



Ημερίδα Ερευνητικής Δραστηριότητας Υποψηφίων Διδασκόντων

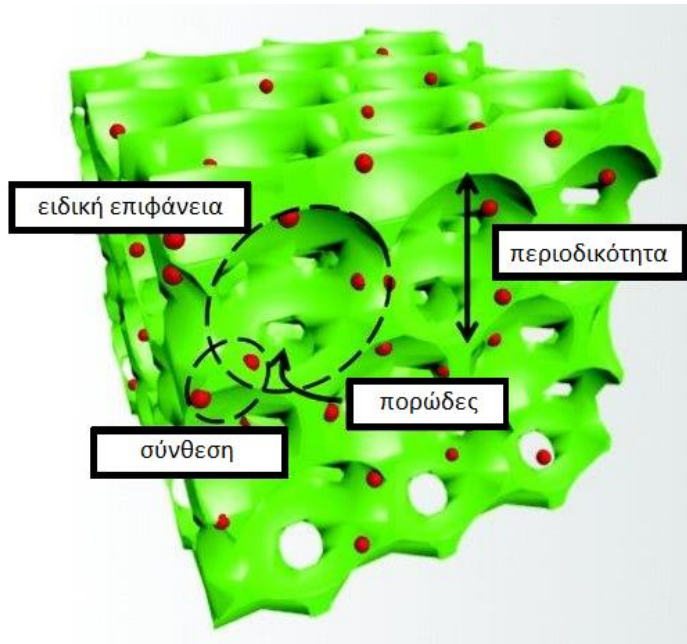
"Συνέργεια αργών φωτονίων και ηλεκτρονικής απορρόφησης σε φωτονικούς καταλύτες TiO_2 τροποποιημένους με νανοσκοπικά οξείδια Co "



ΑΛΕΞΙΑ ΤΟΥΜΑΖΑΤΟΥ

Φωτονικοί φωτοκαταλύτες TiO_2

Αντικείμενο της έρευνας είναι η ανάπτυξη φωτονικών νανοδομών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 με στόχο την ενίσχυση φωτοεπαγόμενων διεργασιών και ειδικότερα της φωτοκατάλυσης στο ορατό φάσμα.



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

- Ενίσχυση της συλλογής φωτός (αργά φωτόνια)
- Ενίσχυση μεταφοράς μάζας (μοριακή διάχυση)
- Αύξηση πλήθους ενεργών θέσεων για προσρόφηση των ρύπων

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΟΥ- ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

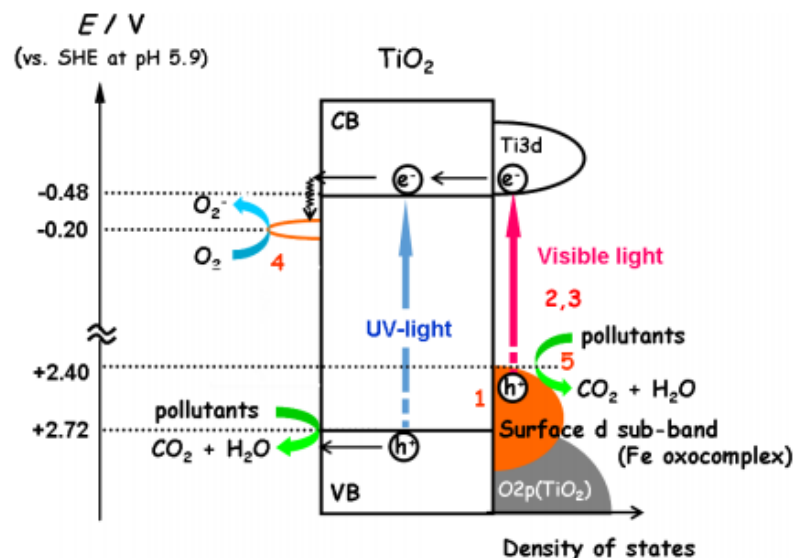
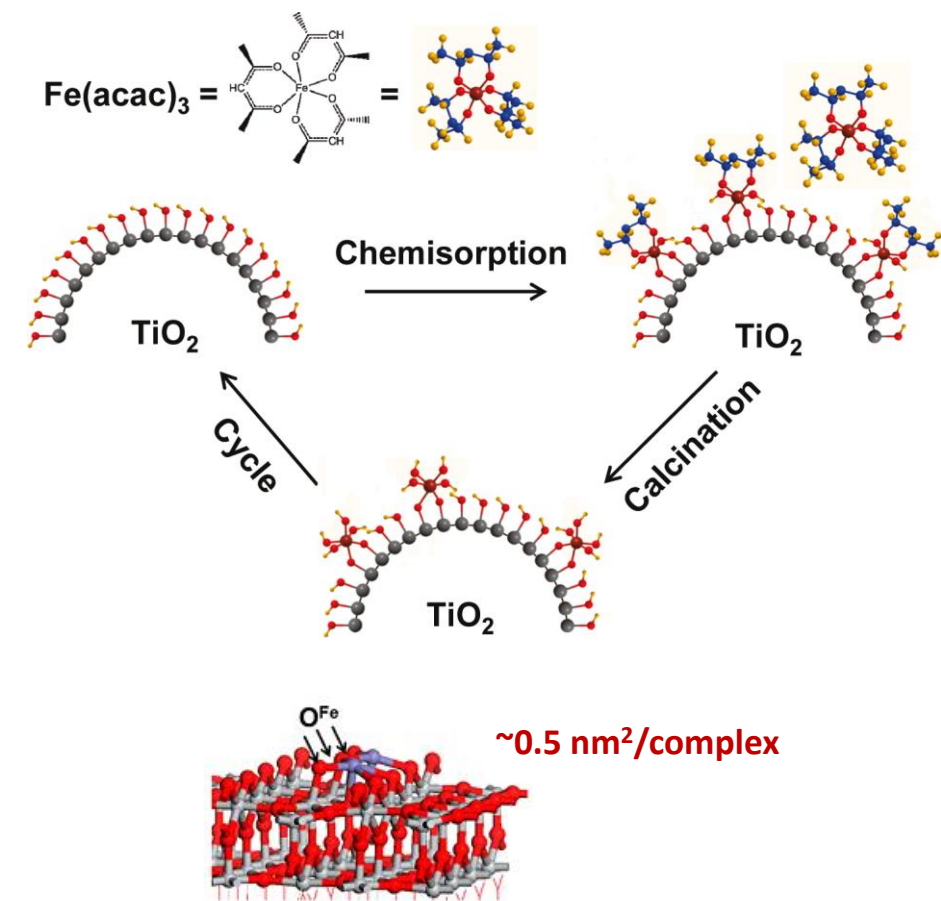
- Οπτική απορρόφηση στο ορατό μέσω της τροποποίησης της σύνθεσης τους

Βελτίωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στο ορατό με τη επιφανειακή τροποποίηση φωτονικών καταλυτών TiO_2 με νανοσκοπικά οξείδια Co.

