-desorption und Selektivität<sup>6</sup>

Im Anschluss an die eingehende physikalische Charakterisierung wurden die Proben auf ihre Phosphatadsorption und Selektivität hin getestet. Dafür wurden Untersuchungen in mit Phosphat versetztem destilliertem Wasser und ebenfalls mit Phosphat versetztem kommunalem Abwasser bei Kontaktzeiten von 1 h und 24 h durchgeführt. Die Phosphatkonzentration wurde auf 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P<sup>7</sup> festgesetzt, wie sie üblicherweise in kommunalem Abwasser vorliegt. Basierend auf Voruntersuchungen wurde die Konzentration an Probenmaterial mit 200 mg/L festgelegt und in allen Experimenten konstant gehalten. Der pH-Wert der Lösungen wurde durch Zugabe von Schwefelsäure auf den Bereich zwischen 7 - 8 eingestellt, um möglichst den Einsatz in realem Abwasser zu simulieren, welches üblicherweise einen pH-Wert in diesem Bereich aufweist.

---

<sup>6</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Colloids Surf., A, 2016, 488, 145. Die Untersuchungen zur Phosphatadsorption/-desorption und Selektivität wurden von Asya Drenkova-Tuhtan (Universität Stuttgart) konzipiert und durchgeführt.

<sup>7</sup> Der Ausdruck PO<sub>4</sub>-P bezeichnet in dieser Arbeit die Menge an elementarem Phosphor welche als Phosphat vorliegt. Abhängig vom pH-Wert liegt entsprechend H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oder PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> vor.

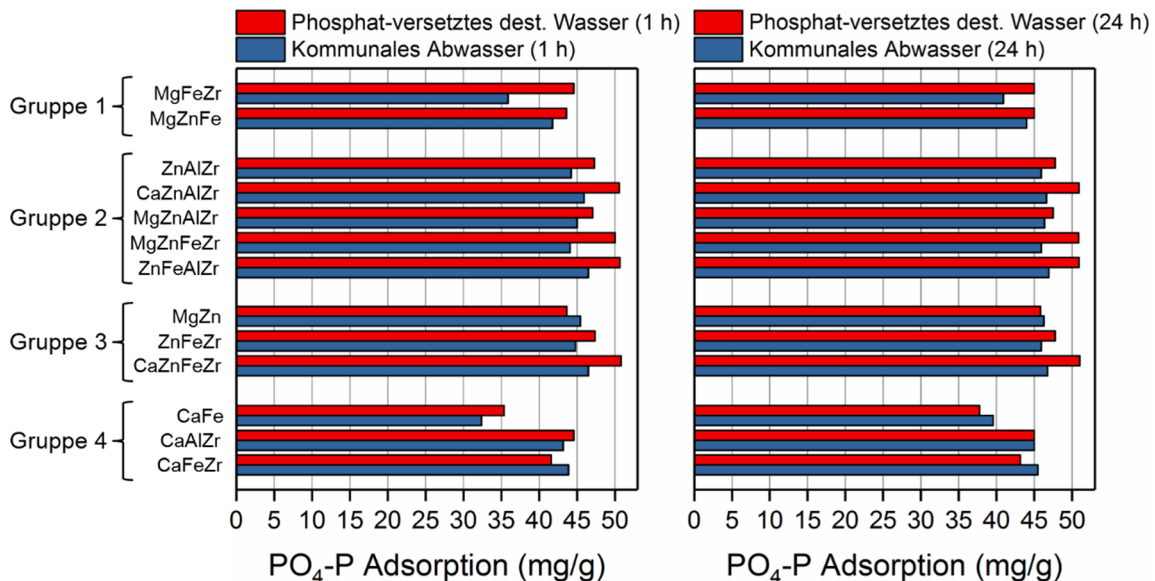
Außerdem war es eine Anforderung an das zu findende Material eine Neutralisation des Abwassers nach der Behandlung möglichst zu vermeiden, welche zwingend notwendig ist vor dem Wiedereinleiten des behandelten Wassers in die Umwelt.

Bei den Experimenten mit kommunalem Abwasser, bei denen die Selektivität gegenüber Phosphat getestet wurde, wurde bei der pH-Wert-Einstellung möglichst auf den Einsatz von Schwefelsäure verzichtet, um den Einfluss von Konkurrenz-Anionen auf die Adsorption des Phosphats nicht zu verfälschen. Es war hier auch ohne Einsatz zusätzlicher Säure ein pH-Wert von 7 - 8,5 gegeben. Die Ergebnisse der Messungen zur Adsorptionsleistung sind in Abbildung 19 dargestellt.

Als Minimum für die gewünschte Adsorptionskapazität wurde ein Wert von 45 mg PO<sub>4</sub>-P/g Adsorbentmaterial auf der Basis von vergleichbaren Studien festgelegt.<sup>[271]</sup> Nahezu alle Materialien aus den Gruppen 2 und 3 erreichen oder überschreiten dieses Limit bereits nach 1 h Adsorptionszeit, sowohl in Phosphat-angereichertem destilliertem Wasser als auch in kommunalem Abwasser (Abbildung 19). Nach 24 h ist der Grenzwert von allen Materialien dieser beiden Gruppen überschritten. Die Materialien aus Gruppe 1 mit der größten spezifischen Oberfläche (110 m<sup>2</sup>/g) und der laut XRD-Messungen besten LDH-Struktur überschreiten dieses Limit jedoch auch nicht nach 24 h Adsorptionszeit. Dies kann vermutlich der schlechteren Selektivität gegenüber Phosphat und einer sich daraus ergebenden signifikant hohen Adsorption von Konkurrenz-Ionen wie Cl<sup>-</sup>-Ionen zugeschrieben werden (siehe auch Abbildung 20). Eine geringere Adsorptionskapazität konnte außerdem für die Materialien der Gruppe 4 beobachtet werden (Abbildung 19). Dies kann als Folge der geringen spezifischen Oberfläche und der stäbchenartigen Struktur erklärt werden.

Die Phosphatadsorptionskapazität der Materialien nach 1 h Kontakt mit kommunalem Abwasser liegt zwischen 47 mg P/g für CaZnFeZr (Gruppe 3) mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 102 m<sup>2</sup>/g und 32 mg P/g für CaFe (Gruppe 4) mit der niedrigsten spezifischen Oberfläche von 47 m<sup>2</sup>/g (siehe Abbildung 19). Weiterhin folgt aus Abbildung 19, dass Zink die Adsorptionseffizienz der Materialien steigert. Zur Veranschaulichung können die Ergebnisse der Proben CaFeZr (Gruppe 4) und CaZnFeZr (Gruppe 3), MgFeZr (Gruppe 1) und MgZnFeZr (Gruppe 2) sowie CaAlZr (Gruppe 4) und CaZnAlZr (Gruppe 2) miteinander verglichen werden.

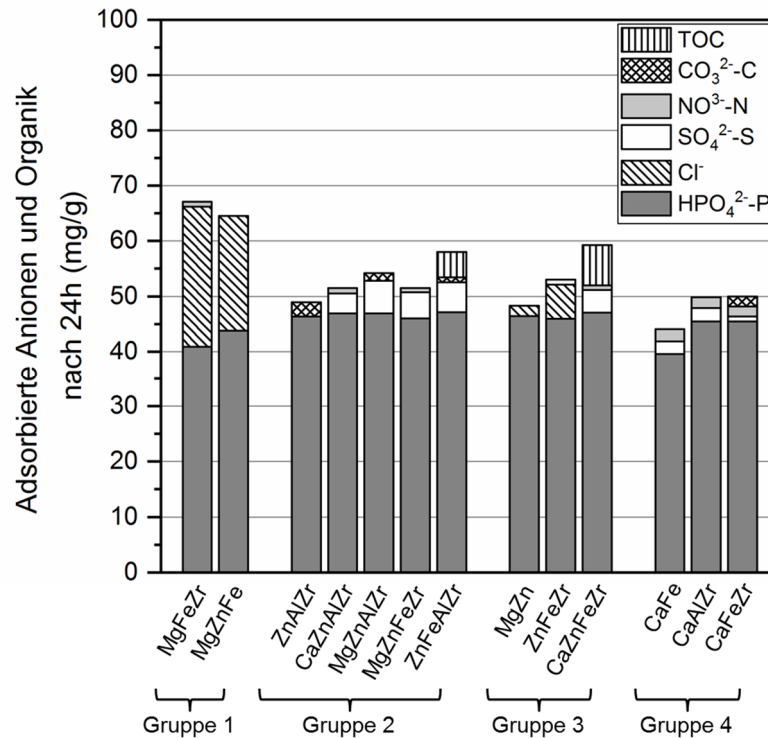
Insgesamt führt eine längere Kontaktzeit von 24 h (Abbildung 19) nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Adsorptionseffizienz. Daraus lässt sich auf eine schnelle Adsorptionskinetik und eine nahezu vollständige Adsorptionsreaktion nach bereits einer Stunde schließen. Für die meisten der untersuchten Proben war der Unterschied in der Adsorptionsleistung zwischen den Versuchen in mit Phosphat-versetztem destilliertem Wasser und kommunalem Abwasser sehr klein, was bereits auf eine relativ gute Selektivität dieser Proben gegenüber Phosphat im Adsorptionsprozess schließen lässt.



**Abbildung 19:** Adsorptionskapazität der hergestellten Materialien bezogen auf PO<sub>4</sub>-P (mg/g) in mit Phosphat angereichertem destilliertem Wasser (rote Balken) und in mit Phosphat angereichertem kommunalem Abwasser (blaue Balken). Anfängliche Phosphatkonzentration in beiden Medien 10 mg/L, Konzentration des Adsorbermaterials 200 mg/L, pH 7-8, Temperatur 25 °C, Kontaktzeit 1 h (linkes Diagramm) und 24 h (rechtes Diagramm).

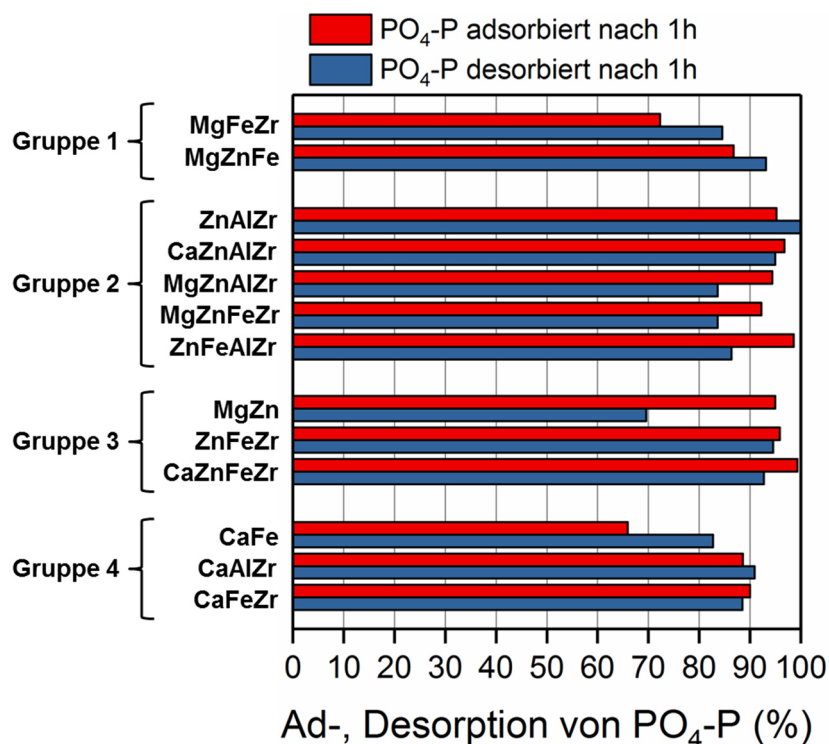
Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[270]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Colloids Surf., A, 2016, 488, 145.

Der Einfluss der konkurrierenden Anionen und organischen Verbindungen im Abwasser auf die Selektivität der Phosphatadsorption der Proben nach 24 h Adsorptionszeit ist in Abbildung 20 veranschaulicht. Keines der Materialien zeigte eine alleinige Selektivität gegenüber Phosphat, sodass immer ein Anteil an Fremdionen und/oder organische Substanzen gebunden wurden. Als Fremdionen wurden hauptsächlich Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in probenabhängig jeweils unterschiedlichen Anteilen adsorbiert. Organische Substanzen (zusammengefasst als Total Organic Carbon, TOC) wurden lediglich bei zwei Proben (ZnFeAlZr und CaZnFeZr) in relevantem Maße gebunden. Beim Vergleich der verschiedenen Proben kann jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen adsorbierten Materialien und enthaltenen metallischen Bestandteilen erkannt werden.



**Abbildung 20:** Einfluss von konkurrierenden Anionen und organischer Verbindungen im behandelten Abwasser auf die Selektivität der Phosphatadsorption der hergestellten Materialien. Verwendung von mit Phosphat angereichertem kommunalem Abwasser (Phosphatkonzentration 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P), Konzentration des Adsorbentmaterials 200 mg/L, pH 7-8.5, Temperatur 25 °C, Kontaktzeit 24 h. Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[270]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Coloids Surf., A, 2016, 488, 145.

Zum Abschluss der Untersuchungen wurde zudem die Desorption des gebundenen Phosphats in einer Waschlösung getestet. Als Waschlösung wurde für diese Versuche eine wässrige Lösung aus NaOH und NaCl verwendet, wobei die Konzentrationen beider Bestandteile jeweils 1 mol/L betrug. Grundlage für die Wahl dieser Desortionslösung bildeten vorhergehende Veröffentlichungen.<sup>[32]</sup> Die Proben wurden mit einer Adsorptionszeit von 1 h in phosphatversetztem destilliertem Wasser beladen und anschließend ebenso für 1 h mit der Desortionslösung behandelt. Die Wahl einer längeren Kontaktzeit würde zwar eventuell eine gründlichere Desorption bedeuten, wäre aber für die angedachte Anwendung schlecht umzusetzen. Die in Abbildung 21 dargestellten Ergebnisse der Versuche zeigen, dass mit Ausnahme einer Probe über 80 % des adsorbierten Phosphats wieder in Lösung gegangen ist. Dabei sei angemerkt, dass sich die desorbierte Menge prozentual auf die zuvor adsorbierte Menge bezieht. Bei sechs Proben (MgZnFe, ZnAlZr, CaZnAlZr, ZnFeZr, CaZnFeZr und CaAlZr) sind es über 90 % des Phosphats, welches rückgelöst werden konnte. Lediglich die Probe MgZn zeigt eine geringere Desortionsleistung mit nur etwa 70 %.



**Abbildung 21:** Untersuchung des Adsorptions-Desorptionsverhaltens der hergestellten Materialien. Adsorption (rote Balken) in mit Phosphat versetztem destilliertem Wasser: Phosphatkonzentration 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P, Konzentration des Adsorbiermaterials 200 mg/L, pH 7-8,5, Temperatur 25 °C, Kontaktzeit 1 h. Desorption (blaue Balken) in einer wässrigen Lösung mit 1M NaOH und 1M NaCl: Konzentration des Adsorbiermaterials 200 mg/L, pH 13,2-13,3, Temperatur 25 °C, Kontaktzeit 1 h. Die Desorptionseffizienz bezieht sich auf die zuvor adsorbierte Phosphatmenge.

Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[270]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Coloids Surf., A, 2016, 488, 145.

Zudem zeigte sich bei den Versuchen, dass die chemische Stabilität in dem hoch alkalischen Milieu der Lösung, dem die Materialien während der Desorption ausgesetzt waren, nicht bei allen Materialien gewährleistet werden konnte. Beispielsweise waren alle Proben der Gruppe 2, in denen Zinkoxid enthalten war, sowie die Probe MgZn aus Gruppe 3 und CaAlZr aus Gruppe 4 nicht stabil, was sich an einem sichtbaren Lösen der Materialien in der Desorptionslösung zeigte. Die restlichen Proben aus Gruppe 3 (CaZnFeZr und ZnFeZr) waren jedoch stabil unter den gegebenen Bedingungen, obwohl diese auch Zinkoxid-Anteile enthalten, wie in den Diffraktogrammen in Abbildung 17 zu sehen ist. Diese Beobachtung ist unerwartet, da sich Zinkoxid amphoter verhält und sich sowohl in basischen als auch sauren Medien lösen müsste.

Aus den Untersuchungen zur Phosphatadsorption, -desorption und Selektivität geht insgesamt hervor, dass von den untersuchten Materialien lediglich zwei aus Gruppe 3, nämlich ZnFeZr und CaZnFeZr, den vorher gestellten Anforderungen gerecht werden.

Die beiden Materialien zeigen eine sehr schnelle und zudem nahezu vollständige Adsorption von Phosphat sowohl aus mit Phosphat versetztem destilliertem Wasser als auch aus kommunalem Abwasser. Auch die Desorption in basischer Salzlösung ist mit über 90 % sehr gut. Zudem zeigen beide Materialien eine gute Selektivität gegenüber Phosphat. Das ZnFeZr-Material adsorbiert dabei sowohl insgesamt weniger Fremdstoffe als auch nahezu keine organischen Stoffe, im Vergleich zum CaZnFeZr-Material.

Beide Materialien, sowohl CaZnFeZr als auch ZnFeZr, zeigen in den Versuchen ein ähnlich gutes Verhalten. Jedoch muss bei ZnFeZr durch den Wegfall von Calcium ein Edukt weniger eingesetzt werden. Außerdem zeigte sich in Untersuchungen zur Anbindung des Adsorbermaterials an die magnetischen Trägerpartikel für den späteren Einsatz, dass das ZnFeZr-Material besser für diese geeignet ist. Detailliertere Ausführungen zur Anbindung des Adsorbermaterials auf den magnetischen Partikeln sind in Kapitel 4.3 dargestellt. Unter Berücksichtigung aller gezeigten Ergebnisse wurde das ZnFeZr-Material deshalb für die weiteren Arbeiten ausgewählt. Dementsprechend wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels nur noch auf Untersuchungen zum Material ZnFeZr eingegangen. Zur Desorption muss hier noch angemerkt werden, dass die Desorptionslösung durch fortlaufende Tests mit dem ZnFeZr-Material noch angepasst wurde, sodass im weiteren Verlauf die Desorption aufgrund der geringen Bedeutung von NaCl immer mit reiner Natronlauge der Konzentration 1 mol/L durchgeführt wurde.

### 4.2.2. Aufklärung der Funktionsweise des Adsorbermaterials<sup>8</sup>

Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, wurde durch umfangreiche und systematische Untersuchungen ein Material gefunden, das sich sehr gut für die Adsorption und das Recycling von Phosphat aus wässrigen Medien eignet. Dieses „ZnFeZr“ genannte Material besteht aus den metallischen Elementen Zink, Eisen und Zirkonium, welche durch eine Fällungsreaktion in Oxide und Hydroxide der Metalle überführt wurden. Die bis dato durchgeführten Untersuchungen zeigen exzellente Adsorptions- und Desorptionseigenschaften sowie Selektivität gegenüber Phosphat. Jedoch handelt es sich bei diesen Ergebnissen um empirische Beobachtungen und es konnten dadurch noch keine Rückschlüsse auf die eigentliche Funktionsweise des Materials bei der Phosphatadsorption

---

<sup>8</sup> Dieses Kapitel wurde bereits in zwei Artikeln veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry und der American Chemical Society wiedergegeben. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180 und W. Szczerba *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 25033.

gezogen werden. Um diese Funktionsweise zu analysieren, wurden mit dem ZnFeZr-Adsorbermaterial weitergehende Versuche durchgeführt, die im Folgenden erläutert werden.

Für die tiefergehenden Untersuchungen wurde die Zusammensetzung des ZnFeZr-Adsorbermaterials leicht variiert. Dafür wurden wie zuvor ausschließlich Zink, Eisen und Zirkonium als metallische Bausteine verwendet, deren molare Verhältnisse zueinander jedoch verändert. Die entstandenen Materialien wurden wiederum, sowohl im Hinblick auf deren Aufbau als auch deren Phosphataufnahme charakterisiert. Ziel war es, eine Verbindung zwischen der Zusammensetzung des Materials, dem strukturellen Aufbau und dem resultierenden Adsorptionsverhalten herzustellen. Die Probenbezeichnungen in diesem Kapitel stimmen nicht mit denen aus Kapitel 4.2.1 überein.









Das Standardmaterial (Probe 1) dieser Versuchsreihe ist das in Kapitel 4.2.1 ausgewählte ZnFeZr-Material, welches eine außergewöhnlich gute Phosphatadsorption zeigt. Es liegt in einer komplexen Struktur vor und besteht nach bisherigen Erkenntnissen aus kristallinen Zinkoxidnanopartikeln eingebettet in eine amorphe Matrix. Diese Matrix enthält vermutlich Ionen von Zink, Eisen und Zirkonium, welche in Form von Oxihydroxiden vorliegen. Ausgehend von diesem Standard wurde der Einfluss des Zinks untersucht, indem dessen Anteil am Material gesenkt (Probe 2) bzw. erhöht (Probe 3) wurde. Dabei wurde das Verhältnis von Eisen und Zirkonium für diese beiden Proben nicht verändert. Bei den Proben 4 und 5 wurde das Verhältnis zwischen Eisen und Zirkonium variiert, wobei das molare Verhältnis zu Zink konstant gehalten wurde (Probe 4: erniedrigter Eisen- und erhöhter Zirkonium-Anteil; Probe 5: erhöhter Eisen- und erniedrigter Zirkonium-Anteil). Bei Probe 6 wurden ausschließlich Zink-Ionen für die Synthese durch Fällungsreaktion verwendet. Dementsprechend ist diese Probe dafür gedacht, den kristallinen Zinkoxid-Teil nachzuahmen. In ähnlicher Weise wurde Probe 7 ausschließlich unter Verwendung von Eisen- und Zirkonium-Ionen hergestellt, um den amorphen Teil des Standards zu imitieren. Es muss hierbei beachtet werden, dass der amorphe Teil des Standards (Probe 1) mit Probe 7 nicht exakt nachgeahmt werden kann, denn beim Standard könnte auch Zink in amorpher Form vorkommen. Es war jedoch im Rahmen der Arbeiten nicht möglich, ein Gemisch aller drei verwendeten Metall-Ionen mit der angewandten Fällungsreaktion umzusetzen, ohne einen Anteil an kristallinem Zinkoxid zu generieren. Abschließend wurde eine weitere Probe hergestellt, mit welcher untersucht werden sollte, ob die Co-Fällung aller metallischen Bestandteile essenziell für



die Phosphatadsorption ist. Dafür wurde Material der Proben 6 und 7 so vermischt, dass das molare Verhältnis der enthaltenen metallischen Ionen der dadurch entstandenen Probe 8 dem des Standards entsprach.

In Tabelle 6 sind die molaren Verhältnisse der untersuchten acht Proben aufgeführt. Zudem ist zum einfacheren Verständnis für jede Probe der Unterschied zum Standard kurz beschrieben und für die schnellere Vergleichbarkeit der Proben eine graphische Darstellung der molaren Verhältnisse innerhalb der Proben in Form von Balkendiagrammen gezeigt. Zink wird dabei durch blaue Färbung, Eisen durch rote Färbung und Zirkonium durch graue Färbung vertreten. Diese Balken werden in der weiteren Betrachtung zur besseren Orientierung, vor allem in den gezeigten Diagrammen mit mehr als einer Probe, verwendet.

**Tabelle 6:** Molare Verhältnisse der verwendeten Metallsalze für die untersuchten Proben laut Einwaage sowie die Unterschiede im Vergleich zum Standardmaterial und eine graphische Darstellung der molaren Zusammensetzung. Die Balken symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

Probe	Molares Verhältnis laut Einwaage			Unterschied im Vergleich zum Standard	Graphische Darstellung
	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>		
1	6,0	1,0	1,0	<b>Standard</b>	
2	4,0	1,0	1,0	erniedrigter Zn-Anteil	
3	10,0	1,0	1,0	erhöhter Zn-Anteil	
4	3,6	0,2	1,0	mehr Zr, weniger Fe	
5	18,0	5,0	1,0	mehr Fe, weniger Zr	
6	1,0	--	--	ausschließlich Zn	
7	--	1,0	1,0	ausschließlich Fe und Zr	
8	6,0	1,0	1,0	Mischung aus Probe 6 und 7	

### 4.2.2.1. Charakterisierung der hergestellten Materialien<sup>9</sup>

Zunächst wurden die Proben umfassend auf Zusammensetzung, Aufbau und Erscheinungsbild hin charakterisiert. Um die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Proben zu untersuchen, wurden diese in wässriger anorganischer Säure aufgelöst und mittels ICP-OES-Messungen analysiert (siehe Tabelle 7). Das Verhältnis zwischen Eisen- und Zirkonium-Ionen entspricht bei allen Proben in etwa der jeweiligen Einwaage. Die realen Zinkanteile liegen jedoch für alle Proben unter den Werten der Einwaage. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Fällungsreaktionen in alkalischer Lösung durchgeführt wurden und sich Zinkoxide bzw. -hydroxide amphoter verhalten, was bedeutet, dass in alkalischer Umgebung immer ein geringer Teil gelöst bleibt. Daher kann angenommen werden, dass zinkhaltiges Material bei den durchgeführten Waschvorgängen herausgewaschen wurde. Bei Probe 8 entspricht der Zinkanteil dem gewünschten Wert. Da diese Probe aber nicht durch eine Fällungssynthese, sondern durch Mischung der Proben 6 und 7 hergestellt wurde, ist dies kein Widerspruch zu den übrigen ICP-OES-Messungen.

Da die Oberflächen der Materialien für den Einsatz als Adsorbermaterial eine wichtige Rolle spielen, wurden diese mittels Stickstoffsorption und der Analyse mittels BET-Methode ermittelt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7 zu sehen.

Die spezifische Oberfläche des Standards beträgt  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ . Beim Vergleich der spezifischen Oberflächen der untersuchten Proben fällt auf, dass diese bei einem Rückgang der Zink-Konzentration ansteigt und entsprechend bei steigender Zink-Konzentration sinkt (Proben 1 - 3). Aus den vorher durchgeführten Untersuchungen ist bekannt, dass im Standardmaterial kristallines Zinkoxid vorliegt (siehe dazu Kapitel 4.2.1 Abbildung 17 und die dazugehörige Auswertung). Eine mögliche Erklärung des Verhaltens ist demnach, dass bei einem höheren Anteil an Zink, mehr Zink-basiertes kristallines Material während der Fällungssynthese gebildet wird. Dies führt zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche, da amorphe Materialien üblicherweise eine größere spezifische Oberfläche besitzen als kristallines Material. Diese Erklärung stimmt mit den Messergebnissen von Probe 6 überein, welche ausschließlich aus gefällten Zinkspezies (wie kristallines Zinkoxid) besteht. Für diese Probe beträgt die spezifische

---

<sup>9</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiedergegeben. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180. Die Konzipierung der Versuche wurde von Michael Schneider und Karl Mandel, die Durchführung, Auswertung und Interpretation von Michael Schneider durchgeführt.

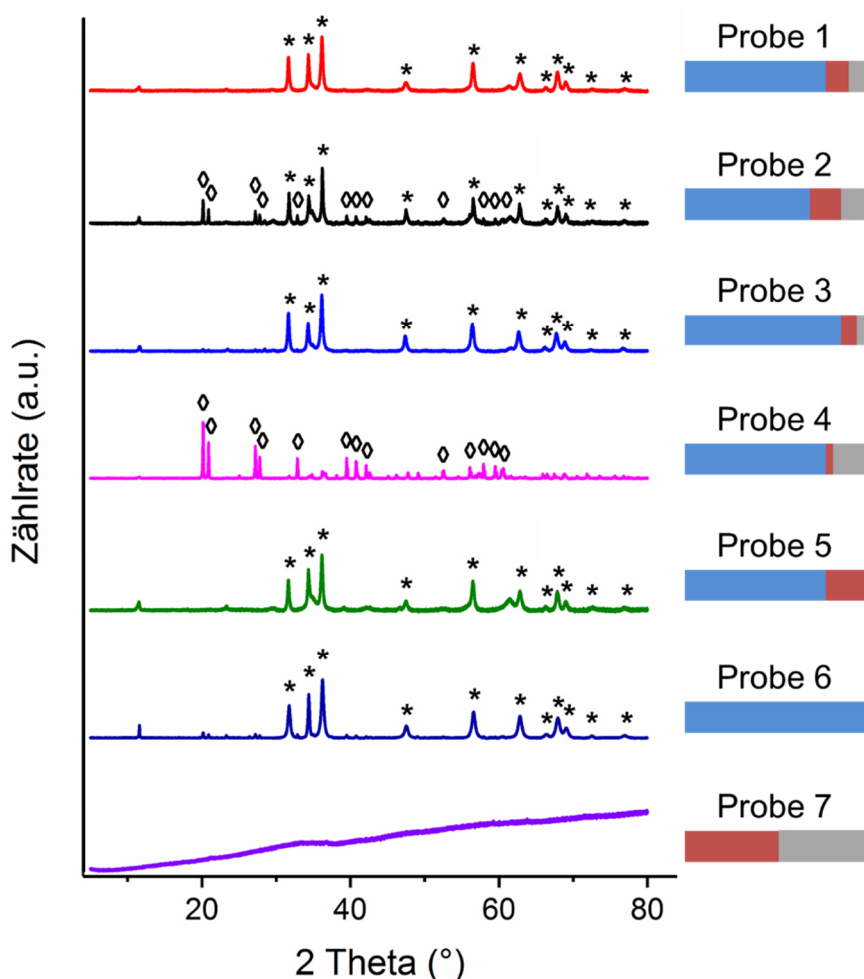
Oberfläche weniger als 10 % des Werts des Standards. Entfernt man das Zink komplett (Probe 7), so kann die höchste spezifische Oberfläche, mit einem Anstieg von etwa 200 % gegenüber dem Standard, gemessen werden. Es können weiterhin die folgenden Trends beobachtet werden: Eine Erhöhung des Zirkonium-Anteils (Probe 4) führt zur Verringerung der spezifischen Oberfläche, wohingegen eine Erhöhung des Eisen-Anteils (Probe 5) für eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche sorgt (Eine Begründung für diese Beobachtung konnte bisher nicht gefunden werden).

**Tabelle 7:** Zusammensetzung der untersuchten Proben in Bezug auf die molaren Verhältnisse der verwendeten Metallsalze ermittelt durch ICP-OES-Messungen sowie die spezifischen Oberflächen der Proben nach dem BET-Verfahren.

Probe	Reales molares Verhältnis laut ICP-OES Messungen			Spezifische Oberfläche nach BET (m <sup>2</sup> /g)
	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	
1	5,3	1,0	1,0	115
2	3,2	1,0	1,0	135
3	9,1	1,0	1,0	80
4	3,3	0,2	1,0	90
5	15,2	5,2	1,0	125
6	1,0	--	--	10
7	--	1,0	1,0	335
8	6,0	1,0	1,0	--

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Proben 1 - 7 mittels Röntgenbeugungsmessungen (XRD) untersucht (siehe Abbildung 22). Für eine bessere Darstellung wurden alle Diffraktogramme auf ihren höchsten Reflex normiert und breite Erhebungen, die auf amorphe Anteile hindeuten, entfernt. Die unbearbeiteten Diffraktogramme sind in Abbildung AN 4 (Anhang) zu finden. Die Messung des Standardmaterials (Probe 1) liefert, wie schon in Kapitel 4.2.1 beschrieben, Reflexe im Diffraktogramm, die ausschließlich kristallinem Zinkoxid (ZnO) zuzuordnen sind (mit „\*“ markiert). Wie bereits beschrieben, liegen das enthaltene Eisen und Zirkonium in amorpher Form vor. Eine Erhöhung des Zink-Anteils (Probe 3) führt dazu, dass die ZnO-indizierenden Reflexe schärfer erscheinen, wohingegen die Erniedrigung des Zink-Anteils (Probe 2) zum Erscheinen einer zweiten kristallinen Phase führt, welche als Zinkhydroxid

identifiziert werden kann (mit „ $\diamond$ “ markiert). Mit Erhöhung des Zirkonium-Anteils (Probe 4) wird der Anteil des Zinkhydroxids in der kristallinen Phase deutlich erhöht, wohingegen eine Erhöhung des Eisenanteils (Probe 5) zu keiner wesentlichen Veränderung des Diffraktogramms im Vergleich zum Standard führt. Die XRD-Messungen der Proben 6 bzw. 7, welche den kristallinen bzw. amorphen Teil des Standard-Materials nachahmen sollten, zeigen die erwarteten Ergebnisse. Probe 6 weist im Diffraktogramm Reflexe für kristallines Zinkoxid auf, und für Probe 7 ist kein markanter Reflex zu erkennen, was die amorphe Natur der Probe bestätigt.



**Abbildung 22:** Röntgenbeugungsmessungen der Proben 1 - 7. Es werden zwei unterschiedliche kristalline Phasen detektiert: Zinkoxid ist mit „\*“ und Zinkhydroxid mit „ $\diamond$ “ markiert. Die Balken auf der rechten Seite symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

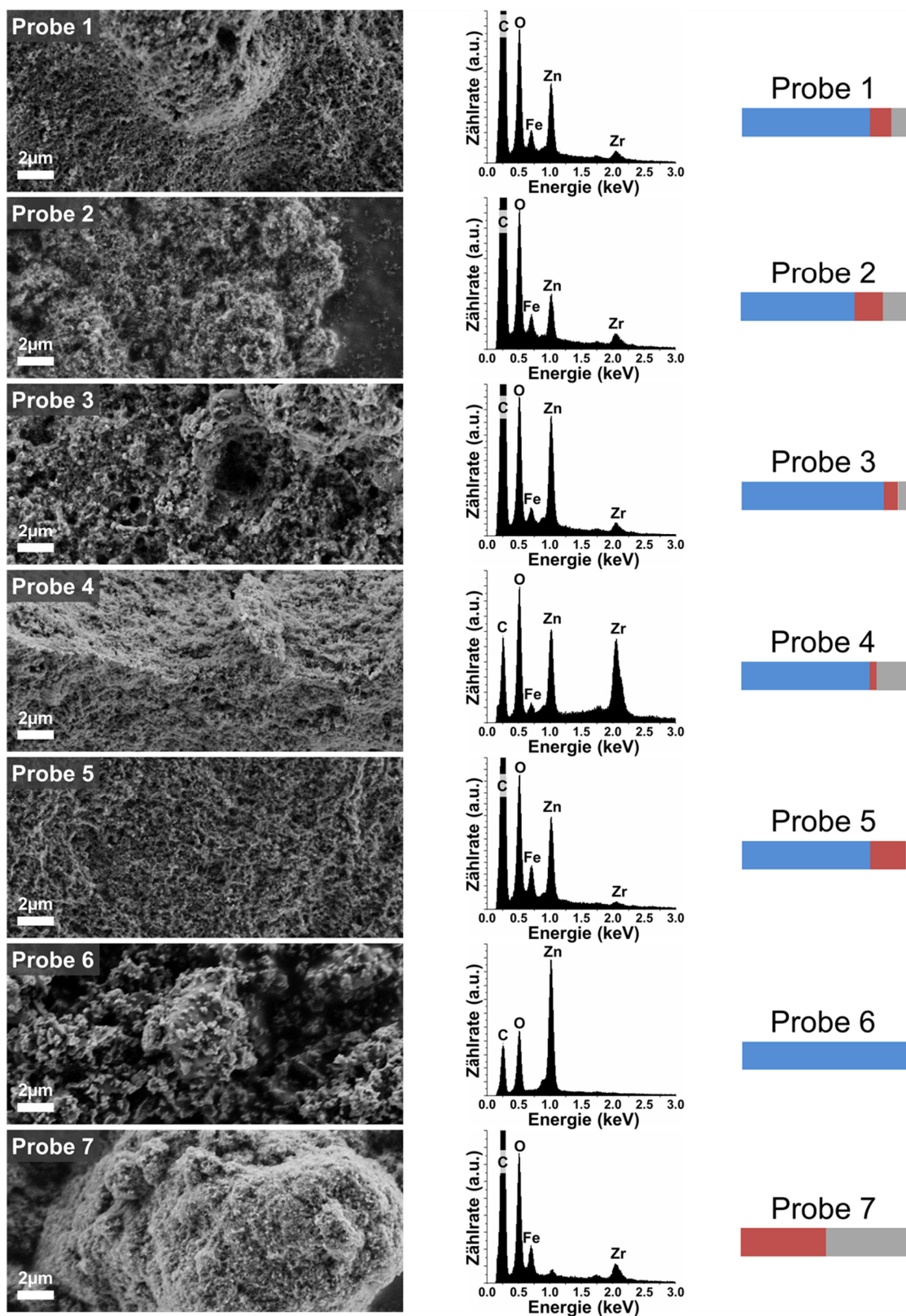
Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180.

Es ist hier jedoch noch einmal anzumerken, dass durch die gezeigten Röntgenbeugungsmessungen keinesfalls ausgeschlossen werden kann, dass Zink auch in amorpher Form in den Zink enthaltenden Proben vorliegen kann (vergleiche dafür breite Erhebungen in den

unbearbeiteten Diffraktogrammen in Abbildung AN 4 (Anhang), die auf amorphe Anteile hindeuten). Probe 8 wurde nicht mittels Röntgenbeugung analysiert, da es sich dabei um eine Mischung aus den Proben 6 und 7 handelt und durch den Mischvorgang nicht mit einer Veränderung der kristallinen Phase zu rechnen ist.

Durch die gezeigten Röntgenbeugungsmessungen kann nur das Vorhandensein von Zink als einer der drei metallischen Bestandteile nachgewiesen werden. Die ICP-OES-Messungen zeigen jedoch, dass auch Eisen und Zirkonium im Material vorliegen. Um die strukturelle Zusammensetzung der Proben noch weiter aufzuklären, wurden Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben 1 - 5 zeigen alle ein vergleichbares Aussehen und lassen auf das Vorhandensein kleiner Partikel schließen. Die Partikel, welche nach den bisherigen Erkenntnissen dem kristallinen Zinkoxid bzw. Zinkhydroxid zuzuordnen sind, sind eingebettet in eine umgebende Matrix, die dem amorphen Teil der Materialien zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum Standard kann bei Probe 3, welche einen höheren Zinkanteil hat, ein etwas gröberes Erscheinungsbild erkannt werden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei Probe 6, welche ausschließlich aus Zinkspezies aufgebaut ist und ebenfalls größere partikuläre Strukturen zeigt. Die Ergebnisse der EDX-Messungen decken sich gut mit den bereits diskutierten Ergebnissen aus ICP-OES- und XRD-Messungen. Die Elemente Zink, Eisen und Zirkonium können sowohl im qualitativen als auch im quantitativen Maße entsprechend der ermittelten Verhältnisse in den Spektren nachgewiesen werden und komplettieren somit die Charakterisierung der Proben.

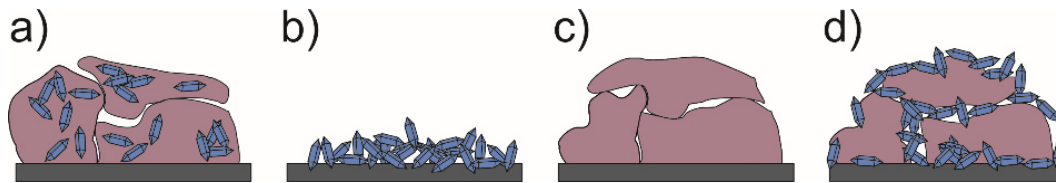


**Abbildung 23:** Rasterelektronenmikroskopische Bilder der Proben 1 - 7 (links), sowie die dazugehörigen EDX-Messungen (Mitte) (Der Kohlenstoffpeak in jedem EDX-Spektrum stammt vom Probenhalter). Die Balken auf der rechten Seite symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180.

Auf Grundlage der beschriebenen Ergebnisse der durchgeführten Charakterisierung kann das Erscheinungsbild und die Zusammensetzung der untersuchten Proben abschließend wie folgt zusammengefasst werden:

Die Proben 1 - 5 haben in den REM-Aufnahmen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild. Sie alle setzen sich aus kristallinen Partikeln zusammen, die von einer amorphen Matrix (vermutlich aus Oxihydroxiden aufgebaut) umgeben sind. Schematisch ist diese Struktur in Abbildung 24 a) dargestellt. Die Annahme, dass die amorphe Phase aus Oxihydroxiden der verwendeten metallischen Ionen besteht, ist dadurch begründet, dass bei einer basischen Fällungsreaktion metallischer Ionen üblicherweise Oxide bzw. Hydroxide dieser Ionen entstehen. Das bedeutet, dass diese fünf Proben, obwohl die chemische Zusammensetzung durchaus deutlich voneinander abweicht, einen ähnlichen strukturellen Aufbau besitzen. Beim Standard, der Probe 1, besteht der kristalline Anteil laut den Röntgenbeugungsmessungen aus Zinkoxid-Partikeln, wobei der amorphe Teil eine Mischung aus Oxihydroxiden der enthaltenen Metalle Zink, Eisen und Zirkonium darstellt. Eine Erhöhung des Zinkanteils (Probe 3 und 6) bzw. des Eisenanteils (Probe 5) führt zu keiner wesentlichen Veränderung des kristallinen Anteils, wohingegen eine Erniedrigung des Zinkanteils (Probe 2) bzw. eine Erhöhung der Zirkoniumanteils (Probe 4) zur Ausbildung von Zinkhydroxid als kristalline Phase des Materials führt. Für alle fünf Proben gilt, dass das in der Synthese umgesetzte Material, welches nicht zum kristallinen Teil beiträgt, als amorphe Oxihydroxide vorliegt. Zudem kann aus den REM-Aufnahmen geschlossen werden, dass die beiden Teile des Materials, die kristallinen Partikel und die amorphe Matrix, nicht separiert nebeneinander vorliegen, sondern ein nanostrukturiertes Komposit bilden. Die untersuchten Proben 6 und 7 zeigen wesentliche Unterschiede. Probe 6 setzt sich aus kristallinem Zinkoxid zusammen (schematisch in Abbildung 24 b)), wohingegen Probe 7 einzig aus amorphem Material besteht (schematisch in Abbildung 24 c)). Im Gegensatz zum Standard ist bei Probe 7 jedoch ein Einbau von Zink-Ionen in die amorphe Matrix ausgeschlossen. Nachdem Probe 8 eine Mischung aus den Proben 6 und 7 ist, setzt sie sich aus kristallinem Zinkoxid und amorpher Mischung aus Oxihydroxiden von Eisen und Zirkonium zusammen (schematisch in Abbildung 24 d)). Nachdem die beiden Komponenten (kristalline Partikel und amorphes Material) jedoch nach der jeweiligen Synthese zusammengemischt wurden, liegen diese ausschließlich nebeneinander vor und bilden kein vernetztes Kompositnetzwerk.



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der untersuchten Proben. a) Proben 1 - 5, b) Probe 6, c) Probe 7 und d) Probe 8.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180.

#### 4.2.2.2. Adsorptionsverhalten gegenüber Phosphat<sup>10</sup>

Im Anschluss an die physikalische und chemische Charakterisierung der Probenmaterialien wurden mit diesen Adsorptionsversuche in mit Phosphat versetztem Wasser durchgeführt. Dadurch sollten Unterschiede im Adsorptionsverhalten erkannt und wenn möglich, ein Zusammenhang zwischen Probenzusammensetzung und Adsorptionsverhalten gefunden werden.

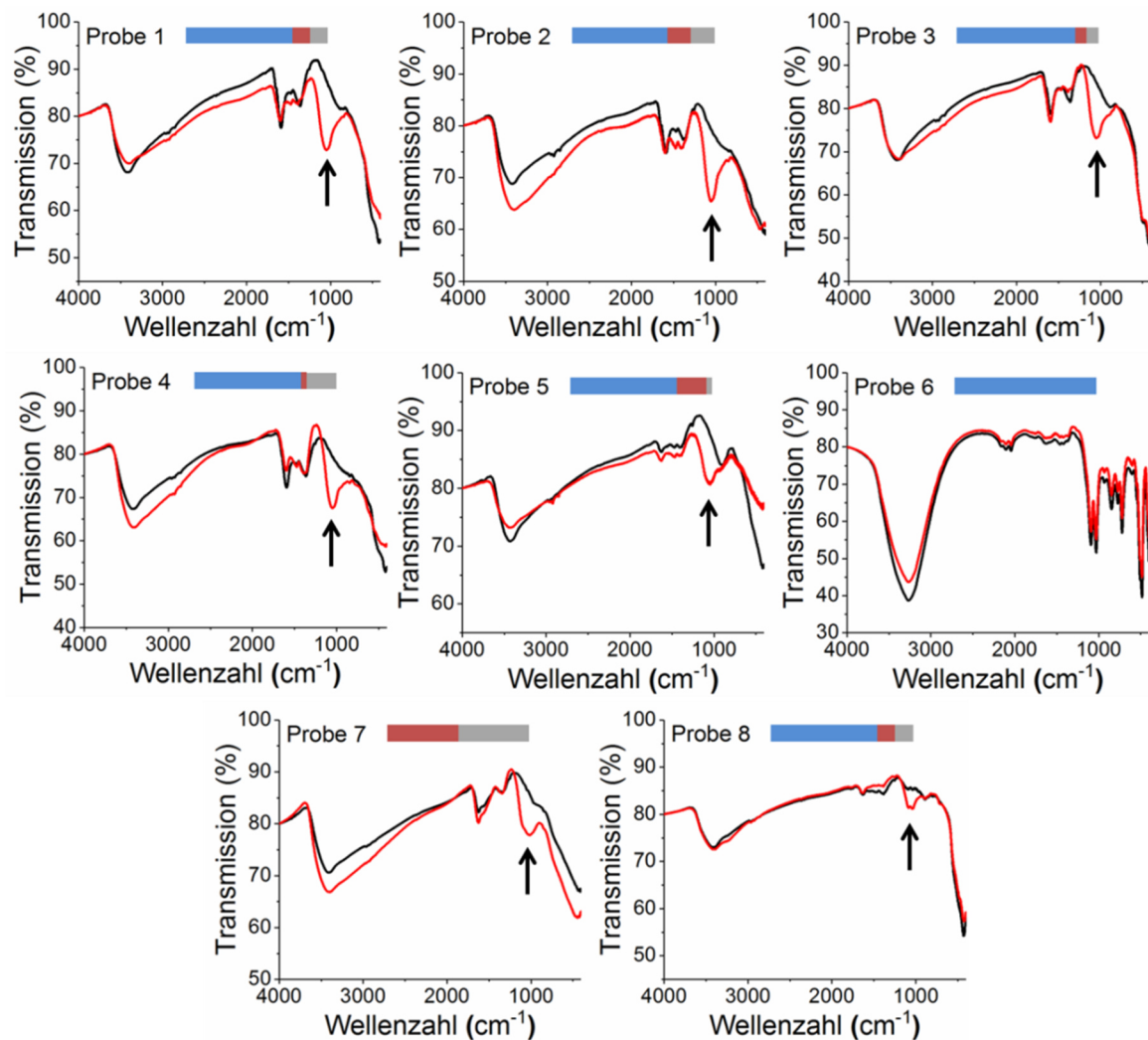
Um die erfolgreiche Adsorption von Phosphat qualitativ nachzuweisen, wurden die untersuchten Proben nach der Phosphat-Adsorption mittels FTIR-Spektroskopie untersucht und mit den Ergebnissen von Messungen vor der Adsorption verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 25 zu sehen, wobei die schwarzen Graphen den Adsorbentmaterialien vor und die roten Graphen den Adsorbentmaterialien nach der Phosphatadsorption zuzuordnen sind.

Die FTIR-Spektren der unbeladenen Proben 1 - 5 und 7 sehen sehr ähnlich aus. (Abbildung 25, schwarze Graphen). Besonders die Gruppe von IR-Absorptionsbanden zwischen 1750 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  ist hier sehr markant. Die Absorptionsbande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  kann der Biegeschwingung von noch vorhandenem Wasser zugeordnet werden.<sup>[273]</sup> Im FTIR-Absorptionsspektrum der Probe 6 sind die charakteristischen Banden der anderen Proben zwischen 1750 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  nicht zu sehen. Nachdem diese Probe kein Eisen und Zirkonium enthält, können demnach die Banden zwischen 1750 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  indirekt Vibrationsschwingungen von Fe- und Zr-Hydroxiden in den Proben 1 - 5 und 7 zugeordnet werden. Im Spektrum von Probe 6 ist jedoch eine Serie von Banden im Bereich von 1250 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Diese können demnach dem in dieser Probe enthaltenen ZnO zugeordnet werden. In den FTIR-Spektren, welche nach der Phosphatadsorption aufgenommen wurden (rote Linien), kann für alle Proben außer

<sup>10</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180. Die Konzipierung der Versuche sowie die Durchführung und Auswertung wurden von Michael Schneider durchgeführt.



Probe 6 eine neue Bande bei etwa  $1050\text{ cm}^{-1}$  erkannt werden (markiert mit schwarzem Pfeil). Diese Bande ist in der Literatur bekannt und kann der asymmetrischen Streckschwingung von  $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$  zugeordnet werden.<sup>[274,275]</sup> In den gezeigten Spektren tritt diese Bande nur bei den Phosphat-beladenen Proben auf und kann deshalb eindeutig einer Adsorption von Phosphat auf dem Material zugeordnet werden. Für Probe 6 kann diese Bande nicht gefunden werden, woraus geschlossen werden kann, dass bei dieser Probe, die ausschließlich aus Zinkspezies besteht, kein bzw. nur sehr wenig Phosphat adsorbiert wurde.

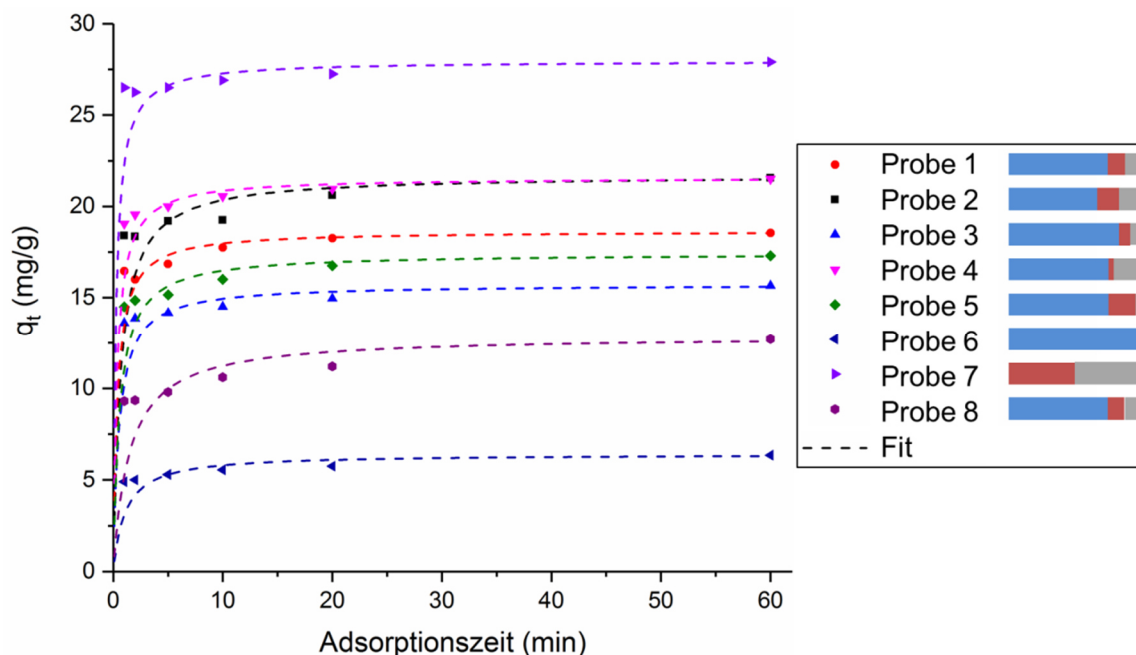


**Abbildung 25:** FTIR-Spektren der untersuchten Proben vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) der Beladung mit Phosphat. Die Balken symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180.

## Messungen zur Adsorptionskinetik

Zunächst wurde die Adsorptionskinetik für jede Probe untersucht. Hierfür wurde bei einer festgelegten Phosphatkonzentration von 10 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$  und einer festen Konzentration des Adsorbentmaterials von 200 mg/L die Adsorptionszeit variiert. Die entsprechenden Graphen sind in Abbildung 26 zu sehen.



**Abbildung 26:** Kinetik der Phosphatadsorption bei den untersuchten Proben 1 - 8. Bei einer anfänglichen  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 10 mg/L betrug die Adsorbentkonzentration 200 mg/L.  $q_t$  beschreibt die Menge an adsorbiertem Phosphat pro Gramm Adsorbentmaterial bei einer gegebenen Zeit  $t$ . Zu allen experimentellen Daten (Punkte) ist der jeweilige Fit mit dem pseudo-second-order-Modell aufgetragen. Die Balken auf der rechten Seite symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180.

