

Abstract

Photocatalysts have obtained attention in various fields, such as the degradation of pollutants (in air, water and soil), renewable energy, photocatalytic synthesis (transformation reactions) and CO₂ photoreduction due to their green photoreaction. Developing a new photocatalyst with strong light absorption, enhanced separation efficiency, and enhanced reduction and oxidation reaction is highly needed. This study focuses on morphology control, surface modification, and band structure engineering as strategies for modifying carbon nitride and hydrogen titanate-based photocatalysts. The morphology control strategy is mainly for tailoring the structure of the catalyst and enhancing the surface area. Surface modification and band structure engineering strategies are mainly used to enhance the optical and photoelectrochemical properties.

We synthesized efficient carbon nitride-based photocatalysts in the first work via morphology control and surface modification strategies. The nanosheets structure of graphitic carbon nitride (CNS) and the surface modification with nitrogen-doped carbon quantum dots (NCQDs) show an enhanced Diclofenac (DCF) photodegradation performance in an aqueous solution under visible light irradiation. The detailed morphology and structure characterization proved that the NCQDs are anchored on the surface of CNS to form a CNQD composite. The DCF photodegradation experiment observed an enhanced photocatalytic efficiency for all the CNQD composites. The fastest DCF photodegradation was shown by CNQD-6, which removed 62% of DCF in 3 h, with an associated k value of $5.41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Detailed optical and photoelectrochemical characterization proved that the (1) morphology of the CNS, (2) unique up-conversion photoluminescence properties of NCQDs, and (3) synergistic interaction between NCQDs and CNS were essential elements for this enhanced performance. The scavengers' experiment revealed that the photogenerated superoxide radicals ($\bullet\text{O}_2^-$) predominated in the DCF photodegradation performance, and this

CNQD composite had good reusability and toxicity reduction abilities. This work provides insight into a structure-reactivity relationship on CNQD composite, which is useful for degradation of water pollutants in industry.

In the second work, the efficient hydrogen titanate-based photocatalysts have been synthesized via morphology control and band structure engineering strategies. The nanosheets structure of hydrogen titanate ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-NS}$, HTiO-NS) and modified band structure using halide perovskite Cesium Bismuth Bromide ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, CBB) strategies show enhanced benzyl alcohol (BnOH) photooxidation performance in an organic solution under blue LED light irradiation. The detailed morphology and structure characterization proved the successful formation of CBB/HTiO-NS (CBHTNS) heterostructures. The BnOH photooxidation experiment observed an enhanced BnOH conversion and product selectivity for all the CBHTNS heterostructures compared to pristine CBB and HTiO-NS. The 30 wt% CBB/HTiO-NS (CBHTNS-30) heterostructure showed the highest performance with 98% BnOH conversion and 75% benzoic acid (BzA) selectivity. Detailed optical and photoelectrochemical characterization showed that incorporating CBB and HTiO-NS widened the range of the visible-light response and improved the ability to separate the photo-induced charge carriers. The presence of HTiO-NS has increased the oxidative properties, possibly by charge separation in the heterojunction, facilitating the generation of $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$. The scavengers' experiment revealed that the photogenerated h^+ , e^- , and $\cdot\text{O}_2^-$ play an essential role, while $\cdot\text{OH}$ plays little effect on the BnOH photooxidation activity. This work may provide a strategy for using HTiO-NS-based photocatalyst to enhance the charge carrier migration and photocatalytic performance of CBB.

The third work synthesized further efficient hydrogen titanate-based photocatalysts via morphology control and band structure engineering strategies. A better heterostructure of CBB and hydrogen titanate nanotube ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-NT}$) was synthesized and applied for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and BnOH photooxidation reactions. Similar to previous work,

we optimize the weight % (wt%) of CBB to study and analyze the optimal CBB/HTiO-NT heterostructure. The detailed morphology and structure characterization proved the successful combination of HTiO-NT and CBB in CBB/HTiO-NT heterostructures. The 30 wt% CBB/HTiO-NT-30 (CBB/HTiO-NT-30) heterojunction showed the highest HMF and BnOH photooxidation performance with 87% 2, 5-diformylfuran (DFF) selectivity and 81% BzA selectivity, respectively in an organic solution under blue LED light irradiation. Detailed optical and photoelectrochemical characterization showed that incorporating CBB and HTiO-NT results in better charge carrier migration and photocatalytic performance than CBHTNS in our previous work. The geometry and tubular framework of HTiO-NT have increased the oxidative properties and charge carrier migration in the CBB/HTiO-NT heterostructure, facilitating the generation of $\bullet\text{O}_2^-$ and $\bullet\text{OH}$. A possible reaction pathway for the photocatalytic oxidation of HMF to DFF was also suggested. Furthermore, scavenger experiments found that the photogenerated h^+ , e^- , $\bullet\text{O}_2^-$ and $\bullet\text{OH}$ play an essential role in HMF photooxidation. This work may provide a strategy for using HTiO-NT-based photocatalyst to enhance the charge carrier migration and photocatalytic biomass conversion to value-added chemicals of CBB.