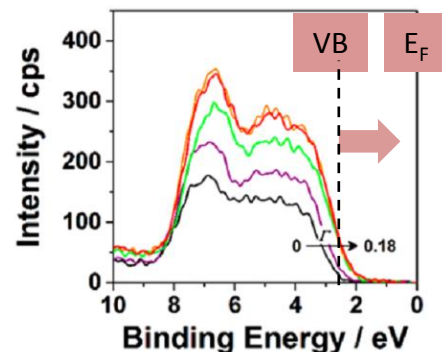
Επιφανειακή τροποποίηση τιτανίας με «μοριακά» μεταλλικά οξείδια

Μέθοδος επιφανειακής τροποποίησης: κυκλική χημιορόφηση ακετυλακετονικών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης $M(acac)_x$ - πύρωση (Chemisorption calcination cycle - CCC)

Εφαρμογή μεθόδου CCC για την παρασκευή FeO_x/TiO_2



Μετατόπιση Ζώνης Σθένους TiO_2 μέσω επιφανειακών καταστάσεων FeO_x-TiO_2

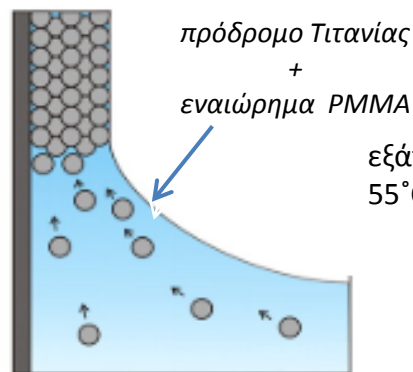


Σύνθεση τρισδιάστατων τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων TiO_2

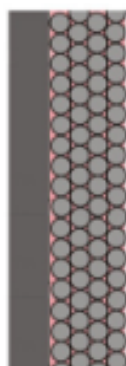
Συν-απόθεση κολλοειδούς
εναιωρήματος πολυμερικών σφαιρών
και πρόδρομου συμπλόκου τιτανίας

20 ml εναιωρήματος PMMA σφαιρών
συγκέντρωσης 0.125 wt%
0,14 ml πρόδρομη ένωση τιτανίας

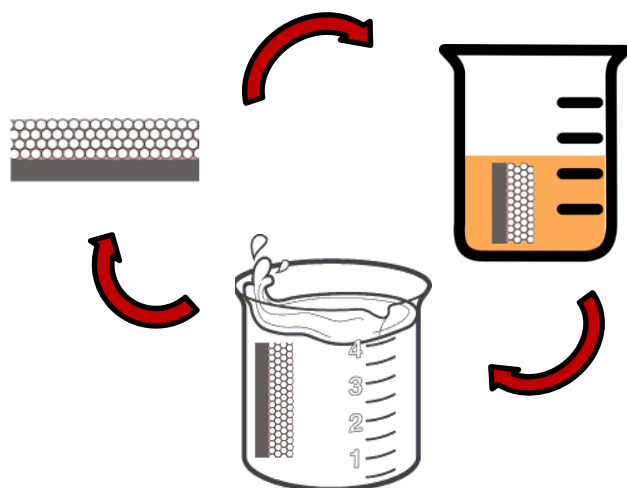
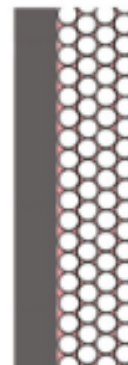
1,25ml TiBALDH
0,5ml HCl (0,1M)
1ml EtOH



εξάτμιση διαλύτη
55°C για 3 μέρες



καύση πολυμερικής
μήτρας, 500°C για 2 h



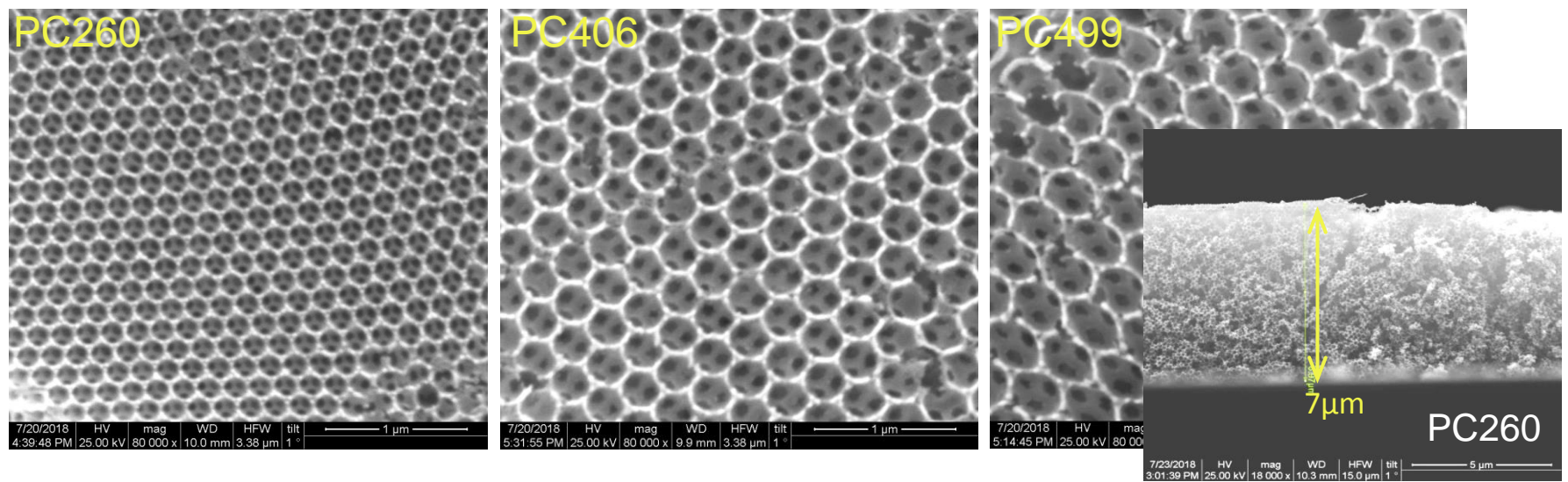
Μέθοδος chemisorption-calcination-cycle (CCC)

1 Κύκλος Τροποποίησης υμενίων TiO_2

- ❖ Εμβάπτιση 24 h στους 298 K σε 100 ml διαλύματος $\text{Co}(\text{acac})_2$ 1mmol/dm (διαλύτης ethanol:n-hexane= 3:17 v/v)
- ❖ Ξέπλυμα του υμενίου με το διαλύτη
- ❖ Πύρωση στους 773 K για 1 h

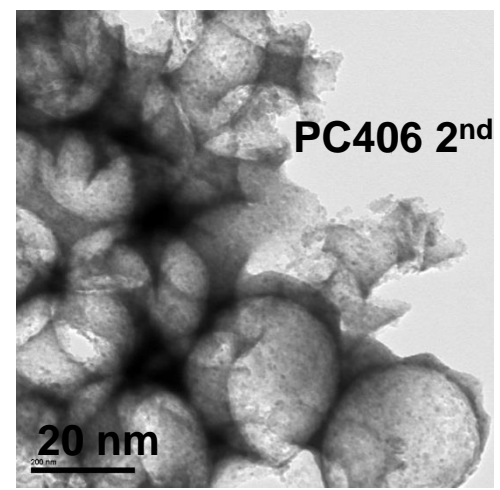
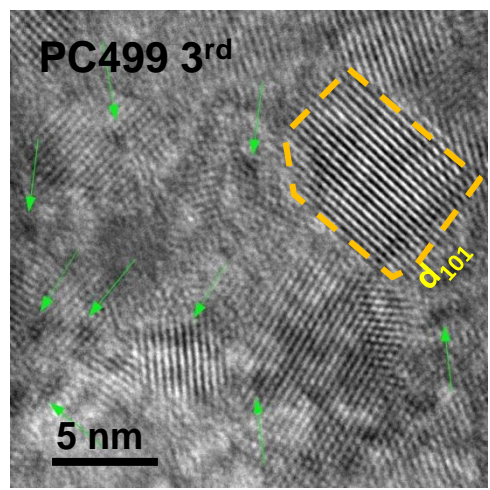
Μορφολογία φωτονικών κρυστάλλων CO_x-TiO₂

Scanning and transmission electron microscopy (SEM-TEM)



	D _{PMMA} (nm)	D _{exp} (nm)
PC265	265	150
PC406	406	250
PC499	499	310

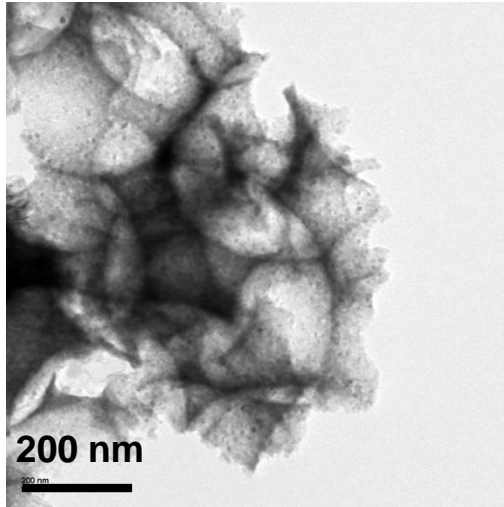
Η επιφανειακή τροποποίηση δεν επηρεάζει τη διάμετρο των μακροπόρων των φωτονικών κρυστάλλων TiO₂.



