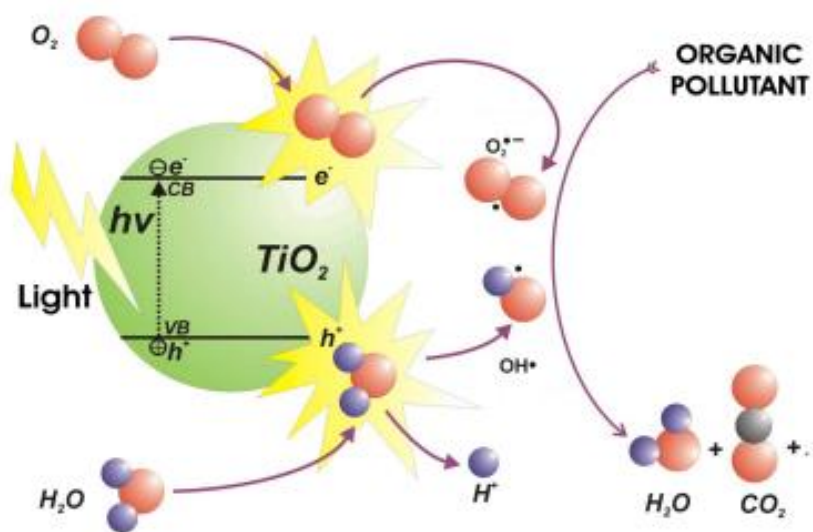


## Determination of photo-catalytic activity of un-doped and Mn-doped TiO<sub>2</sub> anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light

Vassileios C. Papadimitriou, Vassileios G. Stefanopoulos, Manolis N. Romanias, Panos Papagiannakopoulos, Kyriaki Sambani, Valentin Tudose, George Kiriakidis

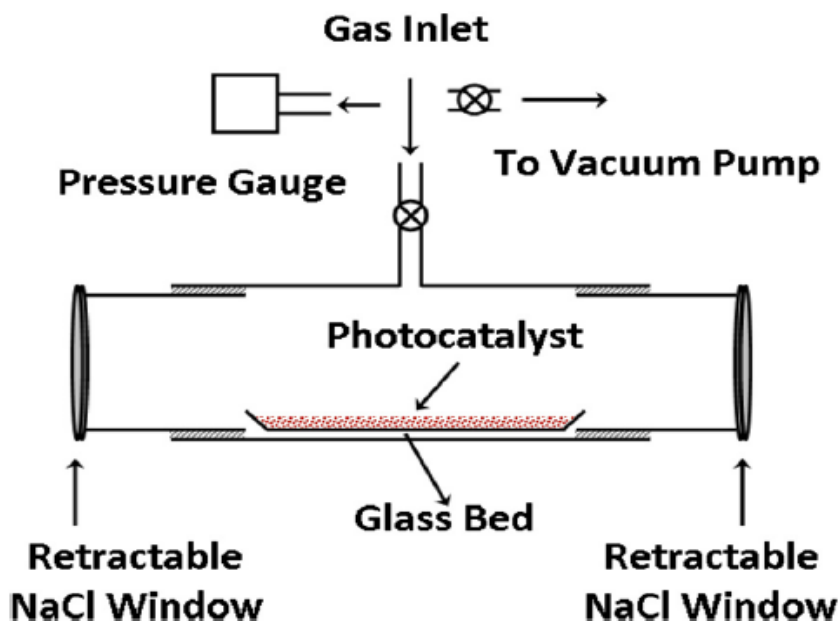
Με τον όρο «κατάλυση» εννοούμε την διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται «φωτοκατάλυση». Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με την φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: α) Ομογενείς και β) Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε η φωτοκατάλυση λέγεται ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής. Η ετερογενής φωτοκατάλυση παρουσιάζει σημαντικές εφαρμογές στην επεξεργασία των αποβλήτων σε υδατικά και αέρια συστήματα. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγό καταλύτη π.χ. TiO<sub>2</sub>, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό μέσω οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων. (Εικόνα 1) Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, με την παρεμβολή του καταλύτη να επιταχύνει την διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. [1,2]



**Εικόνα 1:** Απεικόνιση τροχιακών του TiO<sub>2</sub> με την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το HOMO τροχιακό (οξειδωση) στο LUMO (αναγωγή) και η σχηματική αναπαράσταση αποικοδόμησης ενός οργανικού ρύπου και μετατροπής του σε μη βλαβερές για το περιβάλλον ενώσεις

Πιο συγκεκριμένα, η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας της σκόνης TiO<sub>2</sub>, είτε αυτούσια είτε ενισχυμένη με άλλα μέταλλα, σε ακεταλδεύδη στο υπεριώδες και στο ορατό φως. Οι φωτοκαταλυτικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι το TiO<sub>2</sub> και το TiO<sub>2</sub> ενισχυμένο με Mn<sup>2+</sup>, ενώ σαν ρύπος χρησιμοποιείται η ακεταλδεύδη. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τέσσερις κύριες μονάδες: (α) την παροχή αερίου και την γυάλινη γραμμή κενού, (β) το σωστά σχεδιασμένο οπτικό κελί/αντιδραστήρα με δύο παρασυρόμενα παράθυρα από NaCl διαπερατά στην περιοχή του IR, για να εισάγεται και να αφαιρείται η γυάλινη κλίνη του καταλύτη, (γ) ένα υπέρυθρο φασματοόμετρο μετασχηματισμένο κατά Fourier (FTIR, Jasco 6300) με σκοπό την

