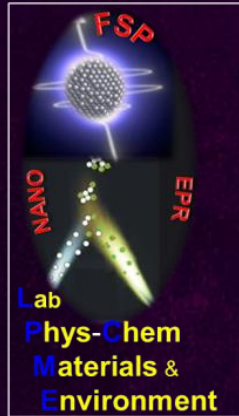


# Παραγωγή Κβαντικών Τελειών Τιτανίας ( $TiO_2$ -QDs) Υψηλής Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας με Βιομηχανικής Κλίμακας Τεχνολογία [Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας]



Δημητρίου Χ., Μουλαράς Κ., Σολακίδου Μ., Δεληγιαννάκης Ι.\*

*Nanomaterials Lab – Flame Spray Pyrolysis,  
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
<http://nanomaterials.physics.uoi.gr/>*



13



Πανελλήνιο Επιστημονικό  
Συνέδριο Χημικής Μηχανικής

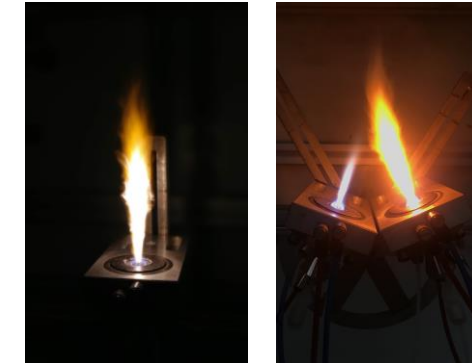
## TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης

- Το ζήτημα του νανο-μεγέθους
- Δημιουργία εξιτονίων (ηλεκτρόνια – οπές)
- Φωτοκατάλυση



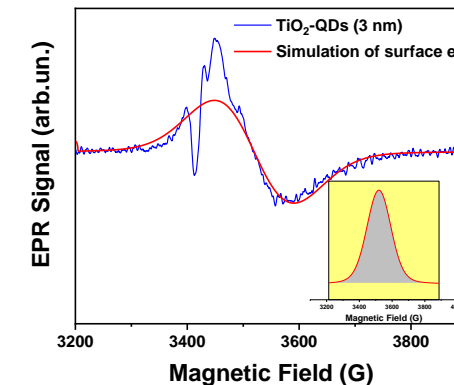
## Ψεκασμός Πυρόλυσης Φλόγας (FSP)

- Ενός-βήματος τεχνολογία [combustion]
- Βιομηχανική παραγωγή νανοϋλικών [kg/h]
- Δημιουργία πολύ μικρών νανοσωματιδίων [quantum-size effects] → TiO<sub>2</sub>-QDs

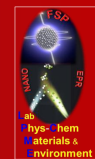


## Αποτελέσματα

- Σύνθεση κβαντικών τελειών TiO<sub>2</sub>-QDs με τεχνολογία FSP
- Ανίχνευση ηλεκτρονίων-οπών [φασματοσκοπία *in-situ* EPR]
- Υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση (παραγωγή H<sub>2</sub>)



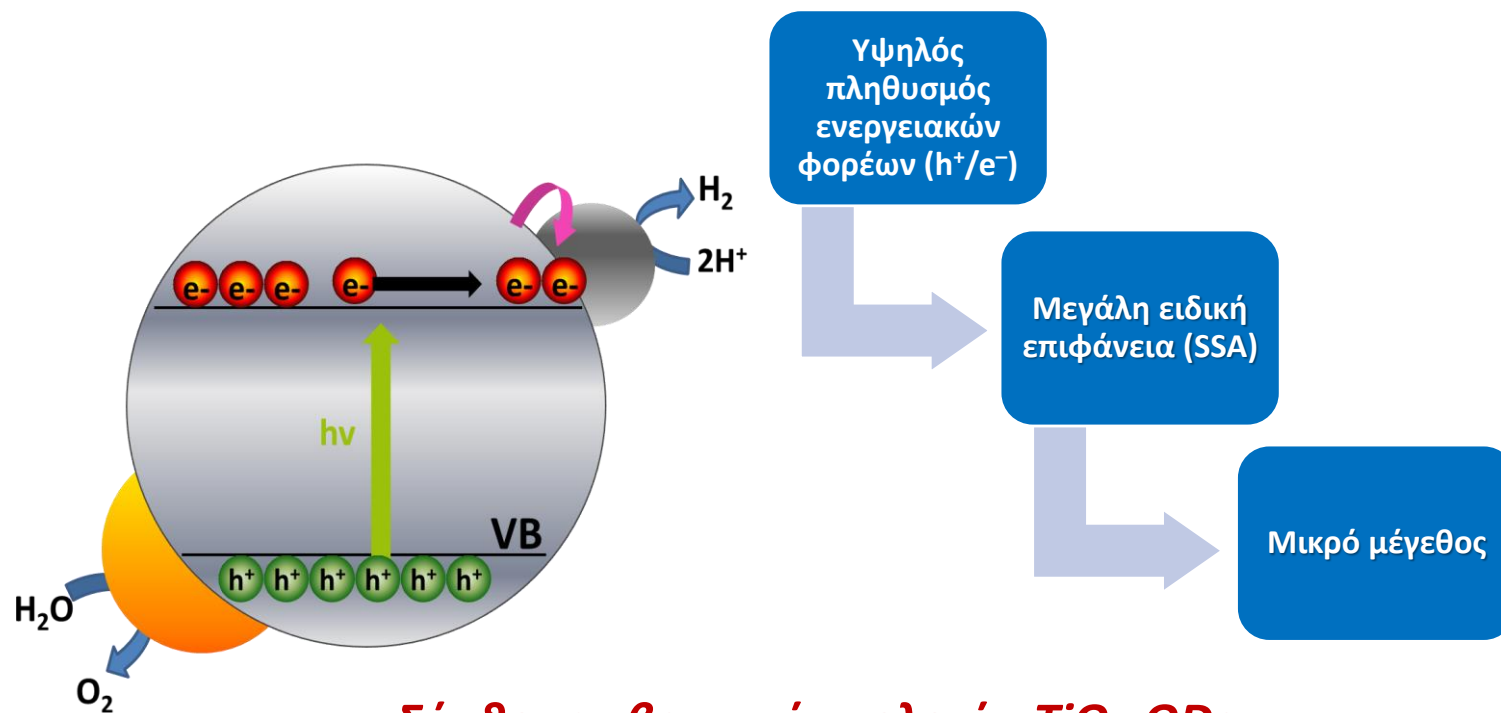
# Φωτοκαταλύτης [TiO<sub>2</sub>-QDs]



## Γενικά...



## Στη παρούσα εργασία...



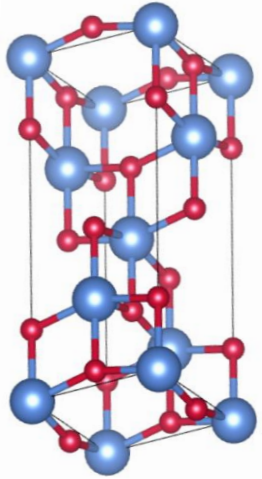
**Σύνθεση κβαντικών τελειών TiO<sub>2</sub>-QDs (3 nm) με τη βιομηχανικής κλίμακας τεχνολογία FSP μονής κεφαλής**

# TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης = Φαινόμενα Κβαντικού Μεγέθους

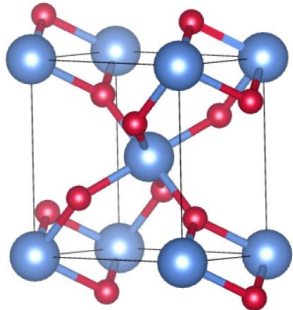


● Ti<sup>4+</sup> άτομα

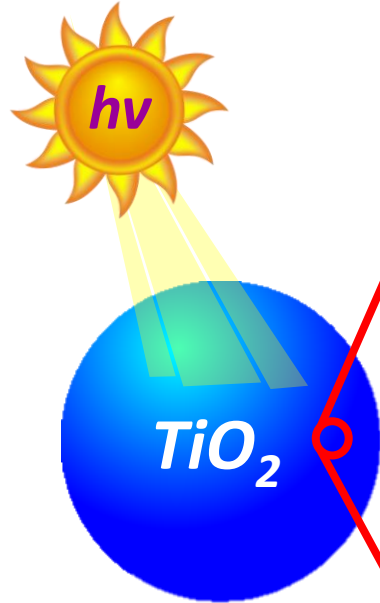
● O<sup>2-</sup> άτομα



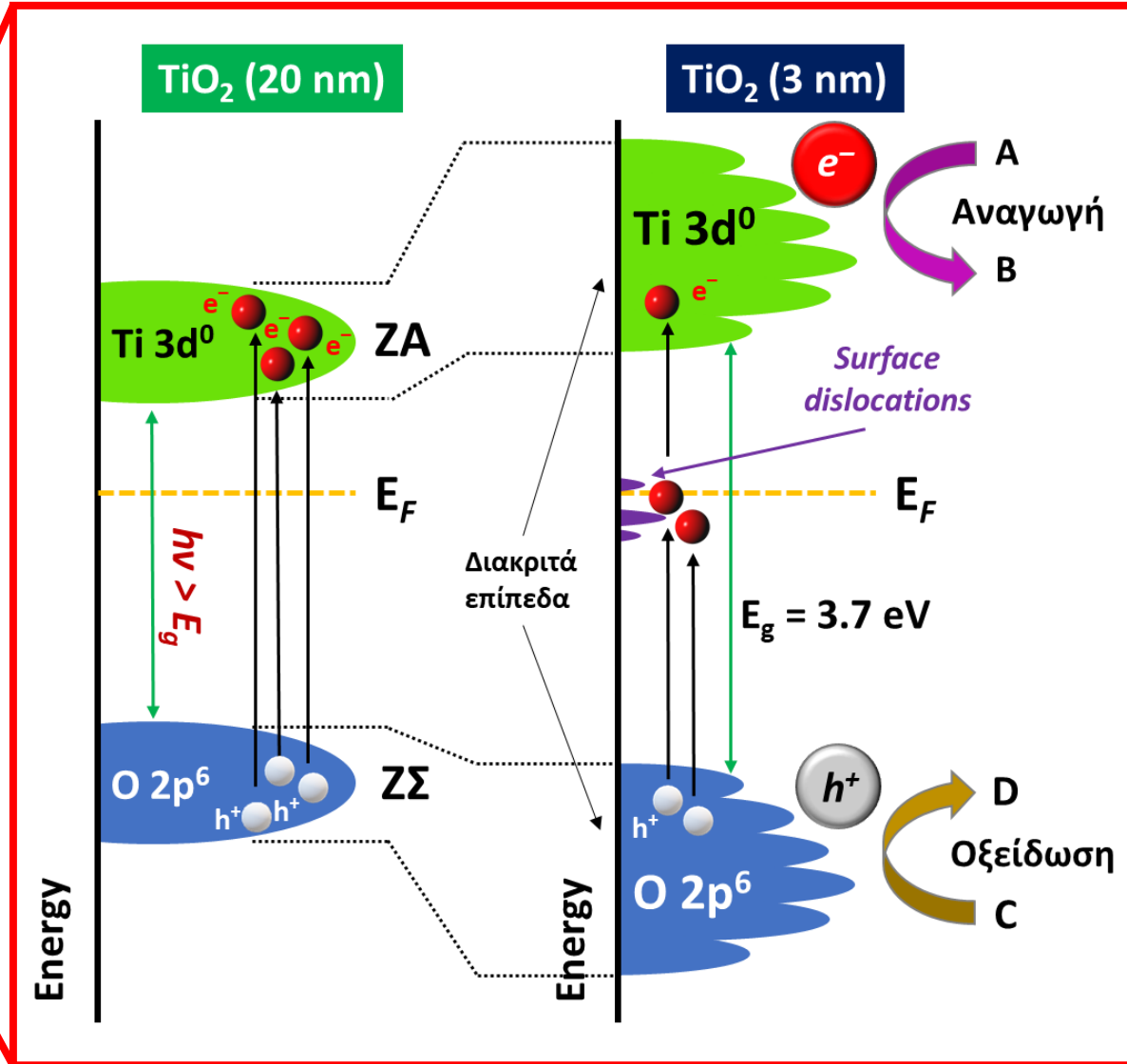
Ανατάση



Ρουτίλιο



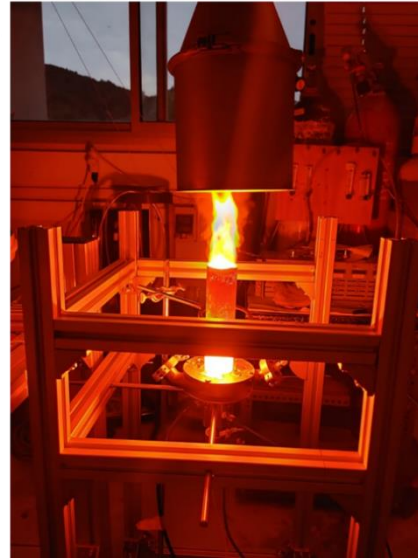
Φωτο-διέγερση



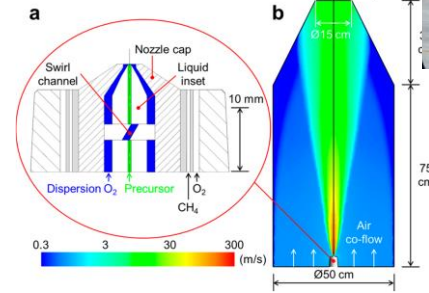
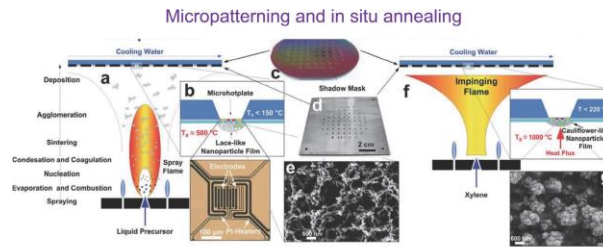
Wang, Q., & Domen, K. (2019). *Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies*. *Chemical Reviews*.  
 Koirala, R., Pratsinis, S. E., & Baiker, A. (2016). *Synthesis of catalytic materials in flames: opportunities and challenges*. *Chemical Society Reviews*, 45(11), 3053–3068.



# Flame Spray Pyrolysis (FSP) Technology



## Timeline



## Catalysis



## Automobile



## Coatings



## Cosmetics

## Electronics



## Energy

Gröhn, et al. (2014). *Industrial and Engineering Chemistry Research*.  
 Tricoli et al. (2008). *Advanced Materials*.  
 Ulrich (1984). *Chem.Eng.*



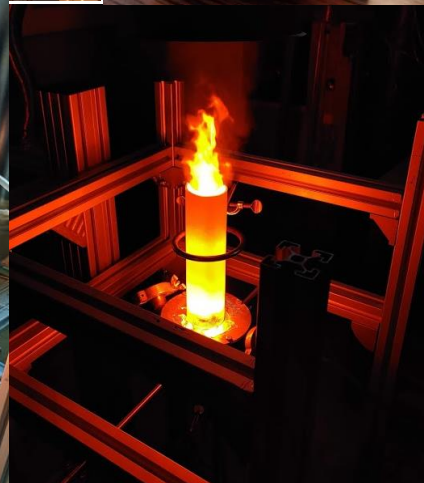
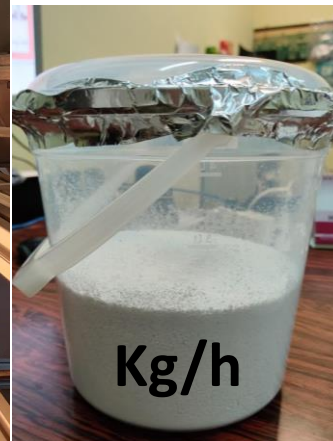
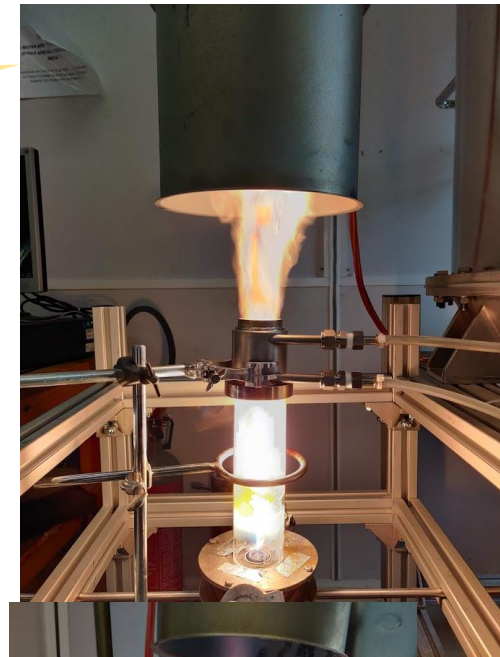
# FSP-Lab at University of Ioannina (<http://nanomaterials.physics.uoi.gr/>)



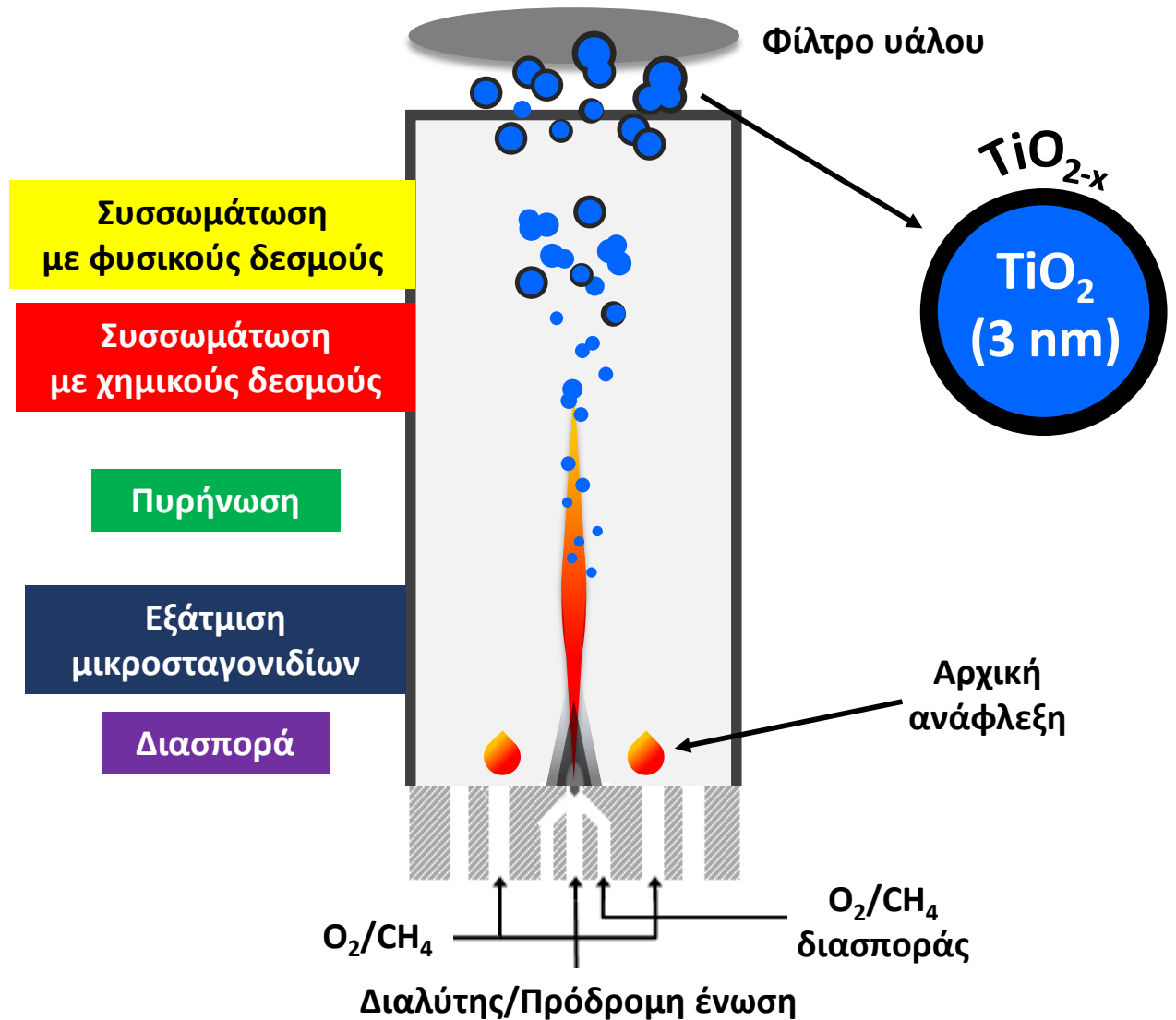
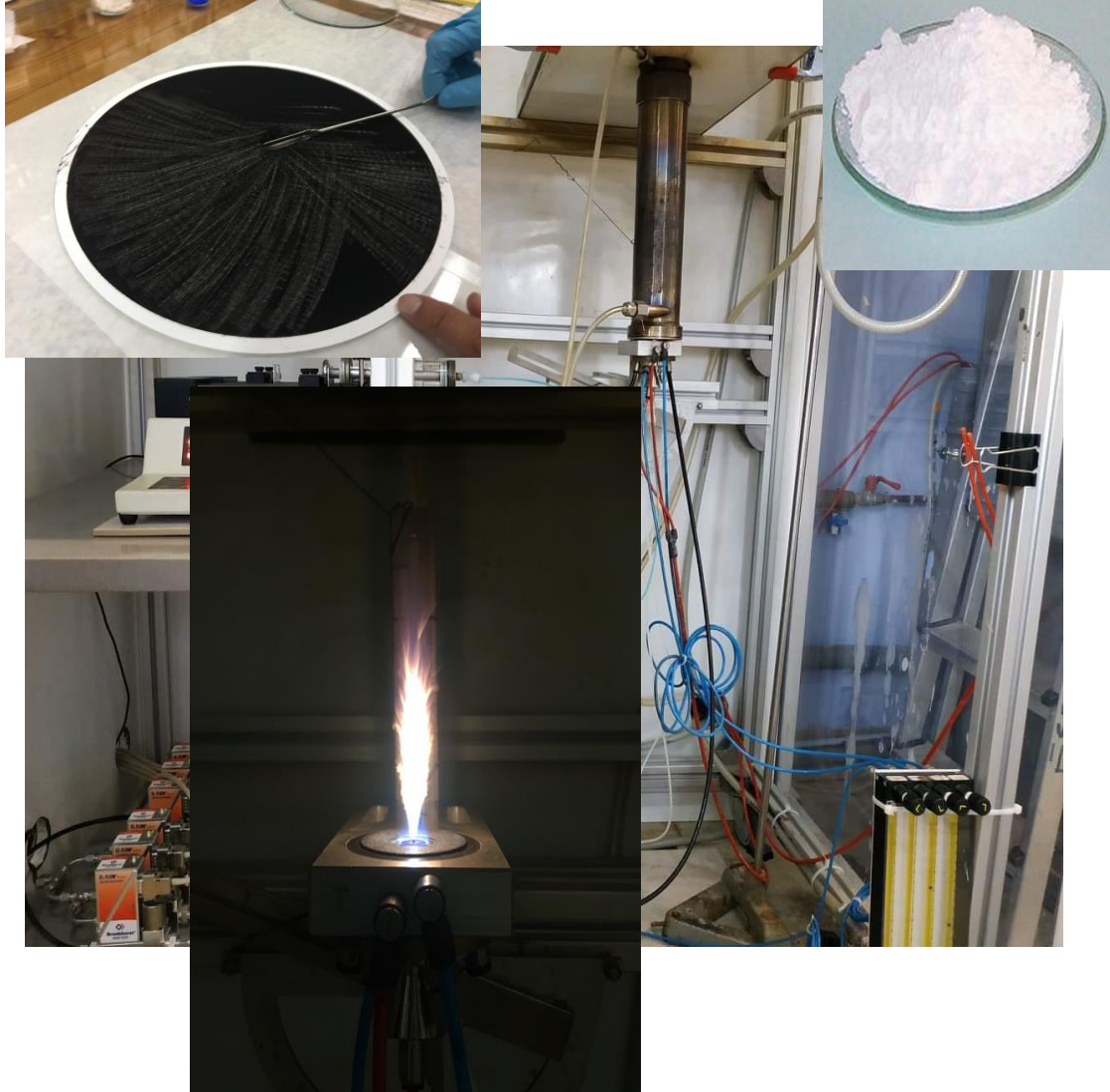
Lab-scale Reactor



Scale-up Reactor



# Τεχνολογία FSP – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ





## ΣΤΟΧΟΣ-1

ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΑΝΟ-ΜΕΓΕΘΟΥΣ  $TiO_2$   
(ΣΤΟ ΚΑΤΩ-ΟΡΙΟ ΜΕΓΕΘΩΝ → QUANTUM DOTS)

→ *Processes Development-FSP*

## ΣΤΟΧΟΣ-2

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟ-ΜΕΓΕΘΟΥΣ  $TiO_2$   
ΣΤΗ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ

Επίδραση μεγέθους στο Ενεργειακό Χάσμα, Χρόνος ζωής Ηλεκτρονίου-Οπής  
Μεταφορά ηλεκτρονίων

→ *In-Situ Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (EPR)*

## ΣΤΟΧΟΣ-3

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟ-ΜΕΓΕΘΟΥΣ  $TiO_2$   
ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

→ *Παραγωγή  $H_2$  από τη διάσπαση  $H_2O$*

**NOVEL FSP PROCESS (Technology Readiness Level 6, TRL6) → NOVEL  $TiO_2$**



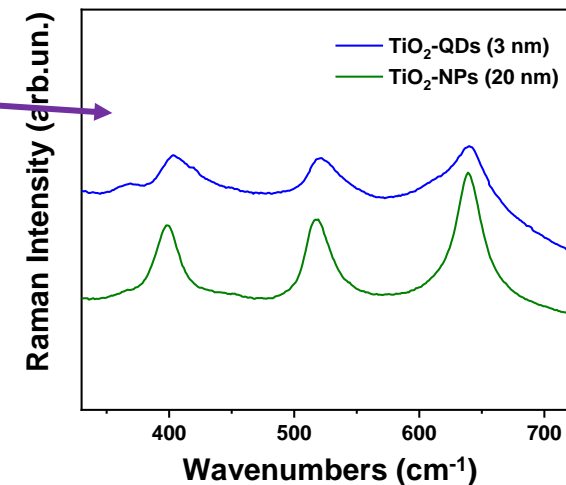
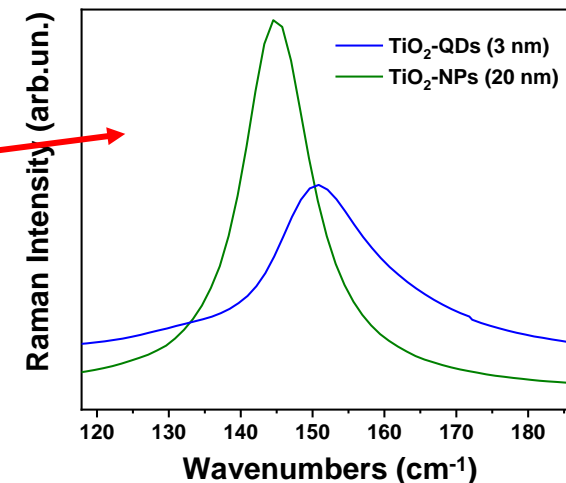
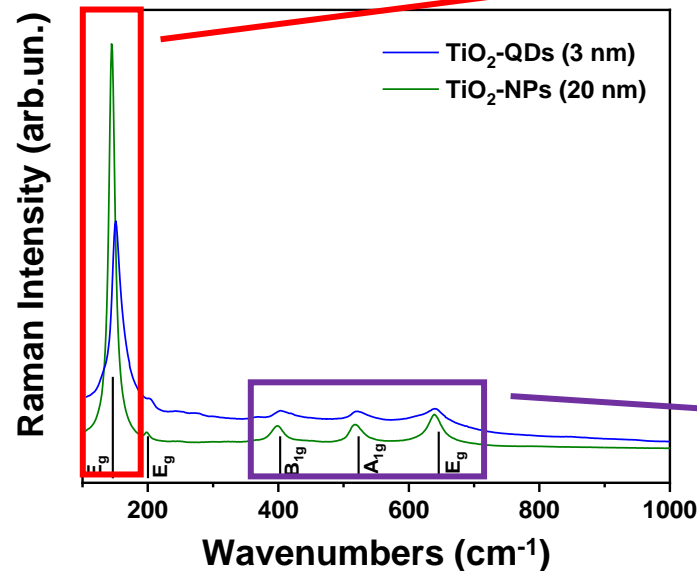
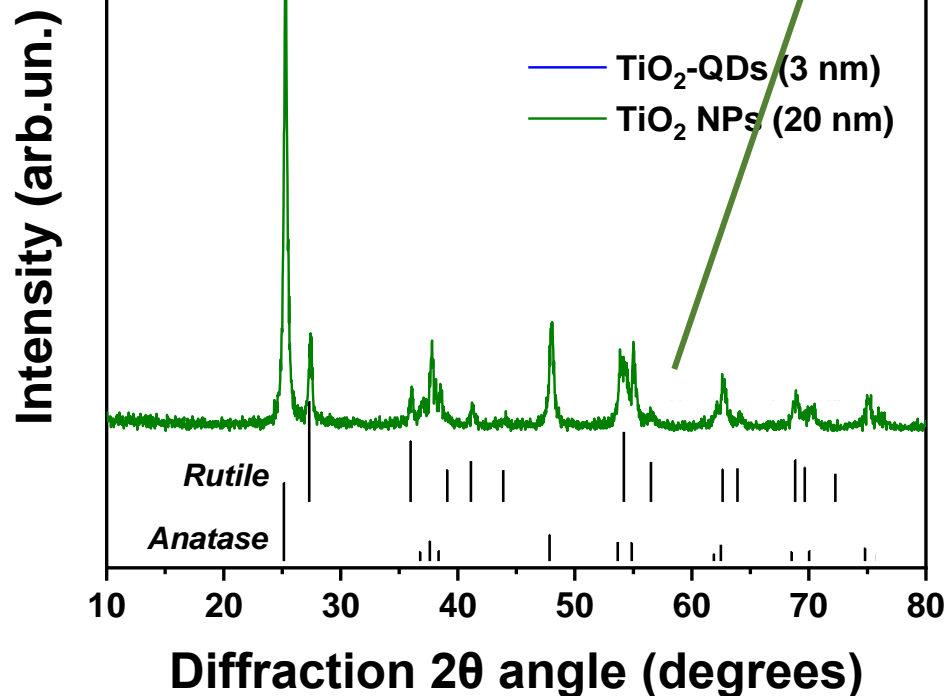


Μικρά νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$

Ανατάση  $d = 3 \text{ nm}$

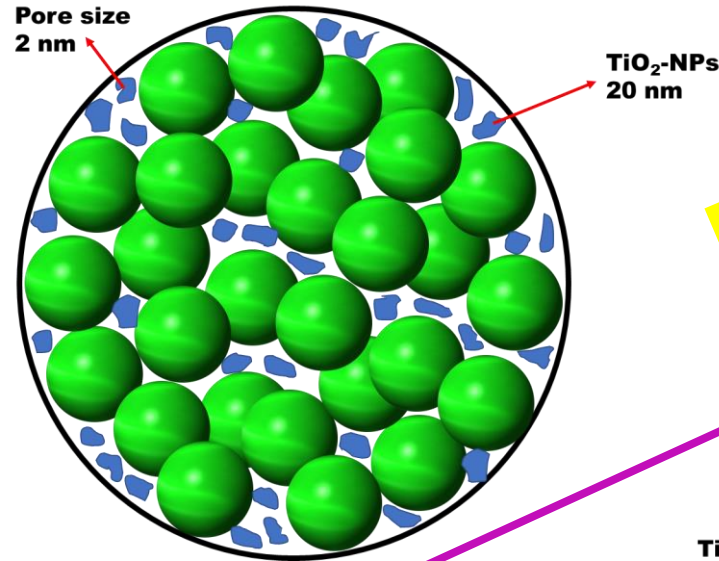
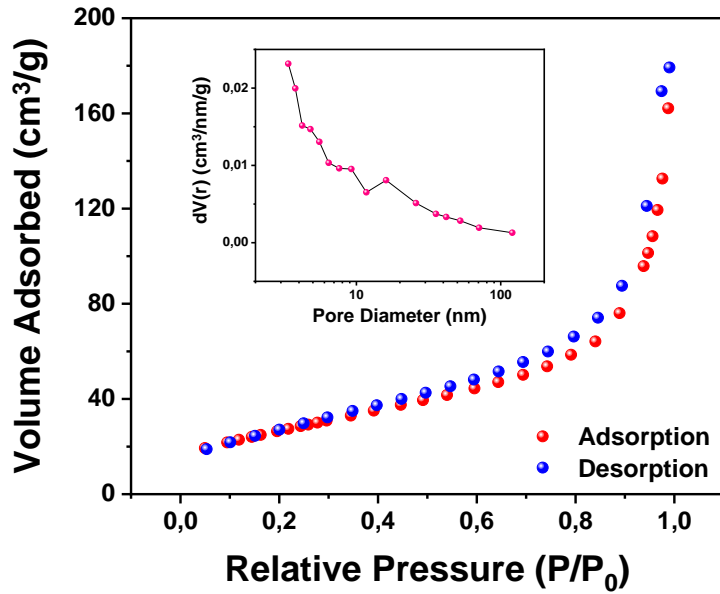
Μεγάλα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$

Ανατάση/ρουτίλιο  $d = 20 \text{ nm}$



- Μετατόπιση κύριας κορυφής σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς
- Μείωση της έντασης των κορυφών
- Διαπλατυσμένες κορυφές



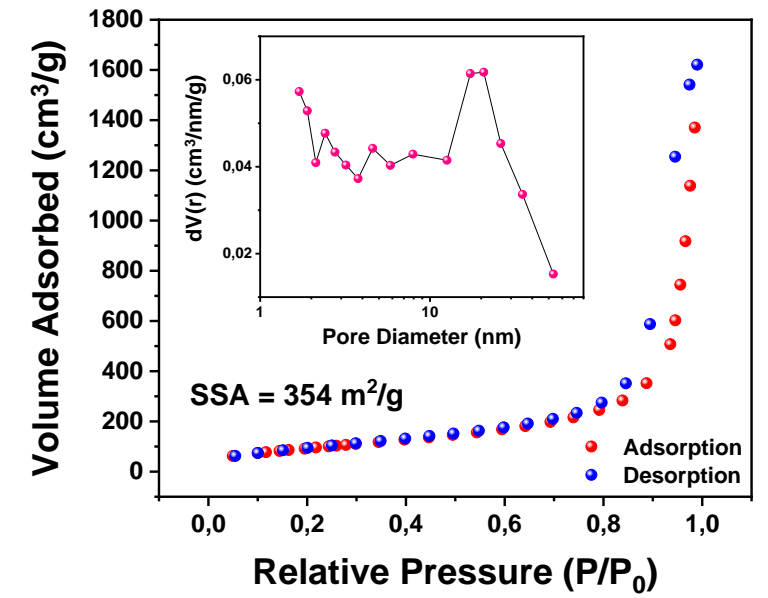
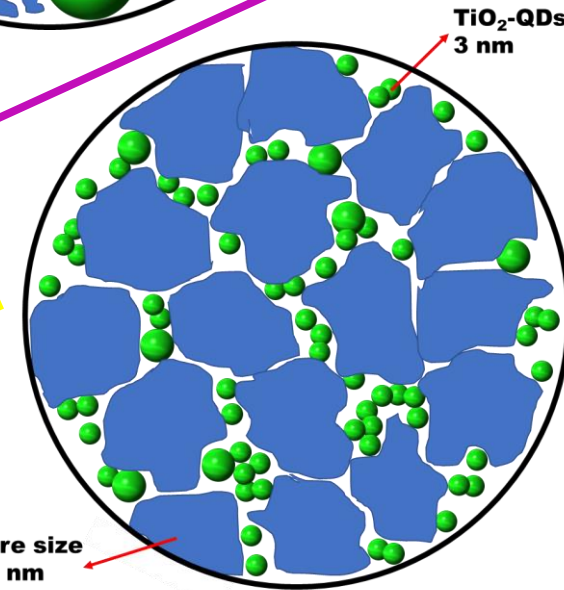


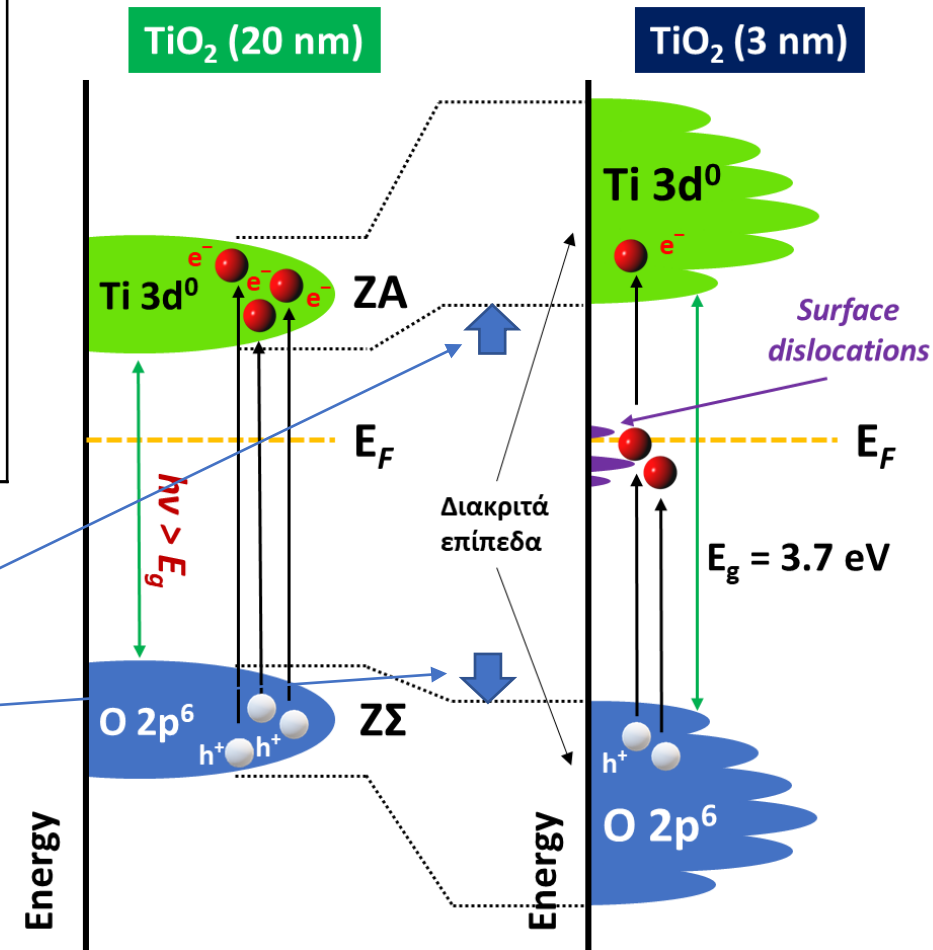
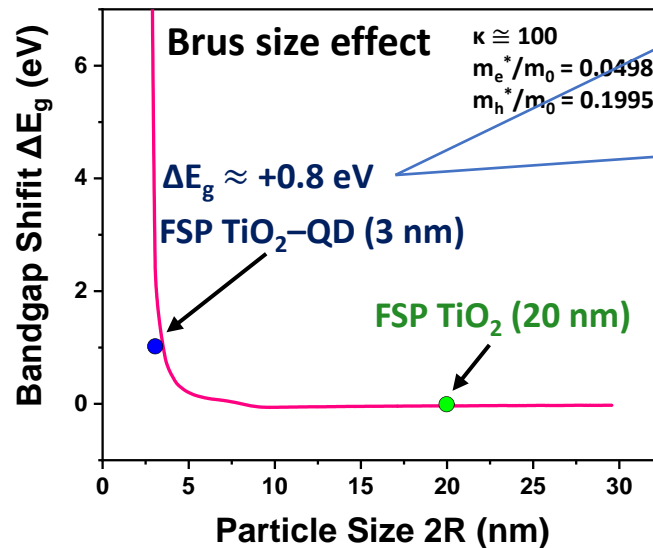
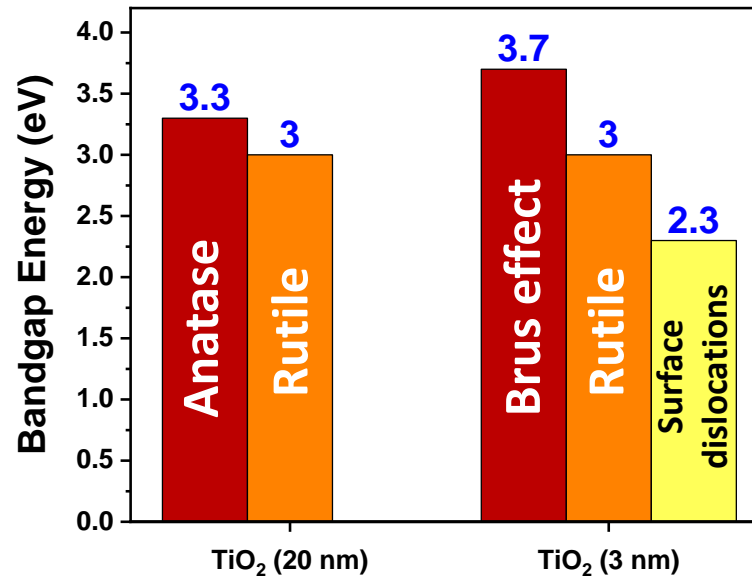
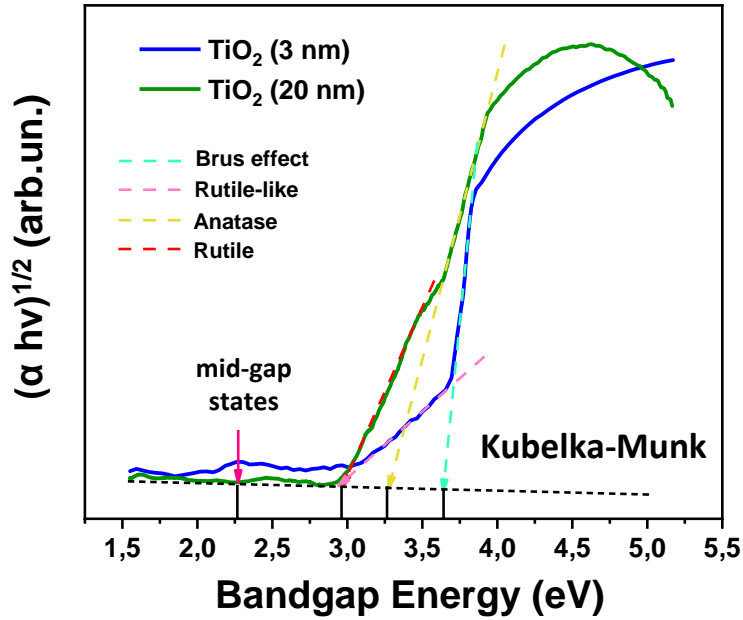
**SSA = 69  $\text{m}^2/\text{g}$**

**$\text{TiO}_2\text{-QDs}$   
(3 nm)**

**$\text{TiO}_2\text{-NPs}$   
(20 nm)**

**SSA = 354  $\text{m}^2/\text{g}$**





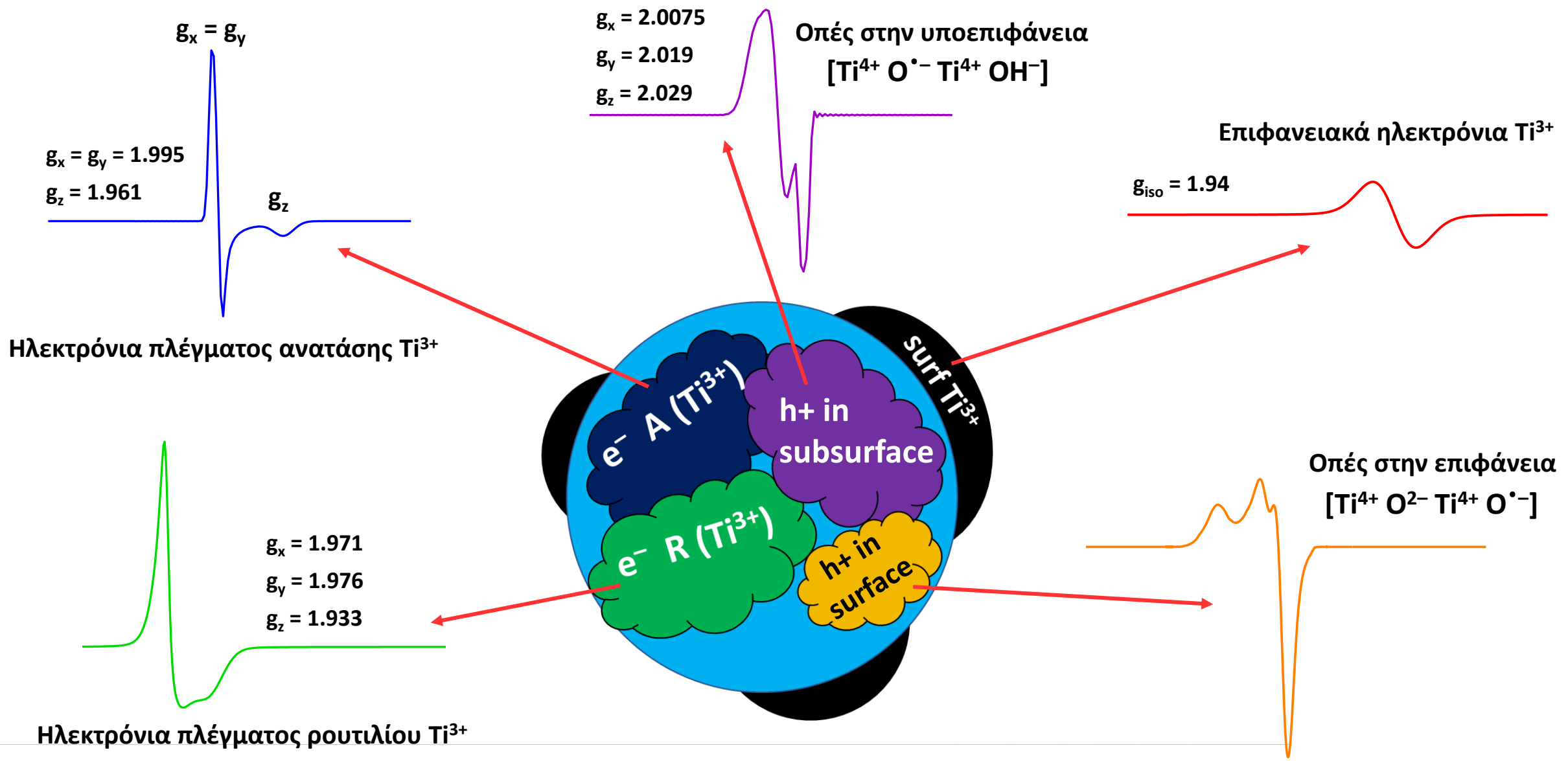
Μετατόπιση του  $E_g$  λόγω quantum size effect (Brus 1984):

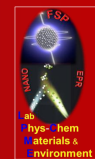
$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\kappa \epsilon_0 R}$$

1. Brus, L. (1986). *Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory*. The Journal of Physical Chemistry, 90(12), 2555–2560.
2. Lin, H., Huang, C., Li, W., Ni, C., Shah, S., & Tseng, Y. (2006). *Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 68(1-2), 1–11.
3. Deligiannakis, Y. (2018). *Nanomaterials for Environmental Solar Energy Technologies: Applications & Limitations*. KONA Powder and Particle Journal, 35(0), 14–31.

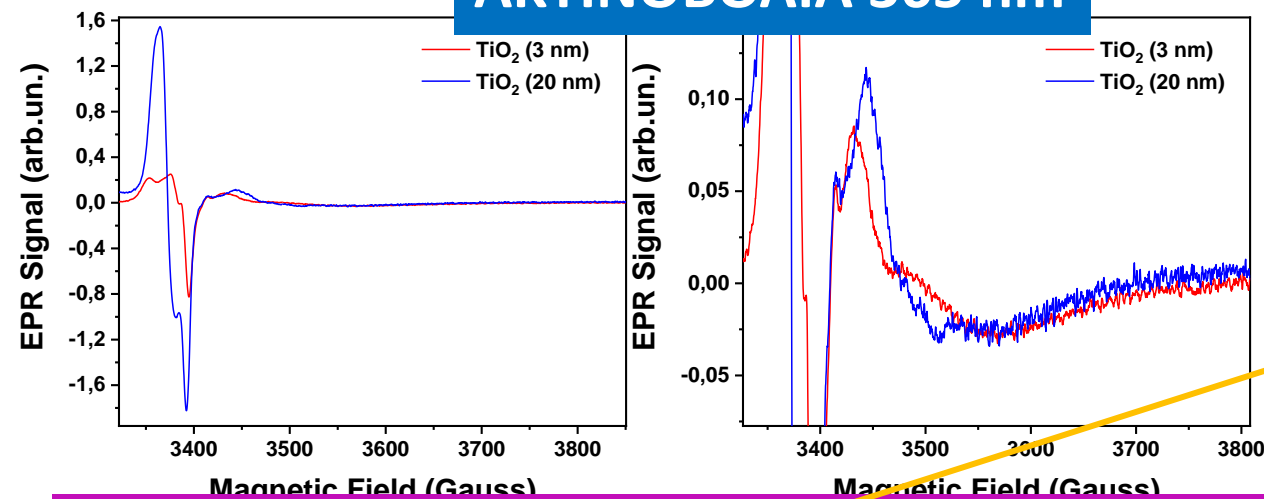


# Βιβλιοθήκη EPR: photoinduced hot-electrons (in-situ monitoring)

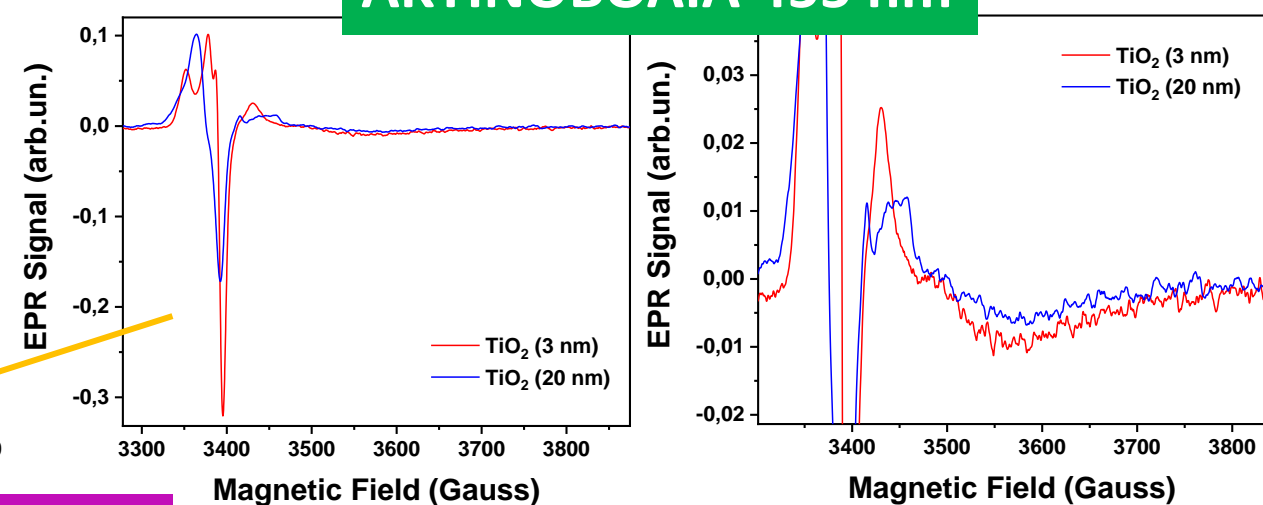




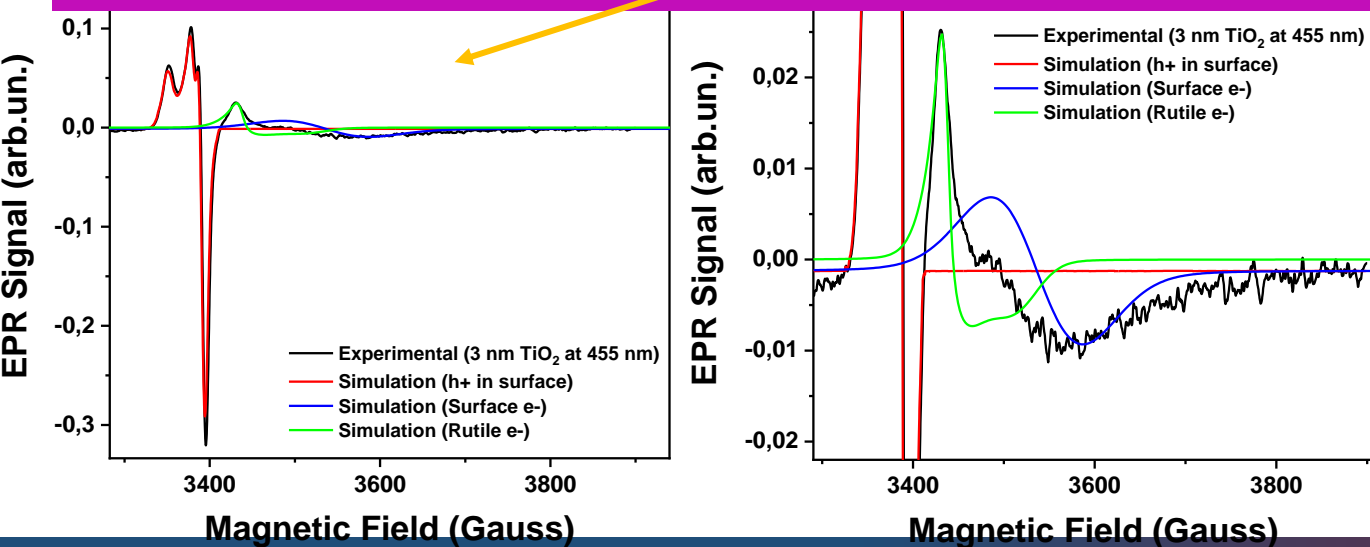
## ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ 365 nm



## ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ 455 nm



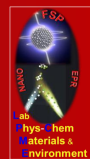
## Προσομοίωση EPR σημάτων με EasySpin MATLAB software



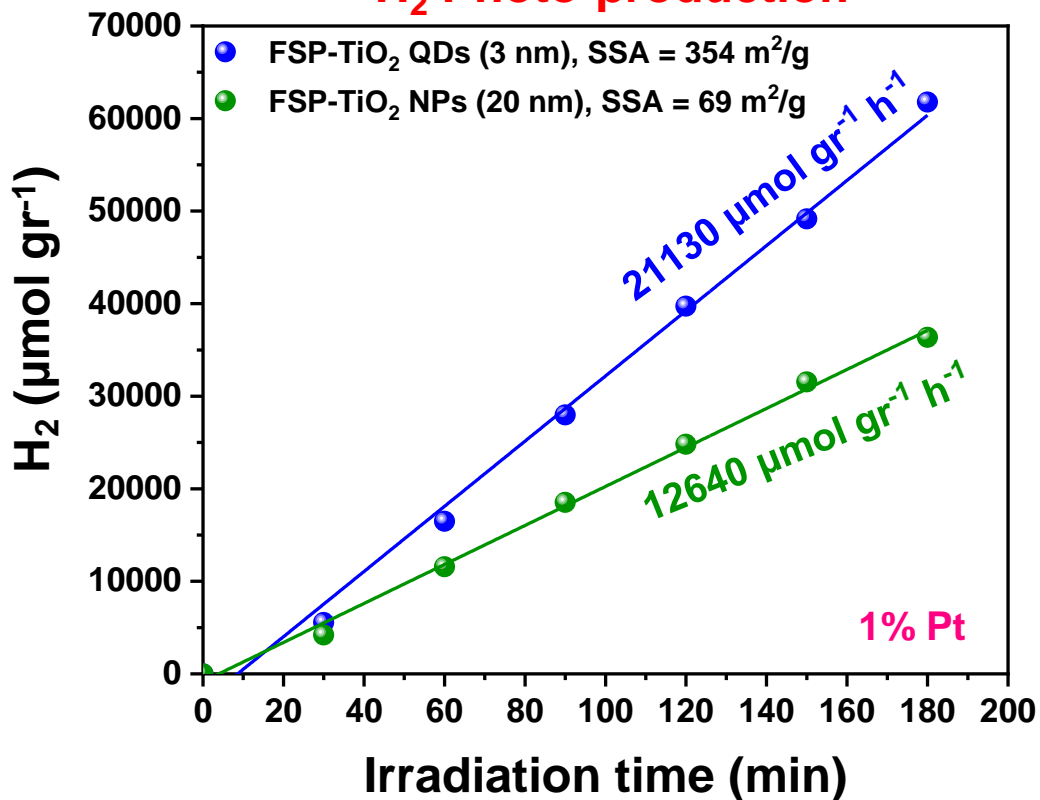
## g-παραμέτρους των EPR σημάτων (3 nm TiO<sub>2</sub> υπό 455 nm)

| Assignment                             | $g_x$ | $g_y$ | $g_z$ |
|--|-------|-------|-------|
| h+ στην επιφάνεια                      | 2.003 | 2.011 | 2.027 |
| h+ στην υποεπιφάνεια                   | 2.008 | 2.019 | 2.029 |
| e- πλέγματος ανατάσης Ti <sup>3+</sup> | 1.971 | 1.976 | 1.933 |
| Επιφανειακά e- Ti <sup>3+</sup>        | 1.94  | 1.94  | 1.94  |

# Φωτοκατάλυση $H_2O \rightarrow$ Παραγωγή $H_2$



## $H_2$ Photo-production



Μείωση μεγέθους  $TiO_2$  (20 nm  $\rightarrow$  3 nm)



Διπλασιασμός (x2) ρυθμού παραγωγής  $H_2$   
(12640  $\mu\text{mol/gr/h}$   $\rightarrow$  21130  $\mu\text{mol/gr/h}$ )

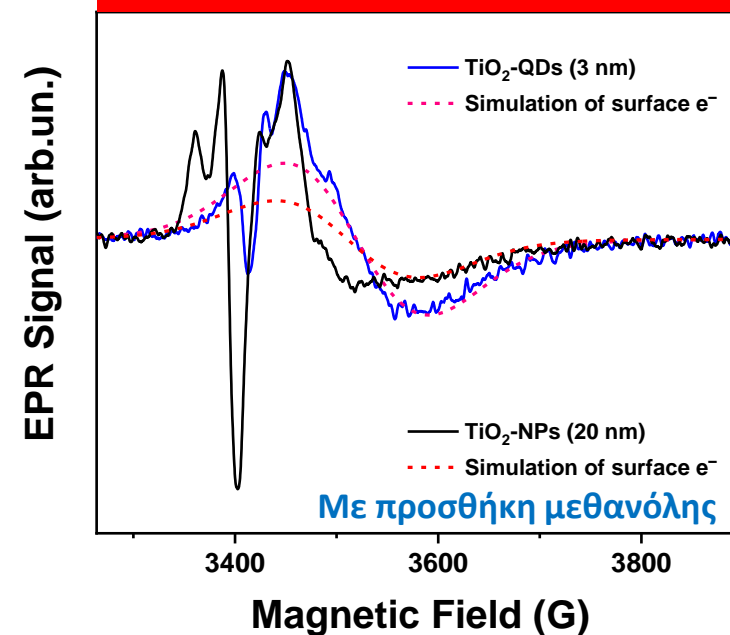
**ΩΣΤΟΣΟ!!!**

Καθώς μειώνουμε το μέγεθος σε 3 nm, το **SSA εξαπλασιάζεται (x6)**, ενώ η **φωτοκαταλυτική απόδοση διπλασιάζεται (x2)**.

Perspectives:

Υπάρχει περιθώριο βελτίωσης (post-calcination)

## ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ 300–700 nm

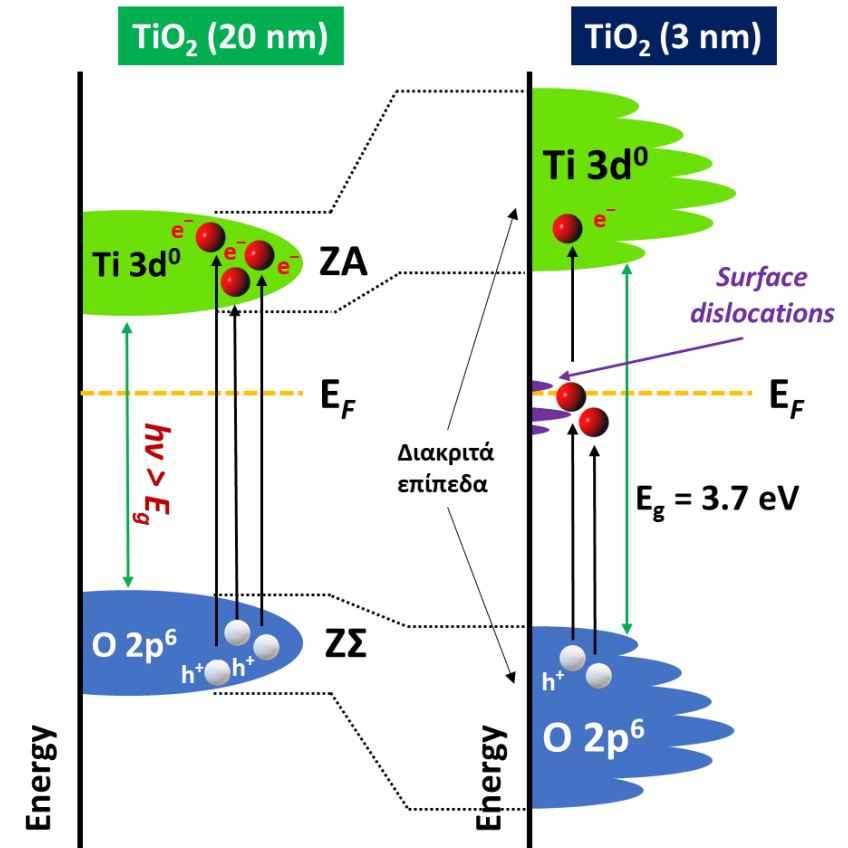


# Συμπεράσματα

- **FSP** → Ανάπτυξη νέας τεχνολογίας (TRL6)
  - Σύνθεση κβαντικών τελειών  $TiO_2$ -QDs (3 nm)
- **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR** → Ηλεκτρόνια/οπές
  - 2 τύποι οπών υπό ακτινοβολία 365 & 405 nm
    - $h^+$  in surface [ $Ti^{4+} O^{2-} Ti^{4+} O^{\bullet-}$ ]
    - $h^+$  in subsurface [ $Ti^{4+} O^{\bullet-} Ti^{4+} OH^-$  in anatase]
- **ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ** → Παραγωγή  $H_2$  από διάσπαση  $H_2O$ 
  - $H_2$  ρυθμός των 3 nm  $TiO_2$  (x2) από 20 nm  $TiO_2$

**ΩΣΤΟΣΟ!!!**

- Η ειδική επιφάνεια (x6), δεν αντανakλάται στον ρυθμό  $H_2$  (x2)
  - Επιπλέον μηχανισμοί (Heterojunctions, surface dislocations, ...)



# Εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών & Περιβάλλοντος



## Post Docs

Dr. Maria Solakidou - FSP-made Catalysts, H<sub>2</sub>O Splitting

Dr. Panagiota Stathi - FSP-made Catalysts, CO<sub>2</sub> reduction reactions

## PhD Candidates

Christos Dimitriou - Size effect of flame-made TiO<sub>2</sub>, quantum dots

Asterios Mantzanis - Flame-induced defects in ZrO<sub>2</sub> particles

Constantinos Moularas - Plasmonics, Metal nucleation in gas-phase processes

Pavlos Psathas - FSP perovskites & doping engineering

Areti Zindrou - FSP tailoring of Cu subox-phase composition

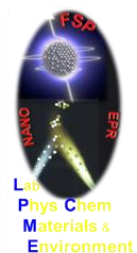
Loukas Belles - Electrochemical impedance spectroscopy

## MSc Students

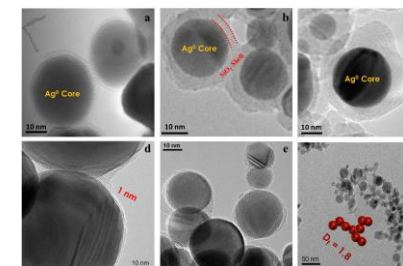
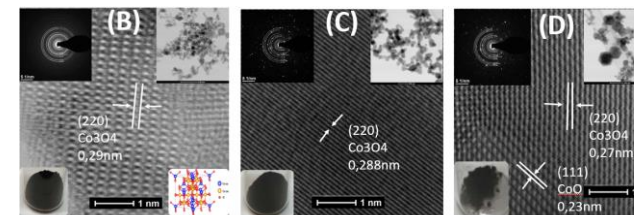
Sokratis Soutzios



<http://nanomaterials.physics.uoi.gr/>



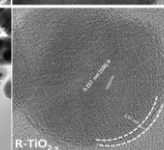
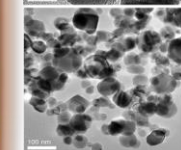
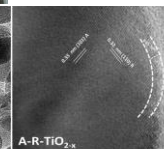
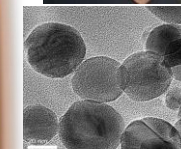
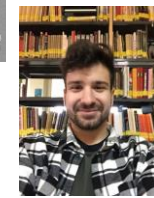
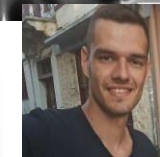
Perovskites



Particle Protection



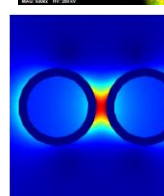
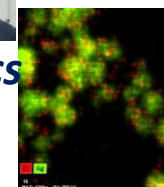
PHOTOCATALYSTS




Defect Engineering



Plasmonics







**Σας  
ευχαριστώ  
για την  
προσοχή σας!**

---