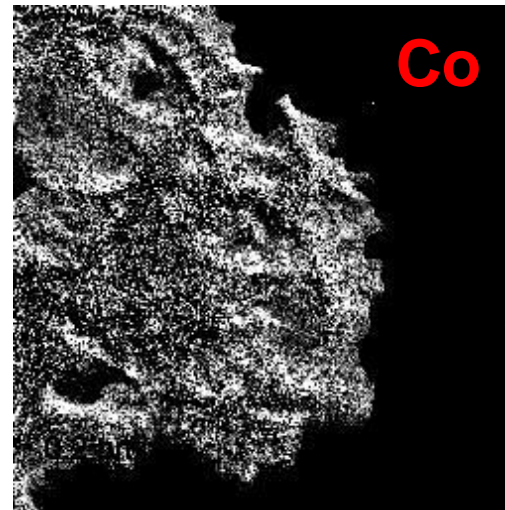
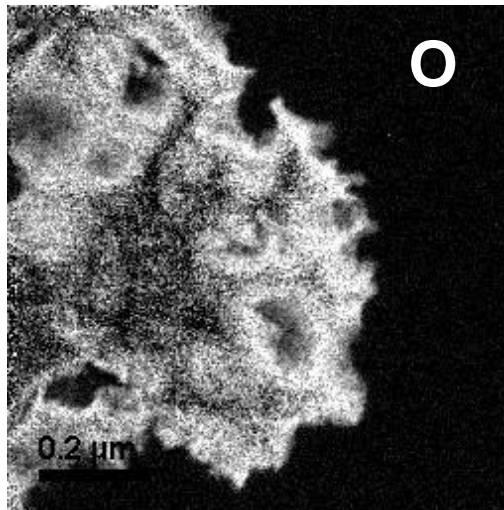
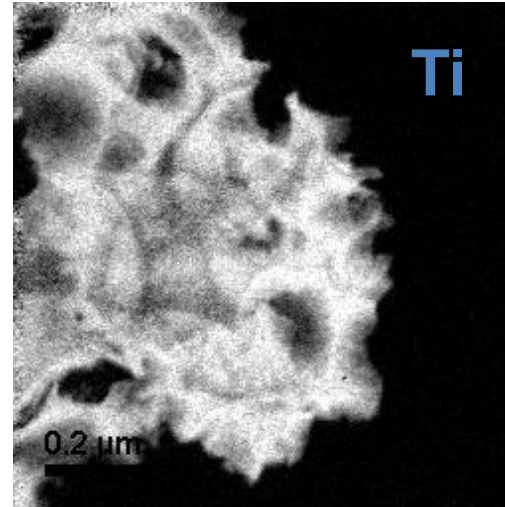
- Κρυσταλλίτες ανατάση 5-10 nm
- Σκούρες περιοχές – οξείδια CoO_x

Transmission electron microscopy (TEM)

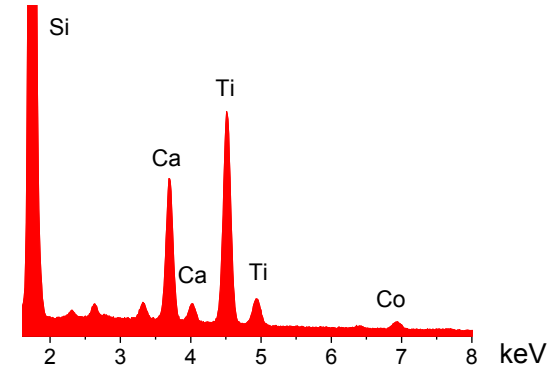
PC499 3rd cycle



Απεικόνιση EF-TEM



EDX (φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X)



Elem	Wt %	At %
TiK	97.02	97.57
CoK	2.98	2.43
Total	100.00	100.00

1st Cycle

TiK	93.98	95.05
CoK	6.02	4.95
Total	100.00	100.00

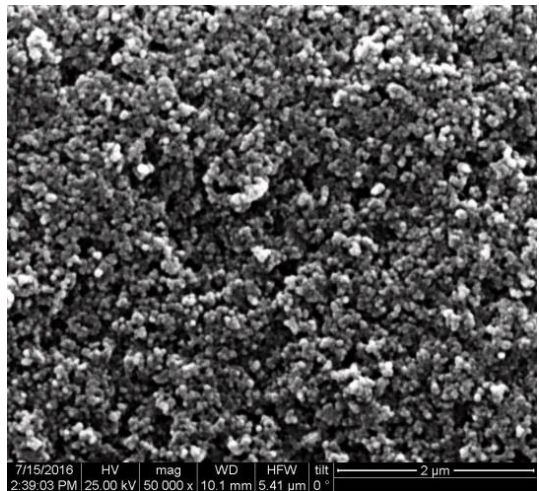
2nd Cycle

TiK	91.59	93.05
CoK	8.41	6.95
Total	100.00	100.00

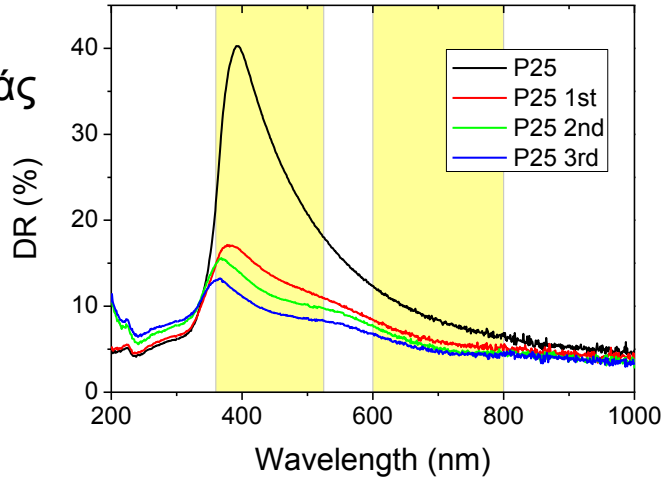
3rd Cycle

Επιφανειακή τροποποίηση μεσοπορωδών υμενίων νανοκρυσταλλικής τιτανίας Aeroxide® P25 με οξείδια Co