Die Phosphatadsorption erfolgt für alle Proben sehr schnell. Nach ca. 10 min ist bereits mehr als 95 % der gesamten, nach einer Stunde gemessenen Phosphatmenge adsorbiert. Die experimentell gewonnenen Daten wurden für die Auswertung mit den sogenannten pseudo-first-order- bzw. pseudo-second-order-Kinetikmodellen gefittet. Auf diese beiden Modelle wurde zurückgegriffen, weil sie in vorangegangenen Arbeiten mit dem untersuchten Material zu brauchbaren und realistischen Ergebnissen führten.<sup>[32,149,252,276–278]</sup>

Die Gleichungen für pseudo-first-order (13) und pseudo-second-order (14) können wie folgt in linearer Form ausgedrückt werden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (13)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Dabei bezeichnen  $k_1$  bzw.  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion,  $q_e$  die Menge an adsorbiertem Phosphat im Gleichgewicht und  $q_t$  die Menge an adsorbiertem Phosphat zu einer beliebigen Adsorptionszeit  $t$ .

Besonders das pseudo-second-order-Modell zeigt für alle Proben sehr gute Übereinstimmung (Regressionskoeffizienten  $R^2 \geq 0,998$ ). Dies weist darauf hin, dass der Aufnahmeprozess von Phosphat von Chemisorption dominiert wird.<sup>[242]</sup> Die errechneten Parameter und Regressionskoeffizienten für beide Kinetikmodelle sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Errechnete Parameter und Regressionskoeffizienten zu den beiden angewendeten Kinetikmodellen pseudo-first-order und pseudo-second-order für alle untersuchten Proben.

Probe	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/(mg·min))	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
1	0,11	2,7	0,978	0,14	19	0,999
2	0,062	3,5	0,944	0,069	22	0,999
3	0,056	2,0	0,991	0,12	16	0,999
4	0,076	2,3	0,969	0,13	22	0,999
5	0,085	3,1	0,995	0,10	17	0,999
6	0,046	1,4	0,948	0,15	6,4	0,998
7	0,047	1,7	0,949	0,14	28	0,999
8	0,045	3,6	0,982	0,053	13	0,998

Neben der Analyse durch verschiedene Kinetikmodelle gibt ein Vergleich der unterschiedlichen Adsorptionskurven Hinweise auf den Einfluss der verschiedenen Materialbestandteile auf die Adsorption von Phosphat. Angefangen von Probe 1, dem Standardmaterial, führt eine Verringerung des Zinkanteils (Probe 2) zu einer Erhöhung

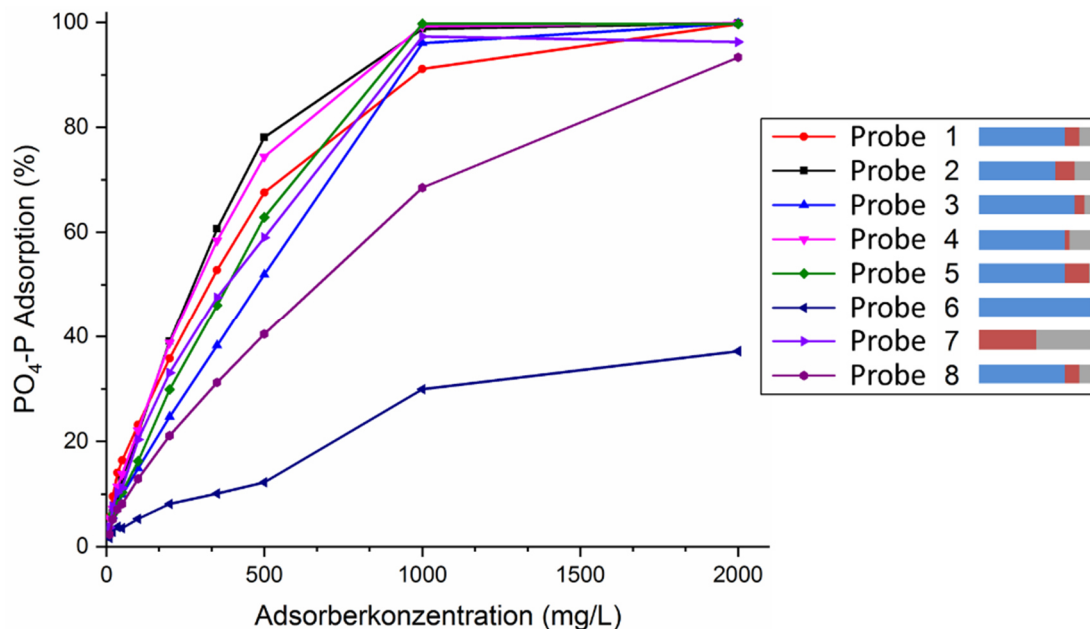
der Phosphataufnahme, wohingegen eine Erhöhung des Zinkanteils (Probe 3) die Erniedrigung der Phosphataufnahme zur Folge hat. Zudem führt die Erhöhung des Zirkoniumanteils bei gleichzeitiger Verringerung des Eisenanteils (Probe 4) zur Erhöhung der Phosphataufnahme, wohingegen das gegenteilige Vorgehen (Erhöhung des Eisenanteils und Verringerung des Zirkoniumanteils, Probe 5) zu einer verringerten Phosphataufnahme führt. Die Proben 6 und 7 stellen die beiden Extremsituationen dar. Probe 6, welche ausschließlich aus Zinkoxid besteht, zeigt die geringste Phosphataufnahme aller untersuchten Proben. Probe 7, welche kein Zink enthält, sondern nur Eisen und Zirkonium als metallische Bestandteile, zeigt die höchste Phosphataufnahme aller Proben.

Ein Grund für diese Unterschiede in der Phosphataufnahmekapazität könnte die unterschiedliche spezifische Oberfläche der untersuchten Proben sein. Tatsächlich korreliert für die Proben 1, 2, 3, 6 und 7 die gemessene spezifische Oberfläche mit der ermittelten Phosphataufnahmekapazität direkt: Je größer die spezifische Oberfläche, desto höher und auch schneller die Phosphataufnahme. Für die Proben 4 und 5 kann diese direkte Abhängigkeit jedoch nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse lassen zum einen darauf schließen, dass ein angemessener Zirkoniumanteil wichtig ist für die Phosphatadsorption, und zum anderen, dass ein zu hoher Anteil an Zink zu einer Verschlechterung der Phosphataufnahme führt.

Der Vergleich von Probe 1 mit Probe 8 (Probe 8 gleicht in der molaren Zusammensetzung der Probe 1, jedoch wurde diese nicht durch Co-Fällung aller drei Komponenten, sondern durch das postsynthetische Mischen von Probe 6 und 7 hergestellt) zeigt eine deutlich höhere Phosphataufnahme von Probe 1. Folglich spielt für eine gute Adsorptionsleistung die aus der Co-Fällung erhaltene Struktur eine nicht unwichtige Rolle, zum einen, weil nur durch diese die vernetzte Nanokompositstruktur aus kristallinem und amorphem Material entsteht und zum anderen, weil bei der Co-Fällung aller metallischen Präkursoren auch Zink in der amorphen Phase vorliegen kann. Zudem kann darauf geschlossen werden, dass eine synergetische Wirkung zwischen den Komponenten des Materials besteht. Dieser synergetische Effekt ist wichtig für die Phosphatadsorption und kann offenbar nur durch die während der Synthese erzeugte Nanostruktur und nicht durch einfaches Mischen der Einzelkomponenten erzeugt werden.

*Ermittlung der Adsorptionsisothermen*

Schließlich wurden auch die Isothermen der Phosphatadsorption für alle Proben ermittelt. Hierfür wurde bei einer festgelegten Phosphatkonzentration von 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P die Konzentration des Adsorbentmaterials variiert und die Adsorption nach 4 h bestimmt. In Abbildung 27 ist der prozentuale Anteil an nach 4 h adsorbiertem Phosphat über der eingesetzten Adsorbentkonzentration aufgetragen. Bei kleinen Adsorbentkonzentrationen kann eine lineare Abhängigkeit zwischen Adsorbentmenge und adsorbierter Phosphatmenge festgestellt werden. Diese Abhängigkeit ändert sich bei hohen Adsorbentkonzentrationen in eine asymptotische Annäherung zur maximalen Adsorptionsleistung. Ab einer Adsorbentkonzentration von 1000 mg/L gilt für alle Proben außer den Proben 6 und 8, dass über 90 % des zudosierten Phosphats aus dem Wasser entfernt werden konnte.



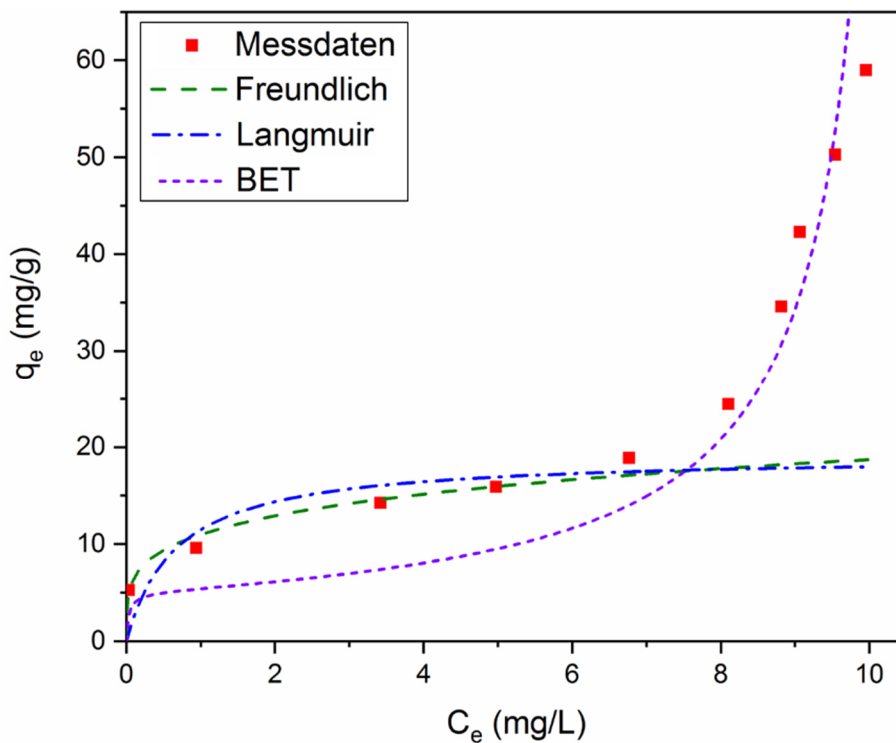
**Abbildung 27:** Phosphatadsorption unter Gleichgewichtsbedingungen bei unterschiedlichen Mengen an Adsorbentmaterial. Die Balken auf der rechten Seite symbolisieren die relative Zusammensetzung der Proben in Bezug auf Zn (blau), Fe (rot) und Zr (grau).

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 180.

Bereits aus dieser einfachen Auftragung können zwei wichtige Informationen herausgelesen werden. Zum einen zeigt Probe 6, welche ausschließlich aus Zink-Spezies besteht, das im Vergleich schlechteste Adsorptionsverhalten und erreicht auch mit der sehr hohen Adsorbentkonzentration von 2000 mg/L lediglich eine Adsorptionsleistung von etwa 40 %. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorherigen Erkenntnissen der schlechten Adsorption dieser Probe. Zum anderen zeigt sich auch bei dieser Auftragung,

dass die Adsorptionsleistung der Probe 8 bei allen Adsorberkonzentrationen geringer ist als die des Standards, obwohl die molare Zusammensetzung der beiden Proben gleich ist. Dies bestätigt die Ergebnisse der Kinetikmessungen und lässt den Schluss zu, dass sich die amorphen Bestandteile sowie der Aufbau der beiden Proben voneinander unterscheiden und somit die Synthesemethode der Co-Fällung aller enthaltenen Komponenten ein Mitgrund für die Adsorptionsleistung des Materials ist.

Aus den Messungen wurden für jede Probe die Adsorptionsisothermen aufgetragen. Nachdem alle aufgenommenen Isothermen (mit Ausnahme von Probe 6) in etwa das gleiche Verhalten zeigen, ist hier nur die Isotherme von Probe 1 mit den entsprechenden Fits aufgezeigt. Sie ist in Abbildung 28 dargestellt. Alle weiteren Isothermen sind in Abbildung AN 5 (Anhang) zu finden.



**Abbildung 28:** Phosphatadsorptionsisotherme der Probe 1. Die experimentellen Daten (rote Punkte) wurden mithilfe der Modelle nach Freundlich, Langmuir und BET angenähert.  $C_e$  beschreibt die Phosphatkonzentration nach dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts,  $q_e$  beschreibt die Menge an Phosphat in mg, welche pro Gramm Adsorbermaterial im Gleichgewicht adsorbiert wurde.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180.

Die experimentell gewonnenen Daten wurden nach drei verschiedenen Isothermen-Modellen gefittet. Verwendet wurden hierbei das Freundlich-, Langmuir- sowie das BET-Modell. Auf diese Modelle wurde zurückgegriffen, weil es sich um weit verbreitete Modelle zur Auswertung von Isothermen handelt. Hierbei ist zu beachten, dass für die

Fits nach Langmuir und Freundlich Messwerte aus dem Bereich  $C_e = 0 - 8$  mg/L und für die Fits nach BET alle Messwerte verwendet wurden.

Die Gleichungen für Freundlich (15), Langmuir (16) und BET (17) können wie folgt in linearer Form ausgedrückt werden:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (15)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (16)$$

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (C_0 - C_e)} = \frac{1}{K_{BET} \cdot q_{max}} + \frac{K_{BET}^{-1}}{K_{BET} \cdot q_{max}} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (17)$$

Dabei bezeichnen  $K_F$ ,  $K_L$  und  $K_{BET}$  die jeweiligen Sorptionskoeffizienten der Reaktion. Die Phosphataufnahmekapazität sowie die Konzentration an gelöstem Phosphat im Gleichgewicht sind  $q_e$ , bzw.  $C_e$ . Die maximale Konzentration an Phosphat auf der Oberfläche des Adsorbentmaterials wird mit  $q_{max}$  bezeichnet und  $n$  ist eine Konstante.

Die resultierenden Isothermen lassen sich in zwei Abschnitte einteilen. Im Bereich hoher Adsorbentkonzentration und damit einer kleineren Gleichgewichtskonzentration  $C_e$  können die Isothermen mit Langmuir- und Freundlich-Modellen gefittet werden, wobei eine gute Übereinstimmung der Fits mit den Messwerten erzielt und  $R^2$ -Werte zwischen 0,938 - 0,990 für Langmuir und 0,915 - 0,996 für Freundlich erreicht werden konnten (siehe Tabelle 9). Interessanterweise zeigen die Isothermen bei kleiner Adsorbentkonzentration und damit großer Gleichgewichtskonzentration ein Verhalten, welches sehr gut mit dem BET-Modell angenähert werden kann. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass hier eine Multilagenadsorption am Adsorbentmaterial stattfindet. Im Vergleich zu Freundlich und Langmuir konnten für den BET-Modell-Fit geringere  $R^2$ -Werte (zwischen 0,647 - 0,924) ermittelt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass für den BET-Fit alle Messwerte der Isotherme, für die beiden anderen Fits jedoch nur die Messwerte im relevanten Bereich der kleinen Gleichgewichtskonzentrationen herangezogen wurden. Eine Ausnahme dieses Adsorptionverhaltens stellt Probe 6 dar. Nachdem dieses Material insgesamt eine sehr schlechte Adsorptionsleistung zeigte, ergab die Simulation durch das BET-Modell keine sinnvollen Ergebnisse (siehe Abbildung AN 5, Anhang). Die errechneten Parameter und Regressionskoeffizienten für alle Isothermenmodelle sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 9:** Errechnete Parameter und Regressionskoeffizienten für die angewendeten Isothermenmodelle nach Freundlich, Langmuir und BET für alle untersuchten Proben.

Probe	Freundlich			Langmuir			BET		
	$K_F$	$n$	$R^2$	$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	$K_{BET}$	$q_{max}$	$R^2$
1	11	0,23	0,974	19	1,5	0,965	331	5,0	0,924
2	14	0,21	0,980	20	4,3	0,990	1822	2,1	0,647
3	9,6	0,13	0,915	12	5,7	0,987	1647	2,1	0,922
4	14	0,19	0,941	20	4,1	0,981	2	3,8	0,912
5	10	0,20	0,996	15	6,1	0,988	765	2,1	0,874
6	0,26	0,13	0,455	8,4	0,056	0,094	--	--	--
7	7,3	0,41	0,989	17	1,3	0,948	134	2,7	0,792
8	5,3	0,30	0,946	12	0,63	0,938	53	1,3	0,723

Mit den bisher vorgestellten Ergebnissen können nun folgende Aussagen über die Phosphatbindung auf dem Adsorbentmaterial getroffen werden:

Oberhalb einer probenspezifischen Adsorbentkonzentration wird (außer bei den Proben 6 und 8) das gesamte gelöste Phosphat auf der Oberfläche des Materials adsorbiert. Zusätzlich ist bei hohen Adsorbentkonzentrationen die bereitgestellte spezifische Oberfläche des eingesetzten Materials groß genug, um das gesamte gelöste Phosphat in einer Monolage zu binden. Wird weniger Adsorbentmaterial zur Verfügung gestellt, wirken repulsive Kräfte zwischen bereits adsorbiertem und noch gelöstem Phosphat gegen eine zusätzliche Adsorption von Phosphat, wobei die Monolagen-Adsorption beibehalten wird. Eine weitere Reduktion des Adsorbentmaterials führt zu dem schon beschriebenen exponentiellen Anstieg der Adsorptionskapazität bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen. Dies deutet auf eine Multilagenadsorption hin.

Eine weitere mögliche Erklärung dieses exponentiellen Anstiegs der Adsorptionskapazität für kleine Adsorbentmengen wäre die Fällung von Metallphosphaten, im speziellen  $FePO_4$ , welche durch die vorherige Auflösung von Eisenbestandteilen aus dem Adsorbentmaterial ausgelöst werden könnte. Nachdem das Material über mehrere Adsorptions-Desorptions-Zyklen eingesetzt werden kann (umfangreiche Ausführungen zum Einsatz der Partikel siehe Kapitel 4.3), wobei Phosphat in einer Desorptionslösung angereichert wird, müsste



in dieser Desorptionslösung eine signifikante Menge an Eisen nachzuweisen sein. Nachdem dies in den bisherigen Versuchen mit dem Adsorbiermaterial nicht nachgewiesen werden konnte, ist es sehr unwahrscheinlich, dass das ein Grund für das gezeigte Adsorptionsverhalten ist.

Ein BET-artiges Adsorptionsverhalten (Multilagenadsorption) ist allgemein bekannt für die Adsorption von Gasen.<sup>[238]</sup> Als Beispiel ist hier die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption zu nennen. Eine solche Adsorption kann aber auch, obwohl eher unüblich, in flüssigkeitsbasierten Adsorptionen beobachtet werden. Ein Beispiel ist die Adsorption von Phenol auf Aktivkohle.<sup>[279]</sup> Nach den gezeigten Ergebnissen wird vermutet, dass diese Multilagenadsorption auch in dem vorliegenden Fall der Adsorption von Phosphat stattfinden kann.

Die bisher vorgestellten Erkenntnisse zur Funktionsweise des Adsorbiermaterials lassen darauf schließen, dass das besondere Zusammenspiel der im Material enthaltenen Komponenten verantwortlich für die beobachtete gute Leistung des Materials ist. Es konnte jedoch noch nicht ermittelt werden, welche Aufgabe die einzelnen Komponenten im Material übernehmen. Aus diesem Grund wurden mit einer Auswahl der in diesem Kapitel vorgestellten Proben weitere tiefere Untersuchungen mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt.

### 4.2.2.3. Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie<sup>11</sup>

Um ein tiefergehendes Verständnis dafür zu bekommen, wie das vorliegende Material auf atomarer Ebene aufgebaut ist und welche Mechanismen bei der Adsorption von Phosphat auch auf atomarer Ebene wirken, wurde eine Auswahl an Proben aus dem vorigen Kapitel mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Die Probenbezeichnungen der in diesem Kapitel untersuchten Proben weichen von denen des vorigen Kapitels ab. Um Verwechslungen zu vermeiden, ist im nachfolgenden Text jedoch genauestens beschrieben, welche Proben des vorherigen und des jetzigen Kapitels identisch sind. Die

---

<sup>11</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 25033. Die Konzipierung wurde in Zusammenarbeit von Wojciech Szczerba (BAM), Michael Schneider und Karl Mandel durchgeführt. Die Probenherstellung und Charakterisierung wurden von Michael Schneider durchgeführt. Die Messungen mittels XAFS und Mößbauer-Spektroskopie sowie deren Auswertung wurden maßgeblich von Wojciech Szczerba durchgeführt und sind hier übersetzt wiedergegeben. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgte gemeinschaftlich von Wojciech Szczerba (BAM), Michael Schneider und Karl Mandel.

entsprechenden Proben, welche jeweils im frisch synthetisierten und im Phosphat-beladenen Zustand vermessen wurden, sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Phosphat-beladung wird im Folgenden mit dem Zusatz „p“ am Probennamen indiziert. Dementsprechend ist zum Beispiel die Probe „Ip“ das Phosphat-beladene Pendant zur Probe „I“. Um die Rolle der einzelnen Materialkomponenten im Adsorptionsprozess untersuchen und nachvollziehen zu können, unterscheiden sich die Proben, wie schon im vorherigen Kapitel, in Zusammensetzung und Morphologie. Das Probenpaar I/Ip entspricht Probe 1 aus Kapitel 4.2.2.2 und repräsentiert das Standardmaterial. Probenpaar II/IIp entspricht Probe 8 aus Kapitel 4.2.2.2, hat also nominell die gleiche Zusammensetzung wie der Standard, jedoch sind hier die amorphen und kristallinen Bestandteile getrennt voneinander hergestellt und Zink liegt hier nicht in amorpher Form vor. Probenpaar III/IIIp enthält ausschließlich amorphes Material mit den metallischen Bestandteilen Fe und Zr und entspricht der Probe 7 aus Kapitel 4.2.2.2. Das letzte Probenpaar IV/IVp wurde nicht im vorigen Kapitel verwendet. Diese Probe besteht aus Zinkhydroxid. Zusätzlich zu diesen selbst hergestellten Proben wurden auch kommerziell erhältliche ZnO-Nanopartikel (PlasmaChem, Deutschland) als Referenzmaterial verwendet.

In Tabelle 10 ist die chemische Zusammensetzung unter Berücksichtigung aller enthaltenen Elemente sowie die eingesetzten spektroskopischen Methoden aufgeführt. Bei der angegebenen atomaren Zusammensetzung ist zu beachten, dass mittels der durchgeführten ICP-OES-Messungen weder Sauerstoff noch Wasserstoff detektiert werden können. Deren Anteil am Material wurde unter der Annahme berechnet, dass alle enthaltenen Metallionen entweder als Oxide oder Hydroxide vorliegen und dass eine äquivalente Menge an Oxiden und Hydroxiden gebildet wurde.

Die XAFS Spektren wurden für die drei Metall-Ionen für jede der Proben ermittelt, sofern das entsprechende Metall-Ion in der Probe vorhanden war. Für jede Probe wurde sowohl der XANES- als auch der EXAFS-Bereich der Spektren analysiert und jeweils zudem das Fourier-transformierte EXAFS-Spektrum untersucht. Geachtet wurde insbesondere darauf, ob es schon ohne Phosphatbeladung strukturelle Unterschiede zwischen den Proben gibt, oder ob solche mit der Phosphatbeladung entstehen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 10:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben I - IV laut ICP-OES-Messungen sowie die eingesetzten spektroskopischen Methoden XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie.

Probe <sup>a</sup>	Zn (At.-%)	Fe (At.-%)	Zr (At.-%)	O (At.-%) <sup>b</sup>	H (At.-%) <sup>b</sup>	XAFS (Kante)	<sup>57</sup> Fe-MS
I	16	3,0	3,0	52	26	Zn, Fe, Zr	Ja
II	19	3,1	2,1	50	25	Zn, Fe, Zr	Ja
III	0	7,9	7,7	56	28	Fe, Zr	Ja
IV	21	0	0	52	26	Zn	nein

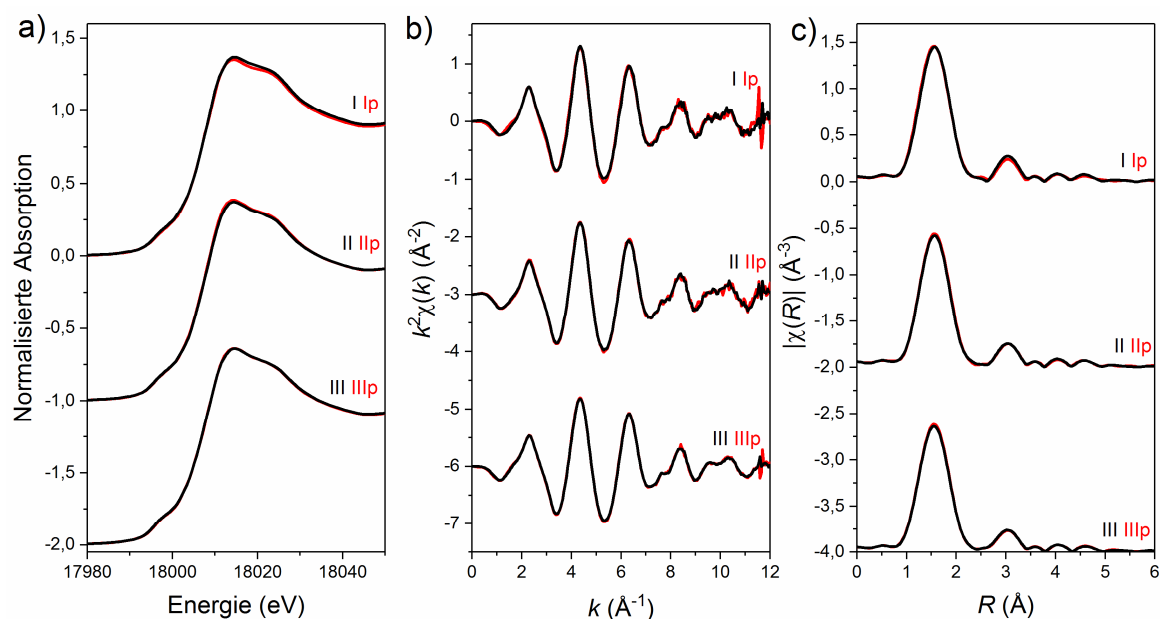
<sup>a</sup> Anmerkung: Phosphat-beladene Proben werden in der Diskussion mit dem Zusatz „p“ gekennzeichnet, Ip ist also das Phosphat-beladene Gegenstück zu I. Die chemische Zusammensetzung der Probe Ip entspricht der der Probe I mit dem Unterschied der Phosphatbeladung. <sup>b</sup> Nachdem weder Wasserstoff noch Sauerstoff direkt mit ICP-OES-Messungen nachgewiesen werden können, wurde deren prozentualer Anteil am Material unter der Annahme berechnet, dass die Metall-Ionen bei der Synthese zu Oxiden und Hydroxiden umgesetzt werden und dass in etwa die gleiche Menge an Oxiden wie Hydroxiden entsteht.

### *Qualitative Analyse der XAFS-Messungen*

Die Erklärung und qualitative Interpretation erfolgt nun nach steigender Komplexität der Spektren. Aus diesem Grund wird mit dem Element Zirkonium begonnen. Die Spektren an der K-Kante von Zirkonium der Zr-haltigen Proben I/Ip, II/IIp und III/IIIp sind in Abbildung 29 zu sehen. Sie zeigen keine messbaren signifikanten Unterschiede zwischen den Proben. Auch die Beladung der Proben mit Phosphat hat keinen offensichtlichen Einfluss auf die Spektren.

Die XANES-Spektren, welche in Abbildung 29 a) zu sehen sind, zeigen ein glattes und strukturloses Aussehen ohne die Ausbildung markanter Einzelpeaks, was typisch für amorphes Material ist. Der amorphe Charakter der Materialbereiche, in denen Zirkonium enthalten ist, wird durch den EXAFS-Teil des Spektrums bestätigt (Abbildung 29 b)). Die  $\chi(k)$ -Funktion zeigt, typisch für amorphes Material, eine dominante Oszillation, welche von der Interferenz der gestreuten Elektronenwellen mit den nächsten Nachbarn abstammt. Der Betrag des Fourier-transformierten EXAFS-Spektrums, welcher die quasi-radiale Verteilung von Elektronendichte um das absorbierende Element gemittelt über die ganze Probe symbolisiert (Abbildung 29 c)), zeigt in der Tat, dass das EXAFS-Signal fast ausschließlich von den nächsten Nachbarn stammt. Das ist daran zu sehen, dass das erste Maximum bei  $R \sim 1,5 \text{ \AA}$  wesentlich höhere Werte annimmt, als die folgenden Peaks bei höheren Abständen. Daraus kann geschlossen werden, dass Zirkonium ausschließlich in

der amorphen Phase vorliegt. Weder das Vorhandensein von Zink in der amorphen Phase oder als Zinkoxid-Nanokristall noch eine Beladung der Proben mit Phosphat beeinflusst die lokale Umgebung des Zirkoniums signifikant.

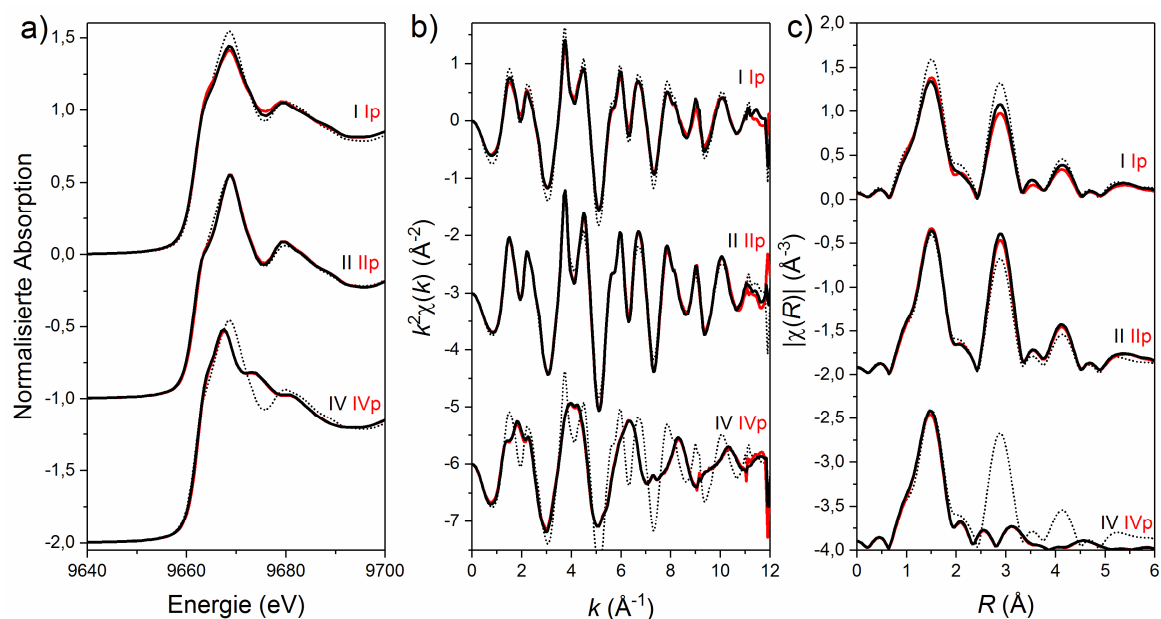


**Abbildung 29:** a) XANES-Spektren aufgenommen an der K-Kante von Zirkonium; b) EXAFS-Spektren als  $k^2$  gewichtete Funktionen  $\chi(k)$ ; c) Betrag der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren. In schwarz sind die Spektren der Proben ohne Phosphatbeladung und in rot die Spektren der Proben mit Phosphatbeladung aufgetragen (die schwarzen liegen über den roten Linien).

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[280]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 25033.

Die XAFS-Spektren, welche an der K-Kante von Zink aufgenommen wurden, sind in gleicher Weise wie für Zirkonium in Abbildung 30 aufgetragen. Die Spektren zur Referenzprobe (ZnO-Nanopartikel) sind ebenfalls dargestellt (gepunktete Linien). Es zeigen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben. Im Vergleich der gemessenen Proben (I/Ip, II/Ip und IV/Ip) zeigt das Probenpaar IV/Ip die am wenigsten geordnete Struktur. Das XANES-Spektrum (siehe Abbildung 30 a)) unterscheidet sich stark von der ZnO-Referenz, vor allem in der Form oberhalb der Absorptionskante. Diese erscheint im XANES-Spektrum der Probe IV/Ip glatter und zeigt weniger ausgeprägte Peaks. Die  $\chi(k)$ -EXAFS-Funktion des Probenpaares IV/Ip zeigt ebenfalls ein anderes Erscheinungsbild als die ZnO-Referenz (siehe Abbildung 30 b)). Zu sehen ist eine einfachere Oszillationsfolge mit einer dominanten Frequenz. Diese Messergebnisse sind Anzeichen dafür, dass Zink-Ionen in diesem Material in amorpher Form vorliegen. Bestätigt wird diese Annahme durch das

FT-EXAFS-Spektrum der Probe IV/IVp (siehe Abbildung 30 c)), in dem nur ein dominanter Peak zu erkennen ist, welcher von der ersten Koordinationsschale stammt. Die Beladung mit Phosphat beeinflusst die Spektren dieser Probe nicht.



**Abbildung 30:** a) XANES-Spektren aufgenommen an der K-Kante von Zink; b) EXAFS-Spektren als  $k^2$  gewichtete Funktionen  $\chi(k)$ ; c) Betrag der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren. In schwarz sind die Spektren der Proben ohne Phosphatbeladung und in rot die Spektren der Proben mit Phosphatbeladung aufgetragen (die schwarzen liegen über den roten Linien). Die gepunktete Linie stellt das Spektrum des ZnO-Nanopartikel-Referenzmaterials dar.

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[280]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 25033.

Die beiden anderen Probenpaare, nämlich I/Ip und II/Iip, enthalten ZnO-Kristallite und zeigen daher, wie zu erwarten, Spektren, die vergleichbar mit der ZnO-Referenz sind. Das XANES-Spektrum von Probe II/Iip ist beinahe identisch mit dem der ZnO-Referenz. Gleiches gilt für die  $\chi(k)$ -Funktion des EXAFS-Spektrums, mit Ausnahme der etwas größeren Amplitude (Abbildung 30 b)). Das FT-EXAFS-Spektrum von Probe II/Iip liegt an der exakt gleichen Position wie bei ZnO, was die nahezu perfekte atomare Ordnung der Zinkoxid-Phase bestätigt (Abbildung 30 c)). Einzig die Amplitude des Peaks der zweiten Koordinationsschale ist etwas größer als die des Referenzspektrums.

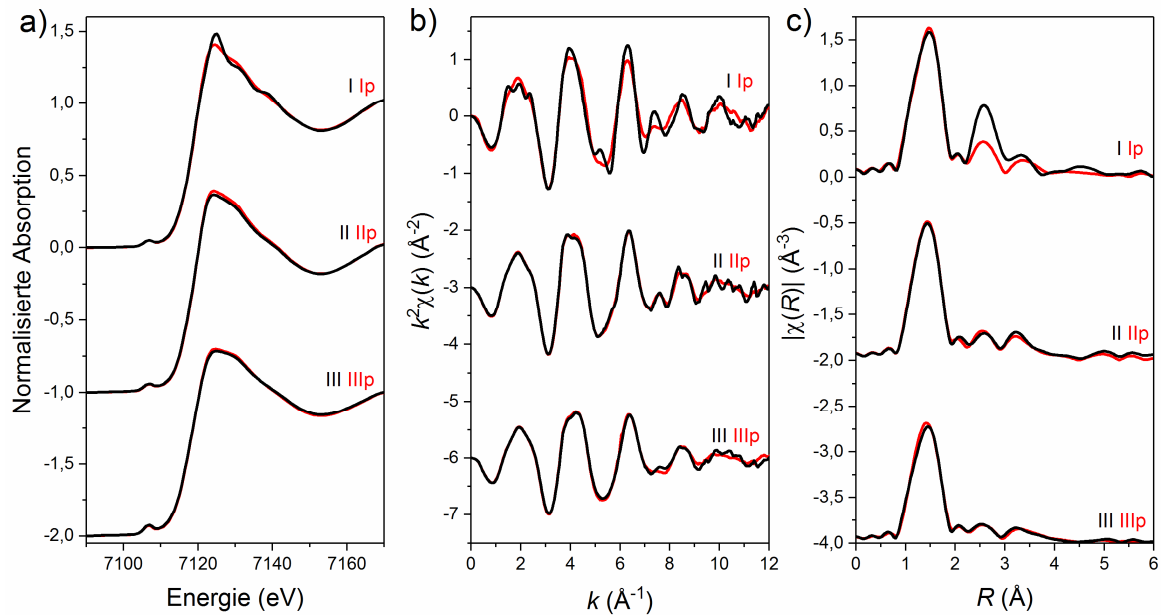
Laut Literatur<sup>[281]</sup> ist die Amplitude des Peaks der zweiten Koordinationsschale im ZnO-Bulkmaterial 1,5 mal höher als die, die hier für das Referenzmaterial gemessen wurde. Folglich hängt dieser Peak vom Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ab. Im Falle der Probe II/Iip sind die ZnO-Kristallite mit einem amorphen Material vermischt, welches kein Zink enthält. Dementsprechend ist die Zahl der Zn-Atome, welche direkt an der

Oberfläche liegen, stark reduziert und Streueignisse mit der zweiten Koordinationsschale ereignen sich mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als bei „nackten“ ZnO-Nanopartikeln. Damit kann der leichte Unterschied der Spektren des Probenpaares II/IIp zur Referenz erklärt werden.

Die XANES- und EXAFS-Spektren des Probenpaares I/Ip zeigen generell die gleiche Form, Frequenzen und Peakpositionen wie die ZnO-Nanopartikel-Referenz, jedoch mit signifikant reduzierter Amplitude (Abbildung 30). Diese Abnahme der Amplitude kann durch das Vorhandensein von Zinkatomen in der amorphen Phase des Materials erklärt werden. Die Messungen bestätigen also die bei den vorhergehenden Untersuchungen aufgestellte Vermutung, dass Zink im Standard-Material nicht nur als Zinkoxid in kristalliner Form, sondern auch in der amorphen Matrix vorliegt.

Der Einfluss der Phosphat-Beladung auf die Zink-Spezies im Material der Proben I/Ip und II/IIp wird in den FT-EXAFS-Spektren (Abbildung 30 c)) bei Betrachtung des Peaks der zweiten Koordinationsschale deutlich. Die abnehmende Amplitude deutet darauf hin, dass die eingebrachten P-Atome eine gewisse Unordnung in die weitere Umgebung der Zn-Atome bringen. Dieser Effekt ist beim Probenpaar I/Ip ausgeprägter. Die leichte Verringerung des Hauptmaximums im XANES-Spektrum der Probe Ip ist ebenso vereinbar mit dieser Hypothese.

Die wichtigsten Beobachtungen können bei der Betrachtung der Spektren an der K-Kante des Eisens gemacht werden (siehe Abbildung 31). Die Spektren der Proben II/IIp und III/IIIp zeigen die typischen Merkmale einer amorphen Phase. Das sind eine glatte und strukturlose Absorptionskante im XANES-Spektrum (siehe Abbildung 31 a)), eine  $\chi(k)$ -Funktion des EXAFS-Spektrums mit einer einzigen Frequenz (siehe Abbildung 31 b)) und eine Form der FT-EXAFS-Spektren dominiert von einem einzelnen Peak, welcher die nächste Koordinationsschale symbolisiert (siehe Abbildung 31 c)), ähnlich wie es schon für die Spektren an der K-Kante des Zirkoniums beobachtet wurde. Für diese Proben zeigen sich zudem keinerlei Unterschiede vor und nach der Phosphatbeladung.



**Abbildung 31:** a) XANES-Spektren aufgenommen an der K-Kante von Eisen; b) EXAFS-Spektren als  $k^2$  gewichtete Funktionen  $\chi(k)$ ; c) Betrag der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren. In schwarz sind die Spektren der Proben ohne Phosphatbeladung und in rot die Spektren der Proben mit Phosphatbeladung aufgetragen (die schwarzen liegen über den roten Linien).

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[280]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 25033.

Bei der Probe I zeigt das XANES-Spektrum hingegen schwache Strukturen über der Absorptionskante (siehe Abbildung 31 a)), wobei drei charakteristische Peaks zu erkennen sind. Dieser Teil des XAFS-Spektrums ist bereits stark beeinflusst von der lokalen Struktur und das Spektrum wird geprägt von Mehrfachstreuung der Photoelektronenwellen an den nächsten Nachbarn.<sup>[282]</sup> Die  $\chi(k)$ -Funktion zeigt tatsächlich mehr Modulationen der primären Oszillation als bei den anderen Proben (siehe Abbildung 31 b)). Das Vorhandensein dieser zusätzlichen Frequenzen kann durch das FT-EXAFS-Spektrum bestätigt werden. Der Peak einer zweiten Koordinationsschale ist hier zu erkennen, welcher etwa die halbe Intensität aufweist als der Peak der ersten Schale (siehe Abbildung 31 c)). Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass eine signifikante Menge an Fe-Atomen in Probe I eine gewisse Restordnung bis in die zweite Koordinationsschale erfährt. Diese ist höchstwahrscheinlich von anderen Metall-Ionen, also Zn, Fe oder Zr, besetzt.

Beim Probenpaar I/Ip hat die Beladung mit Phosphat einen signifikanten Einfluss auf die aufgenommenen Spektren an der Fe-K-Kante. Die XANES- und EXAFS-Spektren von Ip zeigen, dass die vorhandene lokale Ordnung mit der Phosphatbeladung zerstört wird. Die Spektren von Ip zeigen deshalb große Ähnlichkeit mit denen der Proben II/IIp und

III/IIIp. Die Amplitude des Peaks der zweiten Koordinationsschale (im FT-EXAFS-Spektrum) ist zwar immer noch etwas größer, der Peak ist aber bei Weitem nicht so dominant wie bei Probe I.

Für die Gesamtbetrachtung ist noch festzustellen, dass sowohl die Ausbildung der Nahstruktur um die Eisenatome als auch eine so drastische Veränderung der spektralen Form nur beobachtet werden konnte, wenn Zink zusammen mit Eisen und Zirkonium in der amorphen Phase vorliegt. Dies ist gut beim Vergleich der Probenpaare I/Ip und II/IIp zu erkennen.

### *Quantitative Analyse der XAFS-Messungen*

Im Anschluss an die qualitative Auswertung der XAFS-Spektren, wurde durch Simulationen versucht, nähere Informationen über den tatsächlichen strukturellen Aufbau der Materialien zu erhalten. Um die strukturelle Geometrie der nächsten Nachbarschaft der drei Metall-Ionen-Spezies, welche im Material vorhanden sind, zu quantifizieren, wurden daher Simulationen von XAFS-Modell-Spektren mithilfe des FEFF9-code<sup>[283]</sup> durchgeführt. Als Modell der lokalen Struktur um die Zn- bzw. Fe-Ionen wurde die Wurtzit-Struktur des ZnO verwendet. In der Wurtzit-Struktur ist das zentral gelegene Zn-Ion von vier Sauerstoff-Ionen in einer gestörten tetraedrischen Koordination umgeben. Dabei ist eine Zn-O-Bindung leicht verkürzt (1,9575 Å) im Gegensatz zu den restlichen drei Bindungen (2,0412 Å).<sup>[284]</sup> Dieses Modell der nächsten Koordinationsschale ist nicht nur repräsentativ für die kristalline Phase von ZnO, sondern kann auch als Startpunkt für die Modellierung in amorpher Phase verwendet werden, da Metallionen dazu tendieren, in glasartigem (amorphem) Zustand in einer tetraederartigen Koordination vorzuliegen. Basierend auf vorangegangenen Anpassungen und Berechnungen wurde die Struktur der lokalen Umgebung der Zr-Ionen mit gleichmäßigen Tetraedern angenähert, wobei Zr in die Mitte und jeweils Sauerstoff auf die vier Ecken gesetzt wurde. Die Bindungslänge zum Anfang der Modellierung betrug 2,16 Å. In keinem dieser Modelle der lokalen Umgebung wird das Vorhandensein von Wasserstoffatomen aufgrund deren vernachlässigbar kleinen Streuquerschnitts mit einbezogen. Die berechneten Modelle wurden bis zum Peak der ersten Koordinationsschale der ermittelten EXAFS-Spektren gefittet, wobei die Fits mithilfe der Artemis-Software aus dem IFFEFIT-Software-Paket durchgeführt wurden.<sup>[285]</sup> Im Falle der Spektren an den Zn- und Fe-K-Kanten wurden die vier voreingestellten Fit-Parameter Amplituden-Skalierungsfaktor  $S_0^2$ , Debye-Waller-



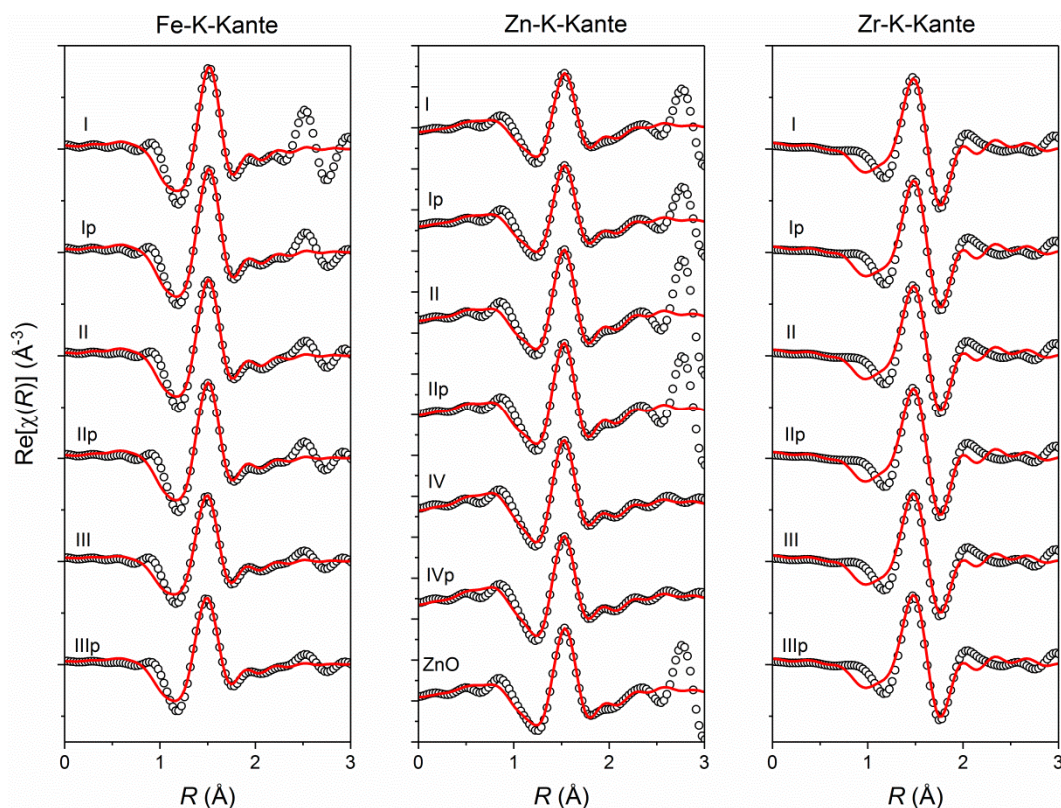
Faktor  $\sigma^2$ , Atomabstandskorrektur  $\Delta r$  und Innenkernpotentialkorrektur  $\Delta E_0$  verwendet. Für die Fits der Spektren an der Zr-K-Kante wurde  $S_0^2$  auf den Wert 0,9 festgelegt.

Die Ergebnisse der numerischen Analyse sind in Abbildung 32 und Tabelle AN 2 (Anhang) zusammengefasst. Abbildung 32 zeigt die EXAFS-Spektren dargestellt als Realteil der Fourier-Transformation, was den Bereich darstellt, in dem die Fits durchgeführt wurden. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Darstellungsmethode ist, dass diese eine bessere Fitgenauigkeit in Bezug auf Signalamplitude, Frequenz, etc. erlaubt. Insgesamt kann gesagt werden, dass die Fits die erste Koordinationsschale sehr gut nachahmen und die erhaltenen Werte der Fit-Parameter plausibel sind.

Für die EXAFS-Spektren an der Zr-K-Kante sind die Werte der angepassten Parameter für alle Proben innerhalb des Fehlerbereichs gleich. Die großen Unsicherheiten und die Notwendigkeit  $S_0^2$  auf einen festen Wert legen zu müssen, lässt darauf schließen, dass das verwendete Modell für die nächste Nachbarschaft des Zirkoniums höchstwahrscheinlich zu einfach gewählt wurde, oder dass die Zr-Bereiche eine signifikante Streuung von Strukturparametern aufweist, die im Modell nicht einbezogen werden. Da Zr im Material ausschließlich in amorpher Form vorliegt und es nach der Betrachtung der EXAFS-Spektren ersichtlich ist, dass keinerlei Nahordnung in der Umgebung der Zr-Ionen vorhanden ist, kann durchaus eine große Verteilung der Abstände und Winkel zwischen den Atomen erwartet werden. Das ist jedoch für die weitere Auswertung nicht weiter nachteilig, denn schon die visuelle Betrachtung der Originalspektren hatte gezeigt, dass sich mit der Phosphatbeladung in nächster Nachbarschaft zu Zirkonium nichts ändert und somit Zirkonium zunächst keinen Einfluss auf die Phosphatadsorption zu haben scheint.

Aus der numerischen Analyse der EXAFS-Spektren an der Zn-K-Kante folgt, dass generell alle Proben, welche Zn enthalten, kürzere Zn-O-Bindungen aufweisen als die ZnO-Referenz (siehe Werte für  $d_{M-O}^1$  und  $d_{M-O}^3$  in Tabelle AN 2 im Anhang). Die ZnO-Referenz zeigt Bindungslängen, die mit Literaturwerten übereinstimmt.<sup>[284]</sup> Die Proben, die kristallines Zink enthalten, also I/Ip und II/Ip, zeigen eine geringfügige weitere Verkürzung der Zn-O-Bindungen während der Phosphatbeladung, während beim Probenpaar IV/IVp, welches aus amorphem Zink besteht, der Effekt genau entgegengesetzt auftritt, also eine Verlängerung der Zn-O-Bindung resultiert. Ein gleicher Trend ist beim Debye-Waller-Faktor zu erkennen. Die Amplituden des Hauptpeaks bei den Proben, welche ZnO-Kristallite enthalten, also I/Ip und II/Ip, bleiben bei der

Phosphatbeladung unverändert, wohingegen beim amorphen Probenpaar IV/IVp ein leichter Rückgang der Amplitude durch die Phosphatbeladung detektiert werden kann. Diese Effekte sind kleiner oder sogar signifikant kleiner als die numerische Unsicherheit der angepassten Parameter. Anders als bei den Zr-EXAFS-Spektren sind die Unsicherheiten hier aber sehr klein und die Fits präziser.



**Abbildung 32:** Realteil der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren und die Modell-Fits bis zur ersten Koordinationsschale für alle drei Absorptionskanten. Die experimentellen Daten sind als schwarze Kreise und die Fits als rote Linie dargestellt.

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[280]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 25033.

Mit dem von der Wurtzit-Struktur abgeleiteten Strukturmodell lässt sich die erste Koordinationsschale in den EXAFS-Spektren der Fe-K-Kante sehr gut nachbilden. Die Fe-O-Bindungen sind kürzer als im Fall der Zn-Tetraeder, was im Einklang mit der Tatsache ist, dass hier ein kleineres Ion eingebaut wurde. Die kürzesten Bindungsabstände sind beim rein amorphen Material, Probenpaar III/IIIp, zu erkennen. Die Anwesenheit von ZnO-Kristalliten eingebettet in die amorphe Phase hat einen messbaren Einfluss auf die Bindungslänge der Fe-O-Bindungen. Die längste Fe-O-Bindungslänge kann dann nachgewiesen werden, wenn Zink-Ionen zusammen mit Fe- und Zr-Ionen in der amorphen Phase vorliegen, was auf das Probenpaar I/Ip zutrifft. Die

Beladung mit Phosphat hat bei allen Probenpaaren keinen messbaren Effekt auf die Bindungslängen. Diese bleiben konstant, wobei die gemessenen Abweichungen deutlich unterhalb der Fehlergrenze liegen. Die Phosphatbeladung beeinflusst jedoch  $S_0^2$  und den Debye-Waller-Faktor ( $\sigma^2$ ) in einer ungewöhnlichen Weise. Bei allen drei Probenpaaren führt die Phosphatbeladung zu einer Erhöhung von  $S_0^2$ , wobei gleichzeitig auch die Werte des Debye-Waller-Faktors ansteigen. Üblicherweise geht ein Anstieg von  $S_0^2$  mit einer Verringerung des Debye-Waller-Faktors einher. Dieses Verhalten wäre vergleichbar mit einer flächennormalisierten Verteilungsfunktion, wie zum Beispiel einer Gauss-Verteilung, bei der aus einer kleineren Verteilungsbreite eine höhere Amplitude der Kurve resultiert. Ein solches Verhalten wäre ein Indiz für eine Erhöhung der Ordnung in der nächsten Koordinationsschale. Das ist aufgrund des ansteigenden Debye-Waller-Faktors hier nicht der Fall.

