

# تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده نرمال هگزان در فاز گاز با استفاده از نانو ذرات $TiO_2$ بهبود یافته با داپ نیتروژن

مریم آرد، شهرام شریف نیا\* و منی اکبری

مرکز تحقیقات کاتالیست، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۳۱

## چکیده

در این پژوهش گزارشی از اکسیداسیون فتوکاتالیستی نرمال هگزان در فاز گاز و تبدیل آن به کربن دی‌اکسید و آب با استفاده از فتوکاتالیست  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن ارائه شده است. خواص فتوکاتالیست و ریخت‌شناسی آن با استفاده از آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و XRF مورد بررسی قرار گرفت و محصولات اکسیداسیون فتوکاتالیستی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف و آنالیز FTIR شناسایی شدند. نتایج آنالیز SEM تغییرات چندانی از سطح کاتالیست در اثر داپ کردن نیتروژن را نشان نمی‌داد و همچنین نتایج عملکرد فتوکاتالیستی نشان داد که فتوکاتالیست  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی قادر است نرمال هگزان خوراک در غلظت‌های مختلف را به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل کند. تبدیل فتوکاتالیستی نرمال هگزان در نور مرئی با استفاده از فتوکاتالیست  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در مقایسه با تبدیل فتوکاتالیستی آن با استفاده از فتوکاتالیست خالص  $TiO_2$  در نور فرابنفش عملکرد بهتری داشت. واسطه‌هایی مانند الکل، آلدهید، کتون و کربکسیلیک اسید در محصولات توسط آنالیز FTIR شناسایی شدند که مکانیزمی بر پایه این آنالیز برای تولید این واسطه‌ها و محصول نهایی نیز پیشنهاد شده است.

**کلمات کلیدی:** معدنی‌سازی فتوکاتالیستی، نرمال هگزان،  $TiO_2$ ، داپ نیتروژن، مکانیزم

## مقدمه

می‌توان گفت ترکیبات آلی فرار به تمامی ترکیبات آلی کربنی موجود در جو زمین به جز عنصر کربن و ترکیبات کربن‌منواکسید و کربن دی‌اکسید اطلاق می‌شوند. ترکیبات آلی فرار علاوه بر این که خود به‌عنوان آلاینده شناخته می‌شوند، در حضور اکسیدهای نیتروژن و نور خورشید می‌توانند به محصولات مضرتر مانند ازن در سطح زمین تبدیل شوند [۳-۴].

آلاینده‌های مختلفی مانند اکسیدهای نیتروژن ( $NO_x$ )، اکسیدهای کربن ( $CO_2$  و  $CO$ )، اکسیدهای گوگرد ( $SO_x$ ) و ترکیبات آلی فرار ( $VOC$ )<sup>۱</sup> در طی دهه‌های گذشته مورد شناسایی و بررسی قرار گرفته‌اند که در این میان ترکیبات آلی فرار از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱-۲]. به‌طور کلی

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

sharif@razi.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3189.2469)

طیف گسترده‌ای از این ترکیبات مانند کتون‌ها<sup>۱</sup>، آلدئیدها<sup>۲</sup>، الکل‌ها<sup>۳</sup>، ترکیبات آروماتیک<sup>۴</sup>، هیدروکربن‌های کلردار<sup>۵</sup> و سایر ترکیبات اغلب به‌عنوان ترکیبات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا شناخته می‌شوند [۵].

با گسترش این ترکیبات خطرناک در طی سال‌های گذشته، تبدیل ترکیبات مضر موجود در جو به ترکیبات بی‌خطر به‌عنوان یک موضوع ویژه در تحقیقات محققان جای گرفته‌است. به‌طور کلی سه روش کنترل منابع، افزایش تهویه و تصفیه هوا برای بهبود کیفیت هوا مطرح شده‌اند که استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن<sup>۶</sup> یکی از روش‌های امکان‌پذیر تصفیه هواست. اکسیداسیون فتوکاتالیستی فاز گاز (PCO)<sup>۷</sup> روشی است برای تخریب ترکیبات آلی فرار که در این روش مواد معدنی بی‌بو و با زیان کمتر مانند کربن دی‌اکسید و آب تولید می‌شوند. به‌طور کلی در این روش که در حضور نانوکاتالیست‌های نیمه رسانا<sup>۸</sup> تحت نور فرابنفش یا مرئی انجام می‌شود، از اکسیژن محیط به‌عنوان عامل اکسیدکننده استفاده می‌شود [۳ و ۶-۸]. برخلاف مزایای بسیار فرآیندهای فتوکاتالیستی مانند عملکرد خوب، پایداری بالا، قیمت مناسب و دسترسی آسان این فرآیندها اغلب در مرحله تحقیقاتی قرار دارند [۹-۱۰]. فتوکاتالیست‌هایی که به‌صورت معمول در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی به‌کار گرفته شده‌اند، اغلب اکسیدها و سولفیدهای نیمه رسانایی هستند که انرژی شکاف نوار<sup>۹</sup> مناسبی دارند. نیمه‌رسانای رایج  $TiO_2$  با وجود مزایایی چون فعالیت فتوکاتالیستی بالا، عدم تولید آلودگی، پایداری فتوشیمیایی<sup>۱۰</sup> و قیمت کم، به سبب طول شکاف نوار گسترده‌اش (۳/۰۲ و ۳/۲۳ الکترون‌ولت به‌ترتیب برای فاز روتایل<sup>۱۱</sup> و آناتاس<sup>۱۲</sup>) قادر به تولید الکترون-حفره در نور مرئی و یا نور رایگان خورشید نیست [۹ و ۱۱-۱۴].