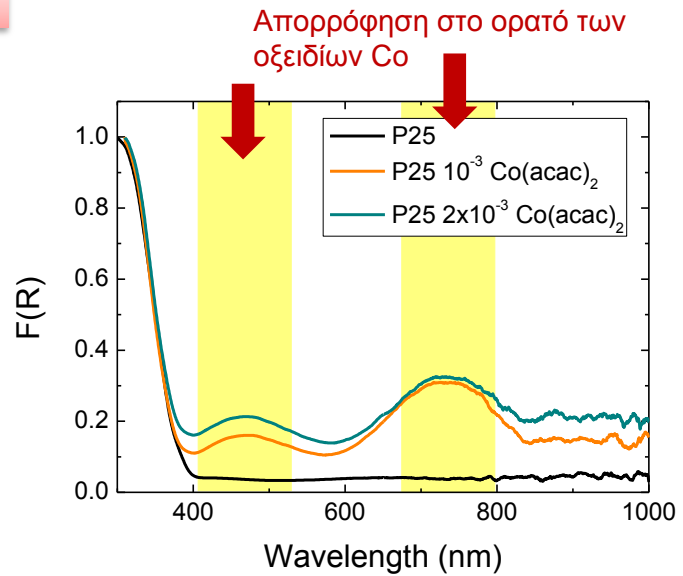
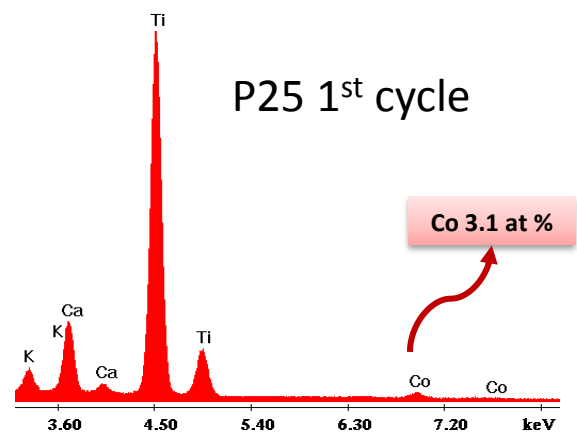
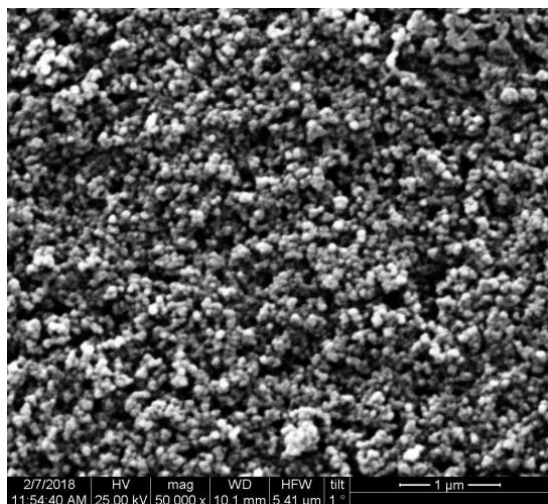
P25



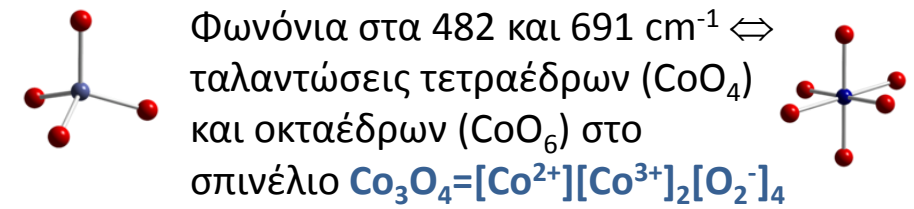
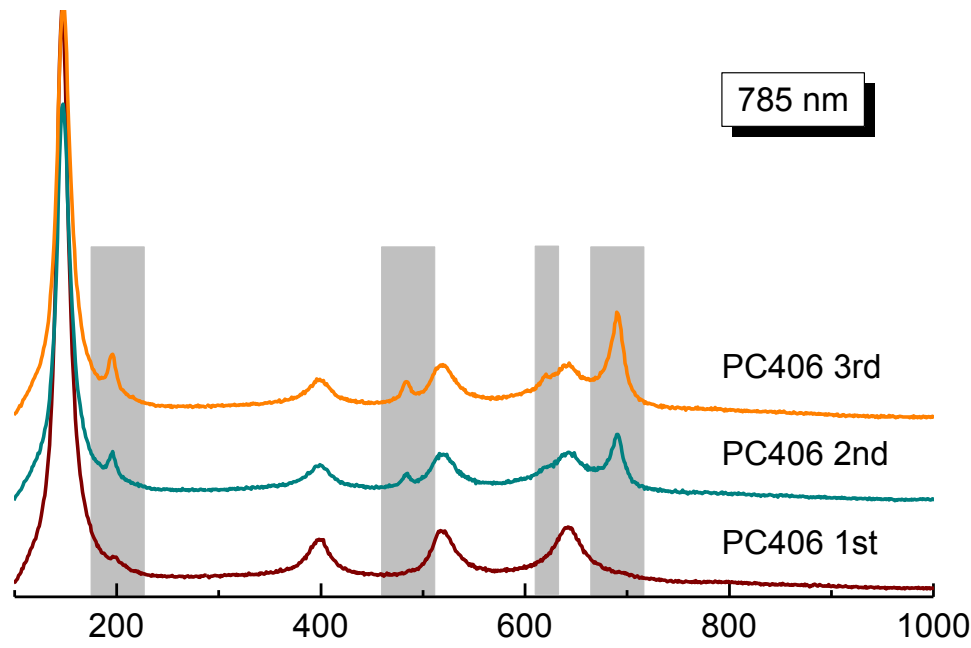
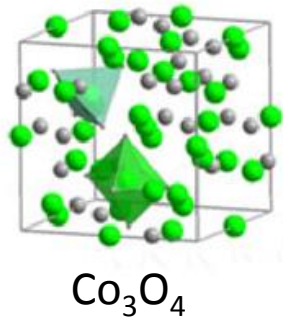
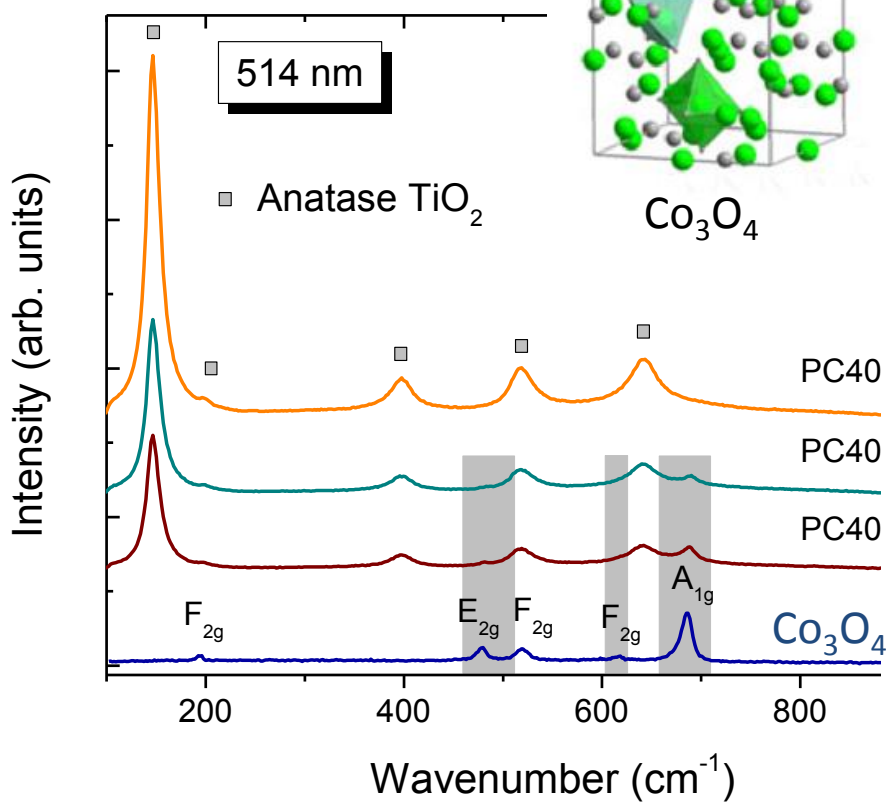
Η τροποποίηση γίνεται με την τεχνική CCC σε υμένια αναφοράς TiO₂ από πάστα νανοκρυσταλλικής τιτανίας Aeroxide® P25