Nachdem  $S_0^2$  mit der Phosphatbeladung nicht sinkt, wie es bei einer Verringerung der strukturellen Ordnung zu erwarten wäre, muss ein weiterer Einflussfaktor vorhanden sein, der diesen Effekt ausgleicht bzw. sogar umkehrt. Wahrscheinlich befinden sich zusätzliche Streuzentren in der Umgebung einiger Fe-Ionen, welche zu einer höheren Amplitude der ersten Koordinationsschale führen, gleichzeitig aber für eine Verringerung der lokalen Struktur sorgen. Das einzige zusätzliche Element ist das aufgenommene Phosphat. Aus diesem Grund weisen die Fit-Ergebnisse der Spektren von der Fe-K-Kante darauf hin, dass die Phosphat-Ionen in unmittelbarer Nähe eines signifikant großen Teils der Fe-Atome adsorbiert werden. Obwohl die beobachteten Veränderungen sehr klein und vergleichbar mit den Fehlerwerten sind, können diese übereinstimmend bei allen Proben beobachtet werden, womit der Effekt als real angenommen werden kann.

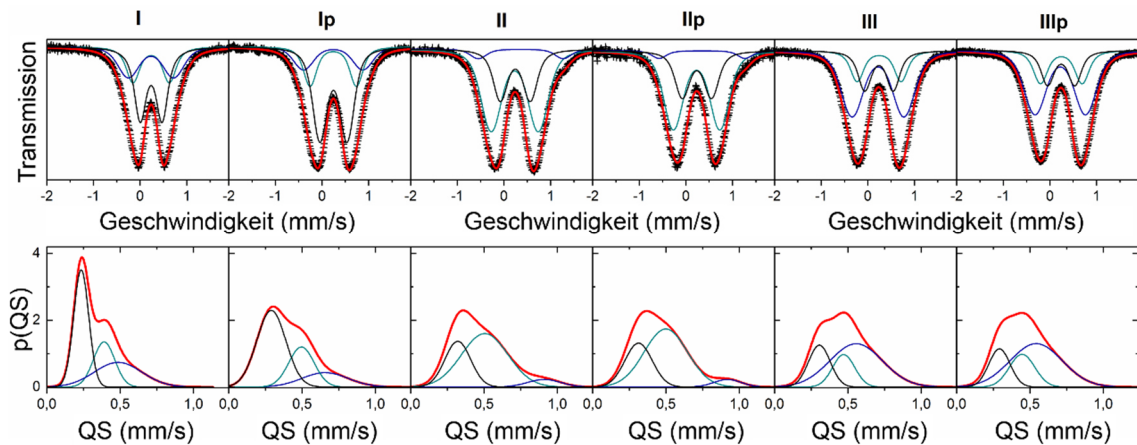
Mit der Verwendung des mit Fe modifizierten Wurtzit-Modells, welches mit FEFF9 berechnet wurde, kann der Peak für die zweite Koordinationsschale im Fe-K-Kanten-Spektrum der Probe Ip einer Streuung an 3d-Metallatomen im Abstand von 3,26 Å zugeordnet werden. Höchstwahrscheinlich sind aber alle drei enthaltenen Metallionen, Zn, Fe und Zr in dieser Schale vorhanden, zusammen mit Sauerstoff- und Wasserstoffatomen. Aber diese führen nicht zur konstruktiven Interferenz der detektierten Signale, welche für die prägnante Ausprägung dieses Peaks verantwortlich sind. EXAFS ist ein Interferenz-Phänomen und schon kleine Abweichungen in der Position der Streuzentren können zu drastischen Veränderungen im Interferenzbild führen. Zusätzlich

streuen die schwereren Zr-Ionen in Gegenphase, also mit einem Versatz der Größe  $\pi$ , im Vergleich zu den 3d-Metallen und das gleiche gilt für Phosphor.<sup>[286]</sup> Das verkompliziert eine Bewertung enorm, denn einige Beiträge könnten sich gegenseitig beeinflussen. Deswegen ist die einzige Folgerung, die an diesem Punkt getroffen werden kann, dass die konstruktive Interferenz der Signale, die zur Bildung des Peaks der zweiten Koordinationsschale führt, durch die Aufnahme des Phosphats zerstört wird. Allein aus den EXAFS-Daten kann nicht beurteilt werden, ob die aufgenommenen P-Atome eine Neuordnung der lokalen Struktur bedingen, oder ob die konstruktive Interferenz lediglich durch das bloße Vorhandensein der P-Atome in der Nähe der streuenden 3d-Atome gestört wird. Die anderen Proben zeigen keine solche Ordnung in der zweiten Koordinationsschale, auch nicht im Ausgangszustand vor der Phosphatbeladung. Daher kann zu der Interpretation tendiert werden, dass das Verschwinden dieses Peaks für Probe Ip als echte strukturelle Umordnung der 3d-Metalle in der zweiten Koordinationsschale zu deuten ist. Weiterhin offen bleibt die Frage, ob es sich dabei um einen reversiblen Prozess handelt. Diese Fragestellung konnte im Zuge dieser Arbeiten nicht geklärt werden und bedarf weiteren Forschungsaufwands.

Wenngleich das untersuchte Material sehr komplex ist – teilweise kristallin, teilweise amorph, porös und mit drei verschiedenen Metallzentren – konnten durch die XAFS-Untersuchungen an allen Metall-Ionen Daten zur Struktur des Materials gewonnen werden, die auf keine andere Weise erhalten werden konnten. Die Daten zeigen strukturelle Veränderungen je nach chemischer Zusammensetzung des Probenmaterials, insbesondere wenn Zn nicht nur als kristallines ZnO, sondern auch in der amorphen Phase neben Fe und Zr vorliegt. Nachdem die Anwesenheit von Phosphat der einzige veränderte Parameter zwischen unbeladenen und beladenen Proben war, konnte eindeutig bestimmt werden, dass das Phosphat in der Nähe des Elementes Fe adsorbiert wird. Es ist in den Spektren gewissermaßen zu sehen, dass lediglich die lokale Struktur um die Fe-Atome durch die Beladung mit Phosphat verändert wird, und dass der Effekt dann am größten ist, wenn Zn-Ionen in der amorphen Phase vorhanden sind. Nachdem ersichtlich ist, dass die Phosphatbeladung vor allem Einfluss auf die Fe-Atome im untersuchten Material hat, wurden zur weiteren Untersuchung und Bestätigung der durch die XAFS-Messungen erhaltenen Ergebnisse zusätzlich Messungen mittels <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt.

*<sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie*

Die <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren wurden von allen eisenhaltigen Proben, also I/Ip, II/IIp und III/IIIp, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 33 aufgetragen. Dargestellt sind die Messwerte (schwarze Striche) und die Fit-Kurve (rot) mitsamt der addierten Einzelfits (blau/grün/schwarz). Alle Spektren zeigen ein Doublet, welches zu positiven Geschwindigkeiten verschoben ist (Spektren in der oberen Reihe). Dementsprechend kann das Hyperfeinfeld (H), welches die <sup>57</sup>Fe-Atomkerne aufgrund eines Gradienten im elektronischen Feld (Electronic Field Gradient, EFG) erfahren, durch eine Isomerie-Verschiebung (Isomer Shift, IS) und eine Quadrupolaufspaltung (Quadrupol Splitting, QS) charakterisiert werden.



**Abbildung 33:** Oben: <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren aller eisenhaltigen Proben, aufgenommen in Transmission bei Raumtemperatur. Die experimentellen Werte (schwarze Striche) wurden numerisch gefittet (rote Linie) und sind mitsamt der Einzelfits (blau/grün/schwarz) aufgetragen. Unten: Auftragung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(QS)$  von QS (Quadrupolaufspaltung). Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[280]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 25033.

Die Spektrallinien sind recht breit, was ein Hinweis auf eine ungeordnete Struktur ist. Probe I zeigt etwas schmalere Linien, was einen größeren Grad an Ordnung in der Umgebung der Fe-Ionen als bei den anderen Proben anzeigt. Diese Beobachtung deckt sich mit denen der XAFS-Analysen. Aufgrund des amorphen Charakters der Proben, welcher durch die breiteren Spektrallinien veranschaulicht wird, kann die Analyse nicht unter Verwendung einer Superposition von Sätzen von H-Parametern, welche bestimmten kristallographischen Positionen zugeschrieben werden können, durchgeführt werden. Um die vielen strukturell ungleichen Fe-Positionen in der amorphen Phase mit in die Analyse einzubeziehen, wurde diese durchgeführt, indem QS-Doublets verbunden mit Gaußschen Verteilungsfunktionen angefittet wurden.<sup>[287–290]</sup>

QS wird erzeugt durch eine Abweichung von kubischer Symmetrie sowie durch den resultierenden EFG, welcher von nicht-sphärischen  $^{57}\text{Fe}$ -Atomkernen erfahren wird. Daher indizieren Veränderungen von QS eine Neuordnung der lokalen Struktur um die Fe-Ionen. Aufgrund der strukturellen Komplexität der amorphen Matrix ist die Analyse der Messungen von probabilistischer Natur. Daher ist die Interpretation beschränkt auf einen qualitativen Vergleich der erhaltenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(\text{QS})$  von QS. Das bedeutet im Detail, dass die QS-Komponenten der Fits nicht repräsentativ für eine bestimmte Fe-Position in der Struktur sind. Für alle Fits wurde ausschließlich die Mindestanzahl an QS-Komponenten zur Nachbildung der gemessenen Mößbauer-Spektren verwendet. Da bei allen Proben jeweils drei QS-Komponenten verwendet wurden, ist ausschließlich die allgemeine Form von  $p(\text{QS})$  relevant für den Vergleich.

Die Ergebnisse der Mößbauer-Analysen sind neben der Abbildung 33 auch in Tabelle AN 3 (Anhang) zusammengefasst. Die Proben II/Iip und III/IIIp besitzen nahezu gleiche  $p(\text{QS})$  mit nur sehr geringen Unterschieden. Nur Probe I hat ein eindeutig unterschiedliches  $p(\text{QS})$ , dieses wird jedoch durch die Beladung mit Phosphat (Probe Ip) so verändert, dass es qualitativ mit denen von II/Iip und III/IIIp übereinstimmt. Dieses Verhalten der Mößbauer-Spektren gleicht dem Verhalten der XAFS-Spektren an der K-Kante des Eisens. Dort unterscheidet sich das Spektrum von Probe I auch signifikant von den Spektren der anderen Proben, wobei die Beladung mit Phosphat im EXAFS-Spektrum von Probe Ip dazu führt, dass es ebenfalls die Form der anderen Proben annimmt, wenn auch nicht exakt identisch. Die scharfen Merkmale von  $p(\text{QS})$  bei Probe I sind ein Indiz für einen höheren Grad an Ordnung in der Nähe der Fe-Ionen, was auch schon bei der ursprünglichen Betrachtung der MS-Spektren erläutert wurde. Diese Ordnung wird durch die Beladung mit Phosphat zerstört. Die anderen betrachteten Proben erfahren überhaupt keine solche Art von Ordnung, was die Ergebnisse der XAFS-Messungen bestätigt. Nachdem der Mößbauer-Effekt, anders als XAFS, nicht auf einem Interferenz-Phänomen beruht, sondern die Veränderungen von QS ausschließlich auf Veränderungen des EFG beruhen, kann daraus geschlossen werden, dass die adsorbierten Phosphat-Ionen eine physische Neuordnung der lokalen Struktur um die Eisen-Ionen im Probenpaar I/Ip auslösen.

Zusätzlich wurden für alle MS-Spektren die Mittelwerte von IS und QS ermittelt. Für alle Spektren gilt  $\langle \text{IS} \rangle < 0,31 \text{ mm/s}$  und  $\langle \text{QS} \rangle < 0,59 \text{ m/s}$ , was zeigt, dass die Fe-Ionen in dreiwertiger Form (Fe(III)) und in tetraedrischer Koordination vorliegen.<sup>[291,292]</sup>

Insgesamt können die Ergebnisse aus den XAFS- und Mößbauer-Messungen wie folgt zusammengefasst und interpretiert werden:

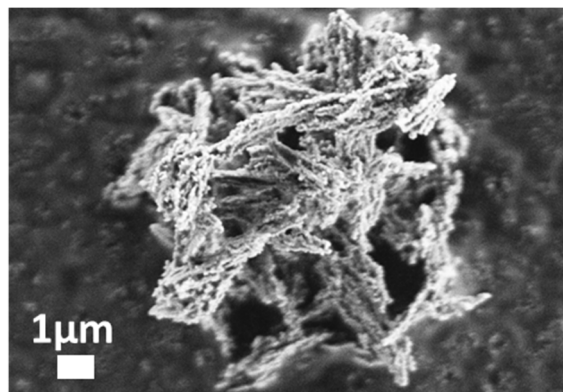
Die XAFS- und Mößbauer-Messungen bestätigen die Wichtigkeit der nanostrukturierten Zusammensetzung und das Zusammenspiel der verschiedenen Bestandteile des als Probe I vorgestellten Materials für die Phosphatadsorption. Es wurde klar, dass die Adsorption von Phosphat in unmittelbarer Umgebung des Eisens auftritt, besonders dann, wenn Zink ebenfalls in der amorphen Phase vorhanden ist. Das bestätigt, dass es die Synthesemethode der Co-Fällung aller drei metallischen Bestandteile ist, welche der Schlüssel zur Erzeugung dieses ausgezeichneten Phosphatadsorbers ist. Dem Zirkonium konnte mit den Mößbauer- und XAFS-Messungen keine offensichtliche Rolle zugeordnet werden. Das Vorhandensein von Zirkonium ist aber wegen des folgenden Grunds wichtig: Ohne Zirkonium würde sich aus den Eisen-Ionen während der Fällungsreaktion Eisenoxid bilden. Das Vorhandensein von Zink würde zur Synthese von zinkdotiertem Eisenoxid, einem Ferrit, führen, etwa so wie es in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Das Ergebnis wäre also keine amorphe Struktur, sondern ein hochkristallines oxidisches Material. Aus diesem Grund kann die Rolle des Zirkoniums dem eines „Strukturbrechers“ zugeschrieben werden. Zirkonium ist dafür verantwortlich, dass eine amorphe Nanostruktur aus Oxihydroxiden und nicht eine oxidische kristalline Struktur gebildet wird.

In den Arbeiten zu diesem Kapitel 4.2 wurde ein Material, aufgebaut aus den metallischen Grundbausteinen Zink, Eisen und Zirkonium, entwickelt, welches sich gut für die Adsorption von Phosphat aus wässriger Phase eignet. Durch praktische Tests in mit Phosphat versetztem Wasser sowie realem Abwasser konnte die Einsetzbarkeit des Materials empirisch gezeigt werden. Außerdem konnte durch detaillierte Materialanalyse mit Standardmethoden wie zum Beispiel XRD- oder REM-Untersuchungen sowie durch fortgeschrittene Methoden wie XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie der strukturelle Aufbau des Materials charakterisiert sowie die Aufgabe jedes metallischen Bestandteils im Material untersucht werden. Dabei wurde deutlich, dass vor allem die Synthesemethode der Co-Fällung aller Materialbestandteile zum guten Adsorptionsverhalten des Materials beiträgt. Im folgenden Kapitel 4.3 wird dieses Material verwendet, um magnetische Adsorberpartikel herzustellen.

### 4.3. Kombination magnetischer Trägerpartikel mit Phosphatadsorber und Einsatz in wässrigen Systemen

Um das Ziel der Entwicklung eines magnetischen Kompositpartikelsystems zur Adsorption und Rückgewinnung von gelöstem Phosphat aus kommunalem Abwasser zu erreichen, muss der in Kapitel 4.2 entwickelte und beschriebene Phosphatadsorber mit einem geeigneten magnetischen Trägerpartikel vereint werden. Wie bereits beschrieben, kommen für diese Aufgabe die reinen magnetischen Nanopartikel aus Kapitel 4.1 nicht infrage, da diese aufgrund ihrer sehr geringen Größe (ca. 8 - 10 nm) schlecht vom umgebenden Medium (Wasser) abgetrennt werden können.

Aus diesem Grund wurde auf ein Mikropartikelsystem zurückgegriffen, dass in vorangegangenen Arbeiten entwickelt wurde.<sup>[31,32,104]</sup> Diese magnetischen Trägerpartikel bestehen aus den in Kapitel 4.1 beschriebenen magnetischen Nanopartikeln eingebettet in eine Silicamatrix. Bei der Erzeugung der Silicamatrix (aus Natronwasserglas) werden viele magnetische Nanopartikel in größeren Mikropartikeln vereint, wobei die Nanopartikel vollständig von der Silicamatrix umschlossen sind. Die Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 - 20  $\mu\text{m}$  bestehen zu etwa 40 Gew.-% aus magnetischen Nanopartikeln und zu etwa 60 Gew.-% aus Silica. Durch die wesentlich größeren Partikelabmessungen lassen sich diese sehr gut durch ein äußeres magnetisches Feld aus der Flüssigkeit entfernen. Da die magnetischen Nanopartikel auch im eingebundenen Zustand ihre superparamagnetische Eigenschaft beibehalten,<sup>[104]</sup> lassen sich die Trägerpartikel ohne Probleme nach der Abtrennung wieder im Medium dispergieren. Eine genaue Synthesebeschreibung findet sich im Experimenterteil. Abbildung 34 zeigt ein REM-Bild eines magnetischen Trägerpartikels gemäß <sup>[104]</sup>.



**Abbildung 34:** Abbildung eines magnetischen Trägerpartikels mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die Abbildung wurde in <sup>[104]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: K. Mandel *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4, 5633.



In Abbildung 34 ist die filigrane, verzweigte Struktur des magnetischen Trägerpartikels gut zu erkennen. In den genannten Veröffentlichungen wurde der Einsatz dieser Partikel für die Entfernung von Schwermetallen<sup>[104]</sup> und die Entfernung von Phosphat<sup>[31,32]</sup> aus Abwasser beschrieben. Auf diesen Arbeiten baut die hier vorliegende Arbeit auf.

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil, Kapitel 4.3.1, wird beschrieben, wie die magnetischen Trägerpartikel im Labormaßstab mit dem in Kapitel 4.2 entwickelten ZnFeZr-Phosphatadsorber funktionalisiert werden, und es werden Versuche zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten dieser Adsorberpartikel im Labormaßstab dargestellt. Im zweiten Teil, Kapitel 4.3.2, wird zunächst die Hochskalierung der Synthese der magnetischen Trägerpartikel aus magnetischen Nanopartikeln und Silicamatrix in einen Maßstab von 100 L Batch-Volumen beschrieben. Anschließend werden die Herausforderungen bei der Aufskalierung der Funktionalisierung mit Phosphatadsorber erläutert. Abschließend wird in einem dritten Teil, Kapitel 4.3.3, der Einsatz der magnetischen Adsorberpartikel im großen Maßstab (100 L Batch-Volumen) dargelegt.

### **4.3.1. Funktionalisierung und Einsatz im Labormaßstab**

#### *Aufbringung des Adsorbermaterials im Labormaßstab<sup>12</sup>*

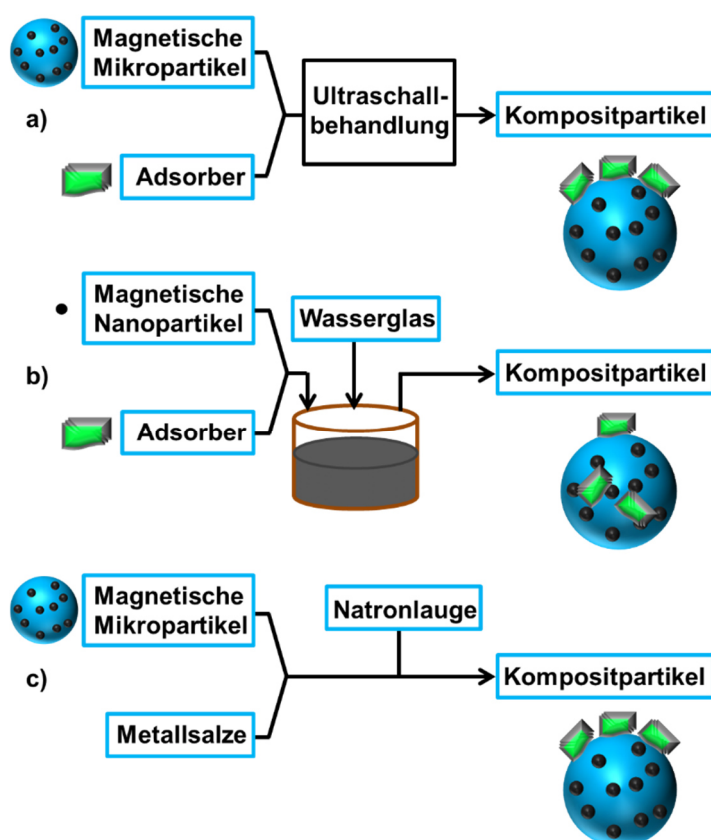
Für die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel mit Adsorbermaterial wurde zunächst, wie auch schon bei der Entwicklung des neuen Adsorbermaterials, auf die Erfahrungen aus vorangegangenen Arbeiten zurückgegriffen. Dazu werden die magnetischen Trägerpartikel zusammen mit dem synthetisierten Adsorbermaterial (in den zugrundeliegenden Arbeiten MgFeZr-LDH) in wässriger Dispersion vermischt. Anschließend wird diese Dispersion für kurze Zeit mit Ultraschall behandelt.<sup>[31]</sup> Durch den Ultraschalleinsatz kommt es einerseits zur feineren Verteilung des LDHs in der Flüssigkeit, zum anderen konnte mithilfe des Ultraschalls eine gute und über Wochen sehr stabile Verbindung zwischen Trägerpartikel und Adsorbermaterial geschaffen werden. Schematisch ist die genannte Vorgehensweise (Aufbringmethode a) in Abbildung 35 a) dargestellt.

---

<sup>12</sup> Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen der Phosphatadsorption und -desorption wurden allesamt von Asya Drenkova-Tuhtan konzipiert und durchgeführt und werden mit ihrer Erlaubnis hier dargestellt.

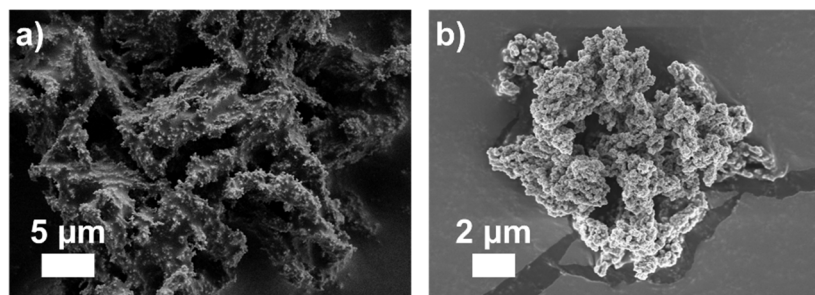
Zunächst wurde für die Aufbringung des ZnFeZr-Materials ebenfalls auf diese Methode zurückgegriffen. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit dieser Methode keine stabile Verbindung zwischen Adsorbermaterial und magnetischem Trägerpartikel hergestellt werden konnte. Dies zeigte sich sowohl am Ablösen des Adsorbers nach wenigen Tagen Lagerung, was sich durch eine Gelbfärbung des wässrigen Überstands äußerte, als auch am merklichen Ablösen der Adsorbers bei Versuchen zur Phosphatadsorption in Phosphat-haltigem Wasser. Der Grund warum diese Aufbringmethode keine brauchbaren Adsorberpartikel lieferte, konnte in dieser Arbeit nicht im Detail untersucht werden. Bei dem neu entwickelten Adsorbermaterial handelt es sich nicht um ein LDH, wie aus den Ergebnissen in Kapitel 4.2 ersichtlich wird. Dementsprechend wird vermutet, dass sich die Oberflächenchemie des ZnFeZr-Materials von der des MgFeZr-LDHs unterscheidet und dadurch keine gleichwertige Anhaftung der beiden Materialien am Trägerpartikel durch die genannte Aufbringmethode erhalten werden kann.

Aus diesem Grund wurden für die Funktionalisierungen im Labormaßstab zwei weitere Methoden entwickelt und auf ihre Eignung hin überprüft. Diese Methoden sind in Abbildung 35 b) und c) ebenfalls dargestellt und werden im Folgenden vorgestellt.



**Abbildung 35:** Angewandte Methoden zur Aufbringung des entwickelten ZnFeZr-Adsorbermaterials auf magnetische Trägerpartikel.

Zunächst wurde der Zeitpunkt der Zugabe des Adsorbermaterials verändert. Bei der Aufbringmethode b werden nicht Trägerpartikel und Adsorber nach deren separater Herstellung vermischt, sondern der Adsorber wird während der Synthese der Trägerpartikel unmittelbar vor Zugabe des Natronwasserglases zur Bildung der Silicamatrix zugegeben und somit mit in die Silicamatrix eingebaut. Mit dieser Methode konnten Partikel hergestellt werden, von denen sich das Adsorbermaterial nicht ablöste und welche über längere Zeit stabil lagerbar waren. Abbildung 36 a) zeigt ein REM-Bild der erhaltenen Partikel. Im Vergleich zum ursprünglichen magnetischen Trägerpartikel (Abbildung 36 b)) sind vor allem Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit sichtbar.

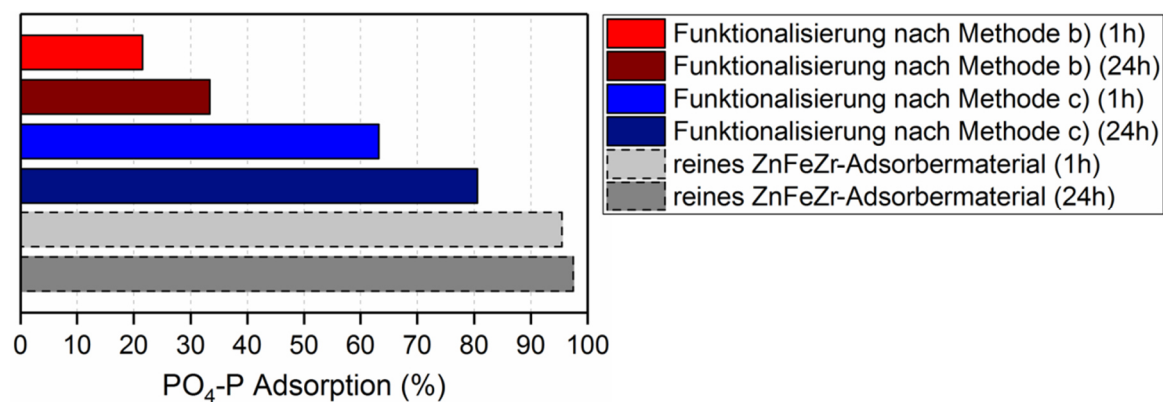


**Abbildung 36:** REM-Bild von nach Aufbringmethode b hergestellten magnetischen Adsorberpartikeln a) im Vergleich mit dem ursprünglichen magnetischen Trägerpartikel b).

Anschließende Tests zur Untersuchung der Phosphatadsorption dieser Partikel bezogen auf den enthaltenen Adsorberanteil zeigten jedoch eine wesentliche Reduktion der Adsorptionskapazität im Vergleich zum reinen Adsorbermaterial (siehe Abbildung 37). Die Erklärung dafür ist, dass die Adsorption eine Reaktion ist, die sehr stark von der Oberfläche des Materials abhängt. Im Falle der gerade beschriebenen Synthesemethode wird offensichtlich ein signifikanter Teil der Oberfläche des Adsorbermaterials durch die Einbettung in die Silicamatrix von dieser verdeckt und steht somit nicht mehr zur Adsorption zur Verfügung. Aus diesem Grund ist diese Methode ebenfalls nicht geeignet.

Die dritte Methode (Aufbringmethode c) kann als Auffällmethode bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Varianten, bei denen der Adsorber zunächst durch Fällungsreaktion hergestellt und dann weiterverarbeitet wurde, wird bei dieser Variante das Adsorbermaterial direkt auf der Oberfläche der magnetischen Trägerpartikel ausgefällt. Um dies zu erreichen, werden die magnetischen Trägerpartikel zusammen mit den Vorstufensalzen der im Adsorbermaterial enthaltenen Metalle in

Wasser vermischt, sodass sich die Metallionen in Lösung befinden. Durch anschließendes rasches Zugeben von wässriger Natronlauge zu dieser Mischung, wie bei der Synthese des reinen Adsorbermaterials, kommt es zur Ausfällung des Adsorbermaterials.



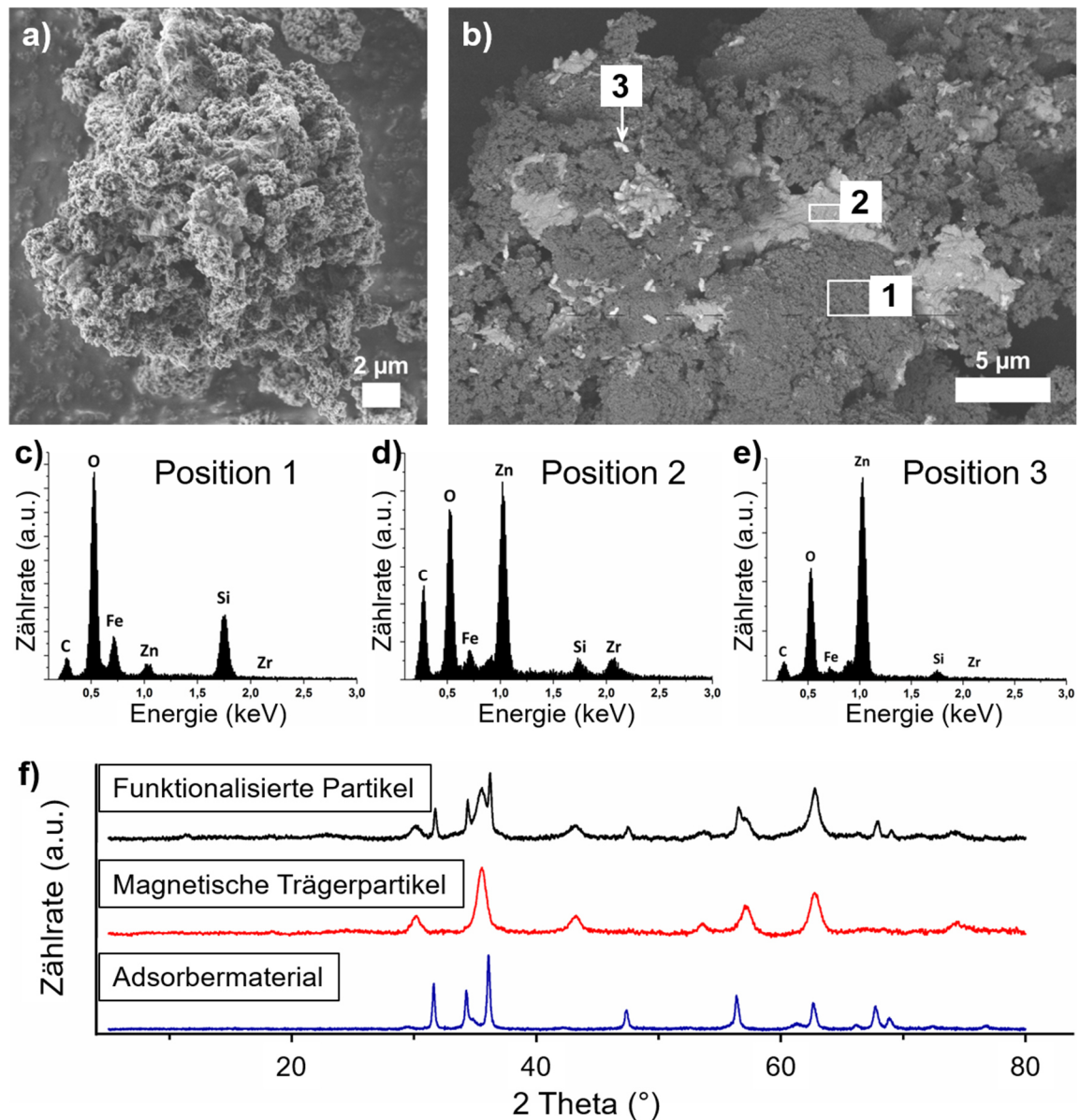
**Abbildung 37:** Adsorptionskapazität der durch die Aufbringmethoden b und c hergestellten Adsorberpartikel bezogen auf Phosphat im Vergleich zu reinem ZnFeZr-Adsorbermaterial. Die Versuche wurden in Abwasser mit einer Phosphatkonzentration von 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P durchgeführt. Die Adsorptionszeit betrug 1 h bzw. 24 h, die Partikelkonzentration 1 g/L. Der Anteil an Adsorber am Gesamtpartikel wurde auf ca. 20 Gew.-% eingestellt.

Die in der Abbildung dargestellten Adsorptionskapazitäten wurden allesamt von Asya Drenkova-Tuhtan (Universität Stuttgart) ermittelt und werden mit ihrer Erlaubnis hier dargestellt.

Mithilfe dieser Synthesevariante, welche in Abbildung 35 mit c) gekennzeichnet ist, konnte im Labormaßstab eine stabile Verbindung zwischen magnetischen Trägerpartikeln und Adsorbermaterial erzeugt werden. Auch nach Lagerung über mehrere Wochen und Monate blieben die magnetischen Adsorberpartikel stabil und es konnte kein Ablösen beobachtet werden. Auch mit diesen magnetischen Adsorberpartikeln wurden erste Adsorptionsversuche durchgeführt. Die in Abbildung 37 aufgetragenen Ergebnisse zeigen auch eine leichte Reduktion der Adsorptionsleistung im Vergleich zum reinen Adsorbermaterial. Es wird auch in diesem Fall ein gewisser Teil der Oberfläche des Adsorbermaterials durch die Anbindung an die Partikeloberfläche für die Adsorptionsreaktion unbrauchbar. Der Rückgang fällt allerdings bei weitem nicht so gravierend aus als bei Aufbringmethode b. Dementsprechend wurde diese Synthesevariante für alle nachfolgenden Untersuchungen im Labormaßstab genutzt.

Die erhaltenen magnetischen Adsorberpartikel wurden im Anschluss eingehend untersucht, um zu klären, ob es sich tatsächlich um das gleiche ZnFeZr-Adsorbermaterial wie bei separater Synthese handelt, oder ob das Vorhandensein der magnetischen Trägerpartikel Einfluss auf die Bildung des Adsorbermaterials hat. Aus diesem Grund wurden die Kompositpartikel sowohl mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und

energie dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), als auch mittels Röntgenbeugung (XRD) auf ihre Beschaffenheit untersucht. Die Messungen sind in Abbildung 38 zu sehen.<sup>13</sup>



**Abbildung 38:** Analyse der mit Adsorbermaterial funktionalisierten magnetischen Trägerpartikel. a) REM-Bild zur Veranschaulichung der Topographie; b) REM-Bild aufgenommen über die Detektion der Rückstreuelektroden zur Veranschaulichung des Materialkontrasts; c), d) und e) EDX-Messungen an den in b) markierten Stellen 1 - 3; f) Röntgenbeugungsmessungen der funktionalisierten Partikel (oben) im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien magnetische Trägerpartikel (Mitte) und dem reinen Adsorbermaterial (unten).

Teile der Abbildung wurden in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[276]</sup> veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Water Res., 2017, 109, 77.

<sup>13</sup> Teile der Abbildung 38 sowie die dazugehörige Interpretation wurde bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Water Res., 2017, 109, 77. Abbildung 38 sowie die dazugehörige Interpretation wurden von Michael Schneider erstellt.

Die Kompositpartikel zeigen im REM im Vergleich zu den reinen magnetischen Trägerpartikeln (siehe Abbildung 43) eine ähnliche Form (siehe Abbildung 38 a)). Bei genauem Hinsehen kann das Vorhandensein der Adsorberschicht durch die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit erkannt werden. Besser ist das in Abbildung 38 b) zu erkennen. In diesem Bild, welches mithilfe der Detektion von Rückstreuerelektronen aufgenommen wurde, ist ein Unterschied im Materialkontrast deutlich zu erkennen. Die EDX-Messungen wurden an den drei in Abbildung 38 b) markierten Stellen aufgenommen und bestätigen diese Beobachtung. Im EDX-Spektrum c) von Position 1 wird hauptsächlich Silicium und Eisen detektiert. Bei dieser Position handelt es sich um eine Oberfläche des magnetischen Trägerpartikels. Im Spektrum d) von Position 2 wird dagegen hauptsächlich Zink und zudem Zirkonium und Eisen in nicht unwesentlicher Menge detektiert. Demzufolge können die hellen Bereiche im REM-Bild dem Adsorbermaterial zugeordnet werden. An Position 3 wurde eine stäbchenförmige Struktur mit sehr hellem Kontrast im REM-Bild untersucht. Das zugehörige EDX-Spektrum e) zeigt hauptsächlich das Vorhandensein von Zink an, woraus geschlossen werden kann, dass es sich bei der Struktur um Zinkoxid des Adsorbermaterials handelt. Mithilfe der EDX-Messungen konnten somit alle relevanten Elemente, die im funktionalisierten Partikel enthalten sind, nachgewiesen werden. Chlor ist in geringen Mengen als Rest der Chloridsalze im Material vorhanden und der Peak für Kohlenstoff rührt von der Präparation der Probe her. Diese wurde auf einem Kohlenstoffpad präpariert, um eine gute Ableitung eventueller Aufladung zu gewährleisten.

Bei Betrachtung der Röntgenbeugungsmessungen (Abbildung 38 f)) können die auftretenden Reflexe Magnetit/Maghemit und Zinkoxid zugeordnet werden. Der Vergleich des Diffraktogramms der magnetischen Adsorberpartikel mit denen der reinen Trägerpartikel und des reinen Adsorbermaterials zeigt, dass sich alle Reflexe dieser Grundmaterialien im Diffraktogramm der Kompositpartikel wiederfinden. Aus diesen Untersuchungen lässt sich schließen, dass das auf die Partikel aufgefallte Material dem zuvor entwickelten Adsorbermaterial entspricht.

### *Einsatz zur Phosphatentfernung im Labormaßstab<sup>14</sup>*

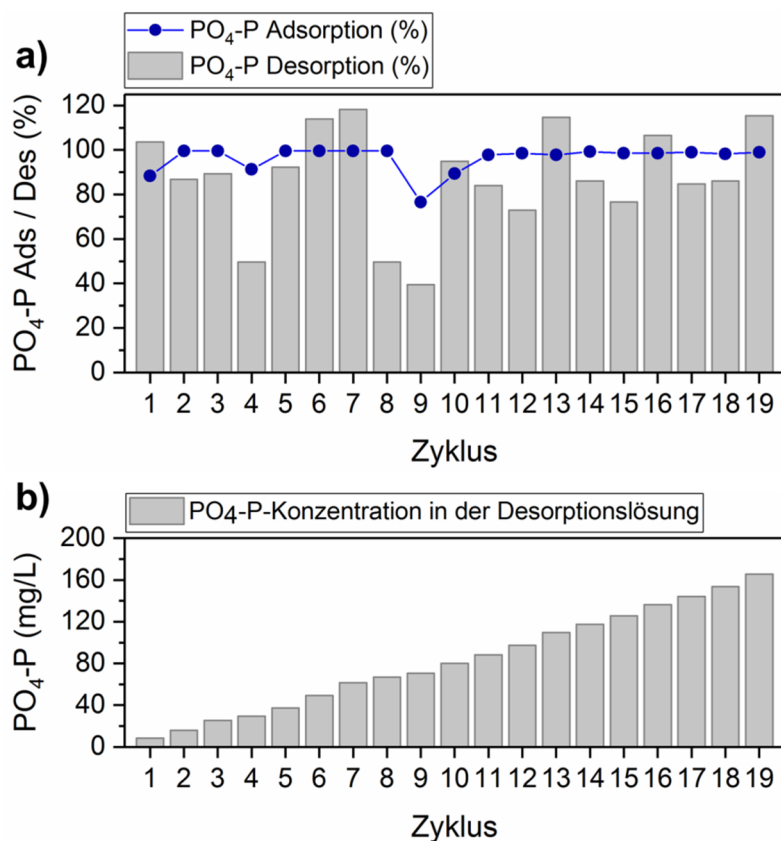
Nachdem nun eine stabile Verbindung zwischen magnetischem Trägerpartikel und Adsorbermaterial erzeugt werden konnte, wurden die hergestellten Partikel umfangreichen Tests zur Phosphatadsorption und -desorption und zur Zyklenstabilität im Labormaßstab unterzogen. Dazu wurden Versuche in mit Phosphorsäure versetztem Ablauf einer Kläranlage mit einem Flüssigkeitsvolumen von jeweils 10 L durchgeführt. Die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration wurde dafür auf 10 mg/L eingestellt. Für diese Versuche wurde der Anteil an Adsorbermaterial am Gesamtpartikel auf ca. 32 Gew.-% festgelegt. Die Menge an Adsorberpartikeln wurde so gewählt, dass eine Konzentration an Adsorbermaterial von 1 g/L resultierte. Die Desorptionsreaktion wurde in 10 L wässriger 1M Natronlauge durchgeführt, wobei sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionszeit auf 20 min festgelegt wurde. Für alle Zyklen wurde dieselbe Desorptionslösung verwendet. Insgesamt wurden auf diese Weise 19 Zyklen unter Verwendung derselben Adsorberpartikel durchgeführt.

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst und graphisch dargestellt. Insgesamt konnte bei den Versuchen eine sehr gute Adsorptionsleistung erzielt werden. Mit der Ausnahme eines Zyklus konnte bei allen Adsorptionsdurchgängen eine Adsorption von über 90 % des gelösten Phosphats erzielt werden. Folgerichtig resultiert eine Adsorptionsleistung über die gesamten 19 Zyklen von ca. 97 %. Die Desorptionsreaktion unterliegt größeren Schwankungen, wobei insgesamt ca. 88 % des zuvor adsorbierten Phosphats wieder abgelöst werden konnte. Daraus resultiert für die Versuche im Labormaßstab eine Gesamteffizienz von ca. 85 % (siehe Abbildung 39 a).

In Abbildung 39 b) ist die Konzentration des Phosphats in der Desorptionslösung zu sehen. Diese steigt, wie zu erwarten war, mit jedem weiteren Zyklus relativ gleichmäßig an. Nach den 19 durchgeführten Zyklen konnte eine Konzentration von 165,5 mg/L PO<sub>4</sub>-P erreicht werden, was in etwa dem 16-fachen Wert der Ausgangslösung entspricht.

---

<sup>14</sup> Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen der Phosphatadsorption und -desorption wurden allesamt von Asya Drenkova-Tuhtan konzipiert und durchgeführt und werden mit ihrer Erlaubnis hier dargestellt.



**Abbildung 39:** a) Adsorptions- und Desorptionsleistung der magnetischen Adsorberpartikel über 19 aufeinanderfolgende Zyklen im Labormaßstab. b) Anstieg der Phosphatkonzentration in der Desorptionslösung über 19 aufeinanderfolgende Zyklen. Die Desorptionseffizienz bezieht sich auf die zuvor adsorbierte Phosphatmenge.

Die Durchführung und Auswertung der hier dargestellten Adsorptions- und Desorptionsversuche wurden von Asya Drenkova-Tuhtan (Universität Stuttgart) konzipiert und durchgeführt. Die Darstellung hier erfolgt mit ihrer Erlaubnis.

#### 4.3.2. Hochskalierung der Partikelsynthese und -funktionalisierung

##### *Hochskalierung der Synthese der magnetischen Trägerpartikel*

Um die Einsetzbarkeit der magnetischen Adsorberpartikel im Technikumsmaßstab zu zeigen, musste zunächst die Synthese der magnetischen Trägerpartikel hochskaliert werden. Mit der Standardsynthese im Labormaßstab können pro Ansatz ca. 2 g Trägerpartikel hergestellt werden. Dabei nimmt die Synthese etwa eine Stunde an Arbeitszeit in Anspruch. Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, die Synthese der Trägerpartikel so weit hochzuskalieren, bis eine Ausbeute von 800 g pro Ansatz erreicht wurde. Aufgrund dieses großen Unterschieds in der Ansatzgröße wurde die Hochskalierung in zwei Schritte aufgeteilt. In einem ersten Schritt wurde die erhaltene Produktmenge pro Ansatz zunächst auf etwa 80 g vergrößert. Die Synthese konnte dabei immer noch mit den üblichen Laborutensilien im Laborabzug durchgeführt werden. Zum Einsatz kamen dabei



ein 10 L Vierhalskolben mit Heiz- und Rührereinheit, ein Schlauchpumpensystem zum effektiven Transport der verwendeten Flüssigkeiten sowie eine Magnetplatte zum schnellen und vollständigen Abtrennen der magnetischen Partikel während und nach der Synthese. Ein Foto des Aufbaus im Einsatz ist in Abbildung 40 zu sehen.

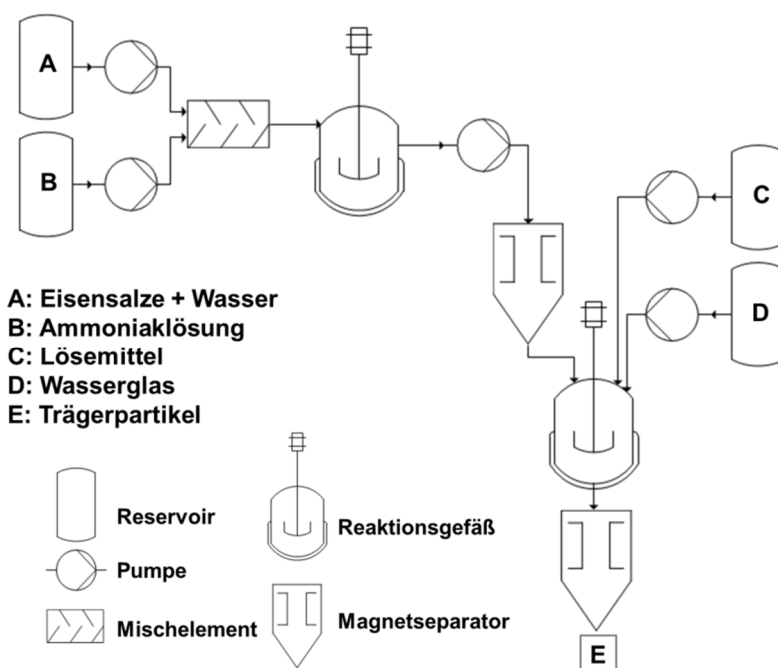


**Abbildung 40:** Versuchsaufbau zur Herstellung von ca. 80 g magnetischer Trägerpartikel als ersten Hochskalierungsschritt. Die Produktmenge konnte bei einer Verdreifung des Zeitaufwandes vervierzigfacht werden.

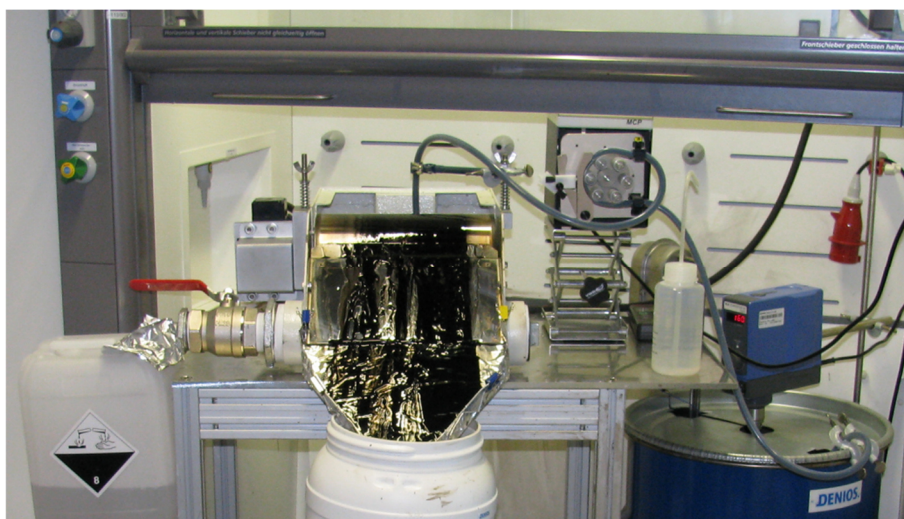
Die Synthese in diesem Maßstab konnte erfolgreich durchgeführt werden. In Bezug auf die Materialeigenschaften (magnetische Eigenschaften, Stabilität der Partikel) konnten keine signifikanten Unterschiede zum kleinen Maßstab festgestellt werden (siehe auch Abbildung 44). Um genügend Material für die abschließenden Tests im großen Maßstab herstellen zu können, wurde im zweiten Schritt eine weitere Hochskalierung auf die zehnfache Ansatzgröße durchgeführt. Mit den Erkenntnissen aus den gerade beschriebenen Vorarbeiten wurde eine Syntheseanlage zur Herstellung von 800 g magnetischer Trägerpartikel konzipiert. Der schematische Ablauf der Synthese ist in Abbildung 41 gezeigt.

Aufgrund der großen Flüssigkeitsvolumina konnte für diese Synthese nicht mehr auf die üblichen Laborutensilien wie Glaskolben und Magnetrührer zurückgegriffen werden. Deshalb bestand die Syntheseanlage aus mehreren chemikalienbeständigen Kunststofffässern zur Chemikalienvorlage und zum Auffangen des Endprodukts sowie aus einem Stahlfass als Reaktionsgefäß. Aufgrund der Notwendigkeit der Temperierung auf ca. 75 °C konnte die Fällung der Silicamatrix nicht in einem Kunststofffass durchgeführt werden. Zusätzlich wurden eine Fassheizung und diverse Rührwerke für die Fässer benötigt. Der Transport der Flüssigkeiten wurde, wie schon zuvor, mit Schlauchpumpen

realisiert. Zudem wurde ein Magnettrommelabscheider zur effektiven Abtrennung der magnetischen Stoffe innerhalb des Syntheseprozesses sowie zur finalen Abtrennung des Endprodukts eingesetzt. Die beschriebene Syntheseanlage ist in Abbildung 42 abgebildet.

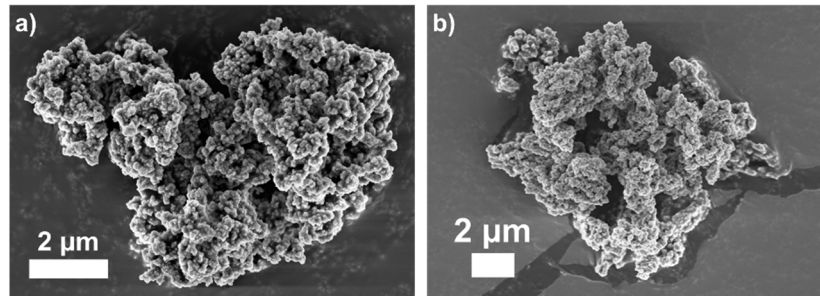


**Abbildung 41:** Schematischer Aufbau der Syntheseanlage zur Herstellung von 800 g magnetischer Trägerpartikel. Die Synthese beginnt mit der Herstellung magnetischer Nanopartikel mittels Fällung gefolgt von der Erzeugung der Silicamatrix, wobei mikrometergroße Kompositpartikel entstehen. Die Abbildung wurde im Buch „Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications“<sup>[293]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet.



**Abbildung 42:** Syntheseanlage für die Herstellung von 800 g magnetischer Trägerpartikel bestehend aus chemikalienbeständigen Fässern, einem Stahlfass als Reaktionsgefäß, Fassheizung, Rührwerken, einem Pumpensystem aus Peristaltikpumpen sowie einem Magnettrommelabscheider zur Abtrennung der magnetischen Materialien. Gezeigt ist die Abtrennung der Trägerpartikel mit dem Magnettrommelabscheider nach dem finalen Syntheseschritt der Bildung der Silicahülle.