به همین دلیل توجه‌ها به سمت بهبود سطح این کاتالیست به منظور بهبود عملکرد آن در نور مرئی معطوف شده است که یکی از مؤثرترین این روش‌ها

داپ کردن<sup>۱۳</sup> یک ناخالصی مانند فلزات انتقالی<sup>۱۴</sup> یا نافلزات روی فتوکاتالیست است. اگرچه داپ کردن فلزات انتقالی موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در نور مرئی می‌شود اما فعالیت فتوکاتالیستی کل را به دلیل افزایش بازترکیب الکترون-حفره کاهش می‌دهد [۱۵-۱۷]. در این میان عناصر C، F، S و N نافلزاتی هستند که نتایج عملکرد فتوکاتالیستی داپ آنها بر روی  $TiO_2$  با توجه به کاهش شکاف نوار  $TiO_2$  رضایت بخش بوده‌است [۱۶ و ۱۸-۲۱]. نیتروژن با توجه به انرژی یونیزاسیون<sup>۱۵</sup> کوچکش، اندازه اتم قابل مقایسه با اتم اکسیژن و پایداری بالا می‌تواند در بهبود  $TiO_2$  به‌عنوان عنصر جایگزین در شبکه اکسیژن یا خارج از مکان شبکه به‌کار گرفته‌شود [۲۲]. ناساکا و همکاران با استفاده از اوره<sup>۱۶</sup>، گوانیدین هیدروکلراید<sup>۱۷</sup> و گوانیدین کربنات<sup>۱۸</sup> به‌عنوان منبع نیتروژن، نیتروژن را بر روی  $TiO_2$  داپ کردند [۲۳]. تحت نور مرئی که طول موج کمتر از ۴۲۰ nm را شامل می‌شود بهترین فعالیت فتوکاتالیستی مربوط به نمونه ساخته‌شده با گوانیدین کربنات به‌عنوان منبع نیتروژن بود. چینروننگ و همکاران استفاده از غلظت نیم مولار گوانیدین کربنات به‌عنوان منبع نیتروژن در داپ بر روی  $TiO_2$  به فتوکاتالیستی فعال در ناحیه طول موج ۵۷۰-۴۰۰ nm رسیدند [۲۴]. برای اولین بار از فتوکاتالیست به منظور اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار استفاده شد.

1. Ketones
2. Aldehydes
3. Alcohols
4. Aromatics
5. Chlorinated Hydrocarbons
6. Heterogeneous Photocatalysis
7. Gas-phase Photocatalytic Oxidation
8. Semiconductor
9. Band Gap
10. Photochemical Stability
11. Rutile
12. Anatase
13. Doping
14. Transition Metal
15. Ionization Energy
16. Urea
17. Guanidine Hydrochloride
18. Guanidine Carbonate

کنترل کننده دما و فشار در فاز گاز تحت نور مرئی و فرابنفش صورت گرفت. آنالیزهای XRF، XRD، SEM و FTIR برای تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت و محصولات واکنش با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف (GC) و آنالیز FTIR شناسایی شدند که به پیشنهاد مکانیزمی برای اکسیداسیون نرمال هگزان انجامید.

### روش کار

#### مواد مورد استفاده

TiO<sub>2</sub> تجاری P-25<sup>۵</sup> با فاز آناتاس و روتایل به نسبت تقریبی ۸۰ به ۲۰ با سطح ویژه ذرات ۲۵ nm و سطح ۱۵±۵۰ m<sup>2</sup>/g از شرکت Degussa خریداری شد و روی توری از جنس فولاد ضد زنگ با اندازه مش<sup>۶</sup> ۱۲۰ پوشش داده شد. همچنین نیتریک اسید (۶۵ wt.%)، اتانول (۹۶ wt.%)، هیدروکلریک اسید (۳۷ wt.%)، استون با خلوص بیش از ۹۹٪ و نمک گوآنیدین کربنات با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک<sup>۷</sup> خریداری شدند. از دیگر مواد مورد استفاده در ساخت کاتالیست یا آزمایش بررسی عملکرد کاتالیست می‌توان به گازهای هلیوم و اکسیژن با خلوص بسیار بالا و آب دو بار تقطیر اشاره کرد.