P25+Co

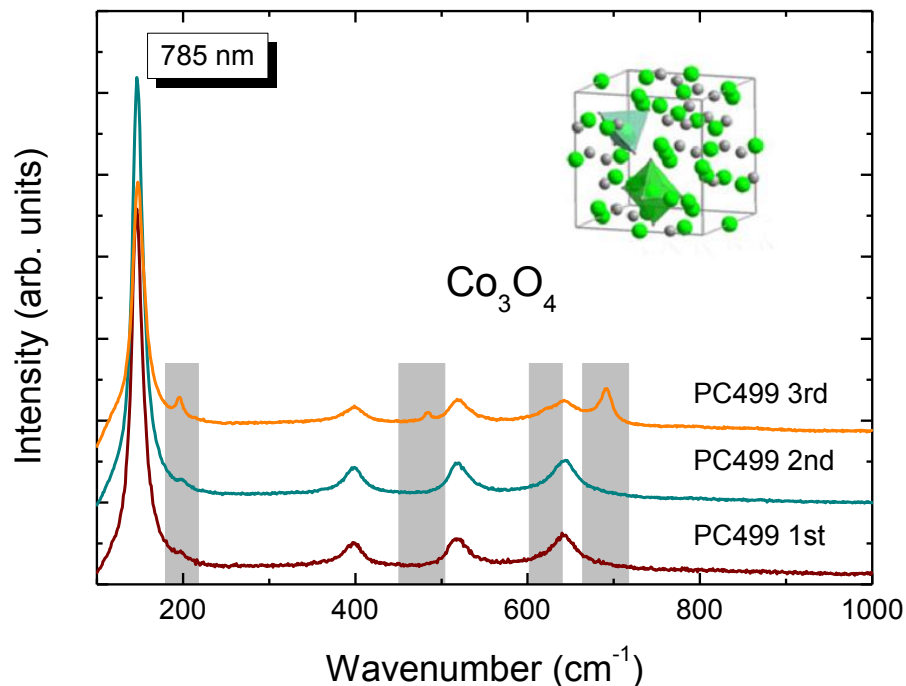


CoO_x-PC406



Συντονισμός Raman - **επιλεκτική ενίσχυση σκέδασης από Co₃O₄ στα 785 nm**, όπου απορροφά το σπινέλιο. Ωστόσο, δεν αποκλείεται η παρουσία CoO που δεν εμφανίζει σκέδαση Raman 1^{ης} τάξης λόγω της κεντροσυμμετρικής κυβικής δομής NaCl.

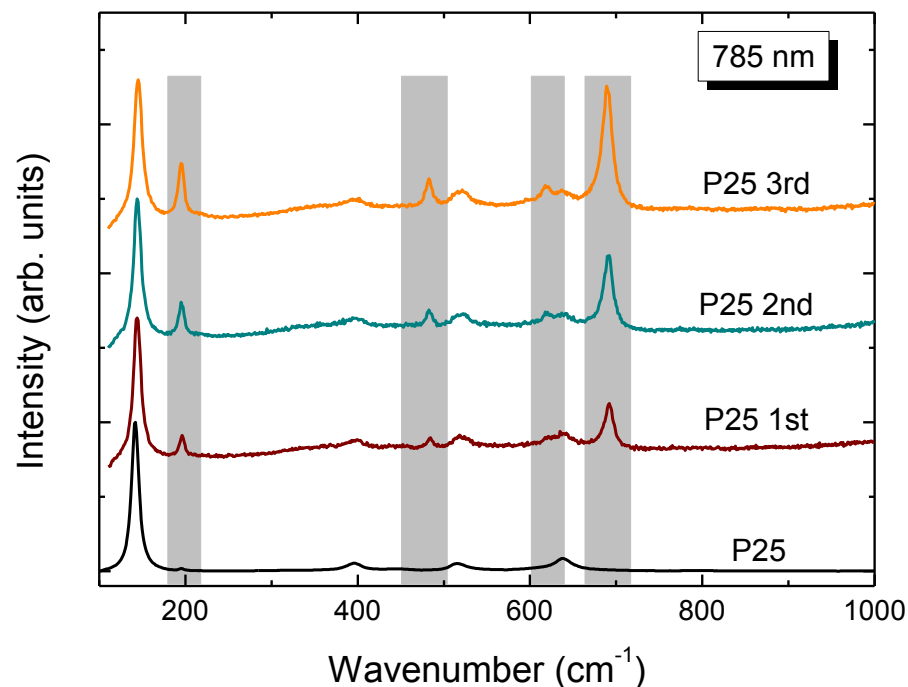
CoO_x-PC499



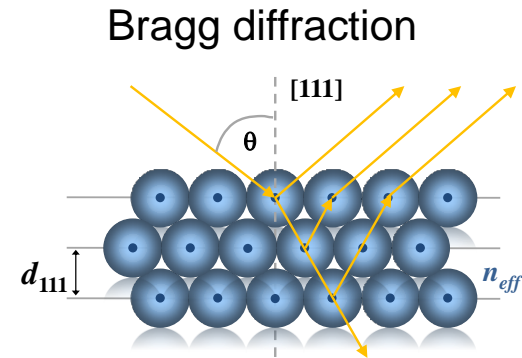
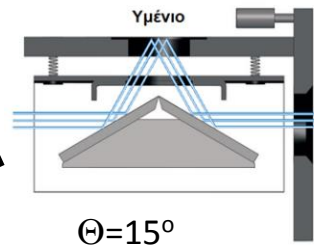
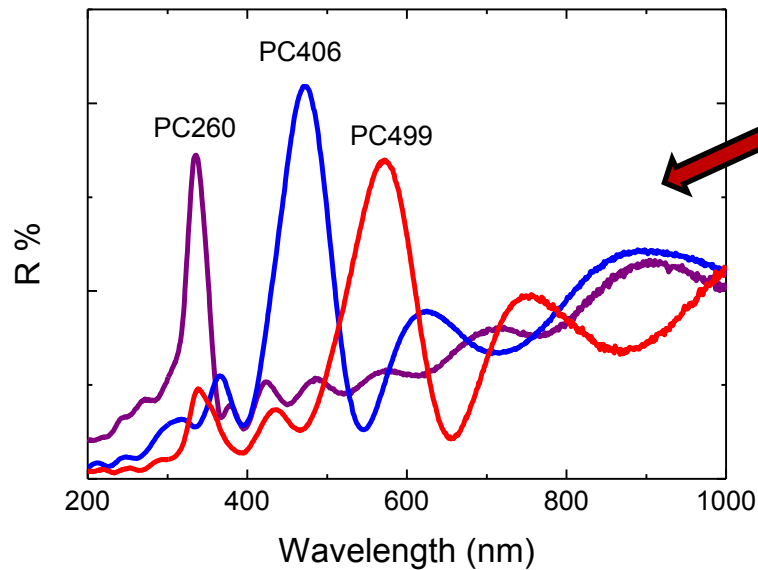
Σχηματισμός Co₃O₄ από τον 1^ο κύκλο στα μεσοπορώδη υμένια P25 σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τους φωτονικούς κρυστάλλους TiO₂