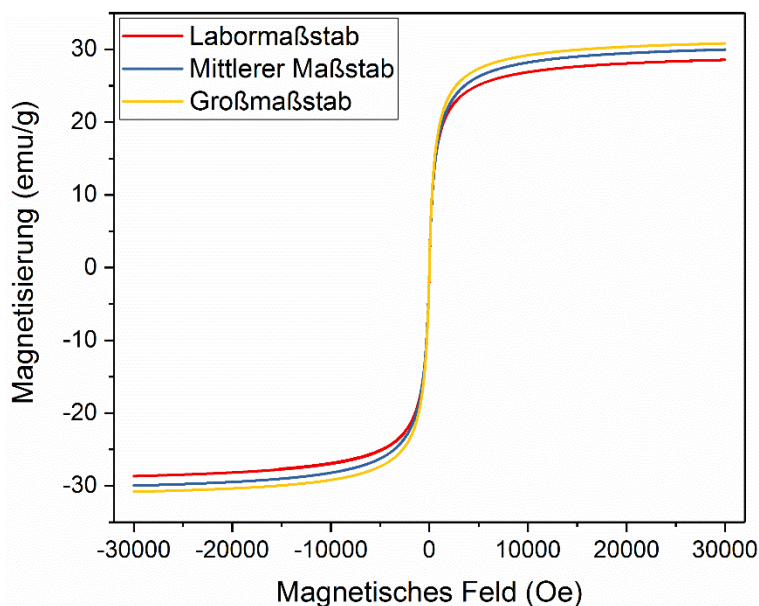
Auch hier wurden die erhaltenen Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (siehe Abbildung 43) und es konnten nur geringe Unterschiede zwischen der kleinen und der großen Ansatzgröße festgestellt werden. Bei der Synthese im großen Maßstab erscheinen die erhaltenen Partikel etwas kompakter, sodass im Gegensatz zur Laborsynthese nicht mehr so viele filigrane Verzweigungen zu erkennen sind.



**Abbildung 43:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von magnetischen Trägerpartikeln aus dem Großversuch (a) und aus der Laborsynthese (b). Die Abbildung wurde im Buch „Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications“<sup>[293]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet.

Von Partikeln aller drei Synthesegrößen wurden die magnetischen Eigenschaften mittels VSM-Messungen untersucht. Die daraus resultierenden Magnetisierungskurven sind in Abbildung 44 zu sehen. Beim Vergleich der Magnetisierungskurven fallen nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Proben auf. Es ist gut zu erkennen, dass die magnetische Eigenschaft des Superparamagnetismus für alle drei Proben gegeben ist. Die Partikel besitzen also keine Remanenz und verhalten sich wie schaltbare Magneten. Auch die Sättigungsmagnetisierungen der Proben liegen mit ca. 28 - 30 emu/g in etwa im gleichen Bereich. Es ist zwar vom kleineren in den größeren Maßstab ein leichter Anstieg der Sättigungsmagnetisierung zu erkennen, dieser bewegt sich jedoch im Bereich des für die Messmethode üblichen Messfehlers, sodass die magnetischen Eigenschaften der drei Proben als gleichwertig betrachtet werden können.

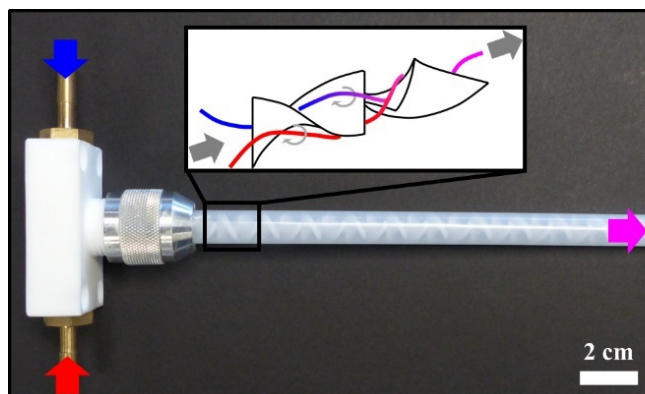
Abschließend zu den Versuchen zur Hochskalierung der Synthese der magnetischen Trägerpartikel kann zusammenfassend gesagt werden, dass diese erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Eigenschaften der durch die Versuche im großen Maßstab hergestellten Partikel gleichen denen der Partikel der Laborsynthese. Einzig durch Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten kleine Unterschiede in der Partikelform erkannt werden, wobei die Partikel der Großsynthese eine kompaktere und nicht mehr so filigrane Form zeigten.



**Abbildung 44:** Magnetisierungskurven von Partikelproben aus den drei Synthesegrößen Labormaßstab, mittlerer Maßstab und Großmaßstab. Die Magnetisierung wurde mit einem Vibrationsmagnetometer gemessen, wobei das äußere Magnetfeld zwischen -30 kOe und 30 kOe abgefahren wurde.

### *Hochskalierung der Funktionalisierung mit Adsorbermaterial*

Zusätzlich zur Hochskalierung der Synthese der magnetischen Trägerpartikel musste auch die Aufbringung des Adsorbermaterials an den größeren Maßstab angepasst werden. Wie bereits beschrieben, wurden bei der Laborsynthese die Reaktionsflüssigkeiten (wässrige Natronlauge und Metallsalz-haltige Partikeldispersion) unter starkem Rühren im Becherglas vermischt. Für die Synthese im größeren Maßstab ist dieser Ansatz aufgrund der größeren Volumina nur bedingt praktikabel, weshalb ein kontinuierlicher Prozess in Betracht gezogen wurde. Zu diesem Zweck wurde ein sogenannter statischer Mischer bestehend aus 30 Mischelementen eingesetzt. Dieser hat eine zylindrische Bauform sowie eine Länge von 286 mm und einen Innendurchmesser von 9,3 mm. Abbildung 45 zeigt den verwendeten statischen Mischer sowie schematisch die Durchmischung der Flüssigkeiten. Mithilfe von Schlauchpumpen und des statischen Mixers können die beiden eingesetzten Reaktionsflüssigkeiten miteinander vermischt und damit zur Reaktion gebracht werden.



**Abbildung 45:** Bild des verwendeten statischen Mischers zusammen mit einer schematischen Darstellung der Mischung zweier Flüssigkeiten mit den spiralförmigen Mischelementen.

Die Abbildung wurde in Flegler *et al.*<sup>[294]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, RSC Adv., 2016, 6, 57236.

Bei den ersten Durchführungen der Funktionalisierung mit dem beschriebenen statischen Mischer zeigte sich, dass die Stabilität der erhaltenen Adsorberpartikel nicht zufriedenstellend war. Nach kurzer Zeit kam es zum Ablösen des Adsorbermaterials sowohl bei der Lagerung als auch beim Einsatz der Partikel. Aus diesem Grund wurde erneut eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Funktionalisierung mit verschiedenen Änderungen im Syntheseprozess durchgeführt und die Optimierung der Anbindung erzielt werden sollte. Im Anschluss an die Synthesen wurden die erhaltenen Proben über mindestens 2 Wochen hinweg stetig im Hinblick auf Farbe, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Überstands sowie darin enthaltene Metall-Ionen kontrolliert.

Die Standard-Synthese im beschriebenen Maßstab (250 g Ausbeute an funktionalisierten Partikeln) ist im Experimententeil detailliert beschrieben (siehe Kapitel 7.2.4.1). Zur Verbesserung der Synthese wurden folgende Veränderungen zur Standard-Synthese gemacht und jeweils ein Versuch im Großmaßstab durchgeführt:

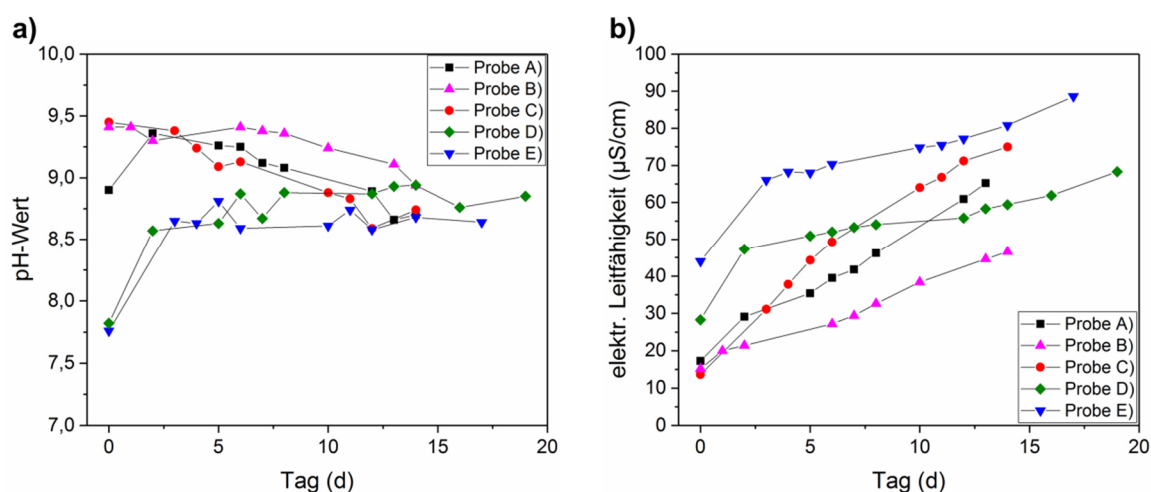
- A) Die Konzentration der Natronlauge wurde von 0,15 M auf 0,5 M erhöht.
- B) Die Temperatur der Flüssigkeiten während der Synthese wurde statt Raumtemperatur auf 60 °C eingestellt.
- C) Der Anteil des Adsorbermaterials am Gesamtsystem wurde von 20 Gew.-% auf 10 Gew.-% reduziert.
- D) Die beiden Flüssigkeiten wurden nicht mittels Schlauchpumpe und statischem Mischer zusammengeführt, sondern durch einfaches Zugeben der Natronlauge zur Partikelsuspension vermischt.

E) Es wurde ein anderer statischer Mischer verwendet. Dieser hatte ebenfalls eine zylindrische Bauform, jedoch eine größere Länge von 358 mm und einen größeren Innendurchmesser von 12,7 mm.

Abgesehen von den genannten Änderungen wurden die Synthesen auf die gleiche Weise durchgeführt wie die zuvor erwähnte Standard-Synthese.

Mit allen fünf Varianten konnten die magnetischen Trägerpartikel mit dem Adsorbiermaterial funktionalisiert werden. Unmittelbar nach der Synthese und bei den Waschschrritten konnte kein Ablösen des Adsorbiermaterials festgestellt werden.

Für die anschließende Beobachtung der fünf Partikelchargen wurden diese vor jeder Probennahme für 15 min mittels Rührwerk aufgerührt. Die magnetischen Adsorbierpartikel der Proben wurden mittels Handmagneten abgetrennt und die Überstände auf die vorher beschriebenen Eigenschaften hin analysiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt und diskutiert. Der Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit ist in Abbildung 46 aufgezeigt.

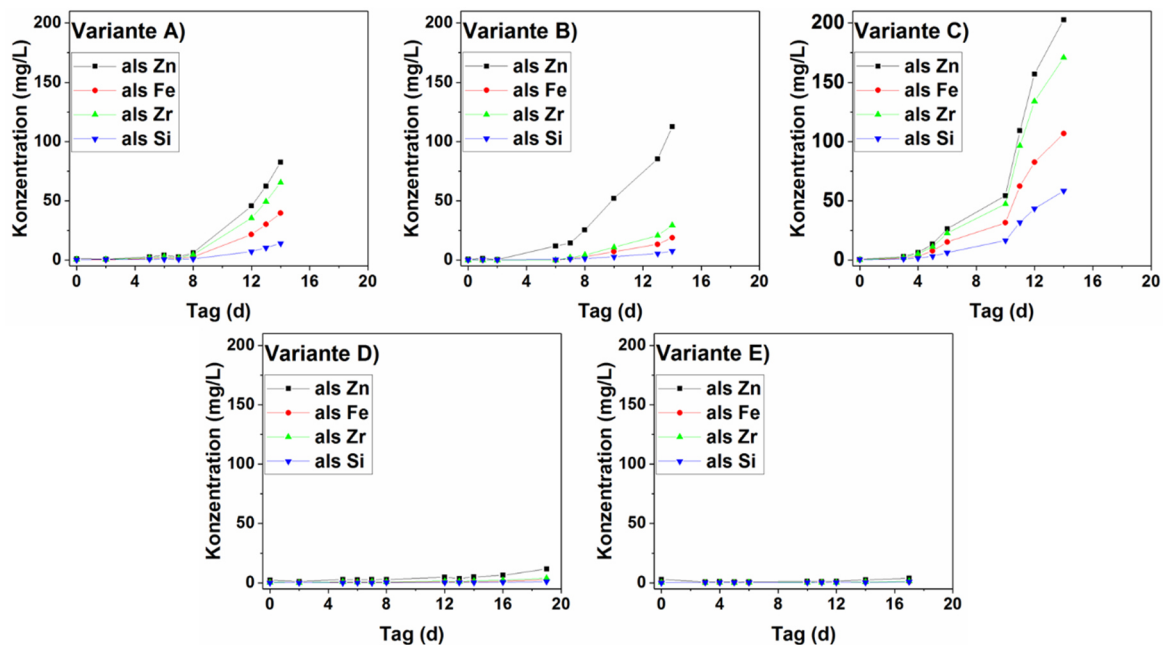


**Abbildung 46:** Verlauf von a) pH-Wert und b) elektrischer Leitfähigkeit während der mindestens zweiwöchigen Beobachtungszeit.

Beim Betrachten der pH-Werte (Abbildung 46 a)) ist festzustellen, dass diese für alle Proben oberhalb des während der Synthese vor dem Waschen eingestellten Wertes (zwischen 7,5 und 8) liegen. Für die Proben aus den Synthesevarianten A), B) und C) gilt, dass der pH-Wert am ersten Tag etwa zwischen 9 und 9,5 liegt und stetig mit der Zeit abfällt, bis zu einem Endwert nach 14 Tagen zwischen etwa 8,5 und 9. Bei den Proben aus den Synthesevarianten D) und E) ist der pH-Wert zu Beginn der Beobachtung noch etwa im neutralen Bereich, steigt dann zügig an und bleibt ebenso bei Werten zwischen

etwa 8,5 und 9 relativ stabil. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben (Abbildung 46 b)) steigt im Verlauf der Beobachtungszeit für alle Proben relativ gleichmäßig an. Dabei bewegen sich die Leitfähigkeitswerte im Bereich von etwa 10 - 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Diese Werte für die elektrische Leitfähigkeit sind sehr gering. Zum Vergleich: Leitungswasser hat üblicherweise eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Entscheidende Unterschiede zwischen den Proben sind jedoch weder für den pH-Wert noch für die elektrische Leitfähigkeit festzustellen.

Die Mengen der gelösten Metall-Ionen in den Überständen der Proben im Verlauf der Beobachtung sind in Abbildung 47 dargestellt. Für einen besseren Vergleich der Proben untereinander sind die fünf Graphen mit der gleichen Skalierung aufgetragen. Die Analysen mittels ICP-OES wurden für die Elemente Zn, Fe, Zr und Si durchgeführt. Wichtig ist noch zu erwähnen, dass die Proben vor der Analyse mittels ICP-OES mit Salzsäure angesäuert wurden. Aus dieser Ansäuerung resultiert, dass abgelöstes Adsorbermaterial, welches nicht gelöst, sondern als Feststoffniederschlag vorlag, ebenfalls analysiert werden konnte. Dies erklärt, warum die Konzentration an gelösten Ionen zwar bei den gemessenen Proben ansteigt, die elektrische Leitfähigkeit jedoch bei allen Proben konstant niedrig blieb.



**Abbildung 47:** Enthaltene Metall-Ionen im Überstand der Proben im Verlauf der mindestens zweiwöchigen Beobachtungszeit.

Die erhaltenen Graphen der Proben aus den Synthesevarianten A), B) und C) zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. Zu Beginn des Beobachtungszeitraums ist die Konzentration der analysierten Elemente im Überstand der Proben nahezu null und steigt mit der Zeit immer weiter an. Auch bei allen drei Proben gleich ist die Rangfolge der enthaltenen Ionen. Die höchste Konzentration zeigt Zink gefolgt von Zirkonium, Eisen und Silicium. Wesentliche Unterschiede zwischen den Proben sind der Zeitpunkt des ersten Anstiegs der Konzentrationen und die absolute Menge an gelösten Ionen. Bei den Proben aus den Synthesevarianten D) und E) ist bei der gezeigten Darstellung mit gleicher Skalierung für alle Graphen kein deutlicher Anstieg zu erkennen. Im Folgenden werden die Proben einzeln betrachtet und miteinander verglichen.

Bei der Probe aus Synthesevariante A) bleibt die Konzentration der Ionen bis zum 8. Tag sehr gering. Danach steigt die Konzentration für alle Elemente an, wobei der Ansatz eines exponentiellen Anstiegs erkannt werden kann. Nach 14 Tagen ist eine maximale Konzentration von ca. 80 mg/L für Zink, 65 mg/L für Zirkonium, 40 mg/L für Eisen und 15 mg/L für Silicium erreicht. Nach diesen Messergebnissen kann geschlossen werden, dass diese Probe ca. eine Woche stabil bleibt.

Bei der Probe aus Synthesevariante B) steigt die Konzentration der Zink-Ionen in Lösung früher an als bei der Probe aus Synthesevariante A) (bereits mindestens ab dem 6. Tag). Die Konzentrationen der anderen Ionen bleiben bis zum 8. Tag gering und steigen dann an. Auch hier ist der Beginn eines exponentiellen Anstiegs zu erkennen. Im Vergleich zu der Probe aus Synthesevariante A) ergibt sich nach 14 Tagen hier mit ca. 110 mg/L eine höhere Konzentration des Zinks. Die Konzentrationen des Zirkoniums mit 30 mg/L, des Eisens mit 20 mg/L und des Siliciums mit 7 mg/L liegen jedoch deutlich unterhalb der Werte von der Probe aus Synthesevariante A). Insgesamt zeigt die Probe aus Synthesevariante B) im Vergleich mit der Probe aus Synthesevariante A) eine leicht geringere Stabilität.

Der Verlauf bei der Probe aus Synthesevariante C) zeigt, dass hier wesentlich früher als bei A) und B) eine Ablösung der Beschichtung stattfindet. Bereits ab dem 4. Tag ist ein Anstieg zu erkennen. Auch hier ähnelt der Anstieg einem exponentiellen Verlauf, wobei bei 14 Tagen bereits die Annäherung an eine Maximalkonzentration angedeutet ist. Die Konzentrationen der Metall-Ionen nach 14 Tagen sind bei dieser Probe die höchsten von allen 5 Proben. Sie liegen bei ca. 200 mg/L für Zink, 170 mg/L für Zirkonium, 110 mg/L



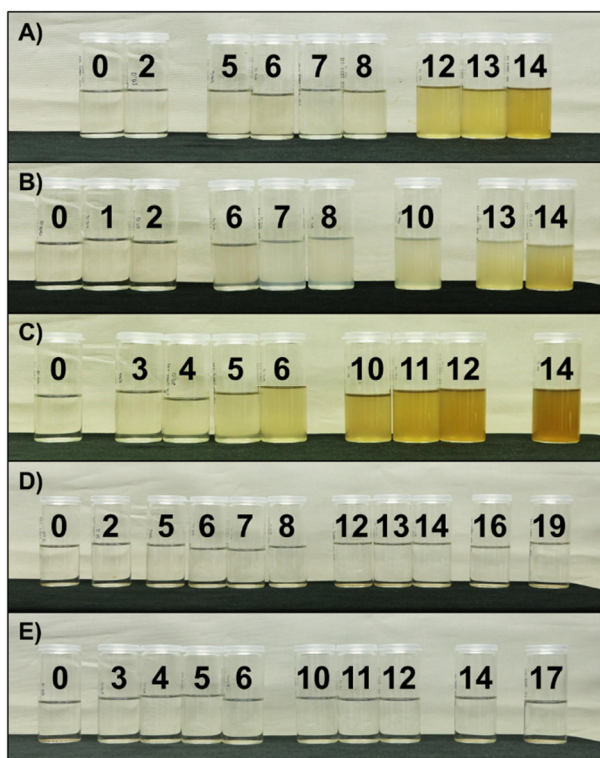
für Eisen und 60 mg/L für Silicium. Zusammenfassend kann diese Herstellmethode als die ungeeignetste angesehen werden. Die Adsorberpartikel sind schon nach 4 Tagen nicht mehr stabil und es löst sich mit Abstand das meiste Material von der Oberfläche ab.

Bei der Probe aus Synthesevariante D) sind die Konzentrationen der gelösten Ionen so gering, dass sie bei der aufgetragenen Skalierung nicht mehr gut zu unterscheiden sind. Insgesamt ist auch hier ein ganz leichter Anstieg der Ionenkonzentrationen in der Flüssigkeit zu erkennen, wobei Zink in höchster Konzentration vorliegt. Diese ist jedoch sehr gering im Vergleich zu den vorher gezeigten Proben. Nach 14 Tagen beträgt die Konzentration des Zinks 6,5 mg/L, die Konzentrationen der anderen Ionen liegen zwischen 0 und 2 mg/L. Im weiteren Verlauf bis zum Tag 19 steigt die Konzentration aller Ionen in Lösung weiter an. Die maximale Konzentration nach 19 Tagen besitzt Zink mit ca. 12 mg/L. Diese Probe ist wesentlich stabiler als die vorher vorgestellten.

Die Probe aus Synthesevariante E) zeigt bei dieser Analyse die besten Ergebnisse. Die Ionenkonzentrationen sind hier, wie bei der Probe aus Synthesevariante D), ebenfalls sehr gering. Nach 14 Tagen liegt die Konzentration von Zink bei ca. 2,5 mg/L, Die Konzentrationen der anderen Ionen liegen im Bereich zwischen 0 und 1 mg/L. Auch bei dieser Probe ist ein leichter Anstieg der Konzentrationen zu erkennen. Dieser ist im Vergleich zu den anderen Proben jedoch sehr klein. Aus Sicht der Ionenkonzentration ist diese Probe die vielversprechendste. Die Partikel sind mindestens über 2 Wochen hinweg sehr stabil und es löst sich nahezu kein Adsorbermaterial ab.

Die Menge an gelöstem Silicium ist lediglich bei den Proben aus den Synthesevarianten A), B) und C) nennenswert. Mögliche Erklärungen, warum sich das Silicium besonders bei diesen Proben aufgelöst hat, sind für Probe A), dass die Silicamatrix durch die höhere Konzentration der Natronlauge bei der Fällung so sehr angegriffen wurde, dass sich diese im Anschluss langsam im Wasser löste. Für die Probe aus Synthesevariante B) wird angenommen, dass die hohe Temperatur während der Synthese ebenfalls zu einer Veränderung der Matrix führt. Für die Probe aus Synthesevariante C) wird vermutet, dass durch den geringeren Anteil an Adsorbermaterial die Partikeloberfläche nicht mehr so gut gegen äußere Einflüsse geschützt ist. Somit könnte diese sowohl bei der Synthese durch die Natronlauge geschwächt worden sein als auch bei der anschließenden Lagerung durch die größere offenliegende Fläche leichter im Medium gelöst werden.

Direkt verbunden mit der Konzentration von Ionen im Überstand ist der farbliche Eindruck desselben. Dieser ist für alle Proben in Abbildung 48 als Fotografie dargestellt. Im Wesentlichen bestätigen sich die Ergebnisse der vorher gezeigten Messungen. Zu Beginn sind alle Überstände farblos und klar. Mit zunehmender Lagerungsdauer werden die Überstände der Proben aus den Syntheseverarianten A), B) und C) trüb und gelblich verfärbt, was mit dem Ablösen von Adsorbiermaterial und dem Anstieg der Ionenkonzentration in der Flüssigkeit übereinstimmt. Für die Proben aus den Syntheseverarianten D) und E) ändert sich die Farbe innerhalb der Beobachtungsdauer kaum bis überhaupt nicht. Die Konzentration der gelösten Ionen ist zu niedrig, um einen Farbeindruck zu geben.



**Abbildung 48:** Überstände der jeweiligen Proben der fünf im Großmaßstab hergestellten Syntheseverarianten. Die dargestellte Zahl im jeweiligen Probengläschen entspricht dem zeitlichen Abstand zwischen Herstellung und Probennahme in Tagen.

Die Syntheserouten D) und E) haben sich im Beobachtungszeitraum als die vielversprechendsten erwiesen. Für die weiteren Versuche zum Einsatz der Adsorbierpartikel im Großmaßstab wurde auf Variante E) zurückgegriffen. Der Grund für die Entscheidung zugunsten von Variante E) ist die Tatsache, dass eine weitere Hochskalierung bei Variante D) mit dem einfachen Zugeben der Flüssigkeiten nur schwer durchgeführt werden kann. Die Variante E) mit dem statischen Mischer als Mischelement bietet dagegen die Möglichkeit der weiteren Hochskalierung.

Eine belastbare Begründung, warum die Vergrößerung des statischen Mixers zu der Verbesserung der Ergebnisse geführt hat, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht werden. Der folgende Absatz stellt einen Erklärungsversuch dar:

Bei der Aufbringung des Adsorbiermaterials auf den magnetischen Trägerpartikeln kommt es zu einer signifikanten Vergrößerung des Feststoffvolumens, denn das entstehende Adsorbiermaterial selbst fällt in sehr voluminöser Form aus. Bei der Synthese im Becherglas, wie sie im Labormaßstab durchgeführt wird, hat diese Vergrößerung des Volumens keine Auswirkungen, denn es steht jederzeit genügend Platz im Reaktionsbehälter zur Verfügung. Bei der Synthese mit dem statischen Mixer werden die zu mischenden Flüssigkeiten mittels Schlauchpumpe in den räumlich begrenzten Mixer gepumpt und darin unter dem entstehenden Druck zur Reaktion gebracht. Es wird vermutet, dass der dabei vorherrschende Druck die Belegung der magnetischen Trägerpartikel mit dem Adsorbiermaterial entscheidend stört, sodass keine stabile Verbindung zustande kommt. Mit der Vergrößerung des statischen Mixers und der gleichzeitig konstant bleibenden Förderleistung der verwendeten Schlauchpumpe resultiert im statischen Mixer beim Mischvorgang ein geringerer Druck, wodurch eine erfolgreiche Aufbringung des Adsorbiermaterials auf die Trägerpartikel realisiert werden kann. Wie schon erwähnt, bedarf es zur Aufklärung dieses Sachverhaltes weiterer Forschungsarbeiten.

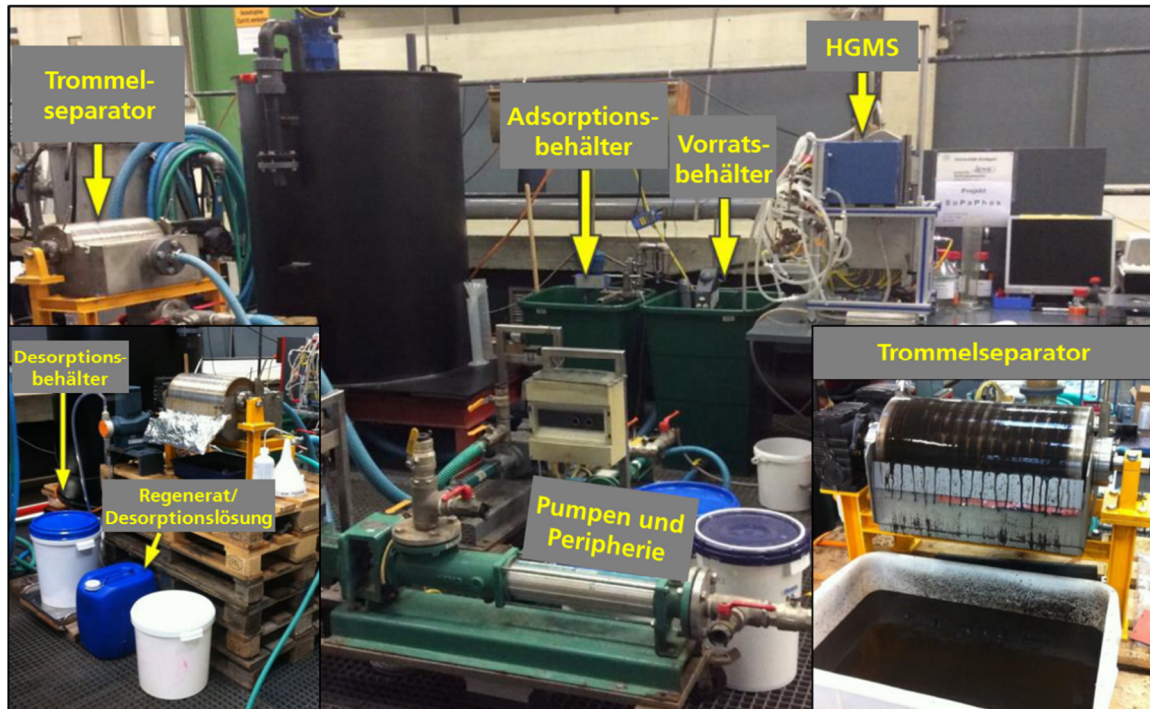
### **4.3.3. Einsatz der Adsorbierpartikel im Technikumsmaßstab<sup>15</sup>**

Mit den durch die hochskalierte Synthese hergestellten Adsorbierpartikeln wurden Adsorptions-/Desorptionsversuche im Technikumsmaßstab am Forschungsklärwerk der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Randbedingungen dieser Versuche ähneln den im Labor durchgeführten Versuchen, welche in Kapitel 4.3.1 beschrieben sind. Pro Zyklus sollten 100 L Abwasser behandelt werden. Dafür wurde der Ablauf der genannten Kläranlage verwendet und die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration durch Zugabe von Natriumhydrogenphosphat auf einen Wert von 10 mg/L eingestellt. Als Konzentration der magnetischen Adsorbierpartikel wurde 4,4 g/L gewählt, sodass insgesamt ca. 440 g Adsorbierpartikel verwendet wurden. Bei einem Gewichtsanteil von ca. 23 % Adsorbiermaterial am Gesamtpartikel ergibt das eine Adsorbierkonzentration von ca. 1 g/L.

---

<sup>15</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, *Water Res.*, 2017, 109, 77. Sowohl die Versuchsanlage als auch die Versuchsdurchführung wurden von Asya Drenkova-Tuhtan (Universität Stuttgart) konzipiert.

Die eingesetzten Gerätschaften zur Lagerung, Abtrennung und Materialtransport sind in Abbildung 49 dargestellt.

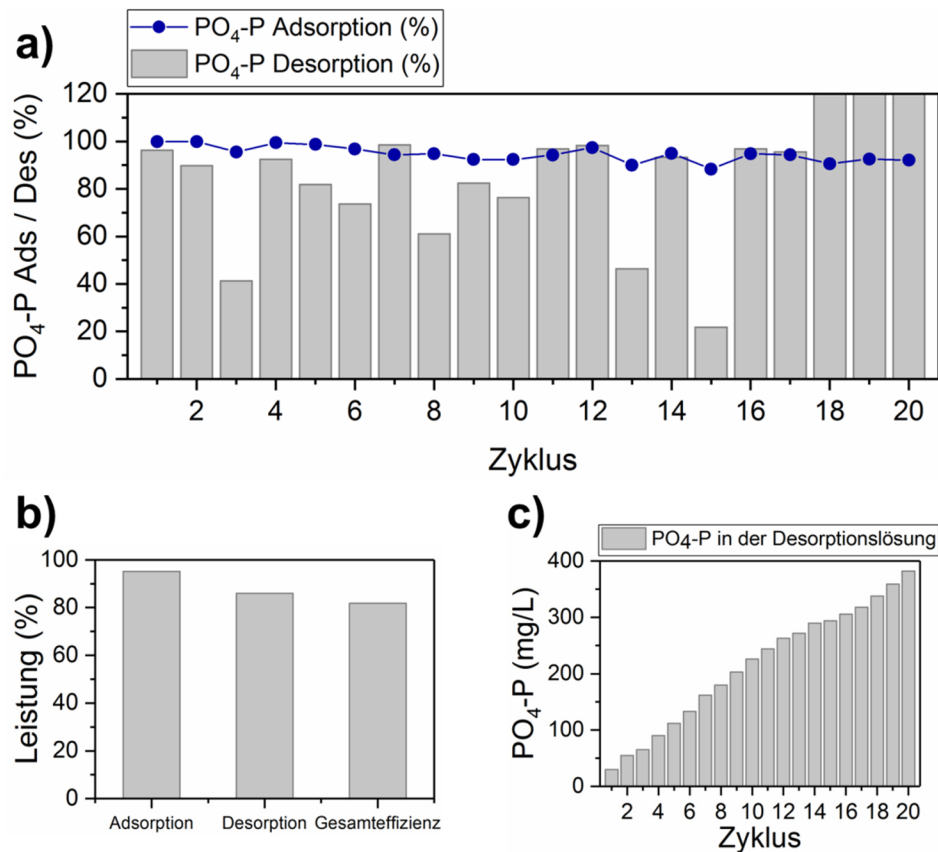


**Abbildung 49:** Versuchsaufbau zur Adsorption/Desorption von Phosphat im Technikumsmaßstab (100 L Abwasser pro Zyklus) am ISWA, Universität Stuttgart. Die Pilotanlage umfasst einen 200 L Adsorptionsbehälter (oben Mitte), in welchem insgesamt 1,5 m<sup>3</sup> Abwasser mittels magnetischer Partikel in 20 Zyklen gereinigt wurden. Die Phosphatadsorption wurde im Batchbetrieb durchgeführt, gefolgt von der Separation der Partikel mittels Trommelabscheider (unten rechts), Zwischenlagerung des Ablaufs im Vorratsbehälter und nachgeschaltete Partikelabtrennung mit einem Hochgradientmagnetseparator (HGMS). Die Desorption sowie die Regeneration der Partikel wurden in einem kleineren 30 L fassenden Desorptionsbehälter (unten links) durchgeführt. Anschließend wurden die regenerierten Partikel magnetisch separiert und für den nächsten Zyklus in den Adsorptionsreaktor zurückgeführt.

Die Abbildung wurde in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[276]</sup> (Supplementary Information) veröffentlicht und wird hier in geänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Water Res., 2017, 109, 77.

Mithilfe dieses Aufbaus wurden insgesamt 20 aufeinanderfolgende Adsorptions-/Desorptionszyklen durchgeführt. Dabei betrug die Reaktionszeit für Adsorption bzw. Desorption jeweils 20 min, wobei als Desorptionslösung 1 M Natronlauge verwendet wurde. Zu erwähnen ist, dass es während der Versuche zu einem Rückgang der Partikelkonzentration kam. Das ist auf einen Verlust an Partikeln durch die noch nicht ausgereifte Prozessgestaltung zurückzuführen. Um trotzdem die Partikelkonzentration auf einem in etwa konstanten Niveau zu halten, wurde das Volumen des behandelten Abwassers schrittweise zunächst von 100 L auf 60 L ab Zyklus 11 und noch einmal auf 40 L ab Zyklus 16 reduziert.

In gleicher Weise wie bei den Versuchen im Labormaßstab in Kapitel 4.3.1 wurde auch hier die Adsorptions- bzw. Desorptionsleistung bestimmt und die Konzentration des Phosphats in der Desorptionslösung ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 50:** Adsorptions- und Desorptionsleistung der Adsorberpartikel im Großversuch. a) Ergebnisse für die einzelnen Zyklen; b) Gesamteffizienz der Adsorption, Desorption und des Gesamtprozesses über 20 Zyklen; c) Anstieg der Phosphatkonzentration in der Desorptionslösung. Die Desorptionseffizienz bezieht sich auf die zuvor adsorbierte Phosphatmenge.

Teile der Abbildung wurden in Drenkova-Tuhtan *et al.*<sup>[276]</sup> veröffentlicht und werden hier in geänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Water Res., 2017, 109, 77.

Die Adsorptionsleistung liegt für alle Zyklen mit Ausnahme des Zyklus 15 über einem Wert von 90 % und damit konstant sehr hoch. Mit der dadurch resultierenden Restkonzentration des Phosphats im Abwasser von unter 1 mg/L können die gesetzlichen Vorgaben zuverlässig unterschritten werden. Ähnlich wie bei den Laborversuchen aus Kapitel 4.3.1 schwankt die Desorptionsleistung stärker, sodass zum Teil sehr niedrige Werte (Zyklen 3, 13, oder 15) oder auch Werte über 100 % resultieren (Zyklen 18 - 20). Insgesamt wurden über die gesamten 20 Zyklen ca. 95 % des vorgelegten Phosphats durch den Einsatz der Partikel aus dem Abwasser entfernt. Von diesem aufgenommenen Phosphat konnten insgesamt ca. 86 % wieder in die Desorptionslösung abgegeben

werden. Daraus resultiert eine Gesamteffizienz des Prozesses von ca. 82 %. Der Anstieg der Konzentration des Phosphats in der Desorptionslösung ist in Abbildung 50 c) dargestellt. Es ist ein sehr gleichmäßiger Anstieg der Phosphatkonzentration zu erkennen. Insgesamt konnte die Konzentration des Phosphats von anfänglich 10 mg/L im behandelten Abwasser auf ca. 380 mg/L in der Desorptionslösung nach Durchführung von 20 Zyklen erhöht werden.

Abschließend ist zu dem beschriebenen Versuch im Technikumsmaßstab zu sagen, dass die eingesetzten Partikel eine über den gesamten Versuchszeitraum sehr konstante Adsorptionsleistung zeigten, sodass das Phosphat sehr zuverlässig entfernt werden konnte. Die entwickelte Technik konnte also vom Labor- in den Technikumsmaßstab überführt werden. Die Desorption des Phosphats unterliegt noch gewissen Schwankungen und bedarf deshalb noch weiterer Optimierung. Insgesamt konnte das Phosphat in der Desorptionslösung auf die knapp 40-fache Konzentration angereichert werden. Eine solche Lösung eignet sich durchaus zur Weiterverarbeitung zum Beispiel zu Düngemittel oder in der chemischen Industrie.

### **4.4. Kombination magnetischer Trägerpartikel mit weiteren reaktiven Strukturen zur Anwendung in Fluiden**

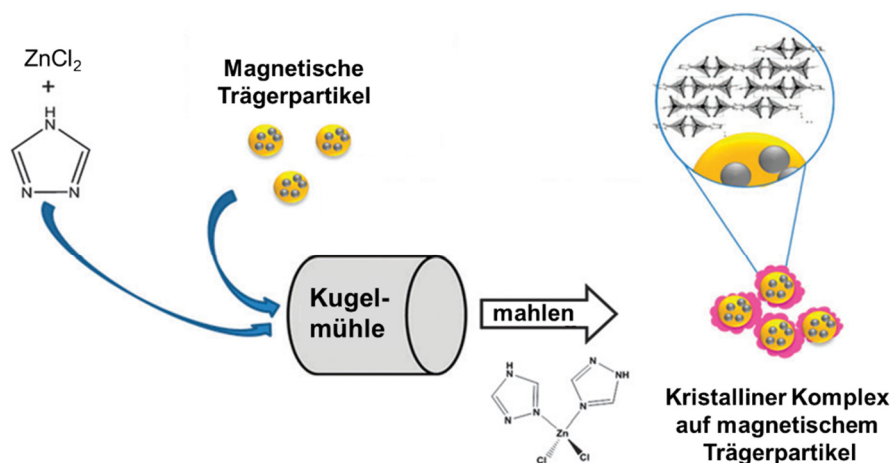
Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie die magnetischen Trägerpartikel mit dem neu entwickelten Adsorbermaterial für Phosphat funktionalisiert wurden und diese Adsorberpartikel für die Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser eingesetzt wurden. Aufgrund der Silicaoberfläche der magnetischen Trägerpartikel eignen sich diese nicht nur für die Funktionalisierung mit dem genannten Adsorbermaterial für Phosphat, sondern können potenziell auch auf andere Weisen und mit verschiedensten Materialien funktionalisiert werden. Um diese Vielseitigkeit zumindest im Ansatz zu zeigen, wurden die magnetischen Trägerpartikel mit zwei weiteren Materialklassen oberflächlich modifiziert. Für beide Materialklassen bleibt die Anwendung in flüssigen Medien.

Im ersten Abschnitt (Kapitel 4.4.1) wurde sowohl die Modifizierung mit einer Komplexverbindung, als auch mit sogenannten Metal-Organic Frameworks (MOF) durchgeführt. Dabei wurde auf mechanochemische sowie solvothermale Verfahren zurückgegriffen. In Kapitel 4.4.2 ist die Modifizierung mit Kohlenstoff durch Pyrolyse von organischem Polymer beschrieben. Zu den Modifizierungen wird jeweils die mögliche Anwendung im entsprechenden Kapitel mit erläutert.

#### 4.4.1. Modifizierung mit Komplexverbindungen und Metal-Organic Frameworks

##### Modifizierung mit einfacher Komplexverbindung<sup>16</sup>

Die Modifizierung mit einer einfachen Komplexverbindung wurde durch Anwendung eines mechanochemischen Ansatzes durchgeführt. Als Komplexverbindung wurde  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  ausgewählt. TzH steht dabei für 1,2,4-1*H*-Triazol. Der genannte Komplex wird hergestellt, indem  $\text{ZnCl}_2$  zusammen mit TzH in der Kugelmühle gemahlen wird. Da mechanische Bearbeitungen in vielen technischen Prozessen verwendet werden, werden mechanochemische Reaktionen zuletzt immer häufiger eingesetzt. Dies gilt auch für die Synthese von Komplexverbindungen, da durch diesen Ansatz ein lösemittelfreies Arbeiten möglich ist. Die Aufbringung des Komplexes auf die Partikeloberfläche erfolgte durch Zugabe der Trägerpartikel zum Mahlprozess in der Kugelmühle. Die genaue Versuchsbeschreibung ist dem Experimentaltteil zu entnehmen. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 51 schematisch dargestellt.



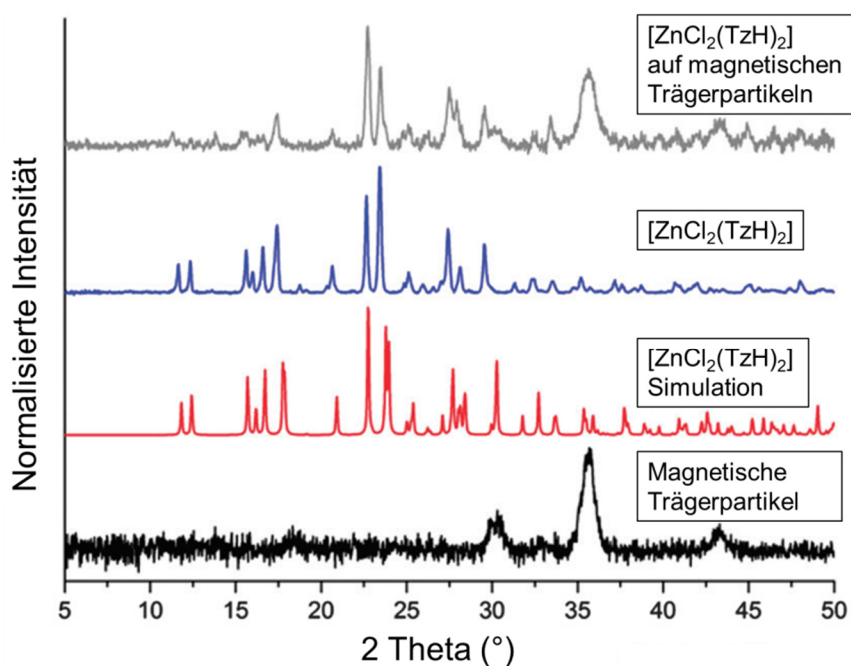
**Abbildung 51:** Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses der magnetischen Trägerpartikel mit  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  mithilfe der Kugelmühle.

Die Abbildung wurde in Brede et al.<sup>[295]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: F. A. Brede et al., Chem. Commun., 2015, 51, 8687.

Im Anschluss an die Synthese wurden die erhaltenen Partikel vor der umfassenden Charakterisierung in Wasser dispergiert und magnetisch abgetrennt, um die Stabilität des Komposits zu zeigen. Zudem stellt diese magnetische Abtrennung sicher, dass der Komplex auch tatsächlich auf den magnetischen Partikeln gebunden ist, denn ohne diese

<sup>16</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: F. A. Brede *et al.*, Chem. Commun., 2015, 51, 8687. Der Hauptteil der Arbeiten wurde von Franziska Brede (Universität Würzburg) ausgeführt. Die Herstellung der magnetischen Trägerpartikel, sowie Teile der Materialcharakterisierung erfolgten durch Michael Schneider.

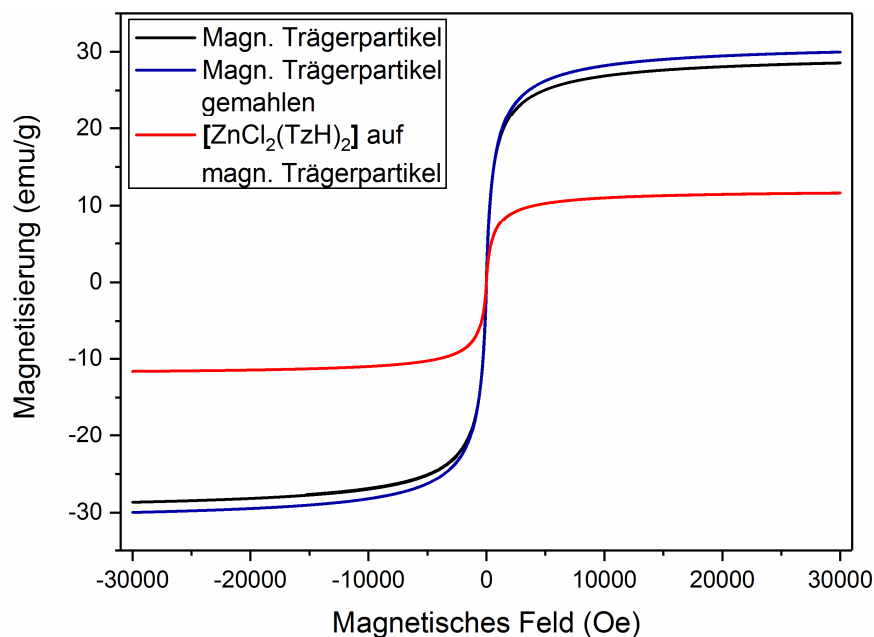
Bindung würde sich dieser vom Partikel lösen und nicht magnetisch abgetrennt werden können. Eine stabile Anbindung ist dabei auf das Vorhandensein von OH-Gruppen auf der Silicaoberfläche zurückzuführen, welche als Verankerungen für das Komplexmaterial dienen. Die Diffraktogramme in Abbildung 52 zeigen eine Übereinstimmung der jeweiligen Beugungsmuster. Das Diffraktogramm der mit Komplex funktionalisierten Partikel zeigt die typischen Reflexe für Magnetit, welche den magnetischen Kern charakterisieren sowie die für  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  charakteristischen Reflexe. Auch hat der Einsatz des Wassers zum Waschen nach der Synthese auf die kristalline Struktur des aufgewachsenen Komplexes keinen Einfluss. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Komplex sehr rein vorliegt und sich keine Nebenphasen zeigen. Somit kann von einer erfolgreichen Bildung des kristallinen Komplexes auf der Oberfläche der magnetischen Trägerpartikel ausgegangen werden.



**Abbildung 52:** Röntgendiffraktogramme der eingesetzten Materialien. Von oben nach unten: Kompositpartikel bestehend aus magnetischen Trägerpartikeln und  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (grau),  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (blau),  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  aus der Simulation (rot) und die magnetischen Trägerpartikel (schwarz). Die Abbildung wurde in Brede *et al.*<sup>[295]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: F. A. Brede *et al.*, Chem. Commun., 2015, 51, 8687.

Ein weiteres Merkmal von magnetischen Partikeln stellt, wie in dieser Arbeit bereits mehrfach erwähnt, die erreichbare Sättigungsmagnetisierung dar. Aus diesem Grund wurden die erhaltenen Proben mittels Vibrationsmagnetometer (VSM) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.





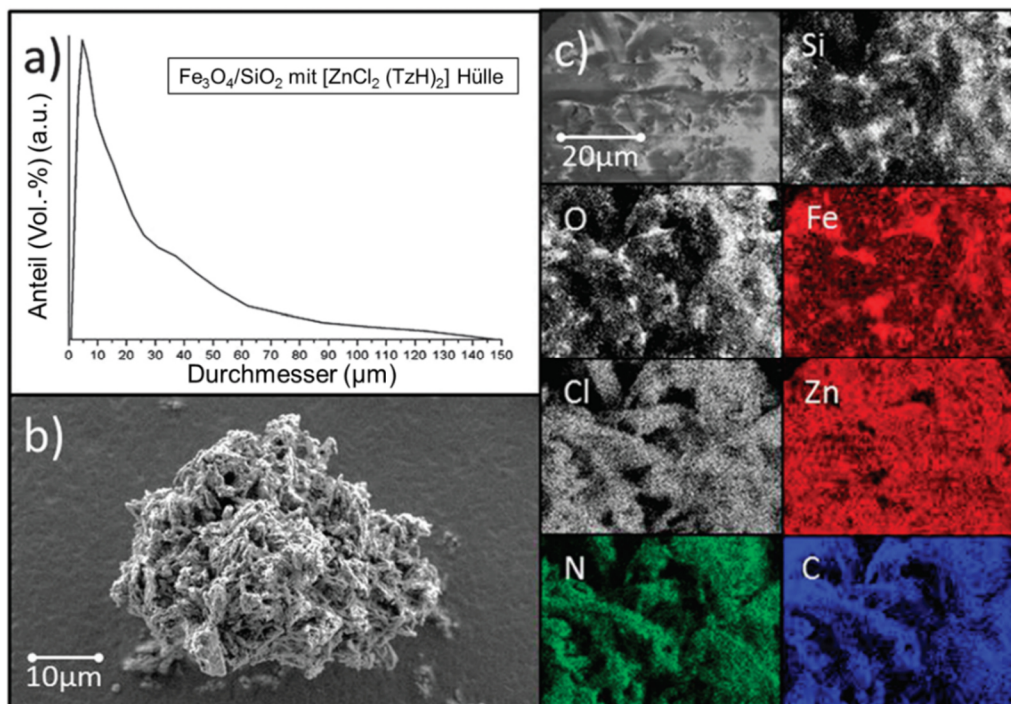
**Abbildung 53:** Magnetisierungskurven der reinen Trägerpartikel (Ursprungszustand: schwarz; gemahlen: blau) und beschichtet mit  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (rot).

Die Abbildung wurde in Brede *et al.*<sup>[295]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: F. A. Brede *et al.*, Chem. Commun., 2015, 51, 8687.

Die Sättigungsmagnetisierung der magnetischen Trägerpartikel beträgt bei einem äußeren Feld von 30000 Oe ca. 30 emu/g. Die mit dem Komplex funktionalisierte Probe zeigt eine niedrigere Sättigungsmagnetisierung bei 30000 Oe von ca. 12 emu/g. Um auszuschließen, dass die Behandlung mit der Kugelmühle Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Partikel hat, wurden in einem weiteren Versuch Trägerpartikel ohne Zugabe der Edukte für den Komplex in der Kugelmühle behandelt. Es resultierte für diese Probe eine Sättigungsmagnetisierung vergleichbar mit der von unbehandelten Partikeln. Daraus lässt sich schließen, dass die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung der entstandenen Kompositpartikel ausschließlich von der Zunahme an unmagnetischem Material durch den Komplex resultiert. Weiterhin ergibt sich daraus, dass der Anteil an Komplex am Gesamtpartikel bei ca. 60 Gew.-% liegen muss. Laut Einwaage (siehe Experimentalteil) sollte der Anteil an Komplex ca. 47 Gew.-% betragen. Daraus ergibt sich ein leichter Überschuss an Komplexmaterial.

Durch intensives Waschen mit Hexan und darauffolgender magnetischer Separation nach der Synthese konnte der Komplexanteil verringert werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Komplex die Hülle und die magnetischen Trägerpartikel den Kern des Komposits darstellen.

Mithilfe von Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zusammen mit einer Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die Topografie der Kompositpartikel untersucht, sowie die Verteilung der einzelnen Elemente im Gesamtpartikel ausgewertet. Zudem wurde die Größenverteilung mittels Fraunhofer-Beugung gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 54 zu sehen.



**Abbildung 54:** a) Partikelgrößenverteilung der Kompositpartikel mit  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ -Hülle mittels Fraunhofer-Beugung, b) REM-Aufnahme der Kompositpartikel nach dem Waschen, c) elementspezifische ortsaufgelöste Analyse mittels EDX für die Elemente Si, O, Fe, Cl, Zn, N und C.

Die Abbildung wurde in Brede *et al.*<sup>[295]</sup> veröffentlicht und wird hier in Teilen mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: F. A. Brede *et al.*, Chem. Commun., 2015, 51, 8687.

Im Vergleich zum unfunktionalisierten Partikel (siehe Abbildung 43 aus Kapitel 4.3.2) ist keine wesentliche Änderung der Partikelmorphologie festzustellen. Kleine Unterschiede ergeben sich durch das Vorhandensein von Bereichen, in denen eine größere Ansammlung des kristallinen Komplexes deutlich als Kristall zu erkennen ist. Die Partikelgröße unterscheidet sich nicht wesentlich vom Ausgangspartikel. Sie befindet sich zwischen 2 und 60  $\mu\text{m}$  mit einem Mittelwert von ca. 6  $\mu\text{m}$ . Aus dem EDX-mapping geht hervor, dass die gesamte Oberfläche der Trägerpartikel mit Komplexmaterial überzogen ist. Die Elemente, die im Komplex enthalten sind, sind relativ gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen kann geschlossen werden, dass die Modifizierung der magnetischen Trägerpartikel mit dem genannten Komplexmaterial gelungen ist, und zudem, dass eine mechanochemische Verarbeitung der magnetischen Trägerpartikel ohne den Verlust der wesentlichen Partikeleigenschaften möglich ist.