Photocatalytic materials are characterized using analytical techniques, such as SEM-EDX, TEM, ICP-OES, AAS, Titrator, pXRD, FTIR, XPS, N_2 physisorption, etc. The GC and HPLC were used to analyze the photocatalytic activity. The optical and photoelectrochemical characterization is performed using UV-vis DRS, PL, photocurrent response, EIS, Mott-Schottky slope and scavenger test.

Zusammenfassung

Photokatalysatoren haben in verschiedenen Bereichen Aufmerksamkeit erregt, z. B. beim Abbau von Schadstoffen (in Luft, Wasser und Boden), bei erneuerbaren Energien, bei der photokatalytischen Synthese (Umwandlungsreaktionen) und bei der CO₂-Photoreduktion aufgrund ihrer grünen Photoreaktion. Die Entwicklung eines neuen Photokatalysators mit starker Lichtabsorption, verbesserter Trenneffizienz und verbesserter Reduktions- und Oxidationsreaktion ist dringend erforderlich. Diese Studie konzentriert sich auf Morphologiekontrolle, Oberflächenmodifikation und Bandstrukturtechnik als Strategien zur Modifikation von Photokatalysatoren auf Kohlenstoffnitrid- und Wasserstofftitanatbasis. Die Strategie zur Morphologiekontrolle dient hauptsächlich dazu, die Struktur des Katalysators anzupassen und die Oberfläche zu vergrößern. Oberflächenmodifikations- und Bandstruktur-Engineering-Strategien werden hauptsächlich zur Verbesserung der optischen und photoelektrochemischen Eigenschaften eingesetzt.

Wir haben in der ersten Arbeit effiziente Photokatalysatoren auf Kohlenstoffnitridbasis über Morphologiekontrolle und Oberflächenmodifikationsstrategien synthetisiert. Die Nanoblattstruktur von graphitischem Kohlenstoffnitrid (CNS) und die Oberflächenmodifikation mit stickstoffdotierten Kohlenstoffquantenpunkten (NCQDs) zeigen eine verbesserte Photodegradationsleistung von Diclofenac (DCF) in einer wässrigen Lösung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Die detaillierte Morphologie und Strukturcharakterisierung zeigte, dass die NCQDs auf der Oberfläche des ZNS verankert sind, um ein CNQD-Komposit zu bilden. Das DCF-Photodegradationsexperiment beobachtete eine verbesserte photokatalytische Effizienz für alle CNQD-Verbundwerkstoffe. Den schnellsten DCF-Photoabbau zeigte CNQD-6, das 62% des DCF in 3 h entfernte, mit einem assoziierten k-Wert von $5,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Eine detaillierte optische und photoelektrochemische Charakterisierung zeigte, dass die (1) Morphologie des ZNS, (2) die einzigartigen

Photolumineszenzeigenschaften von NCQDs und (3) die synergistische Wechselwirkung zwischen NCQDs und ZNS wesentliche Elemente für diese verbesserte Leistung waren. Das Experiment der Scavenger zeigte, dass die photogenerierten Superoxidradikale ($\bullet\text{O}_2^-$) in der DCF-Photoabbauleistung überwogen, und dieses CNQD-Komposit hatte gute Wiederverwendbarkeits- und Toxizitätsreduktionsfähigkeiten. Diese Arbeit gibt Einblick in eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung auf CNQD-Komposit, die für den Abbau der Wasserschadstoffe in der Industrie nützlich ist.