Σχηματισμός Co₃O₄ στον 3^ο κύκλο

CoO_x-P25



Κατοπτρική ανακλαστικότητα UV-Vis



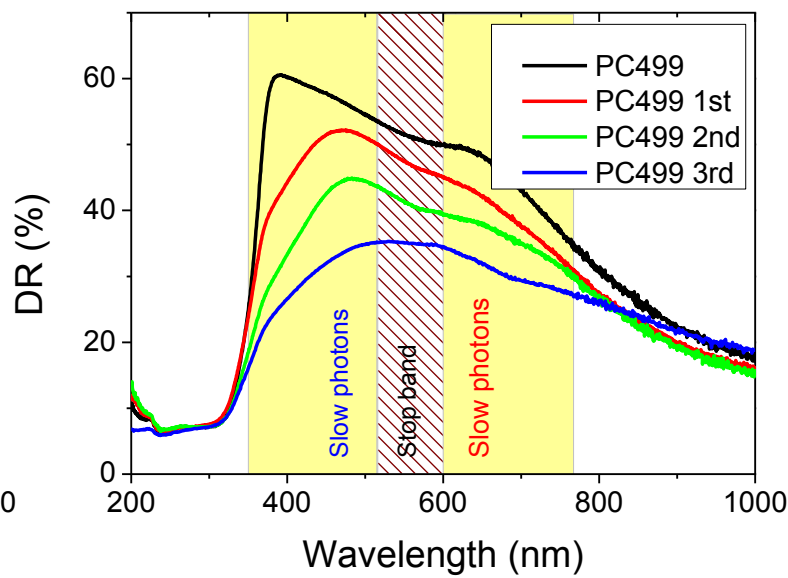
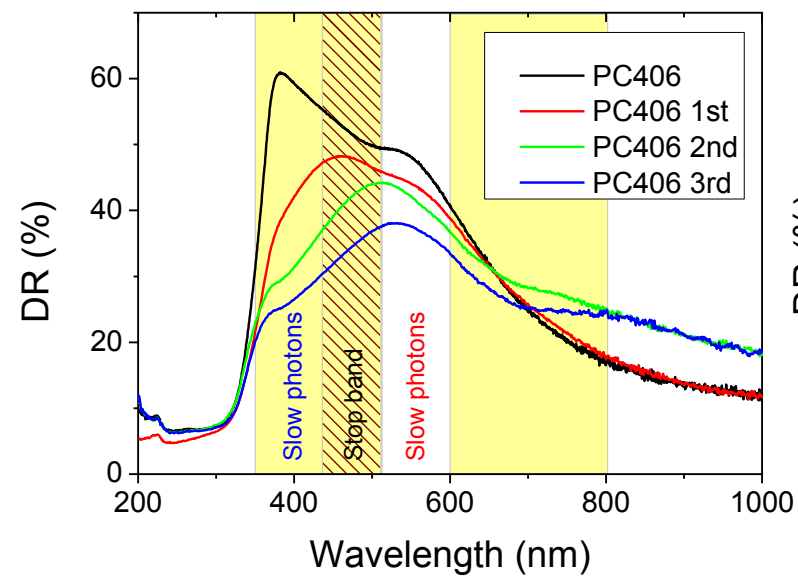
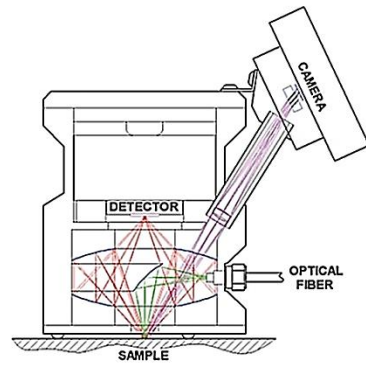
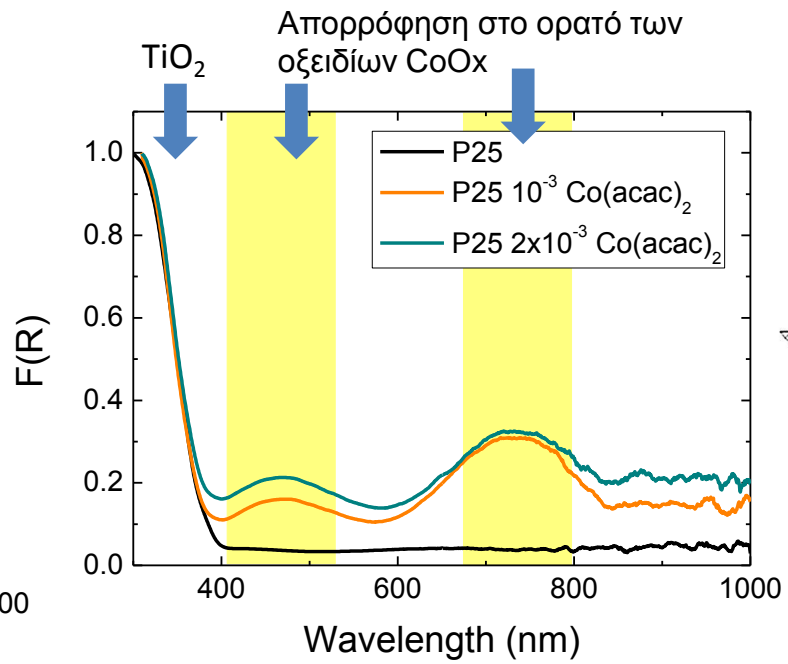
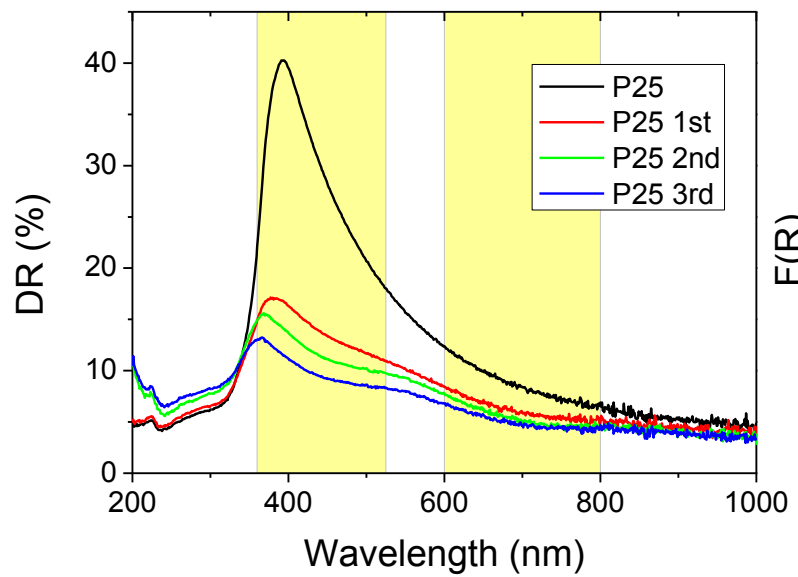
	D_{PMMA}^a (nm)	D_{exp}^b (nm)	$\lambda_{exp} (15^\circ)^c$ (air)	n_{eff} (air)	1-f	n_{eff} (H ₂ O)	$\lambda_{th} (0^\circ)^d$ (air)	$\lambda_{th} (0^\circ)^d$ (H ₂ O)
PC260	265	150	335	1,39	0,170	1,60	341	393
PC406	406	250	472	1,18	0,073	1,45	484	594
PC499	499	310	572	1,16	0,062	1,44	587	727

^a D_{PMMA} = διάμετρος των κολλοειδών σφαιρών PMMA, ^b D_{exp} = διάμετρος αντίστροφου οπαλίου TiO₂ μετρημένο στο SEM, ^c λ_{exp} = πειραματικό μήκος κύματος φωτονικού χάσματος