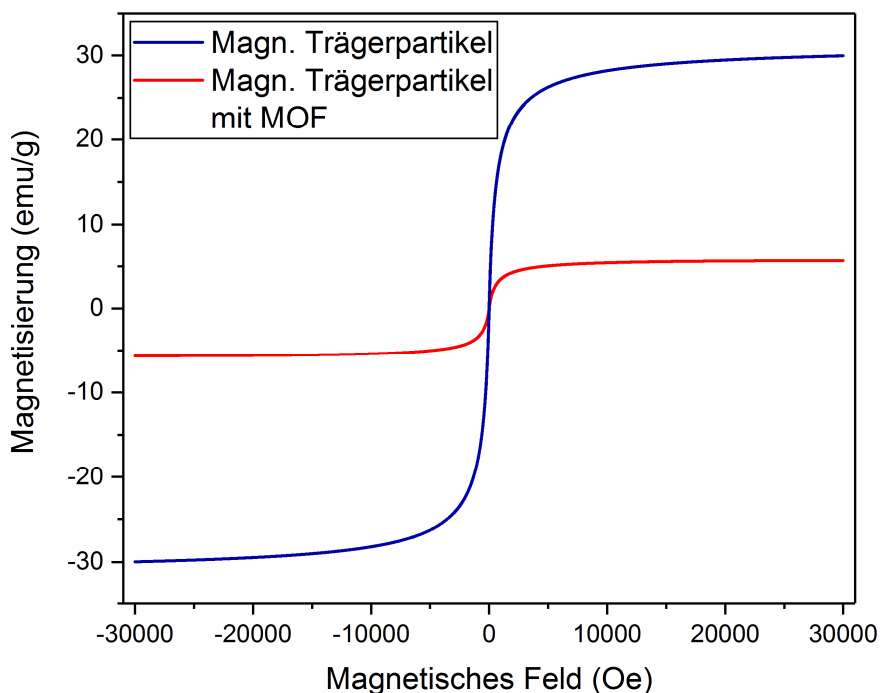
### *Modifizierung mit Metal-Organic Framework (MOF)<sup>17</sup>*

Aufbauend auf die gezeigte Modifizierung mit dem Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  mittels mechanochemischer Verarbeitung der magnetischen Trägerpartikel wurde in einem weiteren Schritt die Aufbringung eines sogenannten Metal-Organic Framework (MOF) durchgeführt. Das verwendete MOF hat die allgemeine Formel  $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ , wobei Ln für das entsprechend verwendete Lanthanoid Eu oder Tb steht und „bipy“ die Abkürzung für Bipyridin darstellt. Für die Synthese der zwei MOFs wurde auf drei unterschiedliche Synthesevarianten (mechanochemisch, solvothermal und in-situ-Bildung auf den Partikeln) zurückgegriffen, welche allesamt im Experimenterteil (Kapitel 7.2.4.2) ausführlich beschrieben sind. Mit allen drei Varianten konnte eine Aufbringung der MOFs auf die magnetischen Trägerpartikel realisiert werden. Im Folgenden wird nur die mechanochemische Variante unter Verwendung von Europium als Lanthanoid-Bestandteil detaillierter vorgestellt.

Die Aufbringung mit dem mechanochemischen Ansatz wurde analog zur vorher vorgestellten Funktionalisierung mit dem Komplexmaterial durchgeführt. Das zuvor synthetisierte  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  wurde zusammen mit den magnetischen Trägerpartikeln in der Kugelmühle vorgelegt und für 3 min bei 15 Hz verarbeitet. Im Anschluss wurde die Probe umfassend charakterisiert, um die erfolgreiche Beschichtung nachzuweisen und die resultierenden Eigenschaften zu überprüfen. Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen mittels VSM-Analysen im Vergleich zum eingesetzten nicht funktionalisierten Trägerpartikel.

---

<sup>17</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445. Die gezeigten Arbeiten wurden maßgeblich von Tobias Wehner (Universität Würzburg) durchgeführt. Die Herstellung der magnetischen Trägerpartikel, sowie die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften und die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurden von Michael Schneider durchgeführt und interpretiert.

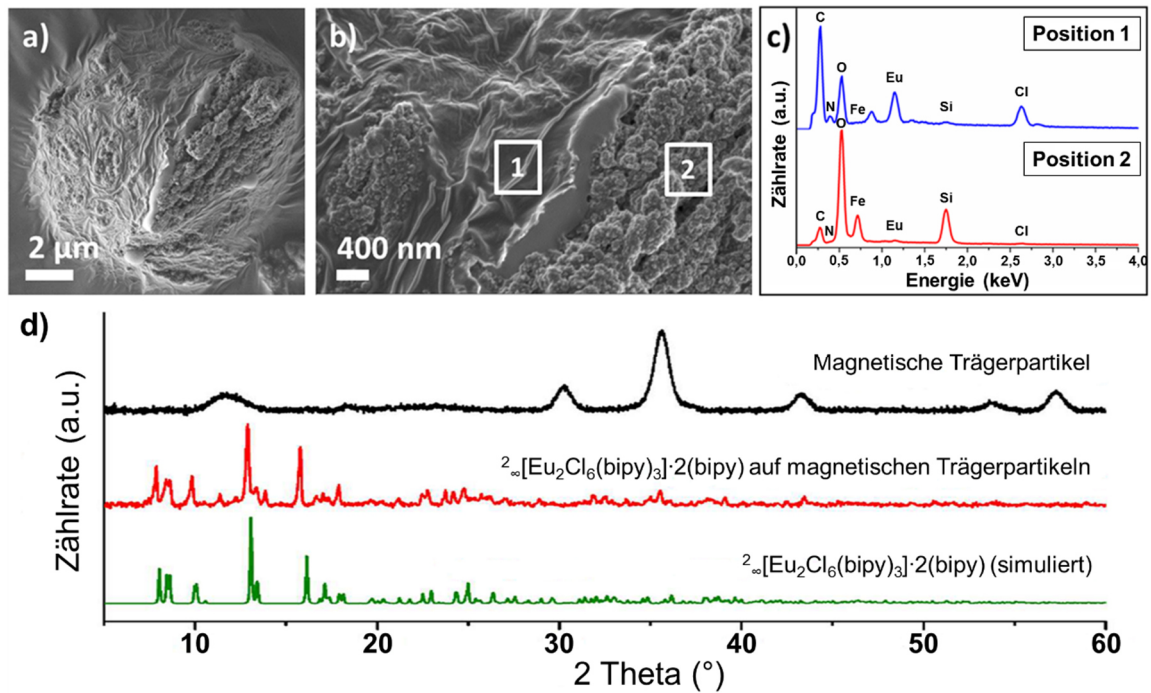


**Abbildung 55:** Magnetisierungskurven der magnetischen Partikel vor und nach der Funktionalisierung mit MOF.

Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> (Supplementary Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Am Ausbleiben einer Remanenz ist gut zu erkennen, dass beide Magnetisierungskurven das Vorhandensein von superparamagnetischen Eigenschaften zeigen. Weiterhin zeigt sich, dass die Sättigungsmagnetisierung der mit MOF funktionalisierten Probe im Vergleich zum Ursprungspartikel von ca. 30 emu/g auf etwa 5 - 6 emu/g abnimmt. Bei der Synthese wurde insgesamt ein Massenanteil der magnetischen Trägerpartikel an der Gesamtprobe von ca. 18 % eingesetzt. Da das verwendete MOF selbst keine signifikanten magnetischen Eigenschaften aufweist, ergibt sich daraus eine theoretisch zu erreichende Sättigungsmagnetisierung von ca. 5,5 emu/g. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem gemessenen überein, sodass von einer nahezu vollständigen Umsetzung ausgegangen werden kann.

Weiterhin wurde die hergestellte Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop sowie EDX-Messungen auf Aussehen und Zusammensetzung hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 gezeigt.



**Abbildung 56:** REM-Abbildung eines ganzen Kompositpartikels a) und eine Detailansicht der Oberfläche b). EDX-Untersuchungen an den in b) markierten Stellen zur Ermittlung der Zusammensetzung c). d) Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kompositpartikeln, magnetischen Trägerpartikeln und verwendetem Metal-Organic Framework.

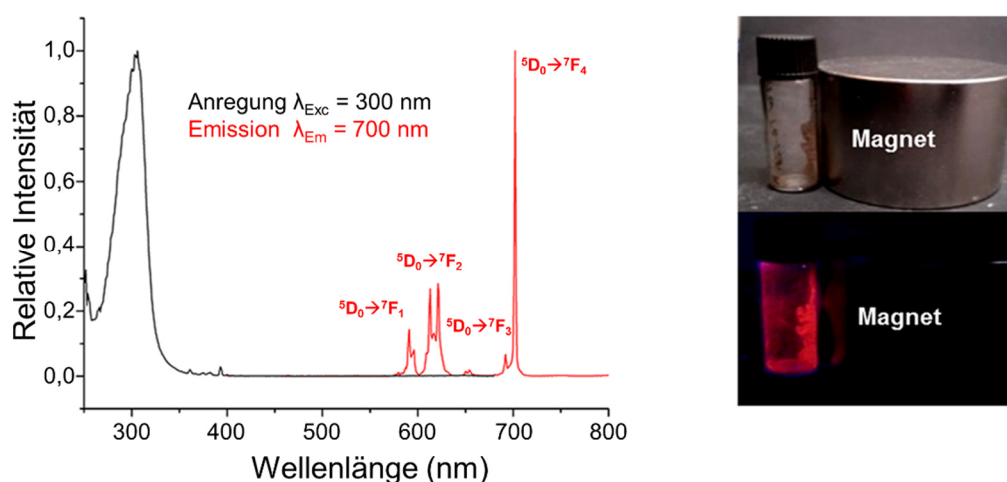
Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Die REM-Aufnahmen zeigen den Kern-Schale-Charakter der erzeugten Probe. Der Trägerpartikel mit der zerklüfteten Oberflächenstruktur ist durch ein glattes Material überzogen, sodass der Trägerpartikel nur vereinzelt hervorsieht. Diese Beobachtung kann durch die Untersuchungen mittels EDX-Spektroskopie bestätigt werden. An Position 1, dem glatten Überzug, sind hauptsächlich die Elemente des MOF nachzuweisen. Si und Eisen, welche die Hauptbestandteile des Trägerpartikels sind, kommen hier nahezu überhaupt nicht vor. An Position 2 hingegen sind die Bestandteile des MOF, also Eu und Cl, kaum nachzuweisen, jedoch aber Si und Fe, sodass hier hauptsächlich Trägerpartikel vorliegt.

Zuletzt wurde die Probe mittels Röntgenbeugung untersucht, um das Vorhandensein der erwarteten Struktur des MOF nachzuweisen. Dieses ist ebenfalls in Abbildung 56 abgebildet. Im Diffraktogramm des Produktes  $(\infty[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy})@(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)$  sind die Reflexe des MOF sehr gut zu erkennen. Das MOF liegt also in der erwarteten Struktur auf der Oberfläche der Trägerpartikel vor. Die charakteristischen Reflexe der Trägerpartikel sind im Diffraktogramm der Probe nicht zu erkennen. Dies liegt am Kern-

Schale-Aufbau der Partikel und dem überwiegend amorphen Charakter der Trägerpartikel durch den Silica-Anteil, wodurch die MOF-Struktur im Diffraktogramm deutlicher ausgeprägt ist.

Sinn der Funktionalisierung der Trägerpartikel mit dem MOF war die Vereinigung der magnetischen Eigenschaften der Trägerpartikel mit den optischen Eigenschaften des MOF. Das verwendete MOF  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  fluoresziert nach der Anregung mit Licht der Wellenlänge 300 nm bei etwa 700 nm, sodass ein roter Farbton resultiert. Um diesen Effekt bei der hergestellten Probe nachzuweisen, wurden Messungen mittels Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt. Diese ist in Abbildung 57 zu sehen.



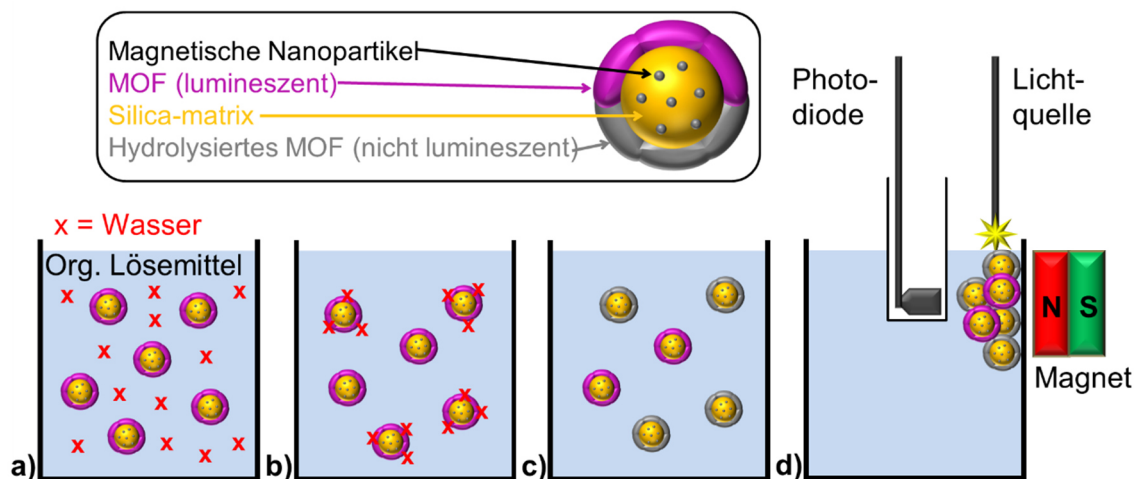
**Abbildung 57:** Untersuchung zur Photolumineszenz des MOF  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  auf den magnetischen Trägerpartikeln mittels Photolumineszenzspektroskopie (links) und Bilder der magnetisch gehaltenen Kompositpartikel bei Tageslicht (rechts oben) und unter UV-Licht (rechts unten). Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Wie erwartet, kommt es nach der Anregung im kurzwelligen optischen Bereich um 300 nm zur Emission im Bereich zwischen 550 und 750 nm. Der Peak bei 700 nm weist den deutlich größten Betrag auf, womit eine rote Färbung resultiert. Dieses Verhalten ist auch als Foto in Abbildung 57 dargestellt. Im oberen Foto ist gut zu erkennen, dass das Material im Glasfläschchen durch den daneben stehenden Magneten angezogen wird, was die magnetische Natur des Probenmaterials zeigt. Im darunter gezeigten Bild ist die rote Fluoreszenz zu erkennen. Der farbliche Eindruck entspricht dem vorhergesagten Verhalten. Beim Vergleich der beiden Bilder ist gut zu sehen, dass das gesamte

Probenmaterial rot leuchtet. Das ist insofern nicht trivial, als dass die magnetischen Trägerpartikel an sich eine dunkelbraune bis schwarze Farbe aufweisen und somit in einem großen Wellenlängenbereich Licht absorbieren.

Die bis hierher vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel mit dem MOF sehr erfolgreich durchgeführt werden konnte, und dass die beiden Haupteigenschaften Magnetismus und Photolumineszenz in einem einzigen Partikelsystem vereint werden konnten. Für diese Eigenschaftskombination lassen sich Anwendungen in flüssigen Medien finden.

Durch die hohe Oxophilie des Lanthanids im MOF kommt es bei Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit zur sofortigen Hydrolyse, was zu einem Rückgang der Intensität der Lumineszenz führt. Die magnetischen Eigenschaften des Komposits werden dadurch nicht beeinflusst, sodass die Kompositpartikel potenziell zur Detektion von Wasser bzw. Feuchtigkeit in organischen Lösemitteln eingesetzt werden können. Schematisch ist die Prozedur der Detektion von Wasser in Abbildung 58 dargestellt. Nach dem Dispergieren und damit Verteilen der lumineszenten Kompositpartikel in der zu untersuchenden Flüssigkeit, kommt es durch vorhandenes Wasser zur Auslöschung der Lumineszenz. Durch die Abtrennung mit dem Magneten werden die Partikel an einem Ort konzentriert, sodass die resultierende Lumineszenz gemessen und ausgewertet werden kann. Ein großer Vorteil beim Einsatz der mit MOF funktionalisierten magnetischen Partikel wäre, dass die Partikel für die Reaktion mit den Wasserspuren fein in der Flüssigkeit verteilt werden können. Somit können auch sehr kleine Mengen an Wasser erfasst werden. Durch das anschließende magnetische Einsammeln der Partikel kann trotzdem schnell und ohne großen Trenaufwand ein belastbares Ergebnis erhalten werden. Neben der Herstellung der Kompositpartikel wurde diese mögliche Anwendung ebenfalls getestet.



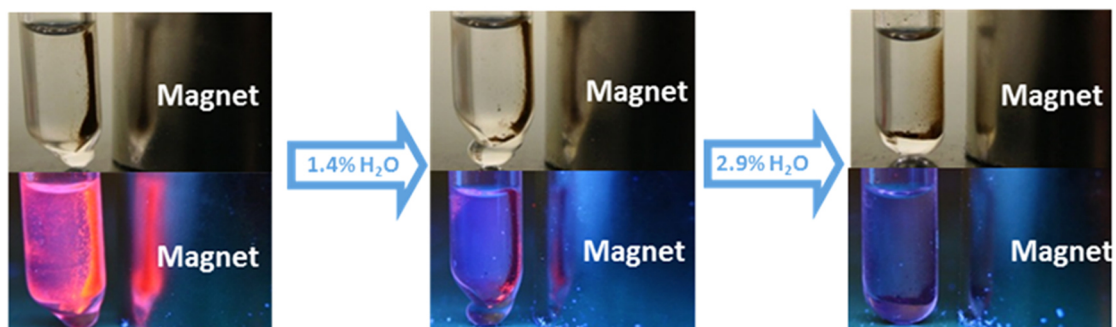
**Abbildung 58:** Prinzipieller Ablauf der Wasserdetektion mithilfe der mit MOF funktionalisierten magnetischen Trägerpartikel: a) Dispergierung der Kompositpartikel in mit Wasser kontaminiertem organischem Lösemittel, b) Interaktion des MOF mit dem vorhandenen Wasser, c) teilweise Auslöschung der Lumineszenzeigenschaften und d) magnetische Abtrennung und Detektion der resultierenden optischen Eigenschaften mittels Photodiode.

Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Für die experimentellen Versuche wurde eine geringe Menge (2 mg) der hergestellten Kompositpartikel mit Hexan bzw. Toluol (0,5 ml) vermischt und eine definierte Menge an Wasser zugegeben. Die Prozedur wurde unter Schutzatmosphäre durchgeführt, um den Eintrag von Wasser durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Nach dem Dispergieren im Ultraschallbad wurden die Partikel mit dem Magneten abgetrennt und die resultierenden optischen Eigenschaften mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Im Folgenden wird beispielhaft auf die Versuche mit Hexan eingegangen.

Abbildung 59 zeigt Bilder der zunächst im Lösemittel dispergierten und dann magnetisch abgetrennten Kompositpartikel bei unterschiedlichem Wasseranteil. Wie in den vorher beschriebenen Versuchen wurde auch hier das MOF  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  verwendet und in Hexan eingesetzt.



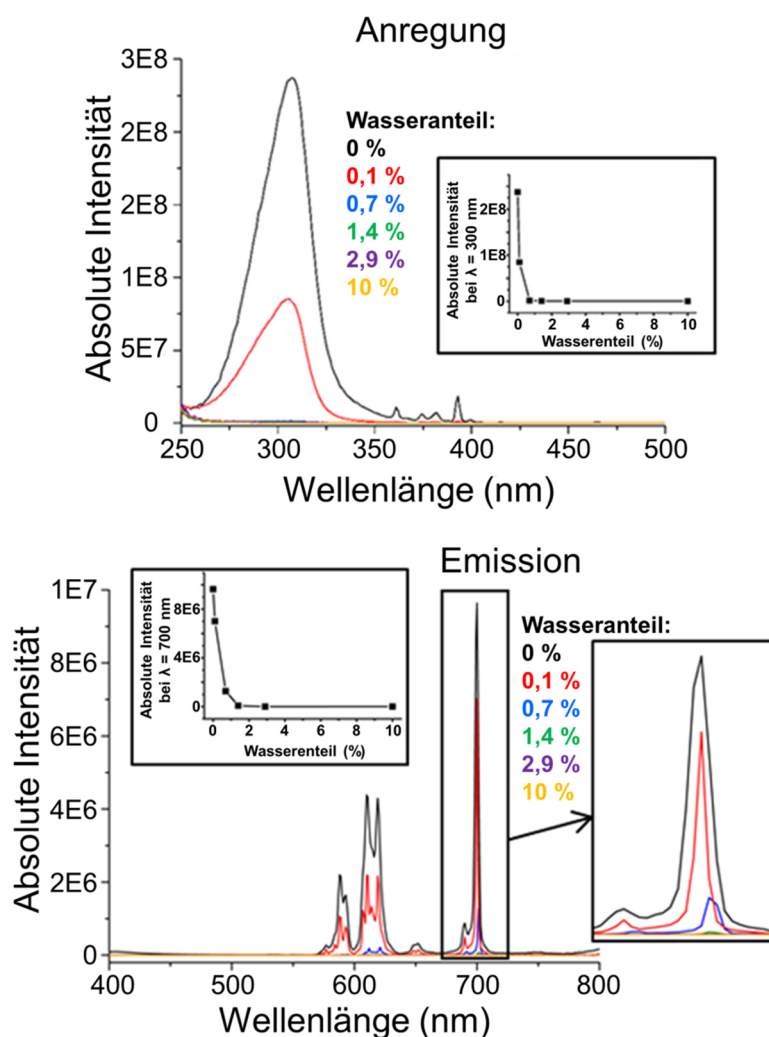


**Abbildung 59:** Fotografische Darstellung der Detektion von Wasser in Hexan mithilfe der mit dem MOF  $2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  funktionalisierten magnetischen Partikeln: a) ohne Zugabe von Wasser, b) mit Zugabe von 1,4 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln und c) mit Zugabe von 2,9 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln.

Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Im linken Bild wurde kein Wasser zugegeben. Entsprechend ist die rote Lumineszenz, vor allem in unmittelbarer Nähe des Magneten, gut zu erkennen. Bereits bei der Zugabe von 1,4 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln kommt es zum deutlichen Rückgang des farblichen Eindrucks (mittleres Bild). Nach der Zugabe von 2,9 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln (rechtes Bild) ist nahezu keine Lumineszenz sichtbar. Auch ohne großen apparativen Aufwand ist hier schon mit bloßem Auge ein deutlicher Effekt zu erkennen. Die bläuliche Farbe, welche vor allem im rechten, aber auch im mittleren Bild in Abbildung 59 zu sehen ist, rührt vom vorhandenen 4,4'-Bipyridin her. Der optische Eindruck aus Abbildung 59 wird durch die Untersuchungen mittels Photolumineszenzspektroskopie, welche in Abbildung 60 dargestellt sind, bestätigt. Hier sind die Spektren für Anregung und Emission im Lösemittel Hexan dargestellt. Für das Lösemittel Toluol ergaben sich vergleichbare Ergebnisse.

Sowohl bei den Anregungs- als auch den Emissionsspektren ist ein deutlicher Rückgang der Intensität bei zunehmendem Wasseranteil zu erkennen. Bereits bei der Zugabe von 0,1 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln zeigt sich im Anregungsspektrum und im Emissionsspektrum ein deutlicher Rückgang. Bei einem Anteil von 0,7 % Wasser bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln ist der Peak im Anregungsspektrum bereits rein optisch nicht mehr zu erkennen. Die Intensität des Emissionsspektrums nimmt langsamer ab, sodass hier bis zu einem Wasseranteil von 1,4 % bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln noch ein kleiner Peak zu erkennen ist, was den optischen Eindruck aus Abbildung 59 bestätigt.



**Abbildung 60:** Anregungs- und Emissionsspektren der mit  $2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  modifizierten Kompositpartikel nach dem Kontakt mit definierten Mengen an Wasser in Hexan und quantitativer Nachweis der Reduktion von Anregungs- und Emissionsintensität. Der angegebene Wasseranteil in % bezieht sich auf die Masse der eingesetzten Kompositpartikel.

Die Abbildung wurde in Wehner *et al.*<sup>[296]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet. Originalartikel: T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445.

Die Messergebnisse können nun für die Ermittlung des Wasseranteils in organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Für die vorgestellten Ergebnisse mit dem Lösemittel Hexan gilt, dass die Intensität der charakteristischen Lumineszenz des Eu-MOF bei einem Wasseranteil von 0,1 % bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln um ca. 27 % verringert wird. Steigt der Wasseranteil auf 0,7 % bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln sinkt die Intensität um 87 % und bei einem Wasseranteil von 1,4 % bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln wird die Intensität bereits um 99 % reduziert. Die Lumineszenz ist also nahezu gar nicht mehr zu detektieren. Damit ist die Methode

besonders für den Nachweis sehr geringer Mengen an Verunreinigung geeignet. Die Obergrenze für die Detektion von Wasser in Hexan liegt bei 1,4 % bezogen auf die Masse an Kompositpartikeln.

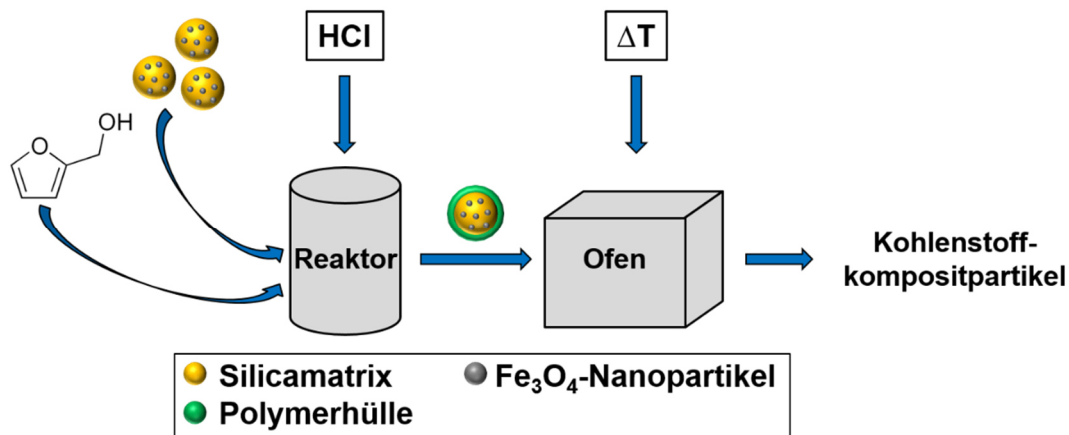
Die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel sowohl mit einer Komplexverbindung als auch mit MOF wurde erfolgreich durchgeführt. Besonders die Funktionalisierung mit MOF zeigt Einsatzpotential in der Detektion von wässrigen Verunreinigungen in organischen Lösemitteln, was im Zuge der Arbeiten gezeigt werden konnte. Je nach eingesetztem Komplexmaterial oder MOF sind weitere Einsatzzwecke vorstellbar, wie zum Beispiel der Nachweis von organischen Spurenstoffen, oder die Entfernung von werthaltigen Ionen, die durch Komplexierung am Partikel fixiert werden können. Die Ergebnisse bestätigen die vielseitige Einsetzbarkeit der hier verwendeten magnetischen Trägerpartikel nicht nur in der Behandlung von Abwasser, sondern auch in anderen Bereichen der flüssigkeitsbasierten Anwendungen.

### 4.4.2. Modifizierung mit Kohlenstoff<sup>18</sup>

Als weitere oberflächliche Modifikation der bereits in den vorigen Kapiteln verwendeten magnetischen Trägerpartikel wurde in diesem Kapitel die Aufbringung von Kohlenstoff untersucht. Für die Modifizierung der magnetischen Trägerpartikel mit Kohlenstoff wurde auf einen neuen Ansatz mit der Bildung eines Furanharzes als Zwischenstufe zurückgegriffen. Für die Bildung des Furanharzes wird Furfurylalkohol in wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt, sodass eine säurekatalysierte Polymerisation stattfindet. Geschieht dies unter Anwesenheit der Trägerpartikel, kommt es zur Anhaftung des gebildeten Polymers auf der Oberfläche der Partikel. In einem letzten Schritt wird das gebildete Furanharz noch in Kohlenstoff umgewandelt. Dies geschieht durch Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss im Ofen. Eine genaue Versuchsbeschreibung kann dem Experimententeil entnommen werden. Eine schematische Darstellung des Syntheseablaufs ist in Abbildung 61 zu sehen.

---

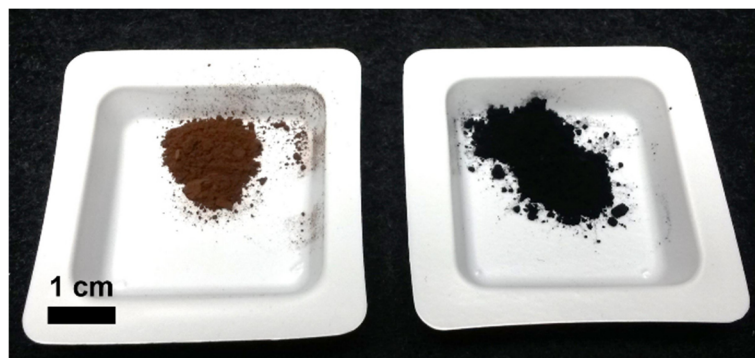
<sup>18</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiedergegeben. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537. Die Konzipierung der Versuche wurde von Michael Schneider und Karl Mandel, die Durchführung und Auswertung von Michael Schneider und die Interpretation von Michael Schneider und Karl Mandel durchgeführt.



**Abbildung 61:** Schematische Darstellung des Syntheseprozesses zur Funktionalisierung von magnetischen Trägerpartikeln mit einer Kohlenstoffhülle durch Beschichten mit einer Polymerhülle und anschließender Pyrolyse.

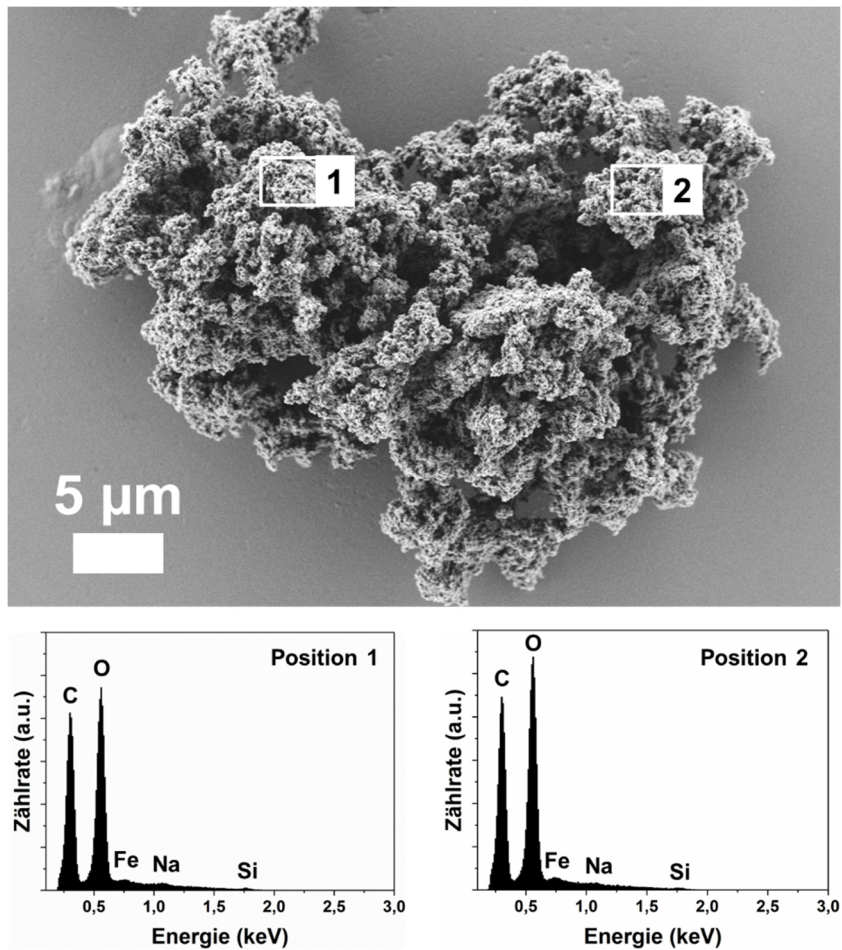
Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Im Anschluss an die Synthese wurden die entstandenen Kompositpartikel umfassend auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Die erfolgreiche Bildung des Kohlenstoffs ist mit bloßem Auge zu erkennen. Abbildung 62 zeigt fotografische Aufnahmen der Trägerpartikel vor und nach der beschriebenen Funktionalisierung.



**Abbildung 62:** Fotografische Darstellung der magnetischen Trägerpartikel vor (links) und nach (rechts) der Funktionalisierung mit Kohlenstoff.

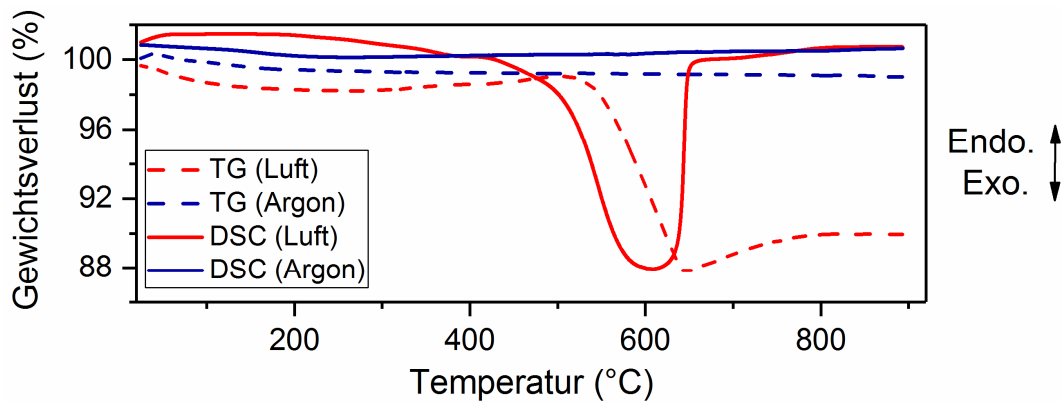
Die ursprünglichen magnetischen Trägerpartikel (in der Abbildung links) sind braun, wohingegen die mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikel (in der Abbildung rechts) die erwartete schwarze Färbung durch das Vorhandensein des Kohlenstoffs aufweisen. Um einen besseren Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit und der Verteilung der Kohle auf dem Gesamtpartikel zu erhalten, wurden diese mithilfe des Rasterelektronenmikroskops und EDX-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt.



**Abbildung 63:** Darstellung eines mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikels durch Untersuchung mit dem REM und dazugehörige EDX-Messungen an zwei im Bild markierten Stellen.

Verglichen mit den ursprünglichen Partikeln (siehe auch Abbildung 43) sind auf der REM-Aufnahme keine wesentlichen Änderungen in der Partikelform zu erkennen. Die sehr zerklüftete und filigrane Form der Kompositpartikel bleibt weitestgehend erhalten. Auch ist keine eindeutige Kohlenstoff-Phase im Bild zu erkennen. Aus diesem Grund wurden EDX-Messungen an zwei Stellen auf dem Partikel durchgeführt. Anzumerken ist hierbei, dass die Probe nicht wie üblich auf einem Kohlenstoff-Pad, sondern auf Glas präpariert wurde. Damit kann ein auftretender Peak für Kohlenstoff im EDX-Spektrum eindeutig der Kohlenstoff-Beschichtung zugeordnet werden. In den EDX-Spektren der beiden Positionen in Abbildung 63 sind jeweils vergleichbar große Peaks für Kohlenstoff und Sauerstoff zu erkennen. Die Peaks für Eisen und Silicium sind nur sehr schwach ausgeprägt. Da die EDX-Methode oberflächensensitiv ist, kann mit diesen Messergebnissen davon ausgegangen werden, dass die funktionalisierten Partikel mit einer gleichmäßigen Kohlenstoffschicht überzogen wurden. Eine Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ergibt einen Wert von ca.  $176 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die mit

Kohlenstoff beschichteten Partikel wurden mittels Dynamische Differenzkalorimetrie mit Thermogravimetrie (DSC-TG) auf ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 64 dargestellt.



**Abbildung 64:** DSC-TG-Messungen der mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikel in synthetischer Luft (80 Vol.-% Stickstoff, 20 Vol.-% Sauerstoff) und Argon.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Die Messungen unter Argonatmosphäre zeigen keine signifikanten Veränderungen in der Probenmasse und auch keinen signifikanten Wärmefluss bei Erhöhung der Temperatur. Damit kann bestätigt werden, dass das Furanharz bei der Pyrolyse vollständig zu Kohlenstoff umgesetzt wurde. Bei der Messung unter synthetischer Luft ist ein signifikanter Masseverlust zwischen 500 und 700 °C und ein damit einhergehender exothermer Peak im DSC-Graphen erkennbar. Diese Beobachtungen können der Zersetzung der Kohlenstoffschicht im Beisein von Sauerstoff zugeschrieben werden. Im TG-Graph kann ein Masseverlust von ca. 10 % abgelesen werden, woraus geschlossen werden kann, dass der Anteil von Kohlenstoff am Gesamtpartikel um 10 % liegt. Wie bereits erwähnt, liegt die spezifische Oberfläche der mit Kohlenstoff beschichteten Partikel bei ca. 176 m<sup>2</sup>/g. Im Vergleich zu anderen Kohlenstoffmaterialien, wie Aktivkohlen (spezifische Oberflächen bis über 1400 m<sup>2</sup>/g<sup>[298]</sup>), ist das ein sehr kleiner Wert. Die hier betrachteten Partikel bestehen jedoch nicht nur aus Kohlenstoff, sondern haben einen Kern, der laut den DSC-TG-Messungen ca. 90 % der Gesamtmasse ausmacht. Damit kann der Maximal- bzw. Minimalwert für die spezifische Oberfläche der Kohlenstoffhülle  $A_K$  wie folgt abgeschätzt werden:

Unter der Annahme, dass die Partikel vollständig mit Kohlenstoff umschlossen sind, sollte nur der Kohlenstoff zur spezifischen Oberfläche beitragen. Damit ergibt sich der Maximalwert der spezifischen Oberfläche der Kohlenstoffhülle mit der Formel (18):

$$0,1 \cdot A_{K,max} = 176 \frac{m^2}{g} \quad (18)$$

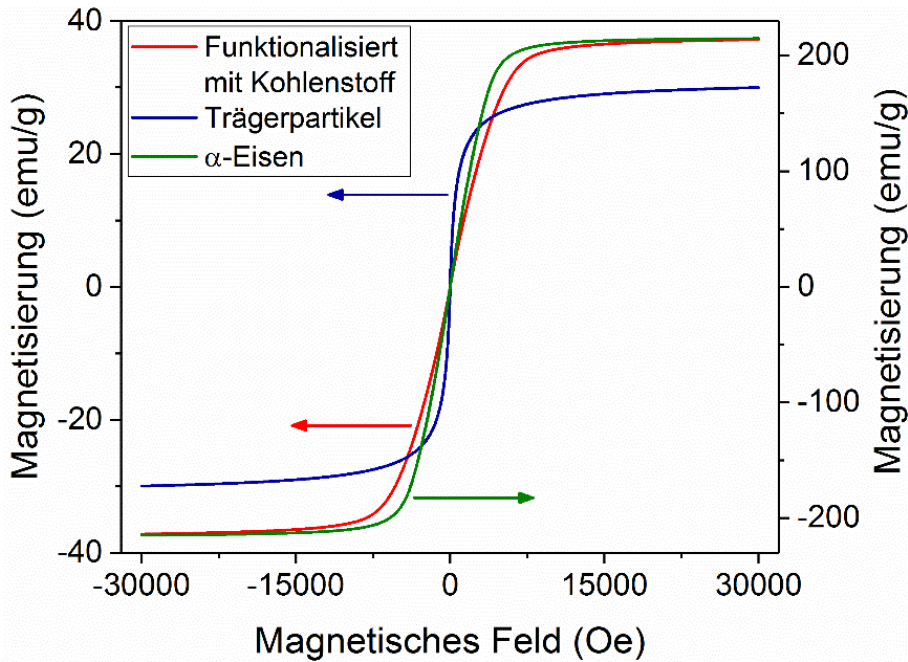
Somit erreicht  $A_{K,max}$  einen Wert von ca.  $1760 \text{ m}^2/\text{g}$ . Unter der Annahme, dass sowohl Kohlenstoffhülle als auch magnetischer Trägerpartikel zur spezifischen Oberfläche beitragen, berechnet sich der Minimalwert der spezifischen Oberfläche der Kohlenstoffhülle mit dem Wissen, dass die spezifische Oberfläche der magnetischen Trägerpartikel ca.  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[104]</sup> beträgt, nach der folgenden Formel (19):

$$0,9 \cdot 72 \frac{m^2}{g} + 0,1 \cdot A_{K,min} = 176 \frac{m^2}{g} \quad (19)$$

Die Berechnung von  $A_{K,min}$  ergibt eine spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs von ca.  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diese Grenzwerte sind vereinbar mit bereits bekannten Werten für Kohlenstoffmaterialien, die mit Furfurylalkohol als Kohlenstoffquelle hergestellt wurden.<sup>[299]</sup> Die verwendete Methode der Kohlenstoffherstellung kann also zur Erzeugung von Material mit großer spezifischer Oberfläche verwendet werden.

Weiterhin wurden die magnetischen Eigenschaften mit dem Vibrationsmagnetometer bestimmt. Dafür wurden Magnetisierungsmessungen durchgeführt, wie sie in den vorigen Kapiteln bereits beschrieben wurden. Der resultierende Graph ist zusammen mit dem Graph für die ursprünglichen Partikel und einem Graph für das Referenzmaterial  $\alpha$ -Eisen in Abbildung 65 dargestellt.

Bei der Betrachtung der Messkurven sind deutliche Unterschiede zwischen den magnetischen Trägerpartikeln und den funktionalisierten Partikeln zu erkennen. Zum einen fällt auf, dass die Kurvenverläufe voneinander abweichen. Bei den Trägerpartikeln verläuft die Kurve in S-Form und beim Durchgang durch den Nullpunkt fast senkrecht, wobei keine Hysterese zu erkennen ist. Die Sättigungsmagnetisierung wird sehr schnell erreicht, was insgesamt einen typischen Kurvenverlauf für superparamagnetisches Material darstellt. Bei der mit Kohlenstoff funktionalisierten Probe tritt ebenfalls keine Hysterese auf. Die Probe zeigt eine für sehr weichmagnetisches Material charakteristische Z-Form, wie sie auch für  $\alpha$ -Eisen erhalten wird. Beim Durchgang durch den Nullpunkt ist die Steigung allerdings wesentlich geringer als bei den magnetischen Trägerpartikeln und die Sättigungsmagnetisierung wird entsprechend später erreicht.



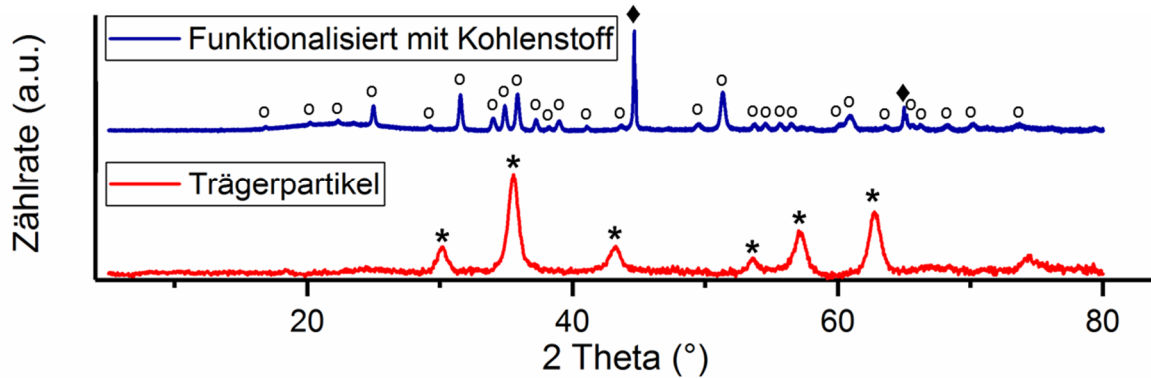
**Abbildung 65:** Magnetisierungskurven der funktionalisierten und der ursprünglichen Trägerpartikel, sowie vom Referenzmaterial  $\alpha$ -Eisen. Die Magnetisierung wurde mit einem Vibrationsmagnetometer gemessen, wobei das äußere Magnetfeld zwischen -30 kOe und 30 kOe abgefahren wurde. Die Magnetisierungskurven der Trägerpartikel und der mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikel beziehen sich auf die linke, die Magnetisierungskurve des  $\alpha$ -Eisen auf die rechte y-Achse.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Dieses Verhalten deutet nicht mehr auf Superparamagnetismus, sondern vielmehr auf sehr weiches ferromagnetisches Verhalten hin. Zudem fällt auf, dass die Sättigungsmagnetisierung der funktionalisierten Probe mit ca. 37 emu/g größer ist, als die der ursprünglichen Probe mit ca. 30 emu/g. Während der Funktionalisierung wurde jedoch nur unmagnetisches Material zu den Partikeln zugefügt. Dies lässt den Schluss zu, dass es im Zuge der Funktionalisierung zur Veränderung des magnetisch aktiven Materials in der Probe gekommen sein muss.

Aus diesem Grund wurden die Partikel mit Röntgenbeugungsmessungen auf ihre kristallinen Bestandteile hin untersucht, um etwaige Veränderungen des magnetischen Materials detektieren zu können. Das resultierende Diffraktogramm und ein dazugehöriges Vergleichsdiffraktogramm sind in Abbildung 66 zu sehen.



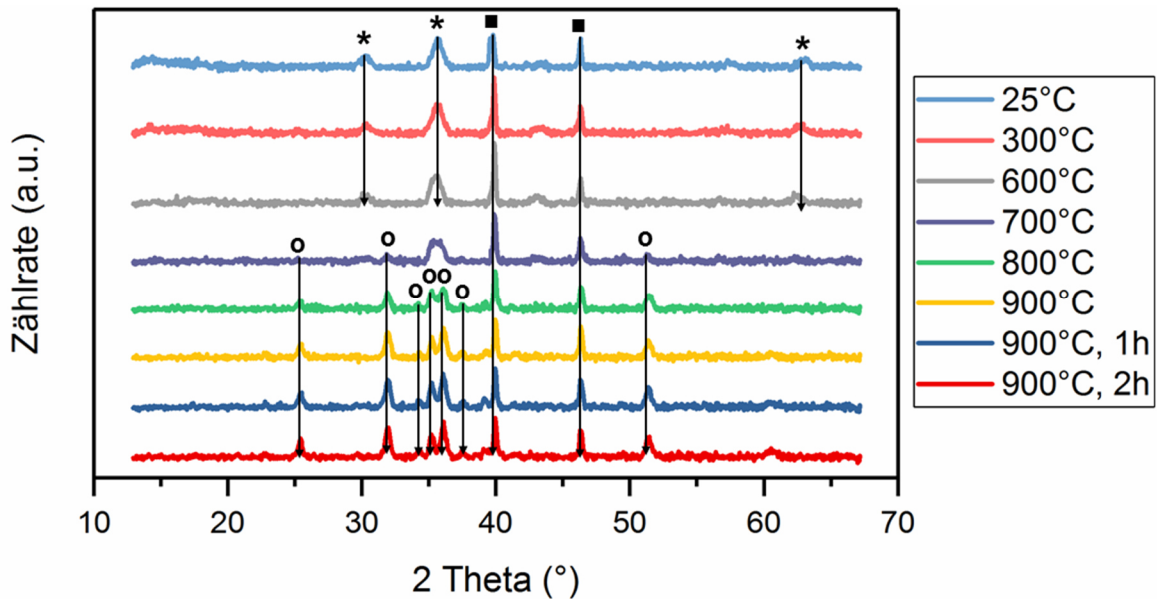


**Abbildung 66:** Röntgenbeugungsmessungen der mit Kohlenstoff funktionalisierten Probe im Vergleich mit dem magnetischen Trägerpartikel.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Im Diffraktogramm der Trägerpartikel sind sechs markante Reflexe zu erkennen (mit „\*“ markiert). Diese können allesamt dem enthaltenen Magnetit/Maghemit zugeordnet werden.<sup>[300]</sup> Im Diffraktogramm der funktionalisierten Probe sind diese sechs Reflexe nicht mehr vorhanden, es treten jedoch andere Reflexe auf. Die zwei mit „◆“ markierten Reflexe sind  $\alpha$ -Eisen zuzuordnen. Dieses liegt mit einem Anteil von 16 Gew.-% an der kristallinen Phase im Material vor. Die mit „○“ markierten Reflexe sind Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) zuzuordnen. Diese Phase hat einen Anteil von 84 Gew.-% am kristallinen Teil der Partikel. Aus den gezeigten Messungen kann geschlossen werden, dass sich das in den magnetischen Trägerpartikeln enthaltene Magnetit/Maghemit durch die Bedingungen bei der durchgeführten Pyrolyse umwandelt und dabei zu einem großen Teil Fayalit und einem kleinen Teil  $\alpha$ -Eisen entsteht. Damit lässt sich die Veränderung der magnetischen Eigenschaften erklären.

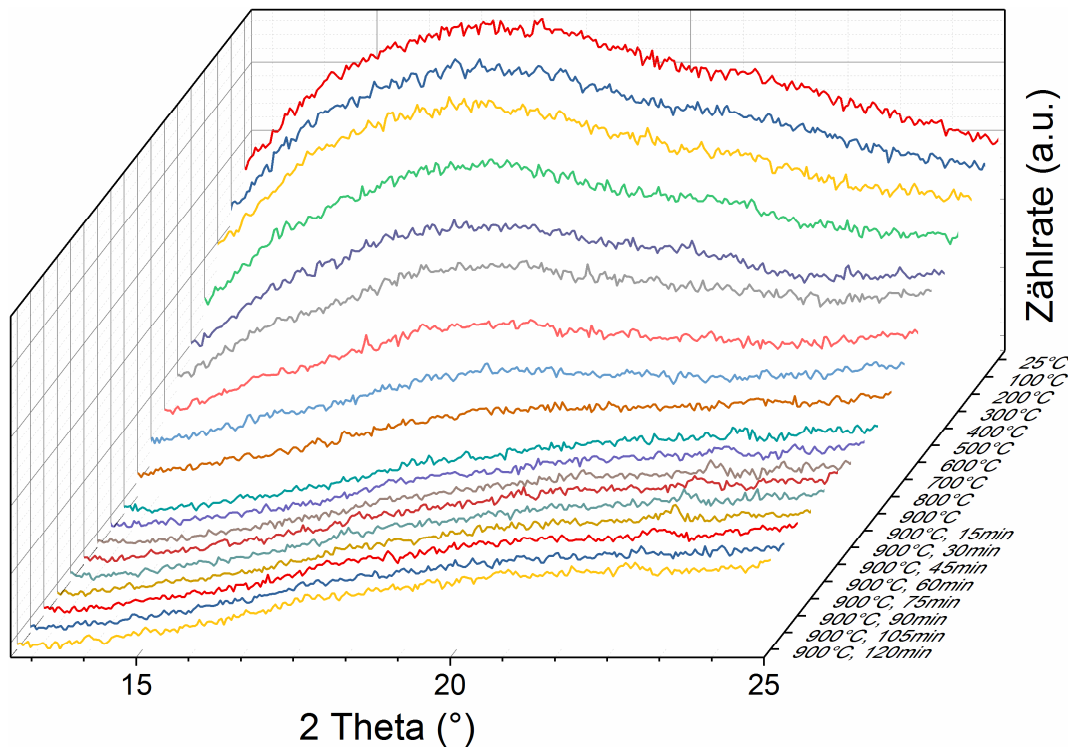
Um genauere Informationen zu bekommen, wie diese Umwandlung vonstattengeht, wurden XRD-Messungen während der Pyrolysereaktion durchgeführt. Eine Auswahl der resultierenden Diffraktogramme sind in Abbildung 67 dargestellt. Die komplette Reihe an Diffraktogrammen kann der Abbildung AN 6 (Anhang) entnommen werden.



**Abbildung 67:** Diffraktogramme aufgenommen während der Pyrolysereaktion bei unterschiedlichen Temperaturen. Reflexe für Magnetit/Maghemit sind mit „\*“, diejenigen für Fayalit mit „o“ und die für Platin mit „■“ markiert.

Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Die markanten Reflexe für Magnetit/Maghemit (markiert mit „\*“) treten bis zu einer Temperatur von 600 °C auf. Diese verschwinden in der Folge, wobei signifikante Reflexe für Fayalit (markiert mit „o“) ab einer Temperatur von 700 °C erscheinen. Die beiden Reflexe, die mit „■“ markiert sind, treten in allen Diffraktogrammen auf, unabhängig von der Temperatur. Diese Reflexe können dem Platin aus der Heizplatte der Probenkammer zugeordnet werden. Die Messungen bestätigen die direkte Umwandlung von Magnetit/Maghemit in Fayalit, ohne das Auftreten einer Zwischenphase. Die Diffraktogramme bis zu einer Temperatur von 800 °C zeigen ursprünglich eine breite Erhebung im Bereich kleiner  $2\theta$ -Werte die mit steigender Temperatur verschwindet. Diese ist typisch für amorphes Material wie Silica, was Teil der magnetischen Trägerpartikel ist. Für eine bessere Darstellung wurde diese in Abbildung 67 bei der Analyse entfernt. Gleichwohl ist das Verschwinden dieser Erhebung mit steigender Temperatur ein weiteres Indiz dafür, dass die amorphe Silicamatrix der magnetischen Trägerpartikel in kristallines Material (mutmaßlich Fayalit) umgewandelt wurde. Dargestellt ist der entsprechende Teil der Diffraktogramme in Abbildung 68.



**Abbildung 68:** Diffraktogramme aufgenommen während der Pyrolysereaktion bei unterschiedlichen Temperaturen. Dargestellt ist der Bereich, der den Rückgang der charakteristischen Erhebung für amorphe Materialien zeigt.

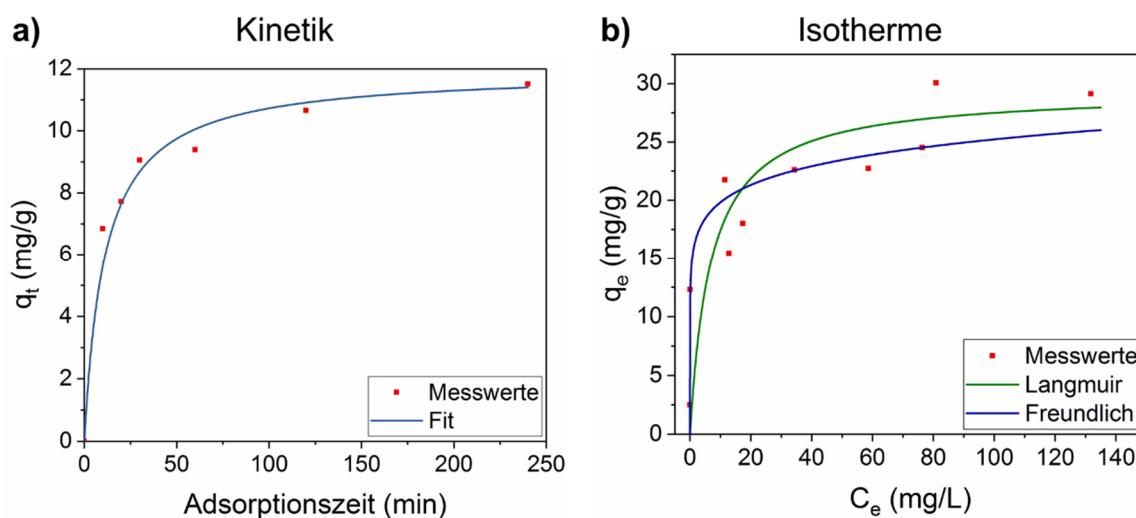
Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> (Supplementary Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel mit dem Kohlenstoff erfolgreich durchgeführt werden konnte. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass sich der magnetische Anteil des Materials im Zuge der Funktionalisierung verändert, was Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften hat. Ob sich diese Veränderungen der magnetischen Eigenschaften negativ auf den Einsatz der Partikel auswirken, kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht beurteilt werden.

Kohlenstoff, vor allem in der Form von Aktivkohle, kommt bei Reinigungsprozessen zum Beispiel bei der Entfernung von Spurenstoffen aus Flüssigkeiten wie Prozesswässern zum Einsatz. Dies ist potenziell auch ein Einsatzgebiet der vorgestellten Partikel. Aus diesem Grund wurde getestet, wie sich die mit Kohlenstoff beschichteten Partikel bei der Adsorption von organischen Verbindungen aus wässrigem Medium verhalten. Als Zielsubstanz wurde der Farbstoff Metylenblau ausgewählt. Die Adsorptionsversuche wurden in einem Wasser/Ethanol-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 9 : 1 durchgeführt. Die Zumischung von Ethanol war nötig, da so eine einfachere Benetzung der Partikel mit der Flüssigkeit möglich war. Die Bestimmung der adsorbierten

Farbstoffmenge wurde indirekt über die in Lösung verbliebene Menge an Farbstoff durchgeführt. Dafür wurden die Lösungen mit dem UV/Vis-Spektrometer vermessen und von der Intensität der Absorptionspeaks über eine Kalibriergerade auf die Konzentration des Farbstoffs geschlossen.

Zunächst wurden zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens die Adsorptionskinetik und die Adsorptionsisotherme ermittelt. Die Ergebnisse beider Messungen sind in Abbildung 69 dargestellt.



**Abbildung 69:** a) Kinetik der Adsorption von Methyleneblau. Bei einer anfänglichen Farbstoffkonzentration von 100 mg/L betrug die Partikelkonzentration 4 g/L.  $q_t$  beschreibt die Menge an adsorbiertem Farbstoff pro Gramm Partikel bei einer gegebenen Zeit  $t$ . Zu den experimentellen Daten (Punkte) ist der Fit mit dem pseudo-second-order-Modell aufgetragen. b) Adsorptionsisotherme; die experimentellen Daten (rote Punkte) wurden mithilfe der Modelle nach Freundlich und Langmuir angenähert.  $C_e$  beschreibt die Farbstoffkonzentration nach dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts,  $q_e$  beschreibt die Menge an Farbstoff in mg, welche pro Gramm Partikel im Gleichgewicht adsorbiert wurde.

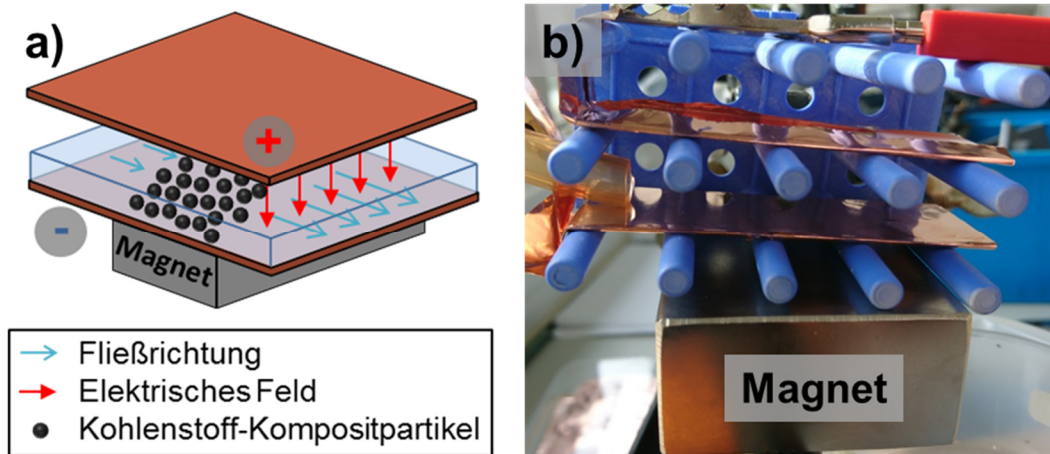
Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Nach den gezeigten Ergebnissen ist die Adsorption des Farbstoffs mit den mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikeln möglich. Die Kinetikmessung in Abbildung 69 a) zeigt, dass die Adsorption relativ langsam vonstattengeht. Nach ca. 60 min Adsorptionszeit sind über 90 % der maximalen Adsorptionsleistung erreicht. Die Messergebnisse lassen sich mit einem  $R^2$ -Wert von 0,996 gut mit dem pseudo-second-order-Modell für Adsorptionskinetiken annähern. Eine genauere Beschreibung dieser Methode findet sich in Kapitel 4.2.2.2.

Die Messung der Adsorptionsisotherme (Abbildung 69 b)) gibt Aufschluss über den Verlauf der Adsorptionsreaktion. Die Ergebnisse lassen sich mit den Modellen nach Freundlich ( $R^2 = 0,750$ ) und Langmuir ( $R^2 = 0,975$ ) annähern. Die Betrachtung der

$R^2$ -Werte zeigt, dass sich das Langmuir-Modell besser eignet. Daraus lässt sich ableiten, dass es bei der Adsorptionsreaktion zu einer Monolagen-Adsorption kommt. Die maximale Adsorptionskapazität bei der Verwendung von Methyleneblau liegt bei ca. 28 mg/g.

Für einen mehrmaligen Einsatz der Partikel bei der Adsorption von organischen Verbindungen muss auch die Regeneration der Adsorptionseigenschaft berücksichtigt werden. Für die hier vorgestellten mit Kohlenstoff beschichteten Partikel wurde ein elektrochemischer Ansatz gewählt. Nachdem die magnetischen Partikel vollkommen mit Kohlenstoff überzogen sind, sollte auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf der Oberfläche der Partikel vorhanden sein. Daher liegt die Annahme nahe, dass die Sorption von geladenen oder ionischen Molekülen durch die Einbringung elektrischer Ladung beeinflusst werden kann. Falls eine solche elektrochemisch induzierte Desorption nicht vonstattengehen sollte, ist aber sehr wahrscheinlich davon auszugehen, dass bei genügend hohen Spannungen eine Zersetzung der gebundenen organischen Moleküle stattfinden sollte. Für die Versuchsdurchführung wurden die mit Farbstoff beladenen Partikel auf einem Plattenkondensator magnetisch festgehalten und mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt. Gleichzeitig wurde ein konstanter Flüssigkeitsstrom über die Probe geleitet, um gelösten, bzw. zersetzten Farbstoff von den Partikeln zu trennen. Abbildung 70 zeigt eine schematische Zeichnung und ein Bild des experimentellen Aufbaus.



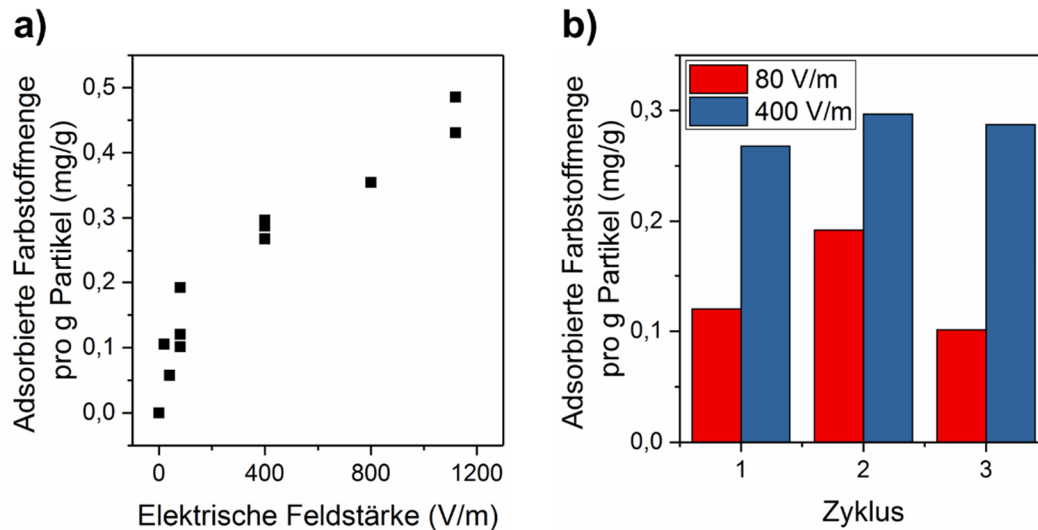
**Abbildung 70:** Schematische Zeichnung a) und Foto b) des experimentellen Aufbaus für die elektrochemische Regeneration der farbstoffbeladenen Kompositpartikel. Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Wie beschrieben, konnte eine Zersetzung des Methylenblaus bei den Experimenten nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde für den Nachweis einer erfolgreichen Regeneration nicht das Vorhandensein und die Konzentration von Methylenblau in der Waschlösung herangezogen, sondern die Experimente wurden wie folgt durchgeführt: Die Partikelprobe wurde zunächst mithilfe einer konzentrierten Farbstofflösung bis nahe der Sättigung beladen. Anschließend wurden die Partikel im in Abbildung 70 gezeigten Aufbau einer definierten elektrischen Spannung ausgesetzt und mit Waschlösung überströmt, um danach wieder als Adsorber in einer frischen Farbstofflösung zu dienen. Variiert wurde hierbei die angelegte elektrische Spannung. Als Nachweis der gelungenen Regeneration wurde die Farbstoffmenge ermittelt, die nach der Regeneration wieder adsorbiert werden konnte. Abbildung 71 a) zeigt die regenerierte Adsorptionskapazität der Partikel in der frischen Farbstofflösung, nachdem diese unterschiedlichen elektrischen Spannungen zur Regeneration ausgesetzt waren.

Es ist deutlich ein Zusammenhang zwischen angelegter elektrischer Spannung und resultierender zurückgewonnener Adsorptionskapazität zu erkennen. Prinzipiell ist diese Methode also dazu einsetzbar, die hier untersuchten mit Kolhenstoff beschichteten Partikel für die erneute Adsorption von Farbstoff zu regenerieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnten lediglich prinzipielle Untersuchungen zu diesem Phänomen durchgeführt werden, sodass hier keine Aussagen über den genauen Prozessmechanismus gemacht werden können. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Regenerationseffekt, der reproduzierbar ist, sehr gering ist im Vergleich zur absoluten Adsorptionskapazität der Kompositpartikel. Zum Vergleich: Unbeladene Kompositpartikel besitzen eine Kapazität von ca. 28 mg/g, wohingegen durch die beste Regeneration mit dem höchsten elektrischen Feld lediglich eine Kapazität von ca. 0,5 mg/g zurückgewonnen werden konnte.

Neben dem Nachweis, dass die elektrochemische Regeneration prinzipiell möglich ist, wurde auch der Einsatz der Partikel in mehreren Zyklen untersucht. Dafür wurden drei aufeinander folgende Adsorptions-Regenerations-Zyklen durchgeführt, wobei immer die selben Partikel verwendet und jeweils eine elektrische Feldstärke von 80 V/m bzw. 400 V/m angelegt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 71 b) zu sehen. Die zurückgewonnene Adsorptionskapazität ist für beide Spannungen in etwa konstant über die drei Zyklen hinweg. Nachdem der experimentelle Aufbau sehr einfach

gehalten ist, können die Unterschiede zwischen den einzelnen Zyklen mit intrinsischen Fehlern erklärt werden. Auch hier ist die Abhängigkeit der Regeneration von der angelegten elektrischen Spannung zu erkennen.



**Abbildung 71:** a) Adsorptionskapazität der Kompositpartikel in einer frischen Farbstofflösung nachdem die Partikel mit einer definierten elektrischen Spannung zur Regeneration behandelt wurden. b) Adsorptionskapazität nach jedem entsprechendem Regenerationsschritt für drei aufeinander folgende Adsorptions-Regenerations-Zyklen, wobei jeweils eine elektrische Spannung von 2 V bzw. 10 V angelegt wurde. Für die drei aufeinander folgenden Zyklen wurden jeweils dieselben Partikel verwendet. Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel mit einer Kohlenstoffhülle erfolgreich durchgeführt werden konnte. Durch die Wärmebehandlung bei der Pyrolyse wurde das magnetische Material im Kompositpartikel verändert, sodass kein superparamagnetisches, sondern ein sehr weiches ferromagnetisches Material resultierte. Aufgrund der bei diesem Material nicht vorhandenen Remanenz ist ein dauerhaftes Verklumpen der Kompositpartikel im Einsatz unwahrscheinlich, sodass dem nichts entgegensteht. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die erhaltenen Kompositpartikel für den Einsatz zur Entfernung organischer Verbindungen aus Flüssigkeiten prinzipiell eignen, wobei vor allem bei der Regeneration der Adsorptionskapazität, die im Rahmen der Arbeiten durch einen elektrochemischen Prozess durchgeführt wurde, noch weiterer Forschungsbedarf besteht.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden magnetische Kompositpartikel für den Einsatz in Flüssigkeiten entwickelt. Der Aufbau der Partikel erfolgte dabei modular, sodass eine Anpassung an verschiedene Einsatzmöglichkeiten realisierbar sein sollte. Die gezeigten Arbeiten bauen auf Partikeln bestehend aus magnetischen Nanopartikeln eingebettet in eine Silica-Matrix als Trägerpartikel auf, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt wurden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Entwicklung eines Adsorbermaterials für Phosphat als Funktionalisierung für die magnetischen Trägerpartikel, welches für den Einsatz der Entfernung von Phosphat aus kommunalem Abwasser geeignet sein sollte, sowie dessen Einsatz im Labor- und Technikumsmaßstab. Besonderes Augenmerk lag auf der umfassenden Charakterisierung des entwickelten Materials sowie der Aufklärung des Wirkmechanismus bei der Phosphatadsorption. Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Steigerung der Magnetisierung des magnetischen Anteils der Partikel für eine verbesserte magnetische Abtrennung. Um die vielseitige Einsetzbarkeit der magnetischen Trägerpartikel zu demonstrieren, wurden abschließend weitere Funktionalisierungen für diese entwickelt und deren Anwendbarkeit grundlegend getestet. So wurde zum einen eine Modifizierung mit Komplexverbindungen und Metal-Organic Frameworks (MOF) realisiert mit dem möglichen Einsatzgebiet der Wasserdetektion in organischen Lösemitteln. Zum anderen wurde eine Beschichtung mit Kohlenstoff durchgeführt und die Entfernung von organischen Farbstoffmolekülen aus Wasser untersucht.

Für die Steigerung der Magnetisierung der verwendeten auf Eisenoxid basierten magnetischen Nanopartikel wurde der Ansatz der Dotierung gewählt. Im Kristallgitter des Magnetits/Maghemits sind die Eisenatome so angeordnet, dass sich deren atomare magnetische Momente zum Teil gegenseitig auflösen. Durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter des Magnetits/Maghemits kann dies zumindest teilweise behoben werden, sodass eine höhere Sättigungsmagnetisierung resultieren kann. Im Rahmen der Arbeit wurden Zink und Mangan sowie Mischungen der beiden Substanzen für die Dotierung eingesetzt. Es konnte jedoch lediglich beim Einsatz von Zink eine signifikante Steigerung der Sättigungsmagnetisierung von ursprünglich ca. 67 emu/g auf über 80 emu/g erreicht werden. In der Summenformel  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  wurden dabei Zinkanteile von  $x = 0 - 0,4$  realisiert. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass



die verwendete Base zur Herstellung der magnetischen Partikel in der Fällungsreaktion einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Sättigungsmagnetisierung, die Menge an in das Kristallgitter eingebaute Dotieratome und auf die strukturelle Ordnung des erzeugten Materials hat. So konnte mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass beim Einsatz von wässriger Ammoniaklösung im Vergleich zum Einsatz von Natronlauge eine magnetisch geordnetere Struktur resultiert. Trotz Dotierung der magnetischen Partikel wird deren superparamagnetische Eigenschaft, welche ein wichtiges Kriterium für den Einsatz in der Flüssigkeitsbehandlung ist, beibehalten.

Die Entwicklung eines Adsorbermaterials für die Entfernung von Phosphat aus Abwasser wurde in mehreren aufeinander folgenden Schritten realisiert. Im ersten Schritt wurden auf Grundlage der Materialgruppe der Layered Double Hydroxides (LDH) Screening-Versuche durchgeführt. Dafür wurden durch basische Fällungsreaktion Materialien aus Lösungen von Kombinationen der Metallionen  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $Zr^{4+}$  hergestellt. Aus den insgesamt ca. 50 Kombinationen wurden zunächst durch Vorversuche 13 vielversprechende ausgewählt und eine umfassende Charakterisierung durchgeführt. Kriterien für eine positive Bewertung waren die chemische Stabilität in der Einsatzumgebung, die Leistung bei Adsorption und Desorption, die Selektivität für die Adsorption von Phosphat im Vergleich zu den im Abwasser noch üblich vorhandenen Ionen wie Sulfat, Nitrat und Chlorid sowie die Möglichkeit einer Vereinigung mit den magnetischen Trägerpartikeln. Zum Abschluss dieses ersten Schrittes wurde ein Material ausgewählt, welches aus den metallischen Ionen  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Zr^{4+}$  aufgebaut ist (ZnFeZr). Dieses Material erfüllt alle gestellten Anforderungen. Es hat eine Adsorptionskapazität von ca. 45 mg P pro g Adsorbermaterial und zeigt sehr gute Selektivität für Phosphat. Außerdem kann es auf die magnetischen Trägerpartikel aufgebracht werden und lässt sich im Zykleneinsatz verwenden. Im zweiten Schritt wurde das ZnFeZr-Material umfassend charakterisiert und durch Variation der Zusammensetzung versucht, den Wirkmechanismus der Adsorptionsreaktion aufzuklären. Dafür wurden die Anteile der drei enthaltenen metallischen Bestandteile zueinander verändert und die entstehenden verwandten Materialien auf ihre Adsorptionsleistung und mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie auf ihren strukturellen Aufbau hin untersucht. Die Analysen ergaben, dass das Material sowohl aus kristallinen als auch aus amorphen Anteilen aufgebaut ist, wobei in kristalliner Phase ausschließlich Zinkoxid und in amorpher Phase Eisen sowie

Zirkonium und Zink vorlag. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass sich ein hoher Anteil an amorpher Phase positiv auf die Adsorptionsleistung auswirkt. Messungen der Adsorptionskinetik zeigten, dass die Adsorptionsreaktion sehr schnell vonstattengeht. Bereits nach 10 min sind über 95 % der Gesamtkapazität erreicht. Untersuchungen mittels XAFS- und Mößbauer-Spektroskopie ergaben, dass alle drei metallischen Bestandteile des Materials eine spezifische Aufgabe übernehmen, welche für das Funktionieren der Phosphatadsorption wichtig sind. So konnte nachgewiesen werden, dass das Phosphat in direkter Umgebung zum Eisen im Material gebunden wird. Diese Bindung erfolgt dann besonders gut, wenn Zink nicht nur in kristalliner Form, sondern auch in der amorphen Phase vorliegt. Durch das Zirkonium kommt es erst zur Ausbildung der entscheidenden Struktur aus amorphem und kristallinem Material. Ohne das Zirkonium würde ein kristallines Zinkferrit entstehen.

Im dritten Schritt wurde das entwickelte ZnFeZr-Adsorbermaterial zunächst im Labormaßstab auf die Trägerpartikel aufgebracht. Dies erfolgt durch direktes Auffällen des ZnFeZr-Materials auf die Oberfläche der Partikel. Der Anteil von Adsorbermaterial am Gesamtpartikel betrug dabei stets ca. 20 Gew.-%. Nach der Ermittlung der Sorptionseigenschaften im Labormaßstab sowie der Bestätigung der Zyklenstabilität wurde sowohl für die Synthese der magnetischen Trägerpartikel als auch für die Beschichtung mit ZnFeZr-Adsorbermaterial eine Hochskalierung durchgeführt. Die erhaltene Menge an magnetischen Adsorberpartikeln je Ansatz konnte so von 2,5 g im Labormaßstab auf ca. 1 kg gesteigert werden. Hierbei mussten vor allem bei der Beschichtung mit Adsorbermaterial Anpassungen getroffen werden. Die durch die Hochskalierung in großer Menge erhaltenen Adsorberpartikel wurden abschließend im Technikumsmaßstab getestet und deren Einsetzbarkeit bei der Abwasserreinigung bestätigt.

Weiterhin wurden die magnetischen Trägerpartikel in einem weiteren Teil der Arbeit mit Komplexverbindungen sowie Metal-Organic-Frameworks (MOF) funktionalisiert. Bei der Beschichtung mit dem Komplex Zink-Triazol ( $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ ) wurde auf die Synthesemethode der Mechanochemie zurückgegriffen. Dafür wurden die Grundbestandteile des Komplexes zusammen mit den magnetischen Trägerpartikeln in einer Kugelmühle behandelt, sodass sich der Komplex auf den Partikeln abgeschieden hat. Für die Funktionalisierung mit MOF wurde neben dem mechanochemischen Ansatz auch auf solvothermale Synthese und die in-situ Bildung des MOF auf den Partikeln zurückgegriffen. Das verwendete MOF hat die allgemeine Formel  $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ , wobei

als Lanthanoid (Ln) Europium (Eu) bzw. Terbium (Tb) eingesetzt wurden. Auch diese Funktionalisierung konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei resultierte ein Anteil an MOF am Gesamtpartikel von ca. 80 Gew.-%. Im Rahmen der Arbeit wurde die Einsetzbarkeit der mit MOF funktionalisierten Magnetpartikel für die Detektion von Wasser in organischen Lösemitteln untersucht. Die verwendeten MOFs besitzen lumineszierende Eigenschaften, die in Anwesenheit von Wasser durch chemische Reaktion zerstört werden. Mit den entwickelten Partikeln konnten Wasserkonzentrationen im Bereich zwischen 0 und 1,4 Vol.-% in den organischen Lösemitteln Toluol und Hexan nachgewiesen werden.

Abschließend wurde eine Modifizierung mit Kohlenstoff realisiert. Hierfür wurden die magnetischen Trägerpartikel mit Furan-Harz beschichtet, welches durch Temperaturbehandlung unter definierter Atmosphäre (Stickstoff) zu Kohlenstoff pyrolysiert wurde. Durch die hohen Temperaturen und den Mangel an Sauerstoff während der Pyrolyse sowie durch die reduzierende Wirkung des enthaltenen Kohlenstoffs kam es zur Umwandlung des magnetischen Materials. Dies konnte durch Magnetisierungs- und Röntgenbeugungsmessungen nachgewiesen werden. Die Magnetisierungsmessungen zeigen zum einen, dass es zur leichten Steigerung der Sättigungsmagnetisierung von ca. 30 emu/g auf ca. 37 emu/g kommt. Zum anderen ändert sich die Form der Magnetisierungskurve von der für superparamagnetische Materialien charakteristischen S-Form zur für ferromagnetische Materialien mit sehr schwacher Hysterese charakteristischen Z-Form. Röntgenbeugungsmessungen bestätigen, dass es zur Reaktion des enthaltenen Magnetits mit der Silicamatrix und dem Kohlenstoff kommt, wobei  $\alpha$ -Eisen und Fayalit (Eisensilicat) entstand. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen während der Pyrolyse konnte eine Übergangstemperatur um 800 °C ermittelt werden. Die resultierenden Partikel lassen sich bei der Entfernung von organischen Molekülen aus Wasser einsetzen, was mithilfe von Adsorptionsuntersuchungen am Beispiel des Farbstoffs Methyleneblau nachgewiesen werden konnte. Für eine Regeneration der Adsorptionseigenschaft nach der Adsorption des Farbstoffs wurden die Partikel im elektrischen Feld behandelt und es konnte gezeigt werden, dass die Regenerationsleistung vom angelegten elektrischen Feld abhängig ist. Damit sind diese Partikel prinzipiell für die Entfernung von organischen Fremdstoffen aus Abwässern geeignet.

Während der Auswertung und Diskussion zu dieser Arbeit ergaben sich einige Ansatzpunkte, die interessant für weitere Untersuchungen sind, aufgrund der thematischen Begrenzung jedoch nicht Teil dieser Arbeit sind.

Im Bereich der Entfernung von Phosphat aus Abwasser wäre es interessant zu testen, ob auch andere Phosphorverbindungen wie Phosphonate oder Phosphinate mit dem hier vorgeschlagenen Partikelsystem aus magnetischem Trägerpartikel und ZnFeZr-Adsorbermaterial aus dem Wasser entfernt werden könnten. Weiterhin ist zwar mit den Untersuchungen zur Phosphatadsorption grundsätzlich gezeigt, dass eine Entfernung aus Abwasser möglich ist und auch die prinzipielle Einsetzbarkeit im größeren Maßstab wurde untersucht. Um die gezeigte Technik in der Realität einsetzen zu können, müssen weitere Versuche in noch größerem Maßstab und Optimierungen in der Partikelsynthese und Verfahrenstechnik durchgeführt werden.

Für die mit Kohlenstoff funktionalisierten Partikel ist das mögliche Einsatzgebiet die Entfernung von organischen Verbindungen aus Abwasser. Das Thema der Entfernung organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser wurde und wird in den letzten Jahren sowohl in der Politik als auch in der Wissenschaft intensiv diskutiert. Dies führte zu erheblichen Investitionen in die Modernisierung vieler vorhandener Anlagen mit der sogenannten „vierten Reinigungsstufe“, um die Entfernung eben dieser organischen Stoffe möglich zu machen. Die bisherigen Untersuchungen zu den Partikeln bezogen sich ausschließlich auf den Modellfarbstoff Methyleneblau und unter sehr kontrollierten Laborbedingungen. Für das weitere Vorgehen in diesem Themengebiet sollten Tests in realitätsnäheren Wasserproben und mit den für eine Anwendung in der Wasserreinigung interessanten Verbindungen wie Arzneimittelrückständen durchgeführt werden.

Die hier vorgestellten magnetischen Trägerpartikel sind eine Technologieplattform, mit der Flüssigkeiten vor dem Hintergrund verschiedener Fragestellungen behandelt werden können. Dies konnte beispielhaft durch die drei vorgestellten Funktionalisierungen gezeigt werden. Das bedeutet auch, dass die Technologie nicht auf die hier gezeigten Anwendungsfelder (Phosphatentfernung, Wasserdetektion und Entfernung von Farbstoff aus Wasser) beschränkt ist. Eine interessante thematische Erweiterung wäre zum Beispiel, die sorptiven Eigenschaften der Partikel auf werthaltige Materialien wie Edelmetalle oder wertvolle Moleküle wie Katalysatoren anzupassen, um diese aus Abwasser zurückzugewinnen und für eine Wiederverwendung bereitstellen zu können.

## 6. Summary and Outlook

In this work, magnetic composite particles were developed for the application in fluids. The particle structure was designed modular to enable its modification for different applications. The work presented in this thesis builds on earlier research and advances further the synthesis of composite particles consisting of magnetic nanoparticles embedded in a silica matrix used as magnetic carriers. The focus of this work was on the development of a phosphate adsorbent material suitable for the functionalization of the magnetic carrier particles, which were then successfully used at laboratory and pilot scale to remove and recover phosphate from municipal wastewater. Particular attention was paid to the elaborate characterization of the developed adsorbent material, as well as the elucidation of the adsorption mechanism during phosphate removal. Another part of the work was to enhance the magnetization of the magnetic fraction of the particles to improve their magnetic separation. In order to demonstrate the versatility of the magnetic carrier particles, additional functionalizations were developed and their applicability was fundamentally tested. Thus, on the one hand, a functionalization with complex compounds and metal-organic frameworks (MOF) was realized for the possible detection of water in organic solvents. On the other hand, a carbon coating was carried out to investigate the removal of organic substances from water.

A doping approach was used to increase the magnetization of the iron oxide-based magnetic nanoparticles. In the crystal lattice of magnetite/maghemite, the iron atoms are arranged in such a way that their atomic magnetic moments partially annihilate each other. The incorporation of impurity atoms into the crystal lattice of magnetite/maghemite can at least partially overcome this phenomenon and lead to a higher saturation magnetization. In this work, zinc and manganese as well as mixtures of the two substances were used for doping. As a result, particularly with the use of zinc, it was possible to achieve a significant increase in the saturation magnetization from originally about 67 emu/g to over 80 emu/g. In the molecular formula  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  the content of zinc was varied in the range  $x = 0 - 0.4$ . The investigations also revealed that the type of base used to synthesize the magnetic particles in a precipitation reaction had a significant impact on the resulting saturation magnetization, the amount of dopant atoms incorporated into the crystal lattice, and the structural ordering of the produced material. Subsequent, XAFS and Mössbauer spectroscopy measurements proved that the use of

aqueous ammonia solution resulted in a more magnetically ordered structure compared to the use of sodium hydroxide solution. It was also proven that the doping of the magnetic nanoparticles had no influence on their superparamagnetic property, which is an important criterion for a use in liquid treatment.

The development of an adsorbent material for the removal of phosphate from wastewater was carried out in several consecutive steps. In the first step, screening experiments were performed based on the material group of the so called layered double hydroxides (LDH). The materials were prepared from solutions containing combinations of the metal ions  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $Zr^{4+}$  through an alkaline precipitation reaction. Approximately 50 combinations were prepared in total, out of which 13 most promising ones were selected after preliminary tests and characterized in detail. Important selection criteria were the chemical stability of the materials, the adsorption and desorption performance, the adsorption selectivity for phosphate over other common ions in wastewater such as sulfate, nitrate and chloride, as well as the possibility of a combination with the magnetic carrier particles. At the end of this first step, a material composed of the metallic ions  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Zr^{4+}$  (ZnFeZr) was selected. This material had an adsorption capacity of about 45 mg P per g adsorbent and showed a very good selectivity towards phosphate. In addition, the magnetic carrier particles can be coated with this material which can be reused in several consecutive cycles after regeneration. In the second step, the ZnFeZr material was characterized elaborately to elucidate the mechanisms of the adsorption reaction. For this purpose, the proportions of the three metallic constituents were varied and subsequently the adsorption performance and structural composition of the resulting materials were examined. The investigations revealed that the material consisted of both, crystalline and amorphous matter, with zinc oxide in the crystalline phase and all three metals in the amorphous phase. Furthermore, it was confirmed that a high proportion of the amorphous phase had a positive effect on the adsorption performance. Kinetics measurements showed a very fast adsorption reaction, where after only 10 min more than 95% of the total capacity was reached. XAFS and Mössbauer spectroscopy investigations demonstrated that all three metallic constituents of the material performed a specific task and had an individual contribution, which was important for enhancing the phosphate adsorption. Thus, it could be demonstrated that the adsorption of phosphate took place in the vicinity of iron. This adsorption was particularly good when zinc was present not only in the crystalline but also in the

amorphous phase. Zirconium was necessary for the formation of the partly crystalline and partly amorphous structure. Without zirconium a crystalline zinc ferrite with poor adsorption behavior would be formed. In the third step, the magnetic carrier particles were coated with the developed adsorbent material (ZnFeZr), first at laboratory scale. The coating was done by directly precipitating the ZnFeZr material onto the surface of the carrier particles. The proportion of the adsorbent material as part of the whole modified particle was always about 20 wt.-%. After determining the sorption behavior at laboratory scale and the cycle stability, an upscaling was performed for both, the synthesis of the magnetic carrier particles, as well as the coating with ZnFeZr-Material. Thus, the amount of magnetic carrier particles with ZnFeZr coating per batch could be increased from 2.5 g at the lab scale to about 1 kg at the larger scale. Synthesis adjustments were therefore necessary, especially for the coating with adsorbent material. The adsorber particles synthesized in large quantities after upscaling were finally tested for the treatment of real wastewater on a technical scale and their suitability was confirmed.

In the third part of this work, the magnetic carrier particles were functionalized with complex compounds, as well as metal-organic frameworks (MOF). For the coating with the complex zinc triazole ( $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ ), the synthetic method of mechanochemistry was used. For this purpose, the basic components of the complex were treated in a ball mill together with the magnetic carrier particles which allowed depositing the complex on the particles. In addition to the mechanochemical approach, a solvothermal and an in-situ formation approach were also applied for the functionalization with MOF. The MOF used in the experiments had the general formula  $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ , where either europium (Eu) or terbium (Tb) were used as lanthanoid (Ln). This functionalization was carried out successfully with all three synthesis approaches, resulting in magnetic composite particles with a proportion of about 80 wt.-% MOF on the total particles. Subsequent tests were performed to investigate the applicability of the MOF-functionalized magnetic particles for the detection of water in organic solvents. The MOFs used have luminescent properties, which they permanently lose in the presence of water due to a chemical reaction. Concentrations in the range between 0 and 1.4 vol.-% of water could be detected in the organic solvents toluene and hexane with the help of the developed particles.

As a final part, a functionalization with carbon was performed. For this purpose, the magnetic carrier particles were coated with furan resin, which was subsequently

pyrolyzed to carbon by thermal treatment in a defined atmosphere (nitrogen). A transformation of the magnetic material during the high temperature treatment could be detected by analyzing the magnetic properties and X-ray diffraction. The magnetization measurements showed, on one hand, that there is a slight increase in saturation magnetization from about 30 emu/g to about 37 emu/g. On the other hand, the shape of the magnetization curve changed from s-shape, characteristic for superparamagnetic materials, to z-shape, characteristic for ferromagnetic materials with very weak hysteresis. The X-ray diffraction measurements confirmed that the contained magnetite/maghemite reacted with the silica matrix and the carbon upon pyrolysis to form  $\alpha$ -iron and fayalite (iron silicate). A transition temperature of approximately 800 °C was determined via X-ray diffraction measurements during pyrolysis. The resulting particles could be used for the removal of organic molecules from water, which was demonstrated through adsorption studies with the dye methylene blue. After adsorption of the dye, particles were regenerated by applying an electric field and it was shown that the regeneration performance depended highly on the intensity of the electric field. Nevertheless, it was proven that the particles were in principle suitable for the removal of organic contaminants from wastewater.

During the implementation of this work new research questions arose which would be interesting for further investigations. However, due to time constraints and thematic limitations they could not be researched in details within this dissertation work.

In the field of phosphate removal from wastewater, for instance, it would be interesting to test if the developed magnetic adsorbent particles are able to remove other phosphorus compounds such as phosphonates or phosphinates. Moreover, despite of validating the proof-of-principle for the removal of phosphate from wastewater with the particles, further optimization and experiments at even larger scale are necessary to improve the maturity of the concept and reach full-scale implementation of the proposed technology.

For the carbon-functionalized particles, the possible field of application is the removal of organic compounds from wastewater. In the recent years, the topic of organic micropollutants removal from domestic wastewater was and still is intensively discussed in politics and within the scientific community, which resulted in significant investments to upgrade many existing wastewater treatment plants with the so called “fourth treatment stage” for the advanced removal of organic contaminants. The investigations on the



particles within this work focus exclusively on the model dye methylene blue under controlled laboratory conditions. For future research in this field of water purification, more tests should be carried out with real wastewater samples containing various compounds of interest, such as pharmaceutical residues, personal care products, pesticides, etc.

The developed magnetic carrier particles are proposed essentially as a technology platform for the treatment of liquids. This was accomplished by the successful tests with the three functional coatings. Hence, this technology is not limited to the applications shown in this work. It would be interesting, for example, to adapt the sorptive properties of the particles to valuable materials such as precious metals or valuable molecules, e. g. catalysts to enable their recovery from wastewater and facilitate their subsequent reuse.

## 7. Experimentalteil

### 7.1. Verwendete Materialien und Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Der jeweilige Hersteller jeder Chemikalie ist entsprechend aufgeführt. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde bei den Versuchen vollentsalztes (VE) Wasser verwendet. Im Folgenden wird hier für „VE-Wasser“ lediglich „Wasser“ geschrieben.

Für die Abtrennung des magnetischen Materials im Labormaßstab wurden Handmagneten verwendet (Supermagnet Q-51-51-25-N, Energieprodukt: 320 kJ/m<sup>3</sup>; Supermagnet Q-40-40-20-N, Energieprodukt: 330 kJ/m<sup>3</sup>; Supermagnet S-45-30-N, Energieprodukt: 360 kJ/m<sup>3</sup>; gekauft von supermagnete.de). Die Abtrennung magnetischen Materials im größeren Maßstab wurde entweder durch eine Magnetplatte, oder einen Trommelmagnetabscheider durchgeführt, beide bezogen von der Firma MMT Mannel Magnettechnik (Deutschland).

#### *Chemikalien für die Synthese von dotierten Eisenoxid-Nanopartikeln*

Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, >99 %, Sigma-Aldrich)

Eisen(III)-chlorid Hexahydrat (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 97 %, Sigma-Aldrich)

Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>, >97 %, Carl Roth)

Manganchlorid Tetrahydrat (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, >99 %, Carl Roth)

Ammoniaklösung (NH<sub>3</sub>(aq), 30 Gew.-%, Carl Roth)

Natriumhydroxid (NaOH, Lösungen hergestellt aus Plätzchen, 98 %, Carl Roth)

#### *Chemikalien für die Synthese der Adsorbermaterialien für Phosphat*

Magnesiumchlorid Hexahydrat (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, >99 %, Sigma-Aldrich)

Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, >99 %, Sigma-Aldrich)

Eisen(III)-chlorid Hexahydrat (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 97 %, Sigma-Aldrich)

Aluminiumchlorid Hexahydrat (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, >97 %, Sigma-Aldrich)

Zirkoniumdichloridoxid Oktahydrat (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, >99 %, Sigma-Aldrich)

Calciumchlorid Dihydrat (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, >99 %, Carl Roth)

Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>, >97 %, Carl Roth)

Natriumhydroxid (NaOH; Lösungen hergestellt aus Plätzchen, 98 %, Carl Roth)

Salzsäure (HCl, 36 %, Carl Roth)

### *Chemikalien für die Synthese der Nanokomposit-Mikropartikel*

Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , >99 %, Sigma-Aldrich)

Eisen(III)-chlorid Hexahydrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97 %, Sigma-Aldrich)

Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ , 30 Gew.-%, Carl Roth) (für den Labormaßstab)

Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ , 25 Gew.-%, Otto Fischar) (für den großen Maßstab)

Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 53 % verdünnt zur entsprechenden Konzentration, Otto Fischar)

L-Milchsäure ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , 80 %, Otto Fischar)

Natriumsilicatlösung (Natronwasserglas, 36 %, Otto Fischar, molares Verhältnis von  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 1$ )

### *Chemikalien für die Versuche zur Phosphorrückgewinnung*

Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %, Merck)

Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1M, Merck)

Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ; Lösungen hergestellt aus Plätzchen, 98 %, Carl Roth)

### *Chemikalien für die Funktionalisierung mit Komplexverbindungen*

Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ , 99,99 %, abcr)

1,2,4-1H-Triazol ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ , 98 %, Sigma-Aldrich)

Terbium(III,IV)-oxid ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 99,9 %, ChemPur)

Europium(III)-oxid ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 99 %, Research Chemicals)

Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 99,5 %, Grüssing GmbH)

4,4'-Bipyridin ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ , 98 %, Sigma-Aldrich)

### *Chemikalien für die Funktionalisierung mit Kohlenstoff*

Furfurylalkohol ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ , 97,5 %, Sigma-Aldrich)

Salzsäure ( $\text{HCl}$ , 1M; hergestellt aus konzentrierter Säure 36 %, Carl Roth)

## 7.2. Synthesen

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Synthesen nicht unter Schutzgas, sondern bei normaler Atmosphäre durchgeführt.

### 7.2.1. Dotierung von Eisenoxid-basierten magnetischen Nanopartikeln

Für die Dotierung der Eisenoxid-Nanopartikel mit Zink und/oder Mangan wurden zwei unterschiedliche Basen, nämlich Natronlauge und wässrige Ammoniaklösung, verwendet. Abgesehen davon wurden die Synthesen jedoch auf exakt gleiche Weise durchgeführt. Für die Synthesen wurden entsprechende Mengen an  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2$  bzw.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser gelöst. Natronlauge (3M, 25 ml) bzw. Ammoniaklösung (30 %, 6 ml) wurde unter starkem Rühren zügig zugegeben, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Nach einer Minute zusätzlicher Rührzeit wurde das entstandene magnetische Material mit dem Handmagneten abgetrennt und dreimal mit Wasser gewaschen. Ein Waschvorgang bestand aus dem Aufschlännen des Produkts mit frischem Wasser und anschließendem Abtrennen mit dem Handmagneten. Für die weitergehenden Untersuchungen wurden die erhaltenen Partikel im Trockenschrank bei 80 °C und vermindertem Druck getrocknet und im Mörser zu feinem Pulver zermahlen.

### 7.2.2. Synthese von Fällungs-basierten Phosphatadsorbern

Die Synthese der Adsorbermaterialien basiert auf bereits veröffentlichten Vorgehensweisen, welche mit spezifischen Anpassungen angewandt wurden.<sup>[31,301]</sup> Die jeweils verwendeten molaren Mengen der eingesetzten Metallsalze sind in Tabelle AN 1 (Anhang) aufgeführt. Die Precursorenlösung wurde durch das Lösen der gewünschten Metallsalze in 100 ml Wasser hergestellt. In einem 1 L Rundkolben wurden 400 ml 0,15M Natronlauge vorgelegt und die Precursorenlösung mittels Tropftrichter unter ständigem Rühren innerhalb von 10 min zugetropft. Der pH-Wert verblieb dabei stets oberhalb eines Wertes von 10, um eine vollständige Fällung der gelösten Metallsalze zu Oxiden bzw. Hydroxiden zu gewährleisten. Die erhaltene Suspension wurde für weitere 5 min gerührt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe konzentrierter Salzsäure auf einen Wert von 7 eingestellt. Dieser Schritt ist wichtig, da kommunales Abwasser, in welchem das Material eingesetzt werden sollte, einen pH-Wert von etwa 7-8 aufweist. Durch die Einstellung des neutralen pH-Wertes sollte entsprechendes späteres Auflösen des Adsorbermaterials im Medium Abwasser vermieden werden. Im Anschluss wurden

die Proben mittels Zentrifugation von der Flüssigkeit abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen, um noch gelöste Salzionen zu entfernen. Die Proben wurden anschließend wieder in Wasser dispergiert. Für die physikalische Analyse wurde ein Teil jeder Probe im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und mithilfe des Mörsers zu feinem Pulver zermahlen.

### 7.2.3. Herstellung von magnetischen Trägerpartikeln

Die Synthese der magnetischen Trägerpartikel wurde nach einer bereits veröffentlichten Vorschrift durchgeführt.<sup>[104]</sup>

*Synthese im Labormaßstab (ca. 2 g Ausbeute):*

2,16 g (8 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,795 g (4 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 ml Wasser gelöst und in einem 300 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt. Unter starkem Rühren auf der Magnetrührplatte wurden anschließend 6 ml Ammoniaklösung (30 %) zügig zugegeben, wobei sich ein schwarzer magnetischer Niederschlag bildete. Diese magnetischen Nanopartikelagglomerate wurden mit dem Handmagneten abgetrennt und mit Wasser dreimal gewaschen. Unter leichtem Rühren (300 rpm) wurden 20 ml 1 M Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), 20 ml Wasser, 10 ml L-Milchsäure (80 %), 20 ml Ammoniaklösung (30 %) und abschließend noch einmal 40 ml Wasser in dieser Reihenfolge zugegeben. Während das Reaktionsgemisch auf 75 °C erhitzt wurde, wurden 4 ml Natronwasserglaslösung mit 100 ml Wasser verdünnt. Dieses wurde mithilfe einer Spritze und Kanüle in festem Strahl zur Reaktionslösung gegeben. Nach einer weiteren Rührzeit von 10 min wurde das Produkt mit dem Handmagneten abgetrennt und mit Wasser dreimal gewaschen, sodass ein pH-Wert im neutralen Bereich erreicht wurde.

*Synthese im Großmaßstab (ca. 800 g Ausbeute):*

Für diese Synthese wurden Fässer aus chemikalienbeständigem Kunststoff sowie ein großes Stahlfass als Reaktionsgefäß verwendet. In einem 15 L Kunststofffass wurden 864 g (3,2 mol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 318 g (1,6 mol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 10 L Wasser gelöst. In einem zweiten 15 L Kunststofffass wurden 2 L Ammoniaklösung (25 %) mit 10 L Wasser verdünnt. Mithilfe einer Schlauchpumpe und der Verwendung eines Y-Stücks wurden die beiden Flüssigkeiten vermischt, wobei sich beim Aufeinandertreffen der Flüssigkeiten ein schwarzer magnetischer Niederschlag bildete. Diese magnetischen Nanopartikelagglomerate wurden mithilfe eines Magnettrommelabscheiders abgetrennt und

anschließend mit Wasser und dem Einsatz einer Magnetplatte sechsmal gewaschen, sodass der pH-Wert im neutralen Bereich lag. Nach Überführen der magnetischen Partikel in das 120 L Stahlfass und dem Installieren des Rührwerks und der Fassheizung wurden unter Rühren nacheinander 8 L 1 M Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), 8 L Wasser, 4,4 L L-Milchsäure (80 %), 8,8 L Ammoniaklösung (25 %) und abschließend noch einmal 16 L Wasser zugegeben. Während das Reaktionsgemisch auf 75 °C erhitzt wurde, wurden 1,6 L Natronwasserglaslösung mit 40 L Wasser verdünnt. Dieses wurde mithilfe einer Schlauchpumpe auf höchster Förderleistung zur Reaktionslösung gegeben. Nach einer weiteren Rührzeit von 15 min wurde das Produkt wieder mit dem Magnettrommelabscheider abgetrennt und im Anschluss mit Wasser und dem Einsatz der Magnetplatte gewaschen, sodass ein pH-Wert im neutralen Bereich erreicht wurde.

### **7.2.4. Modifikation der magnetischen Trägerpartikel**

#### *7.2.4.1. Beschichtung mit Phosphatadsorber*

Die Funktionalisierung mit Phosphatadsorber wurde sowohl im Labormaßstab als auch im größeren Maßstab durchgeführt. Bei der Beschichtung im größeren Maßstab kamen verschiedene Syntheseverarianten zum Einsatz, die hier nur erwähnt und in Kapitel 4.3.2 genauer erläutert werden.

##### *Synthese im Labormaßstab:*

3 g magnetische Trägerpartikel wurden in 150 ml Wasser dispergiert und in einem 1 L Becherglas vorgelegt. In einem zweiten Becherglas wurden 1,96 g (14 mmol)  $\text{ZnCl}_2$ , 0,66 g (2,4 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,77 g (2,4 mmol)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in 60 ml Wasser gelöst und diese Salzlösung zur Partikeldispersion gegeben. 250 ml 0,15 M Natronlauge wurde unter starkem Rühren in die metallsalzhaltige Partikeldispersion geschüttet, was zum Ausfallen des Adsorbermaterials auf den magnetischen Partikeln führte. Diese magnetischen Adsorberpartikel wurden anschließend mittels Handmagneten abgetrennt und wieder in Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mittels Zugabe von konzentrierter Salzsäurelösung auf den Wert 7,5 eingestellt und die Partikel anschließend noch dreimal mit Wasser gewaschen.

##### *Synthese im großen Maßstab:*

Für eine typische Beschichtung im großen Maßstab wurden 200 g magnetische Trägerpartikel, dispergiert in 10 L Wasser, in einem 15 L Kunststofffass vorgelegt. In

einem separaten 5 L Kunststofffass wurden 74,0 g (0,54 mol)  $\text{ZnCl}_2$ , 24,4 g (90 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 29,0 g (90 mmol)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in 4 L Wasser gelöst und diese Salzlösung zur vorbereiteten Partikeldispersion gegeben. Parallel dazu wurden in einem weiteren 15 L Kunststofffass 15 L 0,15 M Natronlauge vorbereitet. Die beiden Flüssigkeiten wurden mithilfe einer Schlauchpumpe und eines statischen Mixers (Länge 286 mm, Innendurchmesser 9,3 mm) auf höchster Pumpleistung miteinander vermischt und in einem 30 L Kunststofffass aufgefangen. Nach dem magnetischen Abtrennen und Redispergieren in Wasser wurde der pH-Wert mittels Zugabe von Salzsäure auf 7,5 eingestellt und die Partikel im Anschluss dreimal mit Wasser gewaschen.

Im Zuge der Versuchsreihen wurden an dieser Synthesevorschrift folgende einzelne Änderungen vorgenommen:

- A) Die Konzentration der Natronlauge wurde auf 0,5 M erhöht.
- B) Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde bei der Synthese auf 60 °C eingestellt.
- C) Der Anteil an Adsorbermaterial am Adsorberpartikel wurde von 20 Gew.-% auf 10 Gew.-% reduziert. Dadurch ergaben sich folgende eingewogene Metallsalzmengen: 32,9 g (0,24 mol)  $\text{ZnCl}_2$ , 11,0 g (40 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 12,9 g (40 mmol)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
- D) Die beiden Flüssigkeiten wurden nicht mit der Schlauchpumpe zusammengesaugt, sondern durch Zugabe der Natronlauge zur Partikelsuspension vermischt.
- E) Es wurde ein größerer statischer Mixer (Länge 358 mm, Innendurchmesser 12,7 mm) als Mischelement verwendet.