In der zweiten Arbeit wurden die effizienten Photokatalysatoren auf der Basis von Wasserstofftitanat durch Morphologiekontrolle und Strategien zur Veränderung der Bandstruktur synthetisiert. Die Nanoblattstruktur von Wasserstofftitanat ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-NS}$, HTiO-NS) und die modifizierte Bandstruktur unter Verwendung von Halogenid-Perowskit-Cäsium-Wismut-Bromid ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, CBB) zeigen eine verbesserte Photooxidationsleistung von Benzylalkohol (BnOH) in einer organischen Lösung unter blauer LED-Bestrahlung. Die detaillierte Morphologie- und Strukturcharakterisierung beweist die erfolgreiche Bildung von CBB/HTiO-NS (CBHTNS) Heterostrukturen. Das BnOH-Photooxidationsexperiment ergab eine verbesserte BnOH-Umsetzung und Produktselektivität für alle CBHTNS-Heterostrukturen im Vergleich zu unbehandeltem CBB und HTiO-NS. Die Heterostruktur mit 30 Gew.-% CBB/HTiO-NS (CBHTNS-30) zeigte mit 98 % BnOH-Umwandlung und 75 % Benzoesäure (BzA)-Selektivität die höchste Leistung. Die detaillierte optische und photoelektrochemische Charakterisierung zeigte, dass die Einbeziehung von CBB und HTiONS die Reaktivität weiter in den sichtbaren Bereich des Lichts ausdehnte, und die Fähigkeit zur Trennung der photoinduzierten Ladungsträger verbessert. Das Vorhandensein von HTiO-NS hat die oxidativen Eigenschaften erhöht, möglicherweise durch Ladungstrennung im Heteroübergang, was die Erzeugung von $\bullet\text{O}_2^-$ und $\bullet\text{OH}$ erleichtert. Die Experimente mit den Scavengern haben gezeigt, dass die photogenerierten h^+ , e^- und $\bullet\text{O}_2^-$ eine wesentliche Rolle spielen, während $\bullet\text{OH}$ nur einen geringen Einfluss auf die

Photooxidationsaktivität von BnOH hat. Diese Arbeit könnte eine Strategie für die Verwendung von HTiO-NS-basierten Photokatalysatoren bieten, um die Ladungsträgerwanderung und die photokatalytische Leistung von CBB zu verbessern.

In der dritten Arbeit wurden weitere effiziente Photokatalysatoren auf der Basis von Wasserstoftitanat durch Morphologiekontrolle und Strategien zur Veränderung der Bandstruktur synthetisiert. Eine bessere Heterostruktur aus CBB und Wasserstoftitanat-Nanoröhrchen ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-NT}$) wurde synthetisiert und für 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und BnOH-Photooxidationsreaktionen eingesetzt. Ähnlich wie bei früheren Arbeiten haben wir den Gewichtsanteil von CBB optimiert, um die optimale CBB/HTiO-NT-Heterostruktur zu untersuchen und zu analysieren. Die detaillierte Morphologie- und Strukturcharakterisierung beweist die erfolgreiche Kombination von HTiO-NT und CBB in CBB/HTiO-NT-Heterostrukturen. Der Heteroübergang aus 30 Gew.-% CBB/HTiO-NT-30 (CBB/HTiO-NT-30) zeigte die höchste HMF- und BnOH-Photooxidationsleistung mit 87 % Selektivität für 2,5-Diformylfuran (DFF) bzw. 81 % Selektivität für BzA in einer organischen Lösung unter blauer LED-Bestrahlung. Eine detaillierte optische und photoelektrochemische Charakterisierung zeigte, dass die Integration von CBB und HTiO-NT zu einer besseren Ladungsträgerwanderung und photokatalytischen Leistung führt als CBHTNS in unserer früheren Arbeit. Die Geometrie und das röhrenförmige Gerüst von HTiO-NT haben die oxidativen Eigenschaften und die Ladungsträgermigration in der CBB/HTiO-NT-Heterostruktur verbessert und die Bildung von $\bullet\text{O}_2^-$ und $\bullet\text{OH}$ erleichtert. Ein möglicher Reaktionsweg für die photokatalytische Oxidation von HMF zu DFF wurde ebenfalls vorgeschlagen. Darüber hinaus ergaben Scavenger-Experimente, dass die photoerzeugten h^+ , e^- , $\bullet\text{O}_2^-$ und $\bullet\text{OH}$ eine wesentliche Rolle bei der Photooxidation von HMF spielen. Diese Arbeit könnte eine Strategie für die Verwendung von HTiO-NT-basierten Photokatalysatoren bieten, um die von CBB Ladungsträgerwanderung und die photokatalytische Umwandlung von Biomasse in wertschöpfende Chemikalien von CBB zu verbessern.

Die photokatalytischen Materialien werden mit Hilfe von Analyseverfahren wie SEM-EDX, TEM, ICP-OES, AAS, Titrator, pXRD, FTIR, XPS, N₂ physisorption usw. charakterisiert. GC und HPLC wurden für die Analyse der photokatalytischen Aktivität verwendet. Die optische und photoelektrochemische Charakterisierung wird mit Hilfe von UV-vis DRS, PL, Photostromverhalten, EIS, Mott-Schottky-Steigung und Scavenger-Test analysiert.