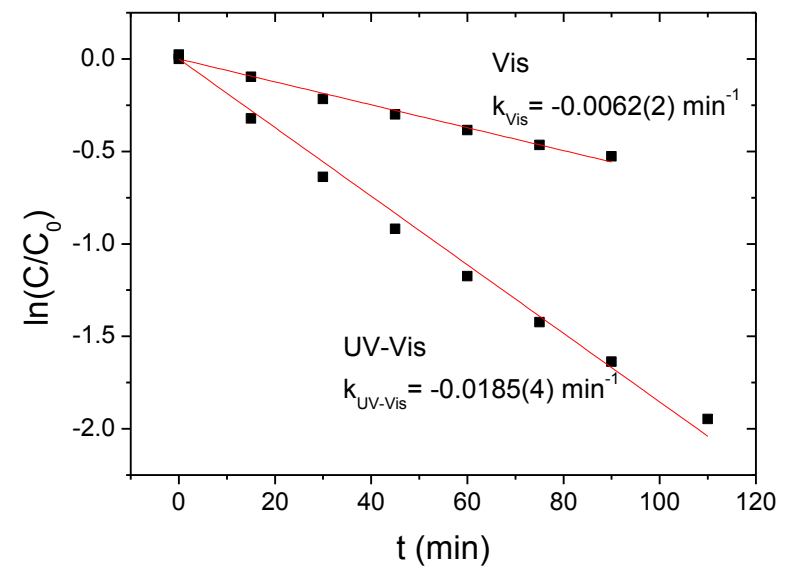
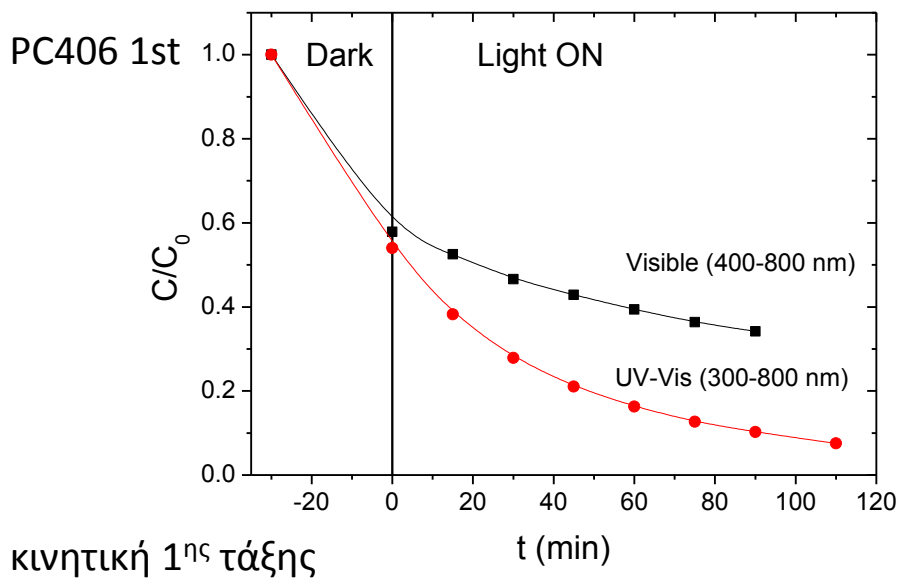
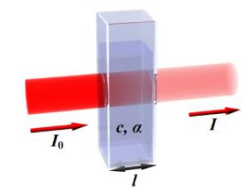
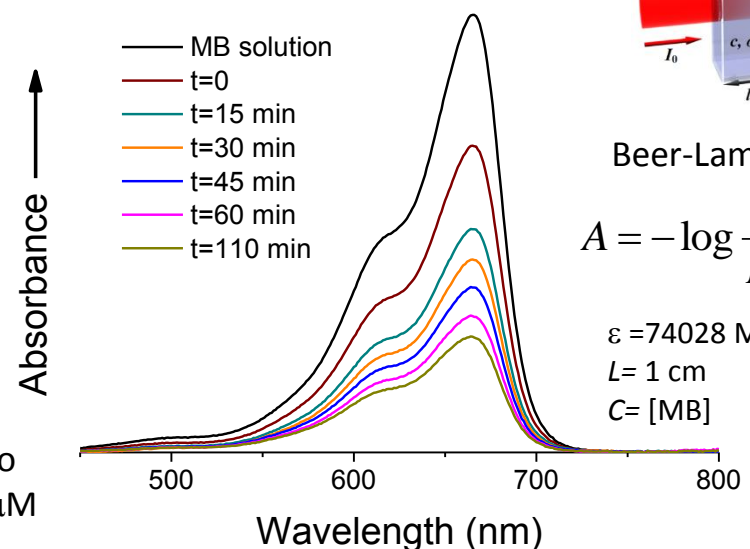
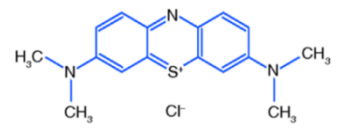
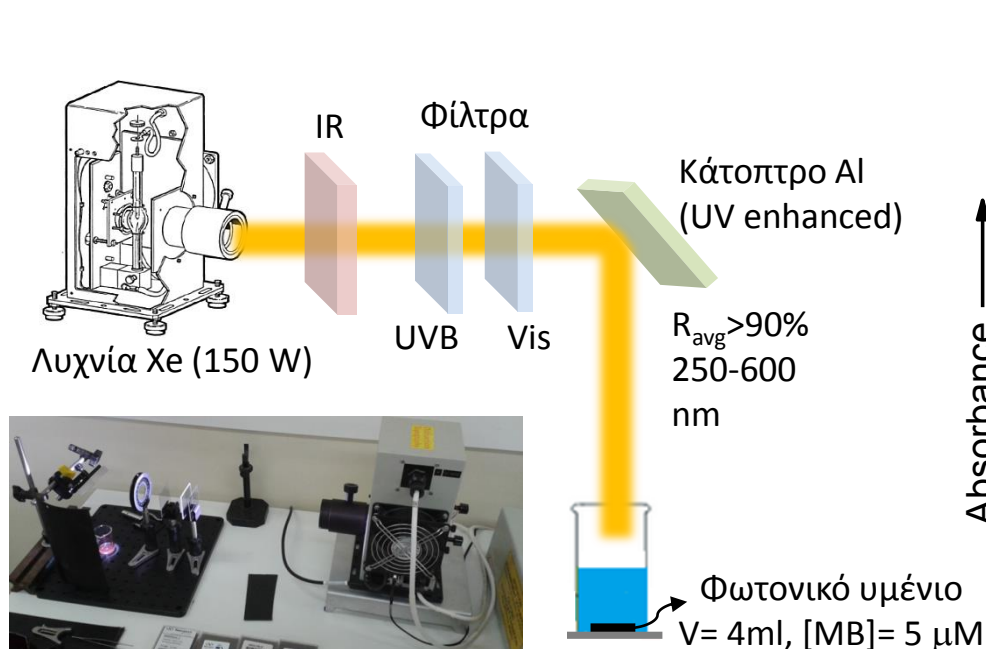
^d λ_{th} = μήκος κύματος φωτονικού χάσματος υπολογισμένο από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg $\lambda = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \eta \mu^2 \theta}$,

όπου $n_{eff}^2 = n_{sphere}^2 f - n_{solid}^2 (1-f)$ για $\theta = 0^\circ$ γωνία πρόσπτωσης και $d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} D$ η απόσταση των επιπέδων (111)