### 7.2.4.2. Beschichtung mit Komplexverbindungen

#### *Funktionalisierung mit Zink-Triazol-Komplex<sup>19</sup>*

In einem Kugelmöhlbehälter (Volumen 2 ml, Durchmesser 3 mm, 5 Mahlkugeln aus Stahl) wurden 15 mg magnetische Kompositmikropartikel, 6,8 mg (0,05 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  und 10,4 mg (0,15 mmol) 1,2,4-1H-Triazol eingewogen und für 5 min bei 15 Hz in der Kugelmühle gemahlen. Um überschüssiges 1,2,4-1H-Triazol zu entfernen wurde der

---

<sup>19</sup> Die Experimente zur Funktionalisierung mit Zink-Triazol-Komplex wurden von Franziska Brede (Universität Würzburg) konzipiert und durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung ist Teil der Veröffentlichung F. A. Brede *et al.*, Chem. Commun., 2015, 51, 8687 und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet.

erhaltene braune Feststoff in eine Doppelkammerampulle überführt und in einem horizontalen Rohrfen mit einem Temperaturgradient von RT bis 120 °C ausgeheizt. Im Anschluss an die Synthese wurden die erhaltenen Partikel gewaschen. Dazu wurden 20 mg der Partikel in 20 ml Hexan unter inerten Gasbedingungen suspendiert und 5 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Partikel mit dem Handmagneten abgetrennt und bei einer Temperatur von 80 °C und vermindertem Druck für zwei Tage im Trockenschrank getrocknet.

### *Funktionalisierung mit lumineszierenden MOF-Verbindungen<sup>20</sup>*

Die Funktionalisierung mit MOFs wurde auf drei Weisen durchgeführt. Dabei wurde das MOF  $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$  verwendet, wobei als Lanthanid (Ln) Terbium (Tb) und Europium (Eu) zum Einsatz kamen.

- Mechanochemisch: Für die mechanochemische Modifikation wurde 85,0 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $\frac{2}{3}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$  bzw. 84,0 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$  zusammen mit 18,9 mg magnetischen Partikeln in einem Mahlgefäß zusammen mit vier 5 mm Mahlkugeln aus Stahl gemischt. Die Materialien wurden im Anschluss für 3 min mit einer Frequenz von 15 Hz mechanisch behandelt. Das Produkt wurde mithilfe eines Magneten von unmagnetischem Restmaterial getrennt.

- Solvothermal: Für die solvothermale Modifikation wurde 85,0 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $\frac{2}{3}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$  bzw. 84,0 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$  zusammen mit 18,9 mg magnetischen Partikeln und 0,8 ml Hexan in einer Duran-Glas-Ampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde anschließend wiederholt in flüssigem Stickstoff gefroren und entgast. Nach Evakuierung und Verschluss der Ampulle wurden die Partikel für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Im Anschluss wurde das Gemisch bei einer Heizrate von 20 °C/h auf 90 °C erhitzt, die Temperatur für 36 h gehalten und wieder mit einer Kühlrate von 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösemittel wurde im Anschluss unter Vakuum entfernt.

---

<sup>20</sup> Die Experimente zur Funktionalisierung mit MOF-Verbindungen wurden von Tobias Wehner (Universität Würzburg) konzipiert und durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung ist Teil der Veröffentlichung T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, **8**, 5445, und wird hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet.



- In-Situ Bildung: Für die In-Situ Bildung wurde 40,3 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{TbCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0,5\text{py}$  bzw. 39,8 mg (64,8  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{EuCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0,5\text{py}$  zusammen mit 30,3 mg (194  $\mu\text{mol}$ ) 4,4'-Bipyridin, 18,9 mg magnetischen Partikeln und 0,8 ml Hexan in einer Duran-Glas-Ampulle vorgelegt. Die weitere Vorgehensweise entsprach der Solvothermalsynthese. Das Produkt wurde magnetisch von den unmagnetischen Nebenprodukten getrennt.

### 7.2.4.3. Beschichtung mit Kohlenstoff<sup>21</sup>

20 g magnetische Kompositmikropartikel wurden in einem 1 L Kolben vorgelegt, mit einer Mischung aus 100 ml Furfurylalkohol und 300 ml Wasser vermischt und mit dem Magnetrührer für 1 h gerührt. Anschließend wurden die Partikel mit dem Handmagneten abgetrennt, der Überstand abdekantiert, 800 ml 1 M Salzsäure zugegeben und das Gemisch für weitere 5 h gerührt. Danach wurde der Feststoff magnetisch abgetrennt und fünfmal mit Wasser gewaschen. Der abgetrennte Feststoff wurde zunächst für 12 h bei Raumtemperatur und anschließend für 5 h im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Der trockene Feststoff wurde im Anschluss mit dem Mörser zerkleinert, in Keramiktiegel überführt und im Ofen pyrolysiert. Die Pyrolyse wurde bei einer Maximaltemperatur von 900 °C, einer Heizrate von 1 K/min, einer Haltezeit von 2 h und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zuletzt wurden die Partikel mit dem Mörser fein zerstoßen.

## 7.3. Untersuchungen zur Phosphatadsorption und -desorption in der Anwendung<sup>22</sup>

Die Versuche zur Phosphatadsorption wurden sowohl in mit Phosphat versetztem Wasser, als auch in kommunalem Abwasser durchgeführt. Die Abwasserproben für Laborversuche und Versuche im größeren Maßstab wurden allesamt dem Abfluss des Landesforschungsklärwerks (LFKW) des Landes Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart entnommen. Aufgrund der vorherigen Behandlung in der Kläranlage war die Phosphatkonzentration im verwendeten Abwasser relativ gering und wurde deshalb durch die Zugabe von ortho-Phosphorsäure auf einen Wert von etwa 10 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$  eingestellt.

---

<sup>21</sup> Die Versuchsbeschreibung ist Teil der Veröffentlichung M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact. 2019, 36, 1800537 und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet.

<sup>22</sup> Die Versuche zur Phosphatadsorption und -desorption, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sind allesamt von Asya Drenkova-Tuhtan konzipiert und durchgeführt. Die Beschreibungen in Kapitel 7.3.1 sind in A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Colloids Surf., A, 2016, 488, 145 veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Die Beschreibungen in Kapitel 7.3.2 sind in A. Drenkova-Tuhtan *et al.*, Water Res., 2017, 109, 77 veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet.

### 7.3.1. Screeningversuche im Labormaßstab ohne magnetische Partikel

Die Adsorptionsuntersuchungen für die Screeningversuche zu den Adsorbermaterialien wurden allesamt im Batch-Verfahren durchgeführt. Dafür wurde mithilfe von ortho-Phosphorsäure eine Konzentration von ca. 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P eingestellt. Die Konzentration des Adsorbermaterials wurde auf 200 mg/L festgelegt und die Versuche mit einem Gesamtvolumen von 100 ml durchgeführt. Der pH-Wert wurde dabei in allen Reaktionsgefäßen durch Zugabe geringer Mengen an Schwefelsäure im neutralen Bereich 7-8 gehalten. Lediglich bei den Versuchen zur Ermittlung der Selektivität der Materialien gegenüber Phosphat-Ionen im Abwasser wurde auf den Einsatz der Schwefelsäure verzichtet, um die Ergebnisse möglichst nicht zu beeinflussen.

Die Reaktionsgemische wurden mithilfe eines Magnetrührers bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Diese Zeitspanne hatte sich im Vorhinein als ausreichend herausgestellt, um das Gleichgewicht der Adsorptionsreaktion in jedem Fall zu erreichen. Jeweils nach 1 h und nach 24 h wurde eine Probe zur Analyse der Phosphataufnahme genommen. Diese Proben wurden vor der Analyse mittels Zentrifuge behandelt, um eine fest-flüssig-Trennung herbeizuführen. Anschließend an die Zentrifugation wurde der Überstand mithilfe eines 0,45 µm Membranfilters gefiltert und die Phosphatkonzentration spektrophotometrisch unter Zuhilfenahme der Ammoniummolybdat-Methode nach DIN EN ISO 6678:2004 analysiert.<sup>[302]</sup>

Die Adsorptionskapazität gegenüber Phosphat pro Masse an Adsorbermaterial wurde über den Unterschied von ursprünglicher zu finaler Phosphatkonzentration in Lösung über folgende Formel (20) berechnet

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m}, \quad (20)$$

mit der Adsorptionskapazität im Gleichgewicht  $q_e$ , der Anfangskonzentration  $C_0$ , der Gleichgewichtskonzentration  $C_e$ , dem Volumen der Probe  $V$  und der trockenen Masse an Adsorbermaterial  $m$ .

Die Adsorptionseffizienz  $R_{ads}$  wurde über folgende Formel (21) berechnet

$$R_{ads}(\%) = (C_0 - C_t) \cdot \frac{100}{C_0}, \quad (21)$$

wobei  $C_0$  und  $C_t$  die Phosphorkonzentrationen zu Beginn und nach einer bestimmten Zeit  $t$  darstellen.

Für die Desorptionsversuche wurden die Phosphat-beladenen Adsorbermaterialien durch Zentrifugation aus der Adsorptionslösung entfernt und vor der weiteren Behandlung zweimal mit Wasser gewaschen, um eventuell nicht gebundenes Phosphat zu beseitigen. Im Anschluss wurde das Material in 100 ml der entsprechenden Desorptionslösung suspendiert und für 1 h bei Raumtemperatur (25 °C) gerührt. Der Feststoff wurde im Anschluss durch Zentrifugieren entfernt und der Überstand nach gelöstem Phosphat untersucht. Die Desorptionseffizienz  $R_{des}$  wurde anschließend berechnet als das Verhältnis zwischen desorbierter Phosphatmenge  $q_d$  und vorher adsorbierter Phosphatmenge  $q_a$ , nach folgender Formel (22):

$$R_{des}(\%) = \left(\frac{q_d}{q_a}\right) \cdot 100 \quad (22)$$

### 7.3.2. Zyklischer Einsatz der magnetischen Adsorberpartikel

Die Versuche zum zyklischen Einsatz der magnetischen Adsorberpartikel mit dem ZnFeZr-Adsorbermaterial wurden allesamt im Batch-Verfahren und mit zwei unterschiedlichen Batch-Volumina durchgeführt.

#### *Versuchsdurchführung im Labormaßstab:*

Für die Versuche im Labormaßstab wurde ein Batch-Volumen von 10 L gewählt. Die Versuche wurden mit dem Ablauf der Kläranlage als Medium durchgeführt, wobei die Phosphatkonzentration, wie bereits erwähnt, durch Zugabe von Phosphorsäure auf 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P eingestellt wurde. Für den Anteil von ZnFeZr-Material am Gesamtpartikel wurde 32 Gew.-% festgelegt. Die Konzentration der Adsorberpartikel betrug 3,3 g/L, sodass eine Konzentration an ZnFeZr-Adsorbermaterial von ca. 1 g/L resultierte. Für die Adsorptionsreaktion wurden die Adsorberpartikel für 20 min in der zu behandelnden Flüssigkeit durch Rühren dispergiert und anschließend mithilfe einer Magnetplatte abgetrennt. Die anschließende Desorptionsreaktion wurde in 10 L 1 M NaOH durchgeführt. Die Kontaktzeit wurde ebenfalls auf 20 min festgelegt und die Partikel im Anschluss wieder mit einer Magnetplatte abgetrennt. Zwischen Adsorption und Desorption wurde kein Waschschrift zwischengeschaltet. Diese Prozedur wurde insgesamt 19-mal wiederholt, wobei für die Adsorption stets neues Medium, für die Desorption jedoch immer die gleiche Lösung verwendet wurde.

### *Versuchsdurchführung im Technikumsmaßstab:*

Für die Versuche im Technikumsmaßstab wurden Adsorberpartikel mit einem Anteil an ZnFeZr-Adsorbermaterial von ca. 23 Gew.-% verwendet. Die Adsorption wurde in einem Volumen von 100 L durchgeführt, wobei wie bei den Versuchen im Labormaßstab der Kläranlagenablauf verwendet und die Phosphatkonzentration durch Zugabe von Phosphorsäure auf 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P eingestellt wurde. Die Konzentration der Adsorberpartikel betrug 4,4 g/L, um eine Konzentration an ZnFeZr-Adsorbermaterial von ca. 1 g/L zu erreichen. Im Anschluss an den Adsorptionsprozess mit einer Dauer von 20 min wurden die Adsorberpartikel mithilfe eines magnetischen Trommelabscheiders und eines nachgeschalteten Hochgradientmagnetseparators aus der Flüssigkeit entfernt. Die anschließende Desorptionsreaktion wurde in 30 L 1 M NaOH mit einer Dauer von 20 min durchgeführt. Diese Desorptionslösung wurde für alle durchgeführten Zyklen verwendet. Die anschließende Abtrennung des magnetischen Materials erfolgte durch den Einsatz einer Magnetplatte. Auch hier wurde zwischen den einzelnen Adsorptions- und Desorptionsschritten keine Waschung der Adsorberpartikel durchgeführt. Insgesamt wurden 20 aufeinanderfolgende Adsorptions-Desorptions-Zyklen durchgeführt. Ein Zyklus nahm dabei jeweils einen ganzen Arbeitstag in Anspruch.

Im Verlauf der Durchführung kam es zum Verlust von Partikelmaterial, wodurch die Partikelkonzentration absank. Um die Konzentration dennoch auf etwa konstantem Niveau zu halten, wurde das behandelte Volumen bei der Adsorption in zwei Schritten zunächst auf 60 L (ab Zyklus 11) und dann auf 40 L (ab Zyklus 16) abgesenkt.

### *Analyse:*

Jeweils vor der magnetischen Abtrennung nach der Adsorption bzw. Desorption wurde eine Probe der Partikeldispersion entnommen und die magnetischen Partikel mit dem Handmagneten abgetrennt. Anschließend wurde die Phosphatkonzentration des Überstands spektrophotometrisch unter Zuhilfenahme der Ammoniummolybdat-Methode nach DIN EN ISO 6678:2004 analysiert.<sup>[302]</sup> Die Adsorptions- bzw. Desorptionseffizienz ( $R_{ads}$ ,  $R_{des}$ ) wurde entsprechend den Gleichungen in Kapitel 7.3.1 berechnet.

## 7.4. Untersuchungen zur Funktionsweise des ZnFeZr-Adsorbermaterials<sup>23</sup>

### 7.4.1. Synthese der Probenmaterialien

Für die Untersuchungen zur Funktionsweise des ZnFeZr-Adsorbermaterials wurden Proben nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Herstellungsmethode synthetisiert. Die hergestellten Proben unterscheiden sich in der Zusammensetzung bzw. dem Verhältnis der enthaltenen Metallionen zueinander. In Tabelle 6 sind die Zusammensetzungen der acht untersuchten Proben dargestellt. Eine genauere Beschreibung der Proben sowie Begründungen zu den jeweils getroffenen Veränderungen zwischen den Materialien sind in Kapitel 4.2.2 dargelegt. Ein kleiner Teil jeder Probe wurde anschließend bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und mittels XRD-, REM- und BET-Messungen analysiert.

### 7.4.2. Durchführung der Versuche zur Phosphatadsorption

#### *Adsorptionskinetik:*

Die Messungen zur Bestimmung der Adsorptionskinetik wurden im Batch-Verfahren und in mit Phosphat versetztem Wasser durchgeführt. Mithilfe von ortho-Phosphorsäure wurde der Phosphatgehalt auf 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P eingestellt, wobei der pH-Wert im Bereich zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Als Adsorberkonzentration wurde 200 mg/L gewählt und die Adsorptionszeit wurde zwischen 1 und 60 min variiert. Für jeden Versuch wurde ein Flüssigkeitsvolumen von 40 ml angesetzt. Die fest-flüssig-Trennung wurde mithilfe einer Laborzentrifuge durchgeführt und der Überstand zusätzlich mit einem 0,45 µm Membranfilter gefiltert, um eventuelle Feststoffrückstände zu entfernen. Das noch im Überstand vorhandene Phosphat wurde mithilfe von ICP-OES-Messungen ermittelt. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden anschließend mithilfe von pseudo-first-order und pseudo-second-order Kinetikmodellen analysiert.

#### *Adsorptionsisothermen:*

Die Ermittlung der Adsorptionsisothermen wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie die zuvor beschriebenen Messungen zur Adsorptionskinetik. Es wurde ebenfalls mit Phosphat versetztes Wasser mit einer Phosphatkonzentration von 10 mg/L PO<sub>4</sub>-P und einem pH-Wert im Bereich 7 - 8 verwendet. Der Gehalt an Adsorbermaterial wurde hingegen zwischen 10 und 2000 mg/L variiert. Je geringer die Adsorberkonzentration,

---

<sup>23</sup> Die Versuchsbeschreibungen in Kapitel 7.4 sind Teil der Veröffentlichung M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180 und werden hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet.

umso größer wurde die Menge der Phosphatlösung gewählt, um ein genaueres Einstellen der Konzentrationen zu gewährleisten. Tabelle 11 zeigt die Adsorberkonzentration mit der jeweiligen Ansatzgröße.

**Tabelle 11:** Konzentration des Adsorbermaterials ZnFeZr und die dazugehörige Ansatzgröße für die Versuche zur Ermittlung der Isothermen der Phosphat-Adsorption.

Konzentration (mg/L)	10	20	35	50	100	200	350	500	1000	2000
Ansatzgröße (mL)	1000	1000	1000	500	500	250	250	250	50	50

Die Mischungen wurden bei Raumtemperatur für 4 h bei 650 rpm gerührt, um das Erreichen des Gleichgewichtszustands zu gewährleisten. Die Proben wurden im Anschluss analog zu den Proben der Kinetikmessungen behandelt, also mittels Zentrifuge abgetrennt, der Überstand mittels Membranfilter (0,45  $\mu\text{m}$ ) filtriert und die Phosphatkonzentration des Überstandes mittels ICP-OES-Messungen ermittelt. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden anschließend mithilfe von Adsorptionsmodellen nach Freundlich, Langmuir und BET analysiert.

#### 7.4.3. Probenvorbereitung für FTIR-, XAFS- und Mößbauer-Messungen

Zur Vorbereitung der FTIR-, XAFS- und Mößbauer-Messungen wurden die Proben kontrolliert mit Phosphat beladen. Dafür wurde ein Teil der hergestellten Adsorber mit phosphathaltigem Wasser gemischt (Phosphatkonzentration 100 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$ ). Die Mischung wurde für 5 h gerührt, der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und anschließend mit Wasser gewaschen, um nicht adsorbiertes Phosphat zu entfernen. Sowohl die mit Phosphat beladenen als auch die unbehandelten Proben wurden anschließend über den Zeitraum von einem Tag bei 80 °C unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend mittels Mörser zu feinem Pulver zerrieben.

### 7.5. Untersuchungen zur Funktionsweise der lumineszierenden Kompositpartikel<sup>24</sup>

Für die Untersuchungen zur Wasserdetektion wurden getrocknete Lösemittel Hexan und Toluol verwendet. Die Versuche wurden außerdem unter ständiger inerter Gasatmosphäre

<sup>24</sup> Die Versuchsbeschreibungen in Kapitel 7.5 sind Teil der Veröffentlichung T. Wehner *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5445 und werden hier mit Erlaubnis der American Chemical Society wiederverwendet.

durchgeführt. Der Wassergehalt wurde unter Zuhilfenahme von Eppendorf-Pipetten auf die Werte 0 %, 0,1 %, 0,7 %, 1,4 %, 2,9 % und 10 % bezogen auf die Menge an Feststoff in Gew.-%, eingestellt. Die erhaltenen Mischungen wurden ständig gerührt, um einer Entmischung entgegenzuwirken. Für einen typischen Versuch wurden 2 mg der lumineszierenden Kompositpartikel zu 0,5 ml des wasserhaltigen Lösemittels gegeben, das Gemisch in einer inerten Glasampulle verschlossen und die Partikel durch den Einsatz eines Ultraschallbades in der Flüssigkeit dispergiert. Die Partikel wurden anschließend magnetisch von der wasserhaltigen Lösung getrennt und die Aktivität der lumineszierenden Beschichtung mittels Photolumineszenz-Spektroskopie analysiert.

### **7.6. Untersuchungen zur Funktionsweise der Kohlenstoff-beschichteten Kompositpartikel<sup>25</sup>**

#### **7.6.1. Adsorption von Methylenblau**

Alle Untersuchungen zur Adsorption und Regeneration der Kohlenstoff-beschichteten Kompositpartikel wurden in einem Lösemittelgemisch aus Wasser und Ethanol mit einem Volumenverhältnis Wasser : Ethanol = 9 : 1 durchgeführt.

##### *Adsorptionskinetik*

Die Messungen zur Bestimmung der Adsorptionskinetik wurden im Batch-Verfahren in mit Methylenblau versetztem Lösemittel mit einer Konzentration von 100 mg/L durchgeführt. Als Partikelkonzentration wurde 4 g/L gewählt und die Adsorptionszeit wurde zwischen 10 und 240 min variiert. Für jeden Versuch wurde ein Flüssigkeitsvolumen von 25 ml angesetzt. Die fest-flüssig-Trennung wurde mithilfe eines Handmagneten durchgeführt. Die Menge des noch im Überstand vorhandenen Farbstoffs wurde mithilfe von UV/Vis-Messungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Peak-Intensität im Absorptionsspektrum ermittelt und mithilfe einer Kalibrierkurve in die Farbstoffkonzentration umgerechnet. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden anschließend mithilfe von pseudo-first-order und pseudo-second-order Kinetikmodellen analysiert.

---

<sup>25</sup> Die Versuchsbeschreibung ist Teil der Veröffentlichung M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact. 2019, 36, 1800537 und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet.

### *Adsorptionsisothermen*

Die Messungen zu den Adsorptionsisothermen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie die zuvor beschriebenen Messungen zur Adsorptionskinetik. Die Partikelkonzentration wurde auf 4 g/L, die Konzentration des im Lösemittel gelösten Methylenblau wurde zwischen 75 und 250 mg/L variiert. Die Proben wurden im Anschluss analog zu den Proben der Kinetikmessungen behandelt, also mittels Handmagneten abgetrennt und die Farbstoffkonzentration des Überstandes mittels UV/Vis-Messungen ermittelt. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden anschließend mithilfe von Adsorptionsmodellen nach Freundlich und Langmuir analysiert.

### **7.6.2. Regeneration mittels elektrochemischer Behandlung**

Für die Untersuchungen zur elektrochemischen Regeneration der Kohlenstoffbeschichteten Kompositpartikel wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt. Zum einen wurde das angelegte elektrische Potential während des Versuchs variiert und zum anderen wurden die Partikel in drei aufeinanderfolgenden Zyklen eingesetzt.

#### *Variation des elektrischen Potentials*

Die Versuche zum Einfluss des elektrischen Potentials auf die Regeneration der mit Methylenblau beladenen Partikel wurden in mehreren aufeinander folgenden Schritten durchgeführt. Zunächst wurden 70 mg der Kohlenstoffbeschichteten Kompositpartikel mit 20 ml einer Methylenblau-Lösung der Konzentration 400 mg/L vermischt, um eine vollständige Beladung mit Farbstoff zu gewährleisten. Nach dem magnetischen Abtrennen wurden die Partikel einmal mit Lösemittel gewaschen, um zurückgebliebene Farbstofflösung zu entfernen. Anschließend wurden sie in einen Plattenkondensatoraufbau eingebracht, mit einem Handmagneten in Position gehalten und mit dem gewünschten elektrischen Feld (0 - 1120 V/m) beaufschlagt, wobei gleichzeitig Lösemittel mit konstanter Flussgeschwindigkeit über die Partikel geströmt wurde, ohne einen Kontakt zwischen den Kondensatorplatten herzustellen. Nach einer Behandlungszeit von 1 min wurden die Partikel für 5 min mit 10 ml einer 10 mg/L Farbstofflösung vermischt, die Partikel anschließend wieder mit dem Handmagneten entfernt und die Farbstoffkonzentration des Überstandes mittels UV/Vis-Spektroskopie gemessen.



### *Verwendung in aufeinanderfolgenden Adsorptions-Regenerations-Zyklen*

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie im vorigen Kapitel beschrieben. Nachdem die Kohlenstoff-beschichteten Partikel anfangs mit Methylenblau beladen wurden, wurden drei aufeinanderfolgende Regenerations-Adsorptions-Zyklen durchgeführt, wobei als elektrisches Feld jeweils entweder 80 V/m oder 400 V/m angelegt wurde. Die Versuche bestanden aus den folgenden Schritten: 1. Beaufschlagung der Partikel mit elektrischem Potential, während sie für 1 min mit Lösemittel überströmt wurden. 2. Dispergierung der Partikel in einer Lösung von Methylenblau mit einer Konzentration von 10 mg/L für 5 min. 3. Entfernung der Partikel mit dem Handmagneten und Sammeln des Überstandes. 4. Rückführung der Partikel in den Plattenkondensatoraufbau. Von den jeweils gesammelten Überständen nach der magnetischen Abtrennung wurde die Restkonzentration an Methylenblau mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.

### **7.7. Analysemethoden**

#### *XAFS-Spektroskopie (X-Ray adsorption fine structure)<sup>26</sup>*

Für die XAFS-Untersuchungen wurden aus den Pulverproben mithilfe von Zellulose Pellets mit bestimmter Dicke für die jeweiligen gemessenen Absorptionskanten hergestellt. Die XAFS-Spektren wurden je nach Probe an der K-Kante von Zirkonium (17998 eV), Zink (9659 eV) bzw. Eisen (7112 eV) im Transmissions-Modus aufgenommen. Die Messungen der Adsorbentmaterialien wurden von Wojciech Szczerba, Ana Guilherme Buzanich und Heinrich Riesemeier an der BAMline beamline an der Bessy II Lichtquelle in Berlin durchgeführt. Die Messungen zu den magnetischen Nanopartikeln wurden von Olga Safonova an der Super-XAS beamline am Swiss Light Source Synchrotron Laboratory in Villigen durchgeführt. Die Photonenenergie der eingestrahlten Röntgenstrahlung wurde mithilfe eines Si(111)-Doppelkristall-Monochromator eingestellt und eventuell auftretende Übertöne mithilfe eines doppelten Multilayer-Spiegels als Low-Pass-Filter unterdrückt. Der Partialdruck von Luft, Kr und Ar in der Ionisationskammer wurde für die jeweilige Absorptionskante der entsprechenden Elemente so gewählt, dass in der ersten Kammer, in der die eingestrahlte Intensität ermittelt wird, eine Transmissionsrate von ca. 90 % herrschte und in der

---

<sup>26</sup> Die XAFS-Spektroskopie-Messungen wurden von Wojciech Szczerba (BAM) sowie weiteren Mitarbeitern des BAM (Ana Guilherme Buzanich, Heinrich Riesemeier), der AGH University of Science and Technology (Marcin Sikora) und dem PSI (Olga Safonova) durchgeführt und ausgewertet.

zweiten Kammer nach Durchtritt durch die Probe noch etwa 30 % Transmission vorlag. Der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) Bereich wurde mit einer Schrittweite von 0,5 eV an der Kante und 1 eV überhalb der Kante gemessen. Der ausgedehnte XAFS-Bereich (extended XAFS, EXAFS) wurde bis  $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer konstanten Schrittweite im  $k$ -Raum von  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen. Im Anschluss wurden die Spektren der standard Datenbehandlung nach dem IFFEFIT-Softwarepaket unterzogen.<sup>[285,303]</sup> Die hierin gezeigten numerischen Analysen des EXAFS-Teils wurden unter Verwendung des sogenannten FEFF-Code<sup>[304]</sup> von Wojciech Szczerba durchgeführt.

### *Mößbauer-Spektroskopie (MS)*<sup>27</sup>

Die  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Absorptionsspektren wurden unter Einsatz einer  $^{57}\text{Co}$  Quelle in Rh-Matrix durchgeführt. Ein Mößbauer-Spektrometer des elektromechanischen Typs wurde im Modus der konstanten Beschleunigung verwendet. Die Röntgenstrahlen mit einer Energie von 14,4 keV wurden mit einem Proportionalzähler detektiert und die Bahngeschwindigkeit mit einer metallischen Eisenfolie kalibriert. Die Spektren wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate (KQ-Methode) analysiert.

### *Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)*

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert, wobei die Elektronen in die Oberfläche der Probe eindringen und mit dieser auf verschiedene Arten wechselwirken. Zum einen werden sogenannte Sekundärelektronen erzeugt mit deren Detektion die Topografie der Probe dargestellt werden kann. Außerdem können die eingestrahnten Elektronen zurückgestreut werden. Da die Energie der zurückgestreuten Elektronen abhängig ist von der mittleren Ordnungszahl der Materials, kann durch deren Detektion zwischen verschiedenen Materialien unterschieden werden und so ein Materialkontrastbild dargestellt werden.<sup>[305]</sup> Das Einstrahlen von Elektronen auf die Probe bedingt zudem die Erzeugung von Röntgenstrahlung, die spezifisch für das jeweilige Element ist. Durch die Detektion und energetische Auflösung dieser Strahlung kann die elementare Zusammensetzung der Probe ermittelt werden (EDX).<sup>[306]</sup>

---

<sup>27</sup> Die Mößbauer-Spektroskopie-Messungen wurden von Wojciech Szczerba (BAM) sowie Mitarbeitern der AGH University of Science and Technology (Jan Żukrowski, Marek Przybylski) durchgeführt und ausgewertet.

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden an einer Zeiss Supra 25 SEM mit einer Feldemission von 3 keV durchgeführt. Für die EDX-Untersuchungen wurden eine Feldemission von 10 keV und ein Arbeitsabstand von 8 mm gewählt.

### *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>28</sup>*

Im Transmissionselektronenmikroskop wird die zu untersuchende Probe, ähnlich wie beim Rasterelektronenmikroskop, mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Jedoch ist hier die Probe sehr dünn präpariert, sodass die auftreffenden Elektronen das Objekt durchstrahlen können und in Transmissionsrichtung detektiert werden. Beim Durchtritt durch die Probe kommt es zu Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Probenmaterial, wie inelastischen Streuprozessen oder Rutherford-Streuung, wobei sich sowohl die Bewegungsrichtung (Rutherford-Streuung) als auch die Bewegungsenergie (inelastische Streuung) ändern kann. Durch Blenden werden die durchtretenden Elektronen so gefiltert, dass nur nicht gestreute Elektronen passieren und detektiert werden können. Da Elektronen an Atomen mit höherer Ordnungszahl bzw. an Objektteilen mit größerer Dicke mehr gestreut werden, können Rückschlüsse auf den Probenaufbau und die Probenzusammensetzung gezogen werden.<sup>[307]</sup>

Die Messungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) FEI Titan bei einer Energie von 300 keV durchgeführt. Dafür wurden die untersuchten Nanopartikel auf eine ultradünne perforierte Kohlenstoffschicht aufgebracht und sowohl Struktur, Form, als auch Größe analysiert. Die quantitative Analyse der TEM-Aufnahmen wurde dazu verwendet, die mittlere Partikelgröße sowie die Partikelgrößenverteilung jeder Probe zu ermitteln. Der Partikeldurchmesser wurde durch Anlegen runder Kreise auf die Partikel angenähert, wobei jeweils 60 Partikel pro Probe vermessen wurden.

### *Röntgenbeugung (XRD)*

Röntgenbeugungsmessungen bei Pulvern werden dazu genutzt, die kristalline Struktur einer Probe zu analysieren. Dabei wird sich zunutze gemacht, dass auf die Probe gestrahlte Röntgenstrahlung an den Kristallebenen gebeugt wird und je nach vorliegender Kristallstruktur und Winkel, unter dem eingestrahlt wird, es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz kommt. Das Beugungsmuster, welches über den Bereich  $2\theta = 0^\circ - 90^\circ$  aufgenommen wird, stellt den Fingerabdruck des kristallinen Materials dar.

---

<sup>28</sup> Die TEM-Untersuchungen wurden von Aleksey Shmeliov and Valeria Nicolosi (Trinity College Dublin) durchgeführt und ausgewertet.

Die XRD-Messungen wurden mit getrockneten und gemörserten Proben durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Empyrean Series 2 der Firma PANalytical. Für die Messungen wurde Cu K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge  $\lambda = 0,15406$  nm) eingesetzt und eine Schrittweite von  $0,013$   $2\theta$  bei einer Verweildauer von  $10,2$  s verwendet. Die Zuordnung der Reflexe wurde auf Grundlage von PDF-4 des International Centre for Diffraction Data (ICDD)<sup>[308]</sup> bzw. mithilfe der an entsprechender Stelle angegebenen Quellen durchgeführt.

Die temperaturabhängigen XRD-Messungen wurden mit Furanharz-beschichteten magnetischen Trägerpartikeln während der Pyrolyse durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Empyrean Series 2 der Firma PANalytical. Für die Messungen wurde Co K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge  $\lambda = 0,179$  nm) eingesetzt und eine Schrittweite von  $0,0394$   $2\theta$  bei einer Gesamtmessdauer jedes Diffraktogramms von  $100$  s verwendet. Zudem wurde die Probenkammer HTK 2000N der Firma Anton Paar mit einer Platin Heizplatte verwendet. Für einen besseren Vergleich der  $2\theta$ -Werte der erhaltenen Diffraktogramme, bei denen die Co-Quelle verwendet wurde, wurden diese bei der Auswertung in entsprechende  $2\theta$ -Werte von Cu K $\alpha$ -Strahlung umgerechnet. Um die Bedingungen der Pyrolyse möglichst genau nachstellen zu können, wurde die Probe ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Währenddessen wurde bei festgelegten Temperaturen und alle  $15$  Minuten während der Haltezeit bei  $900$  °C eine Messung durchgeführt. Die Zuordnung der Reflexe wurde auch hier auf Grundlage von PDF-4 des International Centre for Diffraction Data (ICDD)<sup>[308]</sup> bzw. mithilfe der an entsprechender Stelle angegebenen Quellen durchgeführt.

### *Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Vibrationsmagnetometer)*

Der experimentelle Aufbau zur Messung magnetischer Eigenschaften einer schwingenden Probe wurde erstmals von Simon Foner im Jahr 1959 vorgeschlagen.<sup>[309]</sup> Die zu untersuchende Probe wird in ein äußeres homogenes Magnetfeld positioniert und mithilfe eines Piezo-Aktuators in periodische Schwingungen versetzt. Die periodische Schwingung führt nach dem Faraday-Gesetz zu Änderungen im magnetischen Fluss. Dadurch wird in sogenannten Pickup-Spulen eine Spannung induziert, von der auf die magnetischen Eigenschaften der Probe geschlossen werden kann. Durch die komplexe Anordnung der Pickup-Spulen kann der gerätespezifische Fehler der Messung minimiert werden,<sup>[310]</sup> wodurch eine hohe Genauigkeit der Messung erreicht und damit auch Proben mit sehr schwachen magnetischen Eigenschaften gemessen werden können.

Aufgrund der Genauigkeit der Messmethode spielt die Probenpräparation für die Magnetisierungsmessung eine entscheidende Rolle. Alle Proben wurden deshalb vor der Messung im Trockenschrank getrocknet (Temperatur typischerweise 50 - 80 °C bei einem Druck von unter 0,1 mbar). Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass Restflüssigkeit zurückblieb, oder zwischen Trocknung und Messung über die Luftfeuchtigkeit wieder Wasser aufgenommen wurde. Da die Messwerte immer auf die Masse der jeweiligen Probe bezogen sind, muss zudem darauf geachtet werden, diese so genau wie möglich zu bestimmen. Bei einer typischerweise sehr kleinen Probenmenge von 5 - 15 mg ist hier ein vergleichsweise großer Fehler zu erwarten. Beim Vergleich der Sättigungsmagnetisierungen unterschiedlicher Proben sollte dieser mögliche Fehler beachtet werden.

Die magnetischen Eigenschaften wurden mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM, VersaLab™ 3T, Cryogen-free Vibrating Sample Magnetometer) ermittelt. Die Messung der magnetischen Hysterese wurde bei einer Temperatur von 293 K (20 °C) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das äußere magnetische Feld von -30 kOe bis +30 kOe mit einer Schrittweite von 100 Oe s<sup>-1</sup> zyklisch verändert, wobei zwei aufeinanderfolgende Messzyklen durchgeführt wurden. Um den Bereich um den Nullpunkt besser auflösen zu können, wurde zwischen -5 kOe und +5 kOe eine Schrittweite von 5 Oe s<sup>-1</sup> verwendet.

### *Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma wird eine Lösung der zu untersuchenden Elemente als Aerosol in ein induktiv generiertes Ar Plasma gesprüht. Die dabei erzeugte und freiwerdende Strahlung ist charakteristisch für das jeweilige Element. Mithilfe eines Gitterspektroskopsystems kann die charakteristische Strahlung für viele Elemente gleichzeitig nachgewiesen werden. Durch die Integration über die Flächen der charakteristischen Emissions-Peaks und den Vergleich mit Standards kann auf die quantitative Zusammensetzung der Probe geschlossen werden.<sup>[311]</sup>

Die Messungen wurden an einem Varian Vista-Pro CCD Simultaneous Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) durchgeführt. Pulverproben wurden für die Messung in konzentrierter Salzsäure oder einer Mischung aus konzentrierter

Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und dann ohne weitere Vorbehandlung vermessen. Proben von bereits gelösten Elementen wurden ohne weitere Vorbehandlungen analysiert.

*Messung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffsorption nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET)*

Mithilfe der Stickstoffsorption kann die spezifische Oberfläche eines Materials ermittelt werden. Dafür wird dem zu untersuchenden Material zunächst durch Erhitzen unter vermindertem Druck jegliches vorhandene Wasser oder gebundene Gas entzogen. Anschließend wird Stickstoff an seinem Siedepunkt (77 K) zugegeben und die Adsorption auf der Oberfläche des Materials durch Veränderungen des Drucks detektiert. Unter der Annahme, dass ein Stickstoffmolekül  $16,2 \text{ \AA}^2$  an Fläche belegt,<sup>[312]</sup> wenn es auf der Oberfläche adsorbiert, kann über die gemessene verbrauchte Stickstoffmenge auf die spezifische Oberfläche zurückgeschlossen werden. Die erhaltenen charakteristischen Isothermen beinhalten außerdem Informationen über die Porosität der Probe sowie die Beschaffenheit der Poren.<sup>[313]</sup>

Die Messungen an Adsorbermaterial für Phosphat wurden mit einem Quantachrome Instruments Autosorb-3B an entgasten und getrockneten Proben durchgeführt (110 °C,  $10^{-3}$  mbar, 16 h). Die Messungen an Kohlenstoff-beschichteten Trägerpartikeln wurden mit einem Micromeritics 3Flex an entgasten und getrockneten Proben durchgeführt (80 °C,  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar, 24 h). Die BET-Analyse erfolgte nach DIN66131.<sup>[314]</sup>

*Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)*

Bei der Infrarotspektroskopie werden meist organische Moleküle mit Licht aus dem Infrarotbereich bestrahlt. Durch die eingebrachte Strahlung werden die Moleküle in charakteristische Schwingungen versetzt. Durch Fourier-Transformation wird das erhaltene Interferogramm in ein Spektrum umgewandelt, bei welchem die entstandenen charakteristischen Banden den funktionellen Gruppen im Molekül zugeordnet werden können.

Die FTIR-Untersuchungen wurden an einem Nicolet Magna-IR 760 Spectrometer E.S.P. durchgeführt. Die untersuchten Materialien wurden dafür unter Einsatz von KBr zu Presslingen verarbeitet.

### *Fraunhofer Beugung (FB)*

Mit der Fraunhofer Beugung können Partikelsysteme im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf ihre Größe untersucht werden. Die eingestrahlte Laserstrahlung wird von den Partikeln gestreut, wodurch ein Beugungsmuster in Transmissionsrichtung entsteht, welches der Fourier Transformation des untersuchten Objekts entspricht. Dabei ist der Abstand zwischen den Beugungsringen reziprok proportional zur Partikelgröße. Durch eine spezielle Anordnung von Detektoren kann so die Partikelgröße bestimmt werden.<sup>[315,316]</sup>

Die Messungen der Fraunhofer-Beugung wurden an in Wasser dispergierten Proben an einem Malvern Mastersizer S durchgeführt.

### *Photometrische Bestimmung der Phosphatkonzentration*<sup>29</sup>

Für die Bewertung der Wirksamkeit der entwickelten Phosphatadsorber wurde die Phosphatkonzentration mithilfe der Ammoniummolybdat-Methode spektroskopisch nach DIN-EN-ISO 6878:2004 bestimmt.<sup>[302]</sup> Das gelöste Phosphat wird zunächst in einen Antimon-Phosphor-Molybdat-Komplex überführt, welcher anschließend mit Ascorbinsäure quantitativ zu einen tiefblauen Molybdän-blau Komplex umgesetzt wird. Die Konzentration wird anschließend photometrisch bei einer Wellenlänge von 880 nm bestimmt, indem die Abschwächung der Strahlung im Vergleich zu einer bekannten Kalibrierungskurve ausgewertet wird.

### *Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie)*<sup>30</sup>

Für die Photolumineszenz-Spektroskopie wurde ein HORIBA Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 Spectrometer ausgerüstet mit einer 450 W Xe Lampe und einer Photomultiplier-Röhre des Typs R928P verwendet. Alle Proben wurden als Feststoff in spektroskopisch reinen Quarz-Küvetten bei Raumtemperatur analysiert, wobei sowohl das Anregungs- als auch das Emissionsspektrum aufeinanderfolgend aufgenommen wurden. Um eventuelle Umgebungsfeuchte auszuschließen, wurden die Messungen in speziellen verschlossenen Küvetten durchgeführt.

---

<sup>29</sup> Die photometrische Bestimmung der Phosphatkonzentration wurde von Asya Drenkova-Tuhtan (Universität Stuttgart) durchgeführt.

<sup>30</sup> Die Messungen zur Photolumineszenz-Spektroskopie wurden von Tobias Wehner (Universität Würzburg) durchgeführt.

### *UV/Vis-Spektroskopie*

Die UV/Vis-Spektroskopie wird in der Regel für die Untersuchung von organischen Molekülen verwendet. Die in Lösung befindliche Probe wird mit Licht im Wellenlängenbereich von UV- und sichtbarem Licht bestrahlt, wobei es abhängig vom Aufbau des Moleküls zur Absorption charakteristischer Wellenlängen des Spektrums kommt. Über die Intensität der erhaltenen Absorptions-Peaks kann auf die Konzentration des gelösten Stoffes geschlossen werden.

Die Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden an einem Specord 50 der Firma Analytik Jena AG durchgeführt. Die Farbstofflösungen wurden dafür so mit Lösemittel verdünnt, dass sie im Messbereich des Gerätes lagen und der Wellenlängenbereich von 200 - 800 nm abgefahren. Im Anschluss wurde eine eventuelle Verdünnung wieder herausgerechnet.

### *Dynamische Differenzkalorimetrie mit Thermogravimetrie (DSC-TG)*

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird zur thermischen Analyse fester Proben eingesetzt. Während das Probenmaterial mit einer definierten Heizrate erwärmt wird, wird die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge im Vergleich zu einem Referenzmaterial ermittelt, sodass endotherme und exotherme Prozesse nachgewiesen werden können. Die erhaltenen Messergebnisse geben zum Beispiel Aufschluss über die spezifische Wärmekapazität, Phasenübergänge im Material, die Schmelztemperatur oder den Zersetzungspunkt des Materials. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird eine Probe mit definierter Heizrate erwärmt und der Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur durch den Einsatz sehr feiner Waagen ermittelt. Die Ergebnisse geben zum Beispiel Aufschluss über Zersetzungstemperatur bzw. den Anteil an zersetzbaren Komponenten im Material.

Die Messungen zur dynamischen Differenzkalorimetrie in Kombination mit Thermogravimetrie wurden an einem Netzsch STA 449F3 durchgeführt. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhöht, wobei entweder Argon oder synthetische Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) als Atmosphäre bereitgestellt wurde.



## 8. Literatur

- [1] Vereinte Nationen (UN), *Population*, abrufbar unter: <http://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/>, (zuletzt geprüft am 5 December 2018).
- [2] Europäische Umweltagentur, *Wasser für die Landwirtschaft*, 2012.
- [3] B. Chellaney, *Die Ressource Wasser besitzt Konfliktpotential*, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, <https://www.faz.net/asv/die-welt-im-21-jahrhundert/die-ressource-wasser-besitzt-konfliktpotential-13917241.html>, (zuletzt geprüft am 5 December 2018).
- [4] R. R. Sinden, *DNA Structure and Function*, Academic Press, Inc., Elsevier, San Diego, 2012.
- [5] O. Fritsche, *Biologie für Einsteiger: Prinzipien des Lebens verstehen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2te Aufl., 2015.
- [6] D. Cordell, J.-O. Drangert und S. White, *Global Environ. Change*, 2009, **19**, 292.
- [7] D. Cordell, *8 Reasons why we need to rethink the Management of Phosphorus Resources in the Global Food System, the Story of P Information Sheet 1, Global Phosphorus Research Initiative, Institute for Sustainable Futures, University of Technology, Sydney (UTS) Australia und Department of Water and Environmental Studies, Linköping University (LiU) Sweden*, 2008.
- [8] D. Cordell und S. White, *Food Sec.*, 2015, **7**, 337.
- [9] European Commission, 2014, *Pressemitteilung: 20 Critical Raw Materials - Major Challenge for EU Industry*, abrufbar unter: [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-14-599\\_en.](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_en.), (zuletzt geprüft am 5 December 2018).
- [10] V. H. Smith, G. D. Tilman und J. C. Nekola, *Environ. Pollut.*, 1999, **100**, 179.
- [11] G. Tchobanoglous, F. L. Burton und H. D. Stensel, *Wastewater engineering. Treatment and reuse*, McGraw-Hill, Boston, Mass., 4te Aufl., 2003.
- [12] Bundesgesetzblatt Jahrgang 1997 Teil I Nr. 19, *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlage des Abwasserabgabengesetzes (Abwasserverordnung - AbwV)*, 1997.
- [13] Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt (TMLNU), *Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen*, 2009.
- [14] Bundesgesetzblatt Jahrgang 2017 Teil I Nr. 65, *Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV)*, 2017.

- [15] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt AirPrex*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [16] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt EuPhoRe*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [17] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt ExtraPhos*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [18] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt KRN-Mephrec*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [19] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt Stuttgarter Verfahren*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [20] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt PYREG*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [21] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt TerraNova*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [22] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt Ash2Phos*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [23] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt AshDec*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [24] Deutsche Phosphor Plattform, *Kennblatt P-bac*, abrufbar unter: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblaetter-alle.zip>, (zuletzt geprüft am 23 October 2018).
- [25] N. Gupta, P. Pant, C. Gupta, P. Goel, A. Jain, S. Anand und A. Pundir, *Mater. Res. Innov.*, 2017, **22**, 434.
- [26] H.-L. Fan, L. Li, S.-F. Zhou und Y.-Z. Liu, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 4228.
- [27] N. Nasseh, B. Barikbin, L. Taghavi und M. A. Nasser, *Composites, Part B*, 2019, **159**, 146.
- [28] B. Wu, L. Fang, J. D. Fortner, X. Guan und I. M. C. Lo, *Water Res.*, 2017, **126**, 179.

- [29] K.-W. Jung, S. Lee und Y. J. Lee, *Bioresour. Technol.*, 2017, **245**, 751.
- [30] H. Ding, Y. Zhao, Q. Duan, J. Wang, K. Zhang, G. Ding, X. Xie und C. Ding, *J. Rare Earths*, 2017, **35**, 984.
- [31] K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, F. Hutter, C. Gellermann, H. Steinmetz und G. Sextl, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1840.
- [32] A. Drenkova-Tuhtan, K. Mandel, A. Paulus, C. Meyer, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, M. Franzreb und H. Steinmetz, *Water Res.*, 2013, **47**, 5670.
- [33] K. Mandel, Dissertation, Universität Würzburg, 2013.
- [34] V. M. Lysjanski, W. D. Popow, F. A. Redko und W. N. Stabnikow, *Verfahrenstechnische Grundlagen der Lebensmitteltechnik. Prozesse und Apparate in der Lebensmittelproduktion*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2013, SS. 79-80.
- [35] K. Schüler und K. Brinkmann, *Dauermagnete. Werkstoffe und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [36] Steinert GmbH, *Magnetische Separation & sensorbasierte Sortierung aus einer Hand*, Produktbroschüre, 2018.
- [37] H. Wiedemann, *Particle Accelerator Physics*, Springer, Cham, 4te Aufl., 2015, S. 9.
- [38] AGVS Ausbildungszentrum Berner Oberland, *Startanlage - Grundlagen*, 06.2016.
- [39] Robert Bosch GmbH, *Hall-Drehzahlsensoren. Digitale Messung von Drehzahlen*, abgerufen 06.2018.
- [40] W. Cassing, D. Seitz, K. Kuntze und G. Ross, *Dauermagnete. Mess- und Magnetisieretechnik*, expert-Verlag, Renningen, 2007, SS. 11-12.
- [41] L. Michalowsky und J. Schneider, *Magnetetechnik. Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*, Vulkan-Verlag GmbH, Essen, 3te Aufl., 2006.
- [42] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2te Aufl., 2003, SS. 14-27.
- [43] Eisenerzpreis an der Frankfurter Börse, <http://www.boerse-frankfurt.de/rohstoffe/eisenerzpreis>, (zuletzt geprüft am 11 December 2018).
- [44] D. L. Huber, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. C. I. Contescu und K. Putyera, Taylor & Francis, Florida, 2te Ausg., 2009, S. 1681.

- 
- [45] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2te Aufl., 2003, SS. 29-36.
- [46] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2te Aufl., 2003, S. 126.
- [47] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2te Aufl., 2003, S. 123.
- [48] S. M. Schnurre, T. Hülser and H. Wiggers, *Synthesemethoden für maßgeschneiderte Nanopartikel aus der Gasphase*, veröffentlicht in: GIT-Labor - Portal für Anwender in Wissenschaft und Industrie, 2013.
- [49] C. Raab, M. Simko, U. Fiedeler, M. Nentwich and A. Gazso, *Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. in Nano Trust-Dossiers*, Institut für Technikfolgen-Abschätzung, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Nr. 006, 2008.
- [50] A. B. Chin und I. I. Yaacob, *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, **191**, 235.
- [51] U. Schubert und N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 3te Aufl., 2012.
- [52] A.-H. Lu, E. L. Salabas und F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1222.
- [53] J. Liu, Y. Bin und M. Matsuo, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 134.
- [54] S. Biederer, Dissertation, Universität zu Lübeck, 2012.
- [55] E. A. Campos, D. V. B. Stockler Pinto, J. I. S. d. Oliveira, E. D. C. Mattos und R. D. C. L. Dutra, *J. Aerosol. Technol. Manag.*, 2015, **7**, 267.
- [56] A. H. M. Yusoff, M. N. Salimi und M. F. Jamlos, *Adv. Nano Res.*, 2017, **6**, 1.
- [57] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt und P. Stroeve, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2209.
- [58] T. Fried, G. Shemer und G. Markovich, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1158.
- [59] J. L. Dormann, D. Fiorani und E. Tronc, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. I. Prigogine und S. A. Rice, Wiley, New York, 1997, Nr. 98.
- [60] Y. A. Koksharov, in *Magnetic Nanoparticles*, Ed. S. P. Gubin, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [61] D. Vollath, *Nanowerkstoffe für Einsteiger*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, Kap. 8.2.
- [62] S. Bedanta und W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 13001.
-

- 
- [63] Y. Zhao, J. Li, L. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, X. Wu und X. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2014, **235**, 275.
- [64] Z. Z. Xu, C. C. Wang, W. L. Yang und S. K. Fu, *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 4667.
- [65] F.-L. Fan, Z. Qin, J. Bai, W.-D. Rong, F.-Y. Fan, W. Tian, X.-L. Wu, Y. Wang und L. Zhao, *J. Environ. Radioact.*, 2012, **106**, 40.
- [66] B. Liu, D. Zhang, J. Wang, C. Chen, X. Yang und C. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 6363.
- [67] J. Lee, Y. Lee, J. K. Youn, H. B. Na, T. Yu, H. Kim, S.-M. Lee, Y.-M. Koo, J. H. Kwak, H. G. Park, H. N. Chang, M. Hwang, J.-G. Park, J. Kim und T. Hyeon, *Small*, 2008, **4**, 143.
- [68] P. I. Girginova, A. L. Daniel-da-Silva, C. B. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V. S. Amaral, E. Pereira und T. Trindade, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **345**, 234.
- [69] B. K. Sodipo und A. A. Aziz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **416**, 275.
- [70] S. Lu und J. Forcada, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2006, **44**, 4187.
- [71] S. A. Gómez-Lopera, R. C. Plaza und A. V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **240**, 40.
- [72] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino und B. Chu, *Langmuir*, 1999, **15**, 1945.
- [73] S. W. Ko, M. S. Yang und H. J. Choi, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 861.
- [74] A.-F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote und V. Cabuil, *C. R. Chim.*, 2005, **8**, 963.
- [75] R. Zheng, S. Wang, Y. Tian, X. Jiang, D. Fu, S. Shen und W. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 15876.
- [76] P. B. Shete, R. M. Patil, B. M. Tiwale und S. H. Pawar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, **377**, 406.
- [77] P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie und Z. F. Liu, *Sci. Total Environ.*, 2012, **424**, 1.
- [78] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab und J. Zhu, *Particuology*, 2017, **30**, 1.
- [79] R. V. Ramanujan, in *Biomedical Materials*, Ed. R. Narayan, Springer Science & Business Media, New York, 2009.
- [80] S. C. Tan und B. C. Yiap, *J. Biomed. Biotechnol.*, 2009, **2009**, 1.
- [81] T. Hawkins, *US Pat.*, 5705628 A, 1998.
- [82] Z. M. Saiyed, S. D. Telang und C. N. Ramchand, *Biomagn. Res. Technol.*, 2003, **1**.
-

- 
- [83] H.-W. Yang, M.-Y. Hua, H.-L. Liu, C.-Y. Huang und K.-C. Wei, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 2012, **5**, 73.
- [84] S. Kakar, D. Batra, R. Singh und U. Nautiyal, *J. Acute Dis.*, 2013, **2**, 1.
- [85] A. Chandna, D. Batra, S. Kakar und R. Singh, *J. Acute Dis.*, 2013, **2**, 189.
- [86] J. Dobson, *Drug Dev. Res.*, 2006, **67**, 55.
- [87] C. Sun, J. S. H. Lee und M. Zhang, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2008, **60**, 1252.
- [88] B. Chertok, B. A. Moffat, A. E. David, F. Yu, C. Bergemann, B. D. Ross und V. C. Yang, *Biomaterials*, 2008, **29**, 487.
- [89] A. Marcu, S. Pop, F. Dumitrache, M. Mocanu, C. M. Niculite, M. Gherghiceanu, C. P. Lungu, C. Fleaca, R. Ianchis, A. Barbut, C. Grigoriu und I. Morjan, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **281**, 60.
- [90] M. Muthiah, I.-K. Park und C.-S. Cho, *Biotechnol. Adv.*, 2013, **31**, 1224.
- [91] R. A. Revia und M. Zhang, *Mater. Today*, 2016, **19**, 157.
- [92] S. Parvanian, S. M. Mostafavi und M. Aghashiri, *Sensing Bio-Sensing Res.*, 2017, **13**, 81.
- [93] J. Sun, Y. Chen, H. Yu, L. Yan, B. Du und Z. Pei, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **532**, 474.
- [94] E. Yan, M. Cao, X. Ren, J. Jiang, Q. An, Z. Zhang, J. Gao, X. Yang und D. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, **121**, 102.
- [95] Y. Zhu, Y. Zheng, F. Wang und A. Wang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, **93**, 483.
- [96] S. Shahraki und H. Samareh Delarami, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **200**, 211.
- [97] Z. Xiu, Y. Cao, Z. Xing, T. Zhao, Z. Li und W. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **533**, 24.
- [98] C. Sun, P. Tian, J. Tian, S. Shen, H. Pang, J. Ye und G. Ning, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **270**, 120.
- [99] J. Abdi, N. M. Mahmoodi, M. Vossoughi und I. Alemzadeh, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **273**, 177.
- [100] H. Rashidi Nodeh, H. Sereshti, E. Zamiri Afsharian und N. Nouri, *J. Environ. Manage.*, 2017, **197**, 265.
- [101] N. Bombuwala Dewage, A. S. Liyanage, C. U. Pittman, D. Mohan und T. Mlsna, *Bioresour. Technol.*, 2018, **263**, 258.
- [102] S. C. Ryu, J. Y. Kim, M. J. Hwang und H. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, **35**, 489.
-

- 
- [103] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann und G. Sextl, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, **390**, 173.
- [104] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann und G. Sextl, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 5633.
- [105] L. M. Blaney, S. Cinar und A. K. SenGupta, *Water Res.*, 2007, **41**, 1603.
- [106] B. Pan, J. Wu, B. Pan, L. Lv, W. Zhang, L. Xiao, X. Wang, X. Tao und S. Zheng, *Water Res.*, 2009, **43**, 4421.
- [107] D. Zhao und A. K. SenGupta, *Water Res.*, 1998, **32**, 1613.
- [108] R. S. S. Wu, K. H. Lam, J. M. N. Lee und T. C. Lau, *Chemosphere*, 2007, **69**, 289.
- [109] X. Zhu und A. Jyo, *Water Res.*, 2005, **39**, 2301.
- [110] D. Chandra und A. Bhaumik, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1901.
- [111] A. Kugimiya und H. Takei, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **564**, 179.
- [112] N. Kawasaki, F. Ogata und H. Tominaga, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 574.
- [113] S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki und T. Tamura, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **257**, 135.
- [114] Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani und H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 7199.
- [115] C.-G. Lee, P. J.J. Alvarez, H.-G. Kim, S. Jeong, S. Lee, K. B. Lee, S.-H. Lee und J.-W. Choi, *Chemosphere*, 2018, **193**, 1087.
- [116] D. Fang, L. Huang, Z. Fang, Q. Zhang, Q. Shen, Y. Li, X. Xu und F. Ji, *Chem. Eng. J.*, 2018, **354**, 1.
- [117] E. A. Deliyanni, E. N. Peleka und N. K. Lazaridis, *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **52**, 478.
- [118] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi und T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **298**, 602.
- [119] J. Kim, W. Li, B. L. Philips und C. P. Grey, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4298.
- [120] Z. Ajmal, A. Muhmood, M. Usman, S. Kizito, J. Lu, R. Dong und S. Wu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **528**, 145.
- [121] J. Lalley, C. Han, X. Li, D. D. Dionysiou und M. N. Nadagouda, *Chem. Eng. J.*, 2016, **284**, 1386.
- [122] G. Zhang, H. Liu, R. Liu und J. Qu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **335**, 168.
- [123] J. Lu, H. Liu, X. Zhao, W. Jefferson, F. Cheng und J. Qu, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2014, **455**, 11.
-

- [124] X. Du, Q. Han, J. Li und H. Li, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2017, **76**, 167.
- [125] Y.-J. Tu und C.-F. You, *Chem. Eng. J.*, 2014, **251**, 285.
- [126] G. Li, S. Gao, G. Zhang und X. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2014, **235**, 124.
- [127] C. Zhang, Y. Li, F. Wang, Z. Yu, J. Wei, Z. Yang, C. Ma, Z. Li, Z. Xu und G. Zeng, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **396**, 1783.
- [128] W. Huang, Y. Zhu, J. Tang, X. Yu, X. Wang, D. Li und Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8839.
- [129] L. Lai, Q. Xie, L. Chi, W. Gu und D. Wu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **465**, 76.
- [130] L. Yuan, Z. Qiu, Y. Lu, M. Tariq, L. Yuan, J. Yang, Z. Li und S. Lyu, *J. Alloy. Compd.*, 2018, **768**, 953.
- [131] J. Xie, Z. Wang, S. Lu, D. Wu, Z. Zhang und H. Kong, *Chem. Eng. J.*, 2014, **254**, 163.
- [132] E. W. Shin, J. S. Han, M. Jang, S.-H. Min, J. K. Park und R. M. Rowell, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 912.
- [133] S. Mustafa, M. I. Zaman und S. Khan, *Chem. Eng. J.*, 2008, **141**, 51.
- [134] M. Özacar, *Chemosphere*, 2003, **51**, 321.
- [135] A. Sarkar, S. K. Biswas und P. Pramanik, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4417.
- [136] Z. Wang, M. Xing, W. Fang und D. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **366**, 67.
- [137] A. Zach-Maor, R. Semiat und H. Shemer, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **357**, 440.
- [138] M. S. Onyango, D. Kuchar, M. Kubota und H. Matsuda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 894.
- [139] D. Mitrogiannis, M. Psychoyou, N. Koukouzas, N. Tsoukalas, D. Palles, E. Kamitsos, A. Pantazidis, G. Oikonomou und I. Baziotis, *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**, 618.
- [140] Y. He, H. Lin, Y. Dong und L. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **426**, 995.
- [141] P. Delaney, C. McManamon, J. P. Hanrahan, M. P. Copley, J. D. Holmes und M. A. Morris, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**, 382.
- [142] W. Huang, Y. Zhang und D. Li, *J. Environ. Manage.*, 2017, **193**, 470.
- [143] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi und T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **297**, 426.
- [144] Y. Su, H. Cui, Q. Li, S. Gao und J. K. Shang, *Water Res.*, 2013, **47**, 5018.



- 
- [145] J. Lin, Y. Zhan, H. Wang, M. Chu, C. Wang, Y. He und X. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2017, **309**, 118.
- [146] K. Kuzawa, Y.-J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai und T.-G. Lee, *Chemosphere*, 2006, **62**, 45.
- [147] R. Chitrakar, S. Tezuka, J. Hosokawa, Y. Makita, A. Sonoda, K. Ooi und T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **349**, 314.
- [148] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi und T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **313**, 53.
- [149] X. Cheng, X. Huang, X. Wang, B. Zhao, A. Chen und D. Sun, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **169**, 958.
- [150] J. Das, B. S. Patra, N. Baliarsingh und K. M. Parida, *Appl. Clay Sci.*, 2006, **32**, 252.
- [151] Y. Seida und Y. Nakano, *Water Res.*, 2002, **36**, 1306.
- [152] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi und T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **290**, 45.
- [153] A. Legrouri, M. Badreddine, A. Barroug, A. de Roy und J.-P. Besse, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**, 1077.
- [154] Y. Xu, Y. Dai, J. Zhou, Z. P. Xu, G. Qian und G. Q. M. Lu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4684.
- [155] S. M. Ashekuzzaman und J.-Q. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 2014, **246**, 97.
- [156] H. He, H. Kang, S. Ma, Y. Bai und X. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **343**, 225.
- [157] P. Koilraj und S. Kannan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **341**, 289.
- [158] E. M. Seftel, R. G. Ciocarlan, B. Michielsen, V. Meynen, S. Mullens und P. Cool, *Appl. Clay Sci.*, 2018, **165**, 234.
- [159] S. Iftekhhar, M. E. Küçük, V. Srivastava, E. Repo und M. Sillanpää, *Chemosphere*, 2018, **209**, 470.
- [160] F. Hu, M. Wang, X. Peng, F. Qiu, T. Zhang, H. Dai, Z. Liu und Z. Cao, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, **555**, 314.
- [161] Z. Jia, S. Hao und X. Lu, *J. Environ. Sci.*, 2018, **70**, 63.
- [162] L.-g. Yan, K. Yang, R.-r. Shan, T. Yan, J. Wei, S.-j. Yu, H.-q. Yu und B. Du, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **448**, 508.
- [163] H. Hatami, A. Fotovat und A. Halajnia, *Appl. Clay Sci.*, 2018, **152**, 333.
- [164] M. Laipan, H. Fu, R. Zhu, L. Sun, R. M. Steel, S. Ye, J. Zhu und H. He, *Appl. Clay Sci.*, 2018, **153**, 46.
-

- 
- [165] S. M. Ashekuzzaman und J.-Q. Jiang, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2017, **107**, 454.
- [166] P. Koilraj und K. Sasaki, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 984.
- [167] C. V. Luengo, M. A. Volpe und M. J. Avena, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 4656.
- [168] S.-Y. Yoon, C.-G. Lee, J.-A. Park, J.-H. Kim, S.-B. Kim, S.-H. Lee und J.-W. Choi, *Chem. Eng. J.*, 2014, **236**, 341.
- [169] L. Fang, B. Wu und I. M.C. Lo, *Chem. Eng. J.*, 2017, **319**, 258.
- [170] A. M.H. Shaikh und S. G. Dixit, *Water Res.*, 1992, **26**, 845.
- [171] M. Franzreb und W. H. Holl, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2000, **10**, 923.
- [172] F. Long, J.-L. Gong, G.-M. Zeng, L. Chen, X.-Y. Wang, J.-H. Deng, Q.-Y. Niu, H.-Y. Zhang und X.-R. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2011, **171**, 448.
- [173] J. Xiong, Z. He, Q. Mahmood, D. Liu, X. Yang und E. Islam, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **152**, 211.
- [174] A. Merino-Martos, J. de Vicente, L. Cruz-Pizarro und I. de Vicente, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 2068.
- [175] I. de Vicente, A. Merino-Martos, F. Guerrero, V. Amores und J. de Vicente, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**, 995.
- [176] B. Hillebrands und S. Blügel, in *Bergmann/Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, Ed. R. Kassing, Walter De Gruyter, Berlin, 2te Ausg., 2005, SS. 402–405.
- [177] B. Hillebrands und S. Blügel, in *Bergmann/Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, Ed. R. Kassing, Walter De Gruyter, Berlin, 2te Ausg., 2005, S. 414.
- [178] B. Hillebrands und S. Blügel, in *Bergmann/Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, Ed. R. Kassing, Walter De Gruyter, Berlin, 2te Ausg., 2005, SS. 407–414.
- [179] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 102te Aufl., 2007.
- [180] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson und T. R. Lee, *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, **14**, 15977.
- [181] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang und Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 33.
- [182] B. Hillebrands und S. Blügel, in *Bergmann/Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, Ed. R. Kassing, Walter De Gruyter, Berlin, 2te Ausg., 2005, S. 463.
-

- 
- [183] R. Skomski, *Simple models of magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 2008.
- [184] S. Mørup, M. F. Hansen und C. Frandsen, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2010, **1**, 182.
- [185] M. Mehrmohammadi, K. Y. Yoon, M. Qu, K. P. Johnston und S. Y. Emelianov, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 45502.
- [186] M. Benz, *Superparamagnetism – Theory and Applications-Discussion of Two Papers on Magnetic Nanoparticles*, ETH, Zürich, 2012.
- [187] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2te Aufl., 2003.
- [188] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2010.
- [189] W. Szczerba, J. Żukrowski, M. Przybylski, M. Sikora, O. Safonova, A. Shmeliov, V. Nicolosi, M. Schneider, T. Granath, M. Oppmann, M. Straßer und K. Mandel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 25221.
- [190] C. Martin, N. Bischof und M. Eiblmaier, *Lexikon der Geowissenschaften*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2003.
- [191] J.-t. Jang, H. Nah, J.-H. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim und J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 1234.
- [192] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang und G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 273.
- [193] S. S. Pati und J. Philip, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**, 44314.
- [194] Y. Yang, X. Liu, Y. Yang, W. Xiao, Z. Li, D. Xue, F. Li und J. Ding, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 2875.
- [195] S. Mohapatra, S. R. Rout und A. B. Panda, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, **384**, 453.
- [196] R. Gupta, A. K. Sood, P. Metcalf und J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 104430.
- [197] M. Wen, Q. Li und Y. Li, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2006, **153**, 65.
- [198] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava und and N. G. Nanadikar, *Phys. Rev. B*, 1976, **14**, 2032.
- [199] C. M. Srivastava, S. N. Shringi und and R. G. Srivastava, *Phys. Rev. B*, 1976, **14**, 2041.
- [200] Z. L. Lu, L. Y. Lv, J. M. Zhu, S. D. Li, X. C. Liu, W. Q. Zou, F. M. Zhang und Y. W. Du, *Solid State Commun.*, 2006, **137**, 528.
-

- 
- [201] C. Yao, Q. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang und J. Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 12274.
- [202] G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez und J. C. Rubim, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7684.
- [203] Q. He, H. Z. Wang, G. H. Wen, Y. Sun und B. Yao, *J. Alloy. Compd.*, 2009, **486**, 246.
- [204] L. Li, G. Li, R. L. Smith und H. Inomata, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3705.
- [205] M. Mozaffari, S. Manouchehri, M. H. Yousefi und J. Amighian, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, **322**, 383.
- [206] H. M. Widatallah, A. M. Gismelseed, A. A. Yousif, A. D. Al-Rawas, I. A. Al-Omari, S. Al-Tai, M. E. Elzain und C. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 10J306.
- [207] D. Gherca, A. Pui, N. Cornei, A. Cojocariu, V. Nica und O. Caltun, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2012, **324**, 3906.
- [208] H. W.P. Carvalho, P. Hammer, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli und E. F. Molina, *Mater. Sci. Eng. B*, 2014, **181**, 64.
- [209] K. J. Laidler und J. H. Meiser, *Physical chemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, Kalifornien, 1982, S. 833.
- [210] M. Zborowski und J. J. Chalmers, *Magnetic Cell Separation*, Elsevier, Oxford, 2008, SS. 427-440.
- [211] M. Ocalan und G. H. McKinley, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 2012, **23**, 969.
- [212] L. Marshall, C. F. Zukoski und J. W. Goodwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1989, **85**, 2785.
- [213] K. Mandel und F. Hutter, *Nano Today*, 2012, **7**, 485.
- [214] P. Gütllich, *Chem. Unserer Zeit*, 1970, **4**, 133.
- [215] P. Gütllich, *Chem. Unserer Zeit*, 1971, **5**, 131.
- [216] P. Gütllich, E. Bill und A. X. Trautwein, *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [217] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*, Springer, Heidelberg, 2009.
- [218] M. Menzel, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2004.
- [219] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, University of Chicago, 2004.
- [220] P. A. Lee und J. B. Pendry, *Phys. Rev. B*, 1975, **11**, 2795.
-

- [221] Y. Joly, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 125120.
- [222] A. Filippini, A. Di Cicco und C. R. Natoli, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 125.
- [223] S. P. Gubin, Hrsg. *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [224] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko und E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389.
- [225] J. J. Storhoff, R. C. Mucic und C. A. Mirkin, *J. Cluster Sci.*, 1997, **8**, 179.
- [226] Z. Tang und N. A. Kotov, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 951.
- [227] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi und V. Bulović, *Nat. Photonics*, 2013, **7**, 13.
- [228] M. Haase und H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5808.
- [229] L. Rapoport, N. Fleischer und R. Tenne, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1782.
- [230] F. Tao, *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications. RSC Catalysis Series 17*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2014.
- [231] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2378.
- [232] S. Wintzheimer, T. Granath, M. Oppmann, T. Kister, T. Thai, T. Kraus, N. Vogel und K. Mandel, *ACS nano*, 2018, **12**, 5093.
- [233] K. Hauffe und S. R. Morrison, *Adsorption: Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, Walter De Gruyter, Berlin, 2011.
- [234] Y. S. Ho, *Scientometrics*, 2004, **59**, 171.
- [235] Y.S. Ho und G. McKay, *Process Biochem.*, 1999, **34**, 451.
- [236] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.
- [237] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.*, 1907, **57U**, 385.
- [238] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- [239] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, A. Farzadi und N. A. A. Osman, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 12439.
- [240] J. J. McKetta, Hrsg. *Encyclopedia of chemical processing and design. Volume 35 - Petroleum Fractions Properties to Phosphoric Acid Plants: Alloy Selection*, Dekker, New York, 1990.
- [241] Y. Liu, X. Sheng, Y. Dong und Y. Ma, *Desalination*, 2012, **289**, 66.
- [242] K. Yang, L.-g. Yan, Y.-m. Yang, S.-j. Yu, R.-r. Shan, H.-q. Yu, B.-c. Zhu und B. Du, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **124**, 36.
- [243] J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. Townsend und D. Treichel, *Chemistry & Chemical Reactivity*, Cengage Learning, 9te Aufl., 2014.

- 
- [244] P. Trivedi und L. Axe, in *Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils*, Ed. R. Hamon, M. J. McLaughlin und E. Lombi, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Pensacola, Florida, 2007, SS. 57–59.
- [245] S.-L. Wang, C.-Y. Cheng, Y.-M. Tzou, R.-B. Liaw, T.-W. Chang und J.-H. Chen, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **147**, 205.
- [246] L. Li und R. Stanforth, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **230**, 12.
- [247] A. Ler und R. Stanforth, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 2694.
- [248] M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
- [249] T. J. Daou, S. Begin-Colin, J. M. Grenèche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legaré und G. Pourroy, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4494.
- [250] F. G. Helfferich, *Ion Exchange*, Dover Publications, New York, 1995.
- [251] C. E. Harland, *Ion Exchange. Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2te Aufl., 1994.
- [252] N. I. Chubar, V. A. Kanibolotskyy, V. V. Strelko, G. G. Gallios, V. F. Samanidou, T. O. Shaposhnikova, V. G. Milgrandt und I. Z. Zhuravlev, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, **255**, 55.
- [253] M. Badreddine, M. Khaldi, A. Legrouri, A. Barroug, M. Chaouch, A. de Roy und J. P. Besse, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, **52**, 235.
- [254] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 1895, **9**, 382.
- [255] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1te Aufl., 1998.
- [256] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh und J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715.
- [257] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang und C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011.
- [258] Z. Hu, B. J. Deibert und J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5815.
- [259] Y. He, W. Zhou, G. Qian und B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5657.
- [260] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris und C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232.
- [261] L. Rebbouh, R. P. Hermann, F. Grandjean, T. Hyeon, K. An, A. Amato und G. J. Long, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 174422.
- [262] S. Braccini, O. Pellegrinelli und K. Krämer, *World J. Nucl. Sci. Technol.*, 2013, **03**, 91.
-

- [263] G. M. da Costa, C. Blanco-Andujar, E. de Grave und Q. A. Pankhurst, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 11738.
- [264] R. Sato Turtelli, M. Atif, N. Mehmood, F. Kubel, K. Biernacka, W. Linert, R. Grössinger, C. Kapusta und M. Sikora, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **132**, 832.
- [265] J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, G. J. da Silva, F. A. Tourinho und R. Perzynski, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, **323**, 1203.
- [266] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo López, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado und F. G. Requejo, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 73408.
- [267] V. Rives und M. Angeles Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **181**, 61.
- [268] D. G. Evans und R. C. T. Slade, in *Layered Double Hydroxides*, Ed. X. Duan und D. G. Evans, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005, SS. 1–87.
- [269] H. Schulz und K. H. Thiemann, *Solid State Commun.*, 1979, **32**, 783.
- [270] A. Drenkova-Tuhtan, M. Schneider, K. Mandel, C. Meyer, C. Gellermann, G. Sextl und H. Steinmetz, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, **488**, 145.
- [271] N. Baliarsingh, K. M. Parida und G. C. Pradhan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 23865.
- [272] M. Schneider, A. Drenkova-Tuhtan, W. Szczerba, C. Gellermann, C. Meyer, H. Steinmetz, K. Mandel und G. Sextl, *Environ. Sci.: Nano*, 2017, **4**, 180.
- [273] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen und L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4643.
- [274] Y. Arai und D. L. Sparks, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **241**, 317.
- [275] W. E. Klee und G. Engel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 1837.
- [276] A. Drenkova-Tuhtan, M. Schneider, M. Franzreb, C. Meyer, C. Gellermann, G. Sextl, K. Mandel und H. Steinmetz, *Water Res.*, 2017, **109**, 77.
- [277] Y. S. Ho und G. McKay, *Water Res.*, 2000, **34**, 735.
- [278] L. Ruixia, G. Jinlong und T. Hongxiao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **248**, 268.
- [279] P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian und A. Celzard, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **166**, 491.
- [280] W. Szczerba, M. Schneider, J. Żukrowski, A. G. Buzanich, H. Riesemeier, M. Sikora und K. Mandel, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 25033.
- [281] J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko und A. Kuzmin, *Phys. Status Solidi C*, 2014, **11**, 1472.
- [282] J. J. Rehr und A. L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 131.
- [283] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange und K. Jorissen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 5503.

- 
- [284] M. de Graef und M. E. McHenry, *Structure of Materials. An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2te Aufl., 2013.
- [285] B. Ravel und M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537.
- [286] G. Bunker, *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2010.
- [287] D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1989, **44**, 199.
- [288] D. G. Rancourt und J. Y. Ping, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1991, **58**, 85.
- [289] A. B. McLean, C.E.J. Mitchell und D. M. Swanston, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1994, **69**, 125.
- [290] J. Puerta und P. Martin, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 3923.
- [291] J. M. Millet, C. Virely, M. Forissier, P. Bussière und J. C. Vedrine, *Hyperfine Interact.*, 1989, **46**, 619.
- [292] P. Stoch, W. Szczerba, W. Bodnar, M. Ciecinska, A. Stoch und E. Burkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19917.
- [293] C. Mustansar Hussain, *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, Cambridge, 2018.
- [294] A. Flegler, M. Schneider, J. Prieschl, R. Stevens, T. Vinnay und K. Mandel, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 57236.
- [295] F. A. Brede, K. Mandel, M. Schneider, G. SEXTL und K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8687.
- [296] T. Wehner, K. Mandel, M. Schneider, G. SEXTL und K. Müller-Buschbaum, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 5445.
- [297] M. Schneider, T. Ballweg, L. Groß, C. Gellermann, A. Sanchez-Sanchez, V. Fiero, A. Celzard und K. Mandel, *Part. Part. Syst. Character.*, 2019, **36**, 1800537.
- [298] Kuraray Chemical co. ltd., *Datenblatt Kuraray Activated Carbon Powder. YP-Series*, (zuletzt geprüft am 22 November 2018).
- [299] N. Li, J. Xu, H. Chen und X. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, **14**, 5157.
- [300] Q. An, P. Zhang, J.-M. Li, W.-F. Ma, J. Guo, J. Hu und C.-C. Wang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 5210.
- [301] Z. P. Xu, G. S. Stevenson, C.-Q. Lu, G. Q. M. Lu, P. F. Bartlett und P. P. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 36.
- [302] Deutscher Standard DIN EN ISO 6678:2004, *Bestimmung von Phosphor, Photometrische Verfahren mittels Ammoniummolybdat*.
-



- [303] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2001, **8**, 322.
- [304] J. J. Rehr und R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**, 621.
- [305] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, SS. 70-84.
- [306] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, SS. 120-134.
- [307] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, SS. 99-116.
- [308] International Centre for Diffraction Data, PDF4+ Database.
- [309] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, 1959, **30**, 548.
- [310] A. Zieba und S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, **53**, 1344.
- [311] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, SS. 633-644.
- [312] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, S. 739.
- [313] C. R. Brundle, C. A. Evans und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1992, SS. 736-744.
- [314] Deutscher Standard DIN 66131:1993-07, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*.
- [315] J. Hoffmann, *Taschenbuch der Messtechnik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, Leipzig, 4te Aufl., 2004, SS. 312-314.
- [316] H. J. Eichler, in *Bergmann / Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik. Band 3 Optik*, Ed. H. Niedrig, de Gruyter, Berlin, 9te Ausg., 1993, S. 367.

## 9. Anhang

**Tabelle AN 1:** Vollständige Liste der verwendeten Metallkombinationen zur Herstellung von Adsorbentmaterialien für Phosphat sowie deren molare Verhältnisse.

Bezeichnung	Mg	Ca	Mn	Zn	Fe(II)	Fe(III)	Al	Zr
24_A1	9	--	--	--	--	--	1,5	1,5
24_A2	9	--	--	--	--	--	1,8	1,8
24_A3	10	--	--	--	--	--	2,5	2,5
24_A4	10,5	--	--	--	--	--	1,5	1,5
25_A1	9	--	--	--	--	1,5	--	1,5
25_A2	9	--	--	--	--	--	4,5	--
25_A3	9	--	--	--	--	4,5	--	--
25_A4	--	9	--	--	--	--	4,5	--
25_A5	--	9	--	--	--	4,5	--	--
25_A6	--	9	--	--	--	--	1,5	1,5
25_A7	--	9	--	--	--	1,5	--	1,5
29_A1	--	--	--	--	18	--	9	--
29_A2	--	--	--	--	18	--	3	3
29_A3	--	--	18	--	--	--	9	--
29_A4	--	--	18	--	--	--	3	3
29_A5	--	--	18	--	--	9	--	--
29_A6	--	--	18	--	--	3	--	3
29_A7	--	--	--	18	--	--	9	--
29_A8	--	--	--	18	--	9	--	--
29_A9	--	--	--	18	--	--	3	3
29_A10	--	--	--	18	--	3	--	3
34_A1	18	--	--	--	--	3	--	3
34_A2	--	18	--	--	--	9	--	--
34_A3	--	18	--	--	--	--	3	3
34_A4	--	18	--	--	--	3	--	3
34_A5	18	--	--	9	--	--	--	--
34_A6	9	--	--	18	--	--	--	--
34_A7	--	18	--	9	--	--	--	--
34_A8	--	9	--	18	--	--	--	--
34_A9	--	--	--	--	--	9	18	--
34_A10	--	--	--	--	--	18	9	--
34_A11	9	--	--	9	--	--	9	--
34_A12	9	--	--	9	--	9	--	--
34_A13	--	9	--	9	--	9	--	--
34_A14	--	9	--	9	--	--	9	--
34_A15	9	9	--	--	--	--	9	--
34_A16	9	9	--	--	--	9	--	--
34_A17	19	--	--	6	--	--	--	3
34_A18	6	--	--	18	--	--	--	3

9. Anhang

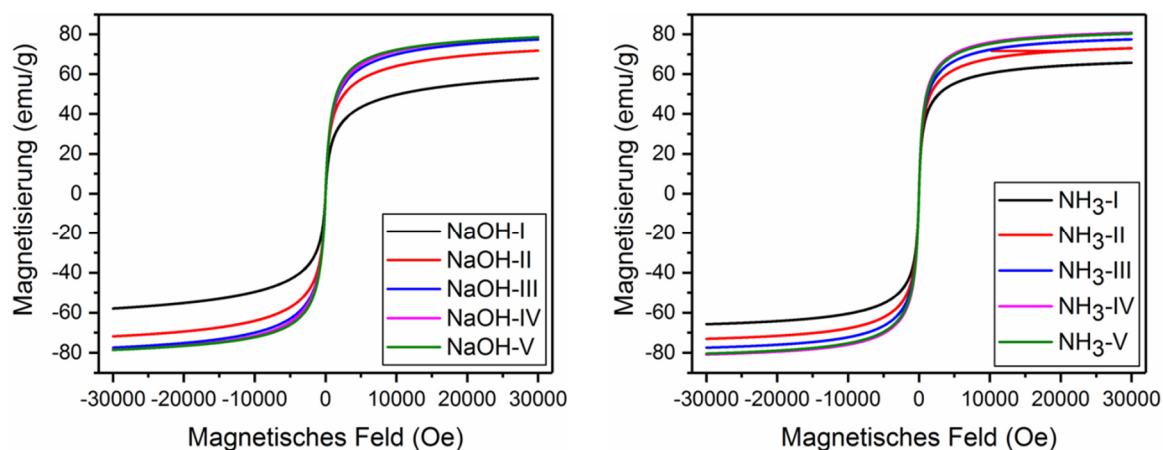
34_A19	9	--	--	9	--	--	3	3
34_A20	9	--	--	9	--	3	--	3
34_A21	--	9	--	9	--	--	3	3
34_A22	--	9	--	9	--	3	--	3
34_A23	--	--	--	18	--	4,5	4,5	--
34_A24	--	--	--	18	--	1,5	1,5	3
34_A25	9	--	--	9	--	4,5	4,5	--
34_A26	9	--	--	9	--	1,5	1,5	3

**Tabelle AN 2:** Ergebnisse der numerischen Analyse der EXAFS-Spektren in Kapitel 4.2.2.3.

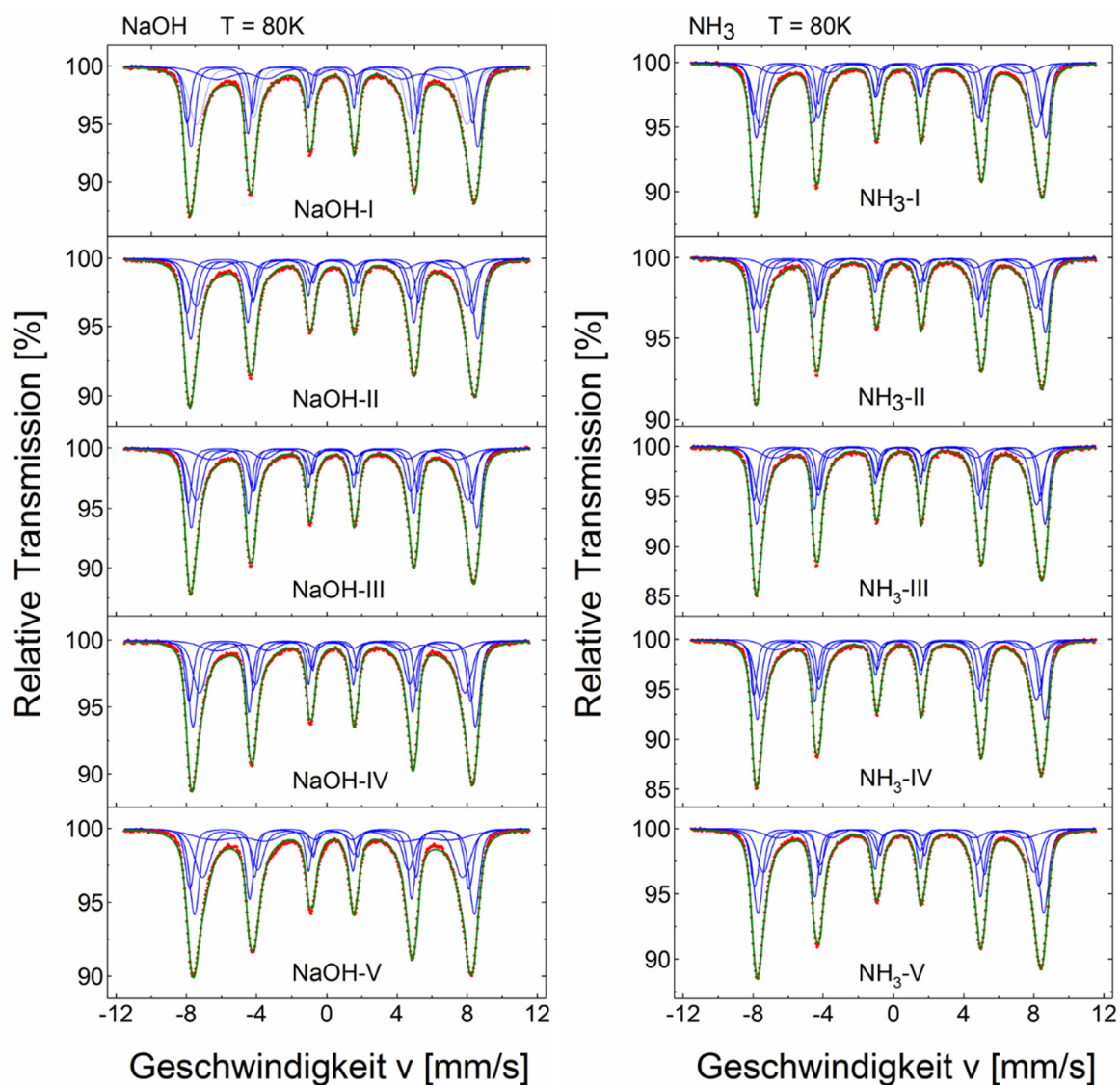
K-Kante	Probe	$S_0^2$	$\sigma^2$ ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ )	$\Delta r$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta E_0$ (eV)	$d_{M-O}^1$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{M-O}^3$ ( $\text{\AA}$ )	R-Faktor
Fe	I	0,84	3,6	-0,030	1,9	1,927	2,010	0,0236
	Ip	0,89	4,3	-0,031	1,8	1,926	2,008	0,0110
	II	0,80	4,0	-0,037	1,7	1,920	2,002	0,0275
	IIp	0,82	4,4	-0,038	1,7	1,919	2,001	0,0266
	III	0,67	4,0	-0,053	1,8	1,905	1,986	0,0162
	IIIp	0,71	4,8	-0,052	1,8	1,906	1,987	0,0285
Zn	I	0,82	4,8	-0,005	2,3	1,953	2,036	0,0206
	Ip	0,82	4,1	-0,009	2,2	1,949	2,032	0,0088
	II	0,91	3,4	-0,010	2,8	1,948	2,031	0,0129
	IIp	0,91	3,2	-0,013	2,5	1,945	2,028	0,0137
	IV	0,92	3,9	-0,009	2,2	1,948	2,032	0,0117
	IVp	0,89	4,0	-0,006	2,2	1,951	2,035	0,0166
ZnO	0,94	4,4	0,000	2,9	1,958	2,042	0,0220	
Zr	I	0,9	2,8	0,011	3,9	2,161	--	0,0654
	Ip	0,9	2,3	0,008	3,2	2,158	--	0,0673
	II	0,9	3,0	0,011	3,9	2,161	--	0,0684
	IIp	0,9	2,7	0,012	4,1	2,162	--	0,0669
	III	0,9	3,6	0,006	3,3	2,156	--	0,0723
	IIIp	0,9	3,2	0,006	3,2	2,156	--	0,0699

**Tabelle AN 3:** Ergebnisse der Mößbauer-Analysen in Kapitel 4.2.2.3.

Probe	$\langle IS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	QS Verteilungsparameter			
			Beitrag	Gewichtung (%)	$QS_0$ (mm/s)	$\sigma$ (mm/s)
I	0,236	0,348	#1	40	0,230	0,049
			#2	29	0,375	0,085
			#3	31	0,476	0,170
Ip	0,244	0,404	#1	58	0,292	0,100
			#2	23	0,497	0,083
			#3	19	0,636	0,164
II	0,243	0,476	#1	30	0,321	0,088
			#2	64	0,505	0,158
			#3	6	0,910	0,113
Iip	0,238	0,464	#1	31	0,313	0,093
			#2	64	0,499	0,147
			#3	5	0,920	0,109
III	0,228	0,482	#1	23	0,306	0,074
			#2	18	0,471	0,076
			#3	58	0,556	0,180
IIIp	0,231	0,470	#1	21	0,292	0,072
			#2	21	0,446	0,087
			#3	58	0,543	0,178

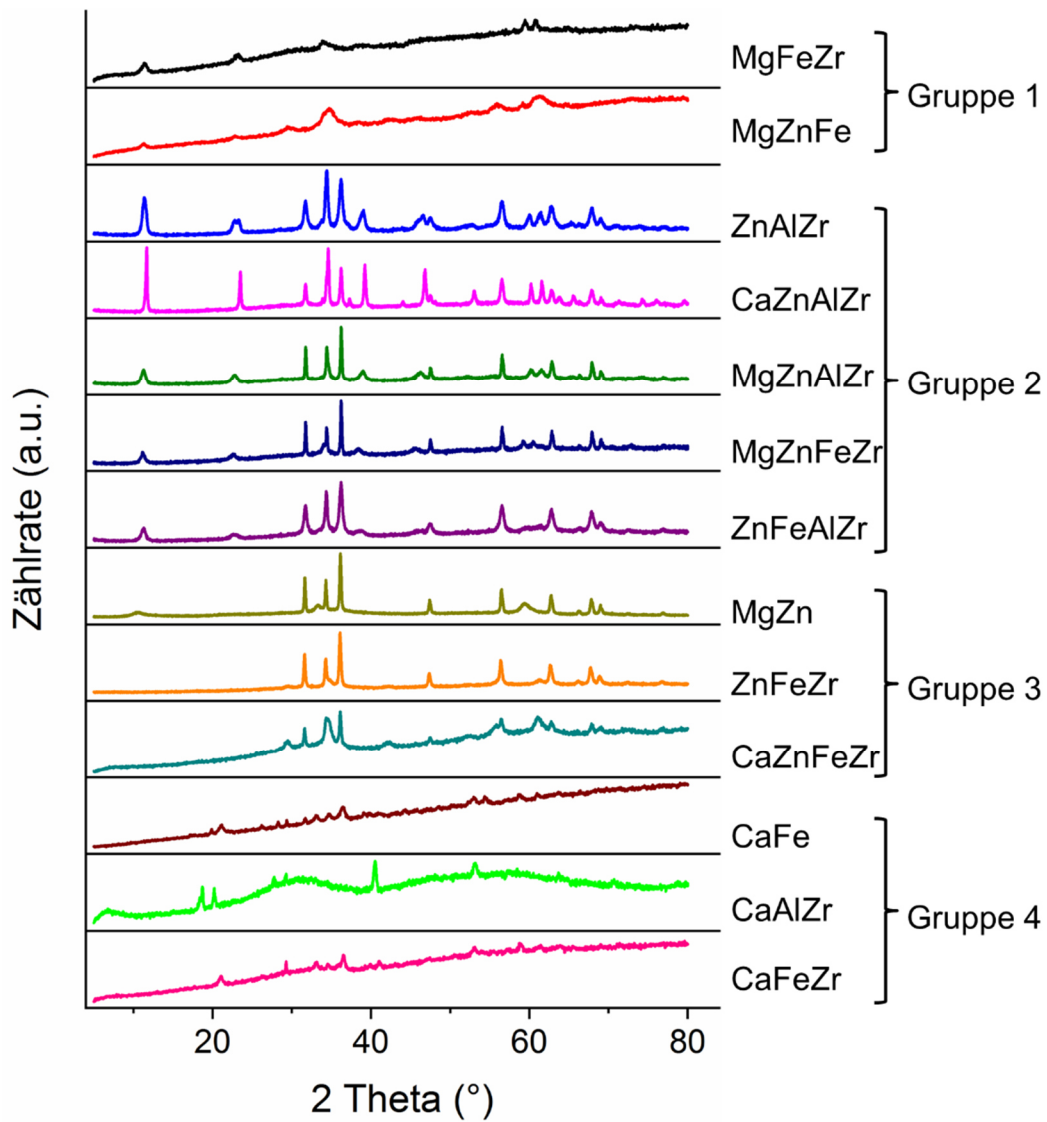
**Abbildung AN 1:** Magnetisierungskurven aller in Abbildung 10 behandelte magnetischer Nanopartikelproben

Die Abbildung wurde in Szczerba *et al.*<sup>[189]</sup> (Supplementary Information) veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.

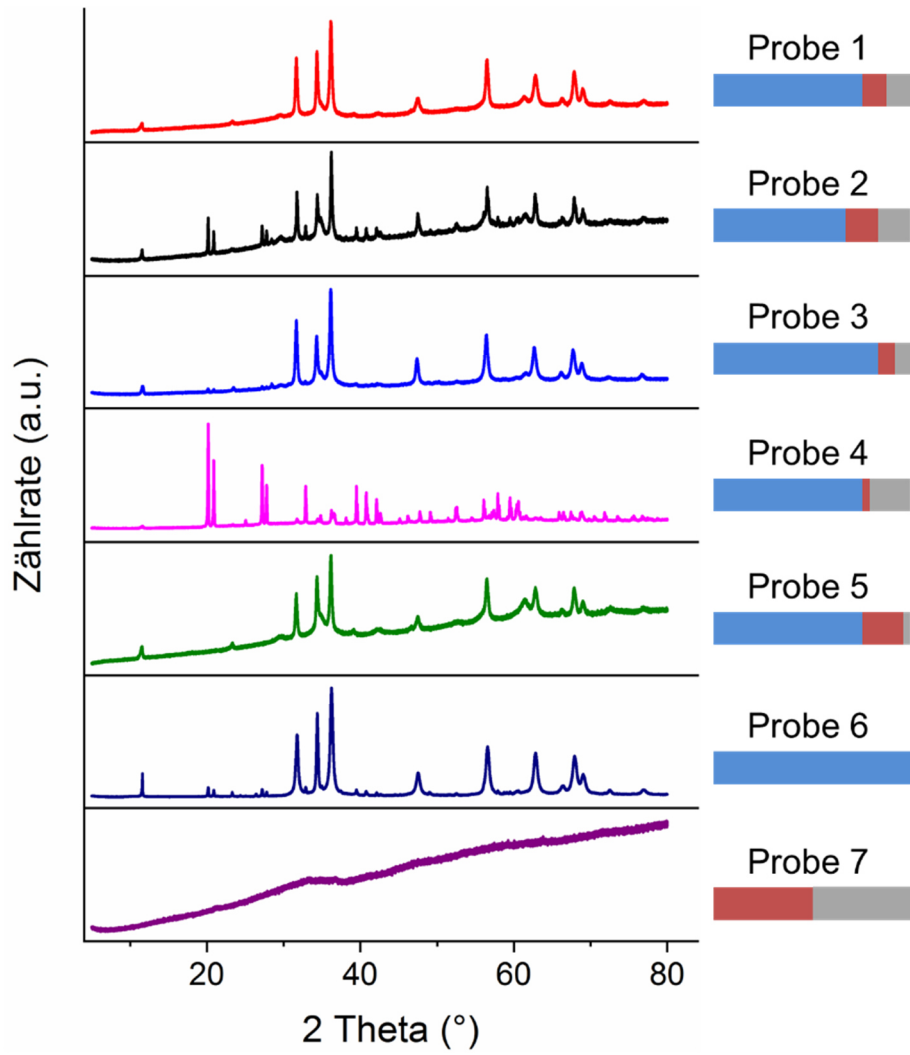


**Abbildung AN 2:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der kompletten Partikelserien „NaOH“ und „ $\text{NH}_3$ “ aufgenommen bei einer Temperatur von 80 K. Die grüne Linie beschreibt den numerischen Fit über die experimentellen Daten (rote Punkte), welcher mithilfe von drei bis vier Einzelkomponenten (blaue Linien) durchgeführt wurde.

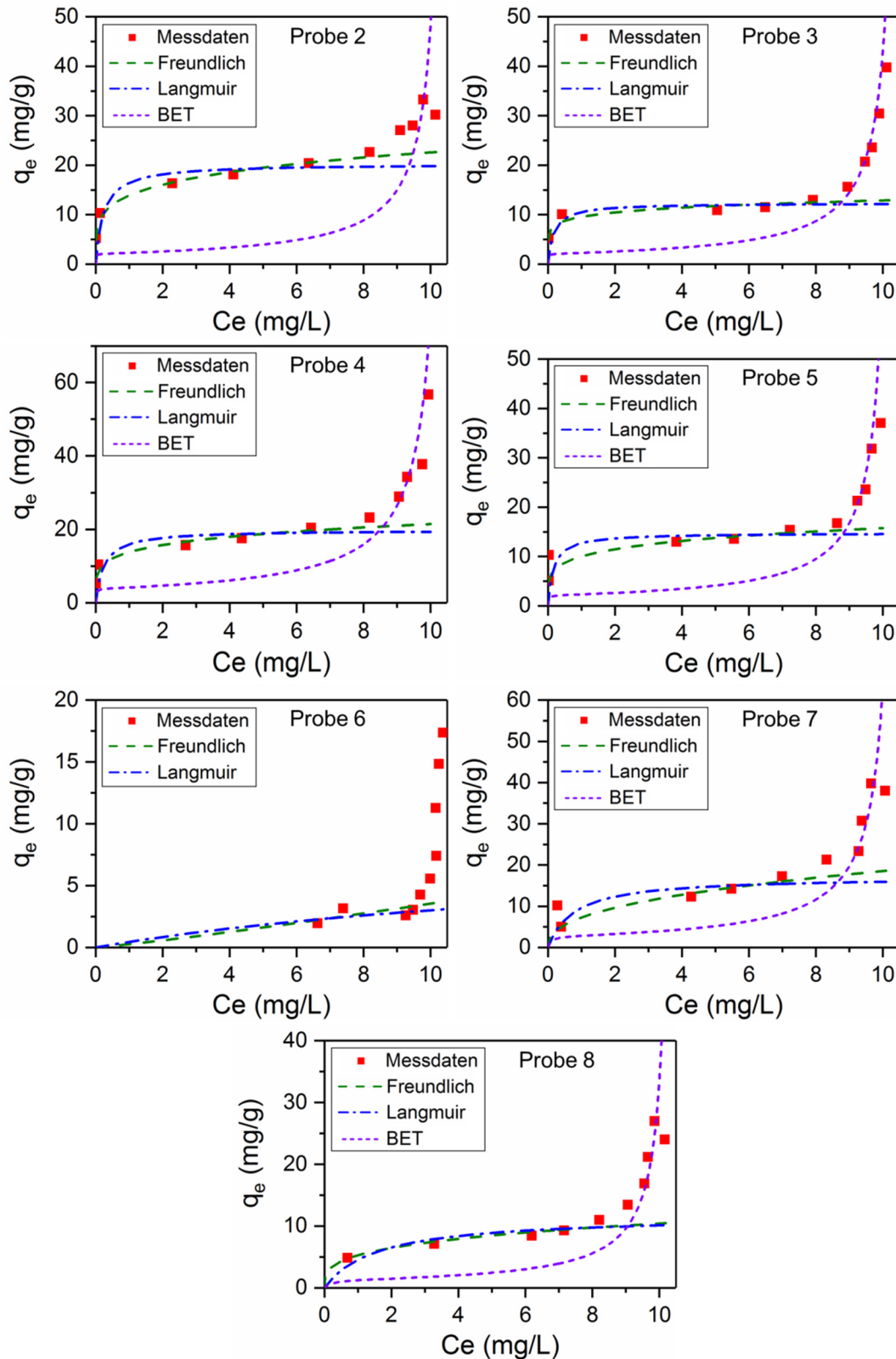
Die Abbildung wurde bereits in *Szczerba et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis der PCCP Owner Societies wiederverwendet. Originalartikel: W. Szczerba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 25221.



**Abbildung AN 3:** Unbearbeitete Diffraktogramme der untersuchten Adsorbentmaterialien aus Kapitel 4.2.1.1. Es sind zum Teil breite Erhebungen, die auf amorphe Anteile hindeuten, zu erkennen.

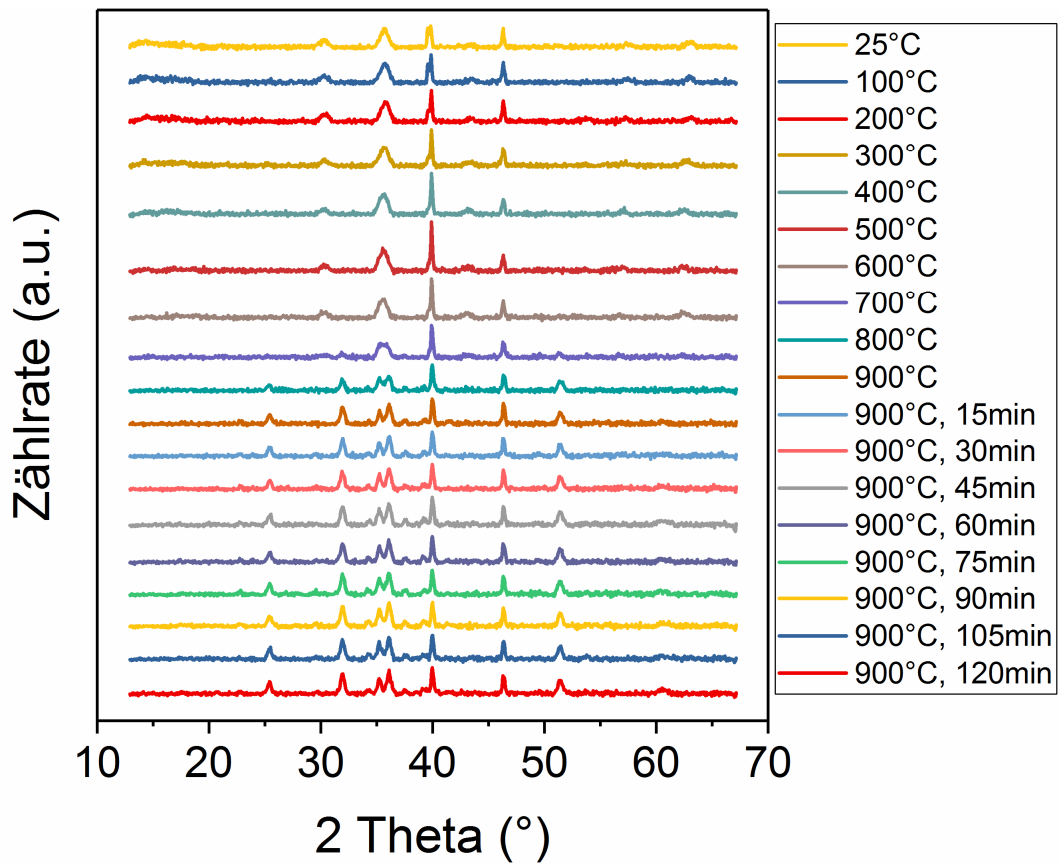


**Abbildung AN 4:** Unbearbeitete Diffraktogramme der untersuchten Adsorbentmaterialien aus Kapitel 4.2.2.1. Es sind zum Teil breite Erhebungen, die auf amorphe Anteile hindeuten, zu erkennen.



**Abbildung AN 5:** Phosphatadsorptionsisotherme der Proben 2 - 8 aus Kapitel 4.2.2. Die experimentellen Daten (rote Punkte) wurden mithilfe der Modelle nach Freundlich, Langmuir und BET angenähert.  $C_e$  beschreibt die Phosphatkonzentration nach dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts,  $q_e$  beschreibt die Menge an Phosphat in mg, welche pro Gramm Adsorbentmaterial im Gleichgewicht adsorbiert wurde. Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[272]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 180.





**Abbildung AN 6:** Diffraktogramme aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen während des Pyrolyseprozesses zur Erzeugung einer Kohlenstoffhülle auf den magnetischen Trägerpartikeln. Die Abbildung wurde in Schneider *et al.*<sup>[297]</sup> (Supplementary Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: M. Schneider *et al.*, Part. Part. Syst. Charact., 2019, 36, 1800537.