

Titania-based heterogeneous photocatalysis for the selective oxidation of biomass-derived platform chemicals

Author: Ayesha Khan

Date: 29th September, 2021

Streszczenie

Dwutlenek tytanu, jako heterogeniczny fotokatalizator, ma wysoki potencjał w transformacji biomasy w produkty o dużej wartości dodanej, jednak często jest nieselektywny w reakcji utleniania związków organicznych ze względu na wytwarzanie wysoce aktywnych indywiduów utleniających, które nadmiernie utleniają substraty pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania UV. Wręcz przeciwnie, fotokataliza wykorzystująca światło widzialne oparta na dwutlenku tytanu do selektywnego utleniania związków modelowych składników biomasy jest uważana za podejście ekonomiczne i przyjazne dla środowiska. Teza ta skupia się przede wszystkim na aktywacji światłem widzialnym dwutlenku tytanu w celu jego zastosowania w fotokatalitycznym selektywnym utlenianiu tychże związków organicznych składników biomasy w produkty o dużej wartości dodanej. Zastosowano dwa podejścia do aktywacji światłem widzialnym dwutlenku tytanu zdolnego do selektywnego utleniania organicznych składników biomasy, tj. i) Uczulanie z przeniesieniem ładunku z liganda na metal (LMCT, skrót z ang. Ligand-to-Metal Charge Transfer), ii) Przygotowanie nanokompozytów z dwutlenku tytanu i materiałów węglowych. W celu uwrażliwienia LMCT, nanocząstki dwutlenku tytanu zsyntetyzowano metodą zol-żel połączoną z hydrotermalną, a następnie uczulenie dwutlenku tytanu osiągnięto poprzez utworzenie kompleksu LMCT (absorbującego światło widzialne) przez adsorpcję cząsteczki składnika biomasy (5-hydroksymetylofurfural, HMF) na powierzchni dwutlenku tytanu. Otrzymany kompleks LMCT umożliwił utlenianie HMF (59% konwersji) do przemysłowo ważnego związku 2,5-diformylofuranu (DFF) z wysoką selektywnością (87%) w świetle widzialnym ($\lambda = 515$ nm). Próbując poprawić aktywność dwutlenku tytanu w świetle widzialnym poprzez

tworzenie nanokompozytów, najpierw zsyntetyzowano zestaw kompozytów chitozan-lignina (CL) metodą hydrotermalną, zmieniając proporcje chitozanu i ligniny. Następnie, tak przygotowane kompozyty CL zintegrowano z dwutlenkiem tytanu (T) w celu przygotowania nanokompozytu (T/CL) metodą zol-żel połączoną z hydrotermalną. Jako reakcja testowa stosowana do oceny aktywności fotokatalitycznej nanokompozytu T/CL w świetle widzialnym ($\lambda = 515 \text{ nm}$) wybrano selektywne utlenianie alkoholu benzyłowego (BnOH) do benzaldehydu (Bnald). Reprezentatywny nanokompozyt 75T/CL(25:75) wykazywał doskonałą selektywność wobec Bnald (100%) przy umiarkowanej konwersji BnOH (19%) w świetle widzialnym. Na podstawie pomiarów XPS, sugeruje się, że aktywność nanokompozytów T/CL w świetle widzialnym można przypisać domieszkowaniu azotu (pochodzącego z chitozanu) do struktury dwutlenku tytanu. Przystawione wyniki sugerują zatem, że heterogeniczna fotokataliza sterowana światłem widzialnym, wykorzystująca powszechnie dostępny dwutlenek tytanu, ma wielki potencjał do waloryzacji organicznych składników pochodzących z biomasy poprzez selektywne utlenianie.