Διάχυτη ανακλαστικότητα UV-Vis



Φωτοκαταλυτική διάσπαση κυανού του μεθυλενίου

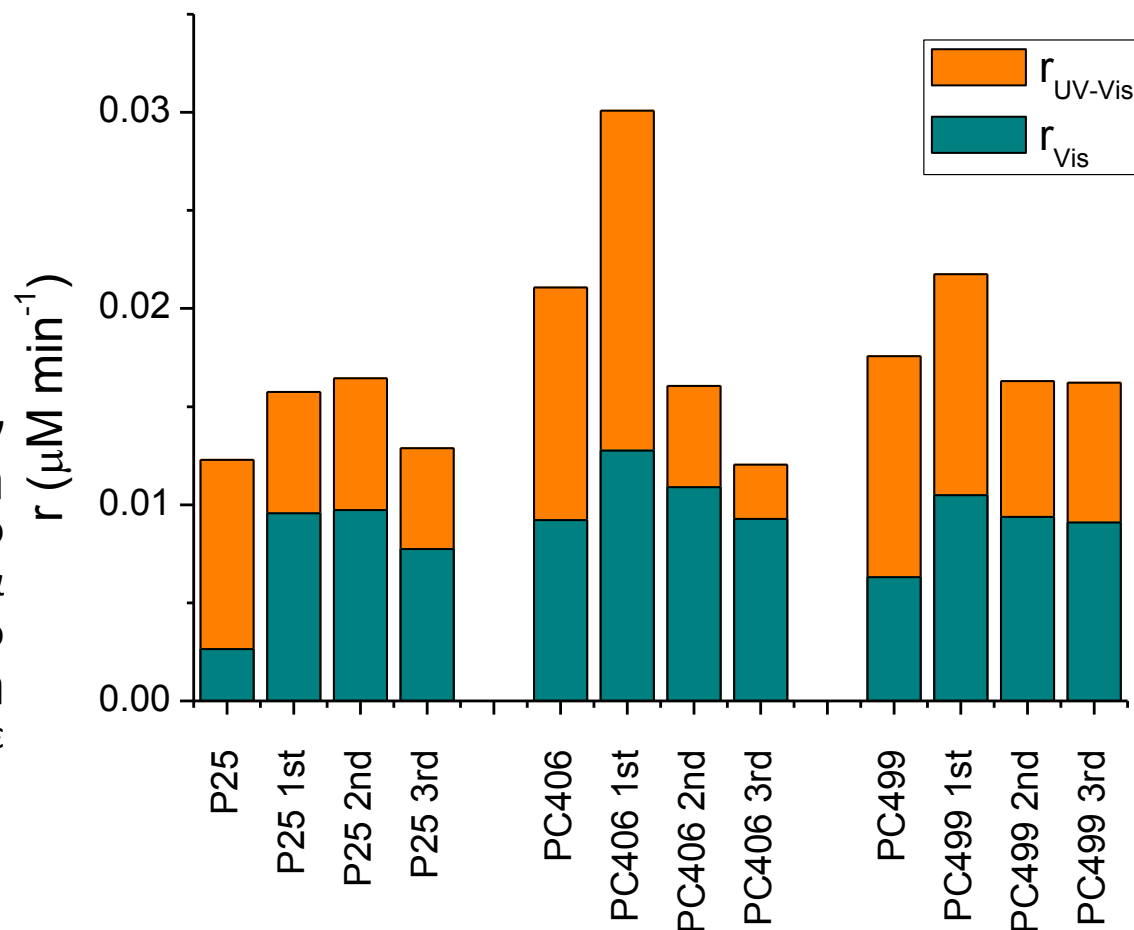


Φωτοκαταλυτική διάσπαση κυανού του μεθυλενίου

$r \equiv$ ρυθμός αντίδρασης

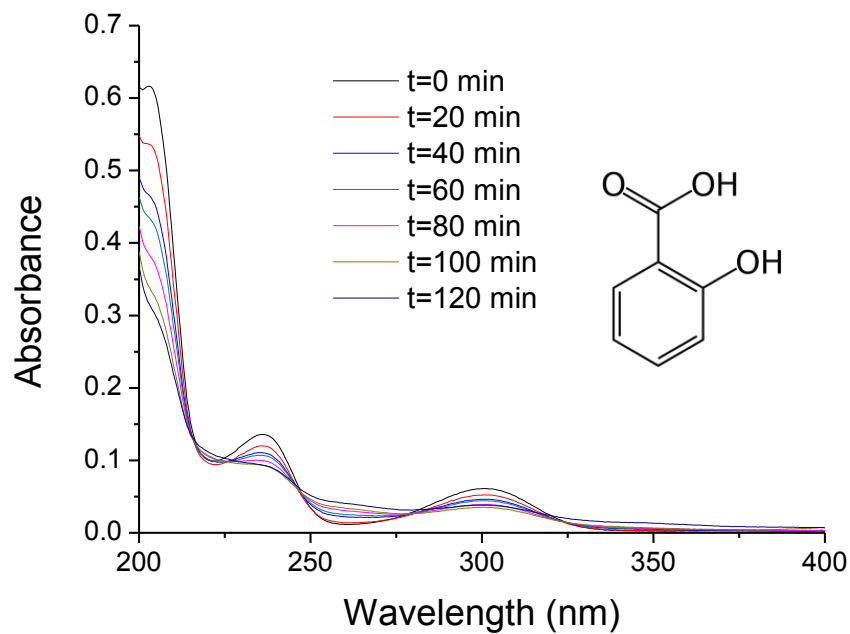
$$r = k_{app} C_0$$

Τα υμένα PC406 παρουσιάζουν βέλτιστη απόδοση στην αποικοδόμηση του MB, όπου το φωτονικό χάσμα στο νερό μετατοπίζεται στα ~600 nm και τα αργά φωτόνια που εντοπίζονται στο σκελετό του TiO₂ (μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά) αναμένονται σε λ>650 nm.



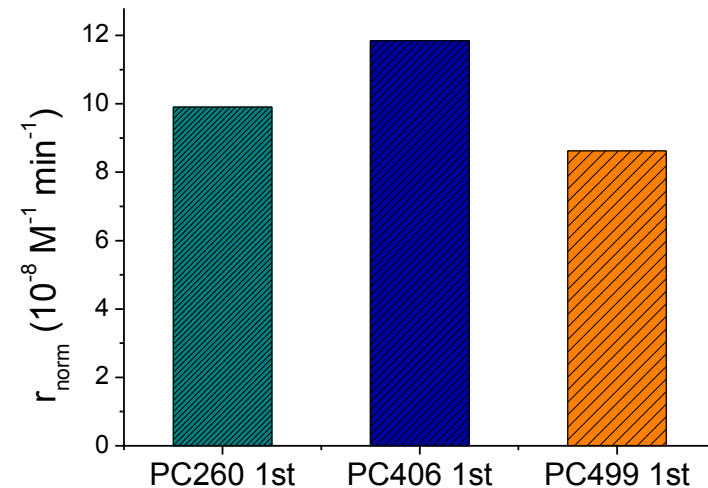
Υπέρθεση αργών φωτονίων με την οπτική απορρόφηση του έγχρωμου ρύπου (664 nm) αλλά και με την ηλεκτρονική απορρόφηση στο εγγύς υπέρυθρο (600-800 nm) των οξειδίων CoO_x.

Φωτοκαταλυτική διάσπαση σαλικυλικού οξέος

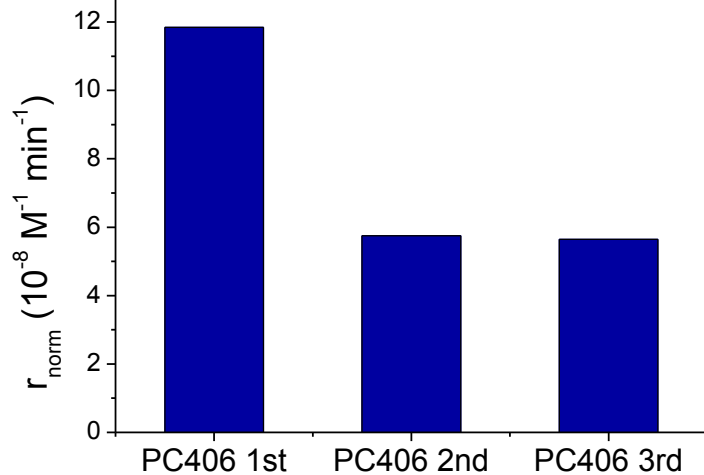


Φωτοαποικοδόμηση άχρωμου υδατικού ρύπου
Σαλικυλικό οξύ [SA]= 21 μM , pH=3, V=3 ml
 ϵ (300 nm)=3502 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Ρύθμιση διαμέτρου/φωτονικού χάσματος



Ρύθμιση κύκλων τροποποίησης



Ανταγωνισμός **οπτικής**
απορρόφησης λόγω CoO_x και
φωτονικής ενίσχυσης λόγω
αργών φωτονίων.

Μελλοντικοί στόχοι

- Θεωρητική μελέτη/προσομοίωση των φωτονικών ιδιοτήτων των υμενίων TiO_2
- Φασματοσκοπία υπερύθρου και φωτοηλεκτρονίων XPS-UPS
- Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) υπο φωτισμό.

Ευχαριστίες

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Βλάσης Λυκοδήμος, επίκουρος καθηγητής τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Νικόλαος Στεφάνου, καθηγητής τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Σπυρίδων Γαρδέλης, αναπληρωτής καθηγητής τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Δρ. Ηλίας Σακέλλης, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ίδρυμα Ωνάση



ONASSIS
FOUNDATION

Ευχαριστώ για την προσοχή σας