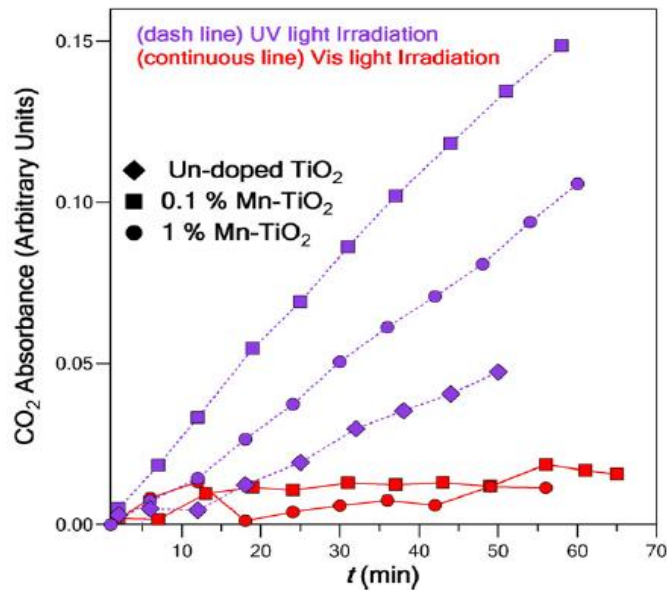
παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων και (δ) δύο πηγές φωτός (UV και ορατό) τοποθετημένες σε απόσταση 80 cm από τα φωτοκαταλυτικά δείγματα. (Εικόνα 2)



**Εικόνα 2:** Σχηματική αναπαράσταση του φωτοχημικού στατικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται στα φωτοχημικά πειράματα

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  και των  $\text{Mn-TiO}_2$  (0,1-33% mole του Mn) προσδιορίστηκαν με την παραπάνω τεχνική παρακολουθώντας την σταθερή κατάσταση των συγκεντρώσεων τόσο των αντιδραστηρίων όσο και των πτητικών φωτοκαταλυτικών προϊόντων. Τα προϊόντα της αντίδρασης ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας γνωστά φάσματα αναφοράς. Αρχικά ελέγχθηκε ο ρόλος του Mn στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του  $\text{TiO}_2$  και βρέθηκε ότι τα δείγματα με 0,1%  $\text{Mn-TiO}_2$  παρουσία φωτός είχε την μεγαλύτερη αποικοδόμηση ακεταλδεύδης λόγω των δραστικών αλλαγών δομής στην επιφάνεια του μορίου. Το πιο σημαντικό σε αυτό το αποτέλεσμα ήταν ότι η αποικοδόμηση αυξανόταν στην περιοχή του ορατού, το οποίο είναι και ο στόχος του πειράματος.

Τέλος έγινε φωτοκαταλυτική ανάλυση με σκοπό τον προσδιορισμό των τελικών προϊόντων από την αποικοδόμηση της ακεταλδεύδης. Τόσο στο  $\text{TiO}_2$  όσο και στο  $\text{Mn-TiO}_2$  το κύριο τελικό προϊόν ήταν το  $\text{CO}_2$ . Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόδοση του  $\text{CO}_2$  σε συνάρτηση με τον χρόνο λόγω της φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης της ακεταλδεύδης στο  $\text{TiO}_2$  και στα δείγματα 0,1 και 1%  $\text{Mn-TiO}_2$  κάτω από UV και ορατή ακτινοβολία. (Εικόνα 3) Η απόδοση του  $\text{CO}_2$  στα δείγματα >5%  $\text{Mn-TiO}_2$  ήταν υψηλότερα κάτω από την UV ακτινοβολία κα αυξήθηκε με την προσθήκη του Mn στο μόριο. Παρατηρήθηκε μικρή ποσότητα CO, το οποίο είναι τοξικό. Κάτω από την ακτινοβολία του ορατού φωτός δεν παρατηρήθηκαν υψηλές απώλειες ακεταλδεύδης. Ωστόσο, στα δείγματα 0,1%  $\text{Mn-TiO}_2$  παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ακεταλδεύδης υπό την επίρεια ορατού φωτός, τάξεις μεγέθους μικρότερες από την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας. [3]



**Εικόνα 3:** Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων της απόδοσης του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ακεταλδεύδης, σε συνάρτηση με τον χρόνο στα δείγματα TiO<sub>2</sub>, 0,1 και 1% Mn-TiO<sub>2</sub> κάτω από την υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία.

Γενικά ο ρόλος του Mn στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ακεταλδεύδης στην αέρια φάση με πηγές φωτός την ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία σε δείγματα TiO<sub>2</sub> με σκοπό τον σχεδιασμό υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε χρώματα για την αποικοδόμηση των ρύπων στο εγχώριο περιβάλλον, όπου κυριαρχεί το ορατό φως, λόγω της εισαγωγής ηλεκτρονιακών επιπέδων και ελαχιστοποιώντας το ενεργειακό χάσμα των επιπέδων αυτών (HOMO-LUMO).[3] Η έρευνα αυτή έγινε κυρίως για να δείξει τον ρόλο του Mn στην παγίδευση των φωτογενών φορέων φορτίου για τον ανασυνδυαστικό μηχανισμό οπών-ηλεκτρονίων κάτω από την υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία.[4]

## Βιβλιογραφία

[1] Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Alex Omo Ibhaddon and Paul Fitzpatrick

[2] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jnp. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8269.

[3] Determination of photo-catalytic activity of un-doped and Mn-doped TiO<sub>2</sub> anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light, Vassileios C. Papadimitriou et al. , Thin Solid Films 520 (2011) 1195–1201,

[4] Electrochemistry of solvated electrons, Ninel M. Alpatova, Lev I. Krishtalik, Yuri V. Pleskov

Χρηστάκη Εμμανουέλα

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

AM: 1797, 4<sup>ο</sup> έτος