#### آماده‌سازی فتوکاتالیست

به منظور پوشش‌دهی فتوکاتالیست روی توری در مرحله اول ۱/۵ g از پودر TiO<sub>2</sub> در ۹ mL از اتانول به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای پخش TiO<sub>2</sub>، ریخته می‌شود. سپس ۳ mL نیتریک اسید رقیق به منظور ایجاد اسیدیته مناسب با pH ۳ تا ۳/۵ به دوغاب اضافه می‌شود. هنگامی که نیتریک اسید اضافه می‌شود دوغاب یک‌دست‌تر شده و ذرات پخش بهتری پیدا می‌کنند.

این ترکیبات شامل اتیلن و پروپیلن بودند که به‌طور کامل به آب و کربن‌دی‌اکسید تبدیل شدند. مطالعه کلی منابع علمی منتشر شده در زمینه اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات آلی فرار نشان می‌دهد امروزه تمرکز اصلی محققان بر اکسیداسیون این ترکیبات در فاز گاز است که این نشان‌دهنده پتانسیل اکسیداسیون فتوکاتالیستی در تصفیه هواست. علاقه محققان به اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات آلی فرار هوا برای اولین بار در دهه ۹۰ میلادی شکل گرفت و تعداد تحقیقات منتشر شده در این زمینه رشد قابل توجهی پیدا کرد. برای نمونه نرمال هگزان<sup>۱</sup>، نرمال بوتیل استات<sup>۲</sup> و تولوئن<sup>۳</sup> از جمله ترکیبات آلی فراری بودند که نتایج تحقیقات بر روی جنبه‌های مختلف اکسیداسیون فتوکاتالیستی آن‌ها در راکتور ناپیوسته منتشر شد. این آلاینده‌ها به‌دلیل خواص شیمیایی متفاوتشان مانند قابلیت انحلال در آب انتخاب شده بودند. خواص شیمیایی متفاوت این ترکیبات به ساختار شیمیایی متفاوتشان مربوط است. همچنین این ترکیبات به‌عنوان حلال‌های صنعتی نیز شناخته می‌شوند. مولیس و همکاران تجزیه فتوکاتالیستی نرمال هگزان در نور فرابنفش را با استفاده از فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> تجاری P25 مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار آن‌ها تبدیل کامل نرمال هگزان به آب و کربن‌دی‌اکسید را نشان می‌داد [۲۵].

در پژوهش حاضر تبدیل نرمال هگزان به مواد معدنی با استفاده از ذرات TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن که بر روی توری از جنس فولاد ضد زنگ<sup>۴</sup> پوشش داده شده بود در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی در این پژوهش مقایسه فعالیت فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی و فتوکاتالیست خالص TiO<sub>2</sub> در نور فرابنفش در تولید کربن‌دی‌اکسید از نرمال هگزان به‌عنوان یک ترکیب آلی فرار است. آزمایش‌ها در یک راکتور ناپیوسته طراحی شده در آزمایشگاه مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی مجهز به

1. n-hexane
2. n-butyl Acetate
3. Toluene
4. Stainless Steel Webnet
5. Degussa
6. Mesh
7. Merck Company

منظور شناسایی گروه‌های عاملی محصولات تبدیل فتوکاتالیستی فاز گاز استفاده شد. بدین منظور سلولی استوانه‌ای شکل از جنس کوارتز با قطر ۳/۵ cm و طول ۱۰ cm با دو صفحه مدور پیرکس در دو انتهای آن شامل دو قرص KBr با قطر ۱/۲ cm در مرکز، طراحی شد که دو شیر ورودی و خروجی برای پر و خالی کردن سلول از گاز در دو طرف آن تعبیه شده است. برای آنالیز در ابتدا خوراک در سلول پر می‌شود و در اسپکتروفتومتر به منظور شناسایی گروه‌های عاملی قرار می‌گیرد و بعد از طی زمان آزمایش، این بار محصولات گازی واکنش در سلول پر می‌شوند و در اسپکتروفتومتر قرار می‌گیرند. همچنین طیف‌های FTIR مربوط به پودر فتوکاتالیست با استفاده از دستگاه طیف سنج Nicolet Avatar-370 در دمای اتاق ثبت شد. گازهای خوراک با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف GC-CGCA-1 مجهز به یک آشکارساز هدایت حرارتی (TCD)<sup>۱</sup> شناسایی می‌شوند. خواص نوری فتوکاتالیست با اسپکتروفتومتر Hewlett-Packard 8453 ثبت شد.

#### تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان

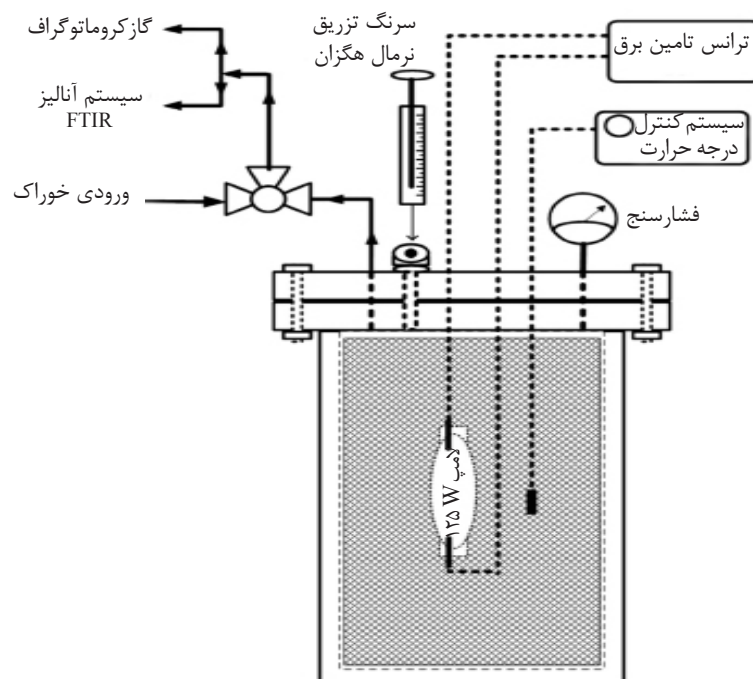
برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست در تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان در نور مرئی و فرابنفش از یک رآکتور یک لیتری ناپیوسته از جنس فولاد ضد زنگ که در مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی طراحی شده است استفاده شد که یک لامپ بخار جیوه فشار بالای W ۱۲۵ به منظور تولید نور فرابنفش در مرکز آن قرار دارد. در آزمایش مربوط به نور مرئی از یک حباب برروی لامپ برای حذف اشعه فرابنفش استفاده شد. شمایی از سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. برای انجام آزمایش پس از قرار گرفتن توری پوشش داده شده توسط فتوکاتالیست در رآکتور، رآکتور خالی می‌شود و گازهای اکسیژن و هلیوم با نسبت دو به یک تا فشار ۳ bar به رآکتور وارد می‌شوند و تزریق خوراک نرمال‌هگزان صورت می‌گیرد که دمای رآکتور در ۶۵ °C ثابت می‌شود.

این روش به‌عنوان یک روش شناخته شده به منظور آماده‌سازی کاتالیست در مقالات مختلف به‌کار گرفته شده است [۸ و ۲۶-۳۰]. پس از آن دوغاب به مدت ۳۰ min تحت امواج التراسونیک قرار می‌گیرد. قبل از این که توری به‌عنوان پایه برای فتوکاتالیست به شکل استوانه‌ای درآید (به منظور پر کردن سطح داخلی رآکتور)، برای حذف هر گونه آلودگی در سه مرحله با هیدروکلریک اسید رقیق، آب دو بار تقطیر و استون شسته می‌شود. پس از آن توری به مدت ۳ min در دوغاب غوطه‌ور می‌شود و به مدت ۲ تا ۳ hr در دمای اتاق خشک می‌شود. خشک کردن نهایی در آون در دمای ۱۲۰ °C و به مدت ۱۲ hr صورت می‌گیرد که به دنبال آن یک مرحله کلسینه کردن در دمای ۳۵۰ °C به مدت ۳۰ min به منظور تثبیت پودر کاتالیست روی توری انجام می‌شود. برای داپ کردن نیتروژن روی  $TiO_2$ ، محلول آبی گوآنیدین کربنات نیم مولار در یک فضای تاریک روی سطح توری پوشش داده شده با  $TiO_2$  ریخته می‌شود تا نیتروژن به سطح  $TiO_2$  نفوذ کند. محلول آبی به‌واسطه انحلال ۹ g نمک گوآنیدین کربنات در ۱۰۰ mL آب دو بار تقطیر حاصل می‌شود و سپس مراحل خشک کردن و کلسینه کردن مانند قبل تکرار می‌شود.

#### روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) فازهای نمونه  $TiO_2$  قبل و بعد از داپ کردن با نیتروژن شناسایی شدند. دستگاه مورد استفاده پراش سنج EQUINOX شرکت Inel با آنند مس و اشعه  $CuK\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۸ Å و گام ۰/۰۵ بود. برای بررسی سطح کاتالیست از میکروسکوپ الکترونی نشر روبشی (SEM) با دستگاه Leo 1455VP (انگلستان، کمبریج) با ولتاژ ۱۰ kV استفاده شد. عناصر موجود در فتوکاتالیست‌های ساخته شده توسط آنالیز اشعه ایکس فلورسانس (Philips PW1480) (XRF) مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با اسپکتروفتومتر MB160 FTIR شرکت ABB Bomem به

1. Thermal Conductivity



شکل ۱ شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده

اندازه فتوکاتالیست اثر گذار بوده که باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. علاوه بر این محتوای فاز آناتاس در اثر عملیات حرارتی داپ نیتروژن تنها ۲٪ تغییر می‌کند (جدول ۱) که نشان می‌دهد داپ نیتروژن تأثیر عمده‌ای بر فازهای  $TiO_2$  ندارد. اهمیت حفظ نسبت آناتاس به روتایل ۸۰ به ۲۰ در این جاست که فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  با این نسبت فاز آناتاس به روتایل از سایر ترکیب فازهای  $TiO_2$  بیشتر است. همچنین در شکل ۲ هیچ قله‌ای جدیدی در نمونه  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن و کلسینه شده در دمای  $350^\circ C$  دیده نمی‌شود که این به آن معناست که تغییری در ساختار  $TiO_2$  پدید نیامده و همچنین فاز جدیدی در آن قابل مشاهده نیست. دو نمونه  $TiO_2$  از نظر زاویه و شدت قله‌ها و ترکیب فازها کاملاً مشابه هستند که البته بدیهی است که این مقدار کم نیتروژن قابلیت تشکیل فاز جدیدی را ندارد. آنالیز XRF به منظور تعیین ترکیب اجزا نمونه صورت گرفت و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است که با نتایج آنالیز XRD کاملاً مطابقت دارد.

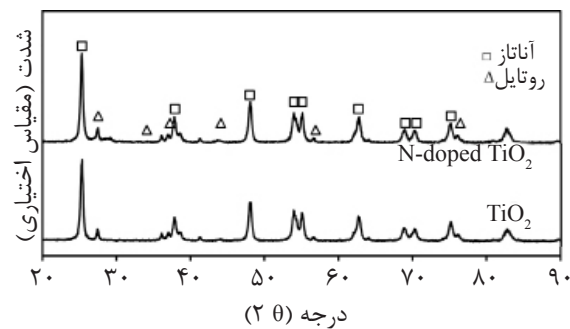
گازهای خوراک با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف شناسایی می‌شوند و پس از آن با روشن شدن لامپ واکنش فرآیند فتوکاتالیستی به مدت ۲ hr به صورت پیوسته در جریان است. هر ۳۰ min محصولات گازی واکنش به منظور تعیین درصد تبدیل نرمال هگزان و شناسایی گروه‌های عاملی تولید شده با استفاده از دستگاه GC و آنالیز FTIR تجزیه و تحلیل می‌شوند.

## نتایج و بحث

### تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

در شکل ۲ نتایج آنالیز XRD مربوط به نمونه‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن به نمایش در آمده است. متوسط اندازه کریستال‌ها که با استفاده از معادله شرر<sup>۱</sup> به دست آمده‌اند [۳۱] و محتوای فاز آناتاس فتوکاتالیست در جدول ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است که اندازه کریستال فتوکاتالیست تأثیر زیادی بر روی فعالیت فتوکاتالیستی دارد چرا که بر روی جذب نور، پراکندگی نور و پویایی بارهای حمل شده اثرگذار است [۳۲]. به وضوح مشخص است که داپ نیتروژن بر کاهش

1. Scherrer's Equation



شکل ۲ الگوی XRD دو نمونه  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن و  $TiO_2$  خالص

جدول ۲ درصد ترکیب فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن

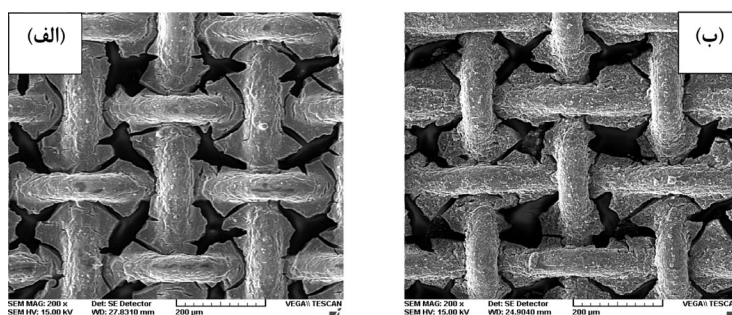
فتوکاتالیست		درصد ترکیب
$TiO_2$	N- $TiO_2$	
۹۷/۳۱	۹۶/۱۱	$TiO_2$
۰/۰۰۲	۰/۸۳	N

شدن جذب آب بر ساختار مولکول‌های دیگر می‌شود [۳۴]. قله ای که در طول موج  $1620 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود به جذب تفکیکی یا مولکولی آب نسبت داده می‌شود که ارتفاع این قله در نمونه بهبود یافته با داپ نیتروژن بیشتر است چرا که آب و گروه‌های هیدروکسیل بیشتری بر سطح خود جذب کرده است. قله‌های مختلفی که در طول موج  $1710 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه بهبود یافته با داپ نیتروژن دیده می‌شوند مربوط به پیوند نیتروژن است. شکل ۵ نتایج آنالیز UV-vis برای دو نمونه  $TiO_2$  و  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است نمونه  $TiO_2$  تنها قادر به جذب نور در ناحیه فرابنفش یعنی طول موج کمتر از  $380 \text{ nm}$  است و جذب ضعیفی در ناحیه مرئی دارد، این در حالی است که نمونه  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن قادر به جذب نور در ناحیه مرئی است و شدت جذب نور در ناحیه مرئی برای نمونه  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن بسیار بیشتر از نمونه  $TiO_2$  است که نشان از کارآمدی داپ نیتروژن بر روی خواص نوری فتوکاتالیست در ناحیه مرئی دارد.

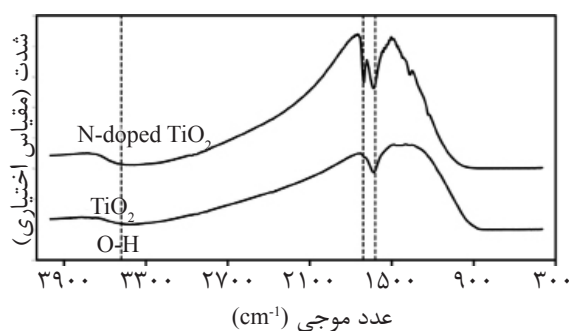
جدول ۱ خصوصیات فیزیکی فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن

فتوکاتالیست	متوسط اندازه کریستال (nm)	درصد فاز آناتاس
(P25) $TiO_2$	۱۹/۱	۸۵/۶
N- $TiO_2$	۱۶/۰	۸۴/۲

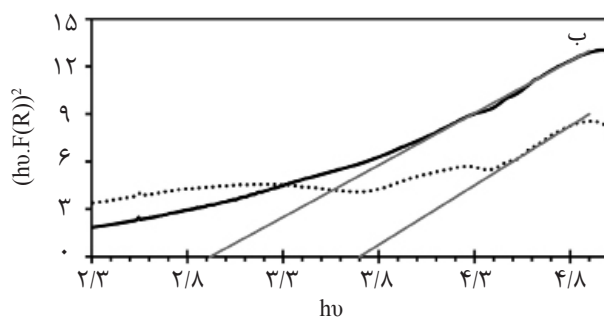
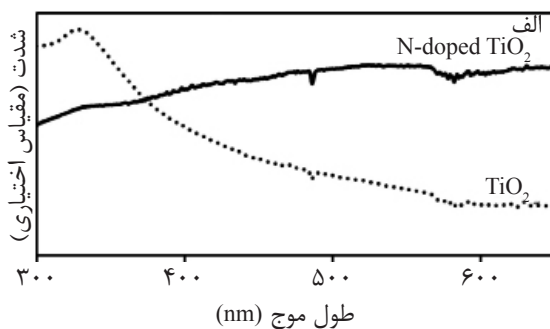
تغییرات ریخت‌شناسی سطح دو نمونه  $TiO_2$  با استفاده از آنالیز SEM بررسی و در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است تمامی سطح توری به صورت یکدستی با ذرات  $TiO_2$  پوشیده شده است (شکل ۳-الف). در ارتباط با نمونه بهبود یافته با داپ نیتروژن می‌توان گفت زبری سطح افزایش پیدا کرده است که با توجه به داپ نیتروژن روی آن طبیعی است (شکل ۳-ب). با توجه به تغییر ناچیز در سطح نمونه بهبود یافته با داپ نیتروژن نسبت به نمونه خالص می‌توان گفت تغییر در عملکرد فتوکاتالیستی به داپ کردن عنصر نیتروژن بر می‌گردد. نتایج آنالیز FTIR دو نمونه  $TiO_2$  و  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده است که معرف پیوند نیتروژن و گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست است. طیفی که در ناحیه طول موج  $900 - 3900 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است با نتایج کار سایر محققان تطابق دارد [۳۳-۳۴]. قله پهن گسترده‌ای که در ناحیه  $2900 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است به انواع مختلف گروه‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آبی مربوط است که از طریق پیوند هیدروژن جذب شده‌اند. اغلب این اتم هیدروژن است که موجب تثبیت



شکل ۳ تصویر SEM از سطح فتوکاتالیست پوشش داده شده بر روی توری فولاد ضد زنگ (الف)  $\text{TiO}_2$ ، (ب)  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن



شکل ۴ طیف FTIR مربوط به نمونه  $\text{TiO}_2$  قبل و بعد از داپ با نیتروژن



شکل ۵ (الف) نمودار آنالیز UV-vis مربوط به نمونه  $\text{TiO}_2$  قبل و بعد از داپ با نیتروژن و (ب) نمودار  $hv$  برحسب  $(hv * F(R))^2$  برای محاسبه طول شکاف نوار

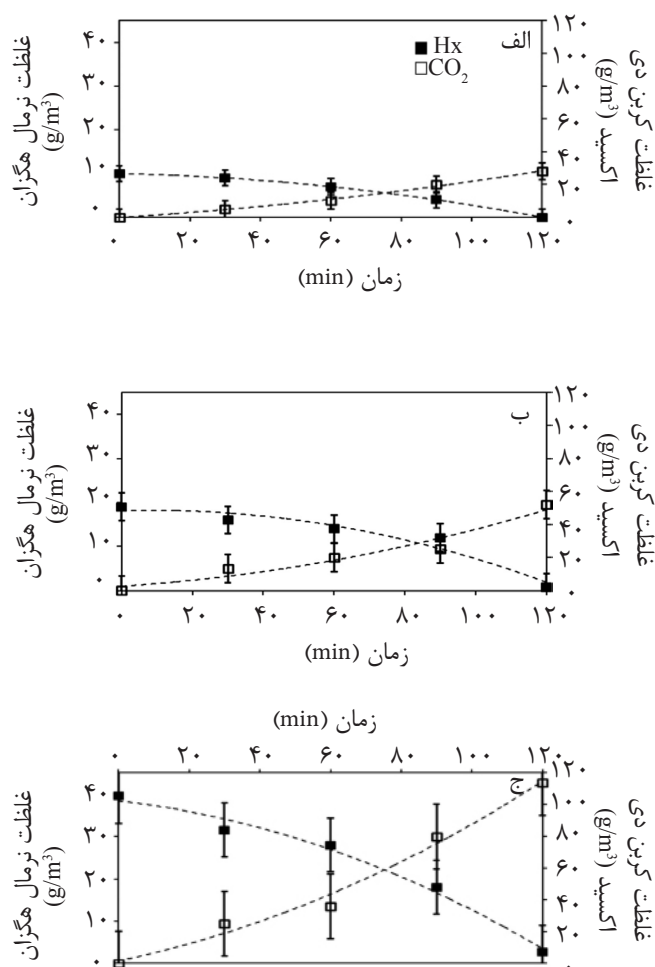
داده‌های حاصل از شکل ۵-ب) طول شکاف نوار نمونه خالص  $2/7$  الکترون ولت و نمونه داپ شده  $2/92$  الکترون ولت به دست می‌آید که نشان از کاهش شکاف نوار نمونه خالص دارد.

یک روش مناسب برای محاسبه طول شکاف نوار فتوکاتالیست‌ها با استفاده از نمودار UV-vis، رسم نمودار  $hv$  برحسب  $(hv * F(R))^2$  است. در این روش  $hv = \left[ \frac{1240}{\lambda} \right]$  و  $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$  است. با استفاده از

## فعالیت فتوکاتالیست

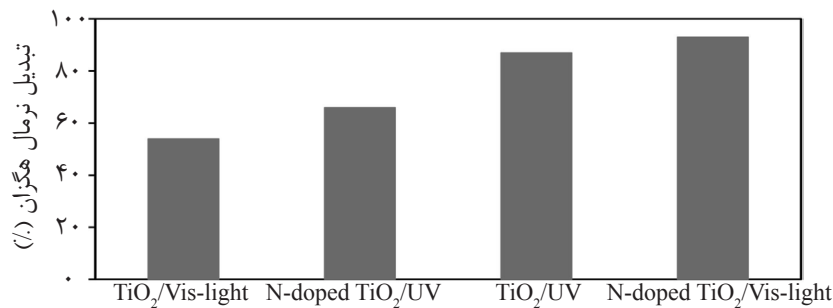
تبدیل فتوکاتالیستی واکنش دهنده‌ها به تدریج قبل از کامل شدن واکنش متوقف می‌شود که مربوط به تجمع محصولات بر سطح فتوکاتالیست و غیرفعال شدن آن است. علاوه بر این در غلظت خوراک بالا، عدم وابستگی سرعت واکنش به غلظت اولیه خوراک و تمایل به انجام واکنش برگشت می‌توانند دلایل دیگری از نقطه نظر سینتیکی باشند. در این پژوهش بیشترین تبدیل نرمال‌هگزان با استفاده از فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن بعد از ۲ hr با کم‌ترین غلظت اولیه خوراک  $10 \text{ g/m}^3$  برابر  $100\%$  به دست آمد. شکل ۷ فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی را با فتوکاتالیست‌های دیگر مقایسه می‌کند.

فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی به واسطه تبدیل گازی نرمال‌هگزان به کربن‌دی‌اکسید و آب آزمایش شد. شکل ۶ عملکرد مؤثر فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی و نیز اثر غلظت اولیه خوراک در تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان را نشان می‌دهد. همان‌طور که از بررسی منحنی‌ها مشخص است برای تمام غلظت‌ها، تبدیل فتوکاتالیستی کامل با روند تبدیل مشابه در طول زمان آزمایش به دست آمده است. به علاوه با کاهش غلظت نرمال‌هگزان از  $40$  به  $20$  و  $10 \text{ g/m}^3$  غلظت محصولات تبدیل فتوکاتالیستی از نزدیک  $120$  به  $50$  و  $30 \text{ g/m}^3$  کاهش می‌یابد. در غلظت بالا با طی شدن زمان فرآیند،



شکل ۶ تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان با  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی با غلظت اولیه الف (۱۰، ب) ۲۰ و ج)  $40 \text{ g/m}^3$  از نرمال‌هگزان (Hx).





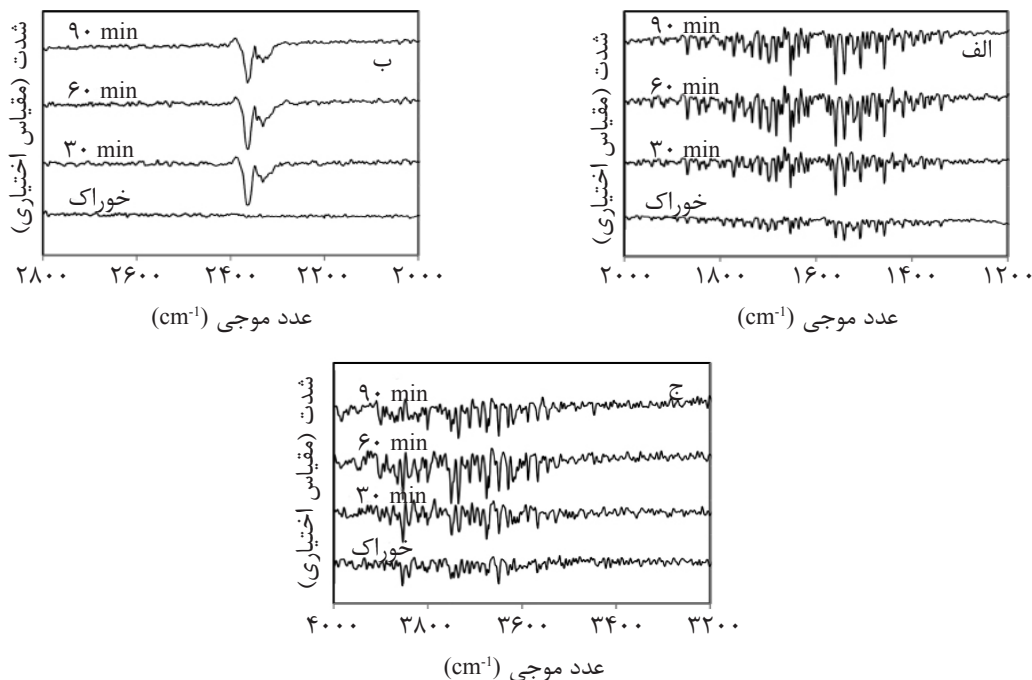
شکل ۷ مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی فتوکاتالیست‌های TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی، TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور فرابنفش، TiO<sub>2</sub> خالص تحت نور مرئی و TiO<sub>2</sub> خالص تحت نور فرابنفش

۸ صورت گرفت. بررسی طیف خوراک نشان می‌دهد اکسیداسیون فتوکاتالیستی نرمال هگزان در غیاب نور مرئی امکان‌پذیر نیست. بررسی طیف‌های مربوط به محصولات پس از گذشت زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ min مجموعه‌ای از قله‌ها را در ناحیه ۱۳۰۰-۲۰۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۳۲۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> و همچنین دو قله مرتفع در حدود ۲۳۱۰ تا ۲۳۶۰ cm<sup>-1</sup> را نشان می‌دهد. به وضوح مشخص است که ارتفاع قله‌ها با گذشت زمان بیشتر می‌شود که نشان از کامل شدن واکنش دارد. ظهور چند قله جدید در ۱۳۷۵، ۱۳۹۸، ۱۴۳۶، ۱۴۵۸، ۱۵۳۹، ۱۵۵۸، ۱۵۶۰، ۱۶۴۵، ۱۶۸۵، ۱۷۰۱، ۱۷۲۲، ۱۷۳۵ و ۱۸۶۸ cm<sup>-1</sup> نشان از شکل‌گیری برخی از گونه‌های مختلف مانند آلدهیدها، کتون‌ها و کربکسیلیک اسیدها دارد. قله موجود در ۱۷۱۸ cm<sup>-1</sup> به گروه کربونیل موجود در کتون‌ها نسبت داده می‌شود. همچنین قله موجود در ۱۳۷۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش پیوند قرینه گروه متیل مجاور C=O در کتون است. گروه به نسبت گسترده در ۱۷۰۱ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش کششی پیوند C=O در کربکسیلیک اسید مربوط است. گروه کربونیل موجود در آلدهیدها با ظهور قله ۱۷۳۳ cm<sup>-1</sup> گواهی می‌شود. سایر قله‌ها در ۱۷۰۴ و ۱۷۰۹ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش پیوند νC=O موجود در استون و سایر آلدهیدها مانند استالدهید و فرمالدهید نسبت داده می‌شوند. گروه‌های ضعیف مشاهده شده در ۲۸۵۰-۲۷۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به کشش پیوند C-H در گونه آلدهید (CHO-) است.

تبدیل ۹۳٪ نرمال هگزان با استفاده از نمونه داپ شده با نیتروژن تحت نور مرئی و مقایسه آن با تبدیل ۸۷٪ نرمال هگزان با استفاده از نمونه خالص تحت نور فرابنفش نشان می‌دهد که نمونه داپ شده با نیتروژن به خوبی نور مرئی را جذب می‌کند و فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی قابل توجه