

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Biowissenschaften / Chemie / Mathematik / Physik

**Fachgebiet:** Chemie

Betreuer: Prof. Evgenii Kondratenko

Ihr Name: Thi Thanh Hoa Duong

(e-mail: manhlan255@gmail.com)

### **Development of Bismuth Molybdate Materials for Photocatalytic Applications: Structure-Activity Relationship and Mechanistic Study**

#### **Deutsche Zusammenfassung**

Diese Dissertation befasst sich mit der Entwicklung von photokatalytisch aktiven  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Materialien durch Mikrostrukturmodulation und der Bewertung des Einflusses seiner Struktur und Morphologie auf die photokatalytische Aktivität beim Abbau von Schadstoffen und der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin unter Bestrahlung mit blauem LED-Licht. Zunächst wurden die Auswirkungen verschiedener Lösungsmittel, darunter Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Ethylenglykol (EG), Ethanol (EtOH) und deren Gemische, auf die Morphologie und die chemisch-physikalischen Eigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  untersucht, das mittels eines solvothermalen Verfahrens synthetisiert und anschließend kalziniert wurde. Von allen synthetisierten Materialien zeigte  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , hergestellt in EG und bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert, die höchste photokatalytische Aktivität beim Abbau von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D). Diese erhöhte Aktivität lässt sich auf die größere Oberfläche, einen geringeren Ladungstransferwiderstand und eine verbesserte Elektron-Loch-Trennung zurückführen. Detaillierte mechanistische Studien zeigen, dass sowohl Löcher ( $\text{h}^+$ ) als auch Superoxidradikale ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) eine entscheidende Rolle bei der effizienten Umwandlung von 2,4-D in sein primäres Abbauprodukt 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) spielen. Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt hingegen aufgrund der Bildung von Hydroxylradikalen ( $\cdot\text{OH}$ ) zu einer raschen Mineralisierung von 2,4-D. Des Weiteren wurden 3D- $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Heterostrukturen mittels eines solvothermalen Prozesses in Ethylenglykol (EG) durch gezielte Kontrolle des Molverhältnisses der Bi- zu Mo-Vorstufen hergestellt. Das Bi/Mo-Verhältnis ist entscheidend für die Phasenzusammensetzung und beeinflusst maßgeblich die Morphologie der  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Nanostrukturen, aus denen die Mikrostruktur aufgebaut ist. Das bei einem Bi:Mo-Verhältnis von 3:1 synthetisierte  $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  zeigte im Vergleich zu reinem  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  eine überlegene photokatalytische Aktivität beim Abbau von Diclofenac

Natrium (DCF) und Ciprofloxacin (CIP). Die Verbesserung der photokatalytischen Leistung lässt sich auf den engen Kontakt zwischen  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  und der Bi-reichen  $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ -Phase zurückführen. Dabei wird angenommen, dass dieser Kontakt ein internes elektrisches Feld erzeugt, was zu einer verbesserten Ladungstransfer-Effizienz und einer unterdrückten Photoelektronen-Loch-Rekombination führt. Die Morphologie und/oder die strukturellen Eigenschaften des gebildeten  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  lassen sich ebenfalls durch eine Zugabe von Harnstoff beeinflussen, da dieser im hydrothermalen/solvothermalen Syntheseprozess zersetzt wird. Die photokatalytische Leistung der unter Harnstoffzugabe synthetisierten Materialien wurde bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin in verschiedenen Alkoholen untersucht. Die Anilinbildung hängt sowohl vom von der für die Materialsynthese verwendeten Lösungsmitteln und den als Reaktionsmedium und Wasserstoffquelle eingesetzten Alkohol ab. Als ein Grund dafür werden Unterschiede im Adsorptionsverhalten der verwendeten Alkohole als auch in der durch photogenerierte Löcher ausgelöste Spaltung der  $\alpha$ -C-H-Bindung des Alkohols angenommen.

### **Englisch Zusammenfassung**

This PhD dissertation focuses on the development of photocatalytically active  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  materials and their application in the degradation of pollutants and the reduction of nitrobenzene under blue LED light irradiation. First, the effects of various solvents, including water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ethylene glycol (EG), ethanol (EtOH), and their mixtures, on the morphology and physical-chemical properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  synthesized via a solvothermal method and subsequently calcined were investigated. Among all the synthesized materials,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  prepared in EG and calcined at 400 °C exhibited the highest photocatalytic activity in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). This enhanced activity can be attributed to its larger surface area, lower charge transfer resistance and improved electron-hole separation efficiency. Detailed mechanistic studies indicate that both holes ( $\text{h}^+$ ) and superoxide radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) play a crucial role in the efficient conversion of 2,4-D into its primary degradation product, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) while the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  leads to rapid mineralization of 2,4-D due to the formation of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) formed under irradiation with blue LED light. 3D- $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  heterojunctions were obtained via a solvothermal process in EG by controlling the molar ratio of Bi to Mo precursors. The Bi/Mo ratio plays a crucial role in determining the phase composition and significantly influences the morphology of the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanostructures that build the microstructure. The  $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  synthesized at a Bi:Mo ratio of 3:1 showed superior photocatalytic activity in the degradation of diclofenac sodium (DCF) and ciprofloxacin (CIP) compared to pure  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . The enhancement in photocatalytic performance can be attributed to the close contact between  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and the Bi-rich  $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$  phase. It is assumed that this contact creates an

internal electric field, which leads to improved charge transfer efficiency and suppressed photoelectron-hole recombination. Finally, the addition of urea during the hydrothermal/solvothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  using either  $\text{H}_2\text{O}$  or EG as the solvent alters the morphology and/or the structural properties due to urea thermal decomposition. The photocatalytic performance of the materials synthesized with urea addition was investigated in the reduction of nitrobenzene to aniline in various alcohols. Aniline formation depends both on the solvents used for material synthesis and on the alcohol acting both as the reaction medium and hydrogen source. The differences in adsorption between individual alcohols (MeOH, EtOH, 1-propanol, iso-propanol) on the catalyst surface, as well as the differences in the bonding energy of their  $\alpha\text{-C-H}$  bonds, which influence the cleavage of their  $\alpha\text{-C-H}$  bonds triggered by the transfer of photogenerated holes, are assumed to be reasons for this.