

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Τίτλος**

**«Synthesis, Characterization and Study of Photocatalytic Activity of Organized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Frameworks for Selective Oxidation of Benzyl Alcohols»**

**«Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη της Φωτοκαταλυτικής Δραστηρότητας Οργανωμένων Μεσοπορώδων Πλεγμάτων TiO<sub>2</sub> για Εκλεκτική Οξείδωση Βενζυλικών Αλκοολών»**

**Σαββάκης Μάριος**

Μεταπτυχιακός Φοιτητής

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων καθηγητής κ. Γ. Αρματάς

**Πέμπτη, 21/12/2017,**

**11:00 π.μ.,**

**Αίθουσα Β2,  
Κτίριο Τμήματος Χημείας,  
Πανεπιστήμιο Κρήτης**

## **Περίληψη**

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων καλά οργανωμένων μεσοπορώδων πλεγμάτων TiO<sub>2</sub> με υψηλή καταλυτική δραστηρότητα. Τα μεσοπορώδη πλέγματα TiO<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν με την τεχνική σκληρού εκμαγείου, χρησιμοποιώντας σύμπλοκο TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ως πηγή Ti και μεσοπορώδες άνθρακα CMK-3 ως σκληρό εκμαγείο. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και φυσιορόφησης N<sub>2</sub> έδειξαν ότι τα παρασκευασθέντα υλικά διαθέτουν μια καλά οργανωμένη τρισδιάστατη εξαγωνική δομή και παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια (256 m<sup>2</sup>/g) και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων (μέση διάμετρο πόρου ~ 7–8 nm). Επίσης το πορώδες πλέγμα αυτών των υλικών εμφανίζει υψηλή κρυσταλλικότητα και αποτελείται από νανοκρυστάλλους TiO<sub>2</sub> ανατάση. Ο συνδυασμός ενός

ημιαγωγίου πλέγματος με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και οργανωμένη πορώδη δομή καθιστά αυτά τα υλικά κατάλληλα για εφαρμογές στη φωτοκατάλυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης στη σύνθεση των υλικών έχει ευεργετική δράση στην απόκριση του  $\text{TiO}_2$  στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ορατού φωτός. Μολονότι το  $\text{TiO}_2$  είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος ( $E_g = 3.2\text{--}3.4$  eV) και απορροφά ακτινοβολία στο υπεριώδες (UV) φάσμα ( $\lambda < 380$  nm), τα μεσοπορώδη πλέγματα  $\text{TiO}_2$  που συνθέσαμε εμφανίζουν εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από ακτινοβολία UV και ορατού ( $\lambda > 420$  nm) φωτός. Καταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι τα μεσοπορώδη υλικά  $\text{TiO}_2$  μπορούν να οξειδώσουν μια σειρά από *para*-υποκατεστημένες βενζυλικές αλκοόλες χρησιμοποιώντας μοριακό  $\text{O}_2$  ως οξειδωτικό, δίνοντας υψηλές αποδόσεις (~86–100%) προς τις αντίστοιχες αλδεΐδες σε σύντομο χρονικό διάστημα (1–2 ώρες). Το μεσοπορώδες πλέγμα  $\text{TiO}_2$  επίσης εμφάνισε εξαιρετική σταθερότητα, διατηρώντας την καταλυτική του δράση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους κατάλυσης. Τα αποτελέσματα αυτά καθιστούν το παρόν φωτοκαταλυτικό σύστημα  $\text{TiO}_2\text{--O}_2$  κατάλληλο για παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων από αρωματικές αλκοόλες σε μεγάλη κλίμακα με υψηλές αποδόσεις και υψηλή εκλεκτικότητα.

## Abstract

In this study, well-ordered mesoporous  $\text{TiO}_2$  frameworks have been successfully prepared by a nano-replication technique, using  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  compound as the Ti source and mesoporous CMK-3 carbon as the hard template. Powder X-ray-diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and  $\text{N}_2$  physisorption measurements reveal that the template-free materials possess a three-dimensional (3D) hexagonal mesostructure with large internal BET surface area (up to  $256$   $\text{m}^2/\text{g}$ ) and quite narrow pore-size distribution (~7–8 nm in diameter). Also, the pore walls of these materials exhibit high crystallinity and consist of anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals. The combination of a semiconductive framework with large internal surface area and regular mesoporosity makes these materials highly promising for application in photocatalysis. Our results indicated that incorporation of ethylenediamine in the synthesis of  $\text{TiO}_2$  has a beneficial effect on the visible light response of these mesostructures. Although  $\text{TiO}_2$  is a wide gap semiconductor that absorbs only UV light ( $\lambda < 380$  nm), our mesoporous  $\text{TiO}_2$  semiconductors show remarkable UV and visible ( $\lambda > 420$  nm) light activity for the photocatalytic oxidation of various *para*-substituted benzyl alcohols in presence of molecular oxygen, giving good-to-high yields (ca. 86–100%) of the corresponding aldehydes within a short reaction time (1 – 2 h). The  $\text{TiO}_2$  mesoporous also exert good long-term cycling stability,

raising the possibility for the implementation of this  $\text{TiO}_2\text{-O}_2$  photocatalytic system in large-scale production of carbonyl compounds from aromatic alcohols in high yields and with high selectivity.