

Warszawa, 22 Listopada 2023

Autor rozprawy doktorskiej: **Abdul Qayyum**

Promotor: prof. dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero


Tytuł rozprawy doktorskiej: **Titania-based photocatalysts prepared by sonication in understanding the selective oxidation of lignin-inspired molecules to phenolics**

Streszczenie

Ligninę uważa się za bogate i powszechnie dostępne odnawialne źródło związków aromatycznych. Uwzględniając wymagania ekologiczne i ekonomiczne, katalityczna selektywna transformacja związków modelowych na bazie ligniny w produkty o wysokiej wartości nadal stanowi wyzwanie i cieszy się dużym zainteresowaniem. Ogólnie rzecz biorąc, materiały na bazie tlenku tytanu wykazują doskonałe właściwości fotokatalityczne w zakresie rozkładu zanieczyszczeń organicznych, bez dodawania środka utleniającego i trudnych warunków eksperymentalnych. Dominujące wady tych materiałów, takie jak niska porowatość, szybka rekombinacja fotogenerowanych par elektron-dziura i nieselektywna fotoreaktywność, ograniczają potencjalne zastosowanie w selektywnej konwersji katalitycznej. Prace badawcze skupiały się na syntezie nowych fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu z zastosowaniem ultradźwięków w celu przezwyciężenia wyżej wymienionych wad oraz na nanomateriałach, które można wykorzystać do katalitycznej selektywnej transformacji związków modelowych na bazie ligniny. Fale ultradźwiękowe podczas syntezy mogą prowadzić do różnych efektów fizycznych i chemicznych, takich jak zwiększone przenoszenie masy pod wpływem nanostrumieni, tworzenie zlokalizowanych gorących punktów (w których temperatura i ciśnienie mogą sięgać odpowiednio do 5000 °C i 1000 barów), co pozwala na kontrolę właściwości fizykochemicznych syntetyzowanych nanomateriałów. Efekty fizyczne i chemiczne zależą od zastosowanej częstotliwości ultradźwięków, dlatego podczas syntezy fotokatalizatora tytanowego metodą powolnego wytrącania, wykorzystano promieniowanie ultradźwiękowe o różnych częstotliwościach (22, 40, 80 i 500 kHz) i różnych amplitudach. W celu porównania i wyjaśnienia wpływu tego promieniowania na właściwości fizykochemiczne, materiał zsyntetyzowano także w „cichych warunkach”, stosując mieszanie magnetyczne zamiast ultradźwięków, zachowując wszystkie pozostałe parametry bez zmian. Zsyntetyzowane fotokatalizatory scharakteryzowano przy użyciu różnych technik, takich jak dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), analiza

termograwimetryczna (TGA), sorpcja azotu (BET) i spektroskopia rozproszonego odbicia. Zsyntetyzowane fotokatalizatory przetestowano w selektywnej konwersji związków modelowych inspirowanych ligniną, takich jak alkohol benzytowy i 2-fenoksy-1-fenyletanol, w reaktorach katalitycznych wsadowych. Fotokatalizatory zsyntetyzowane przy użyciu niskiej amplitudy (30 μm) i niskiej częstotliwości (22 kHz) (22 kHz-3) ultradźwięków wykazały najwyższą fotokatalityczną konwersję alkoholu benzyłowego (75 %) do aldehydu benzyłowego (67 %) w porównaniu do wszystkich innych syntezowanych z pomocą ultradźwięków.

Najbardziej aktywna próbka zsyntetyzowana przy udziale ultradźwięków wykazała również najwyższą wydajność w katalitycznej konwersji 2-fenoksy-1-fenyletanolu do cennych produktów, takich jak aldehyd benzyłowy, mrówczan fenylu i 2-fenoksy-1-fenyletanon, w porównaniu ze wszystkimi zsyntetyzowanymi z pomocą ultradźwięków lub bez, a także w porównaniu z wzorcowym komercyjnym fotokatalizatorem TiO₂ P25. Powyższe fotokatalizatory wykorzystano ponownie w maksymalnie pięciu kolejnych eksperymentach fotokatalitycznych, w których utrzymały wysoką fotoreaktywność bez wymywania tlenku tytanu. Badania sonofotokatalityczne wykazały, że próbka 22 kHz-3 cechowała się większą selektywną konwersją do 2-fenoksy-1-fenyletanolu niż podczas fotokatalitycznej reakcji, ponadto z podwyższoną równowagą aromatyczną reakcji. Wyłapywanie wolnych rodników ujawniło najbardziej reaktywne kwazicząstki w tej reakcji fotokatalitycznej, fotogenerowane dziury. Ta praca badawcza wykazała, że wykorzystanie ultradźwięków do syntezy materiałów, po optymalizacji częstotliwości i amplitudy, może prowadzić do uzyskania pożądanych własności fizykochemicznych sprzyjających podwyższonej selektywności w fotokatalitycznych reakcjach redoks.


22-11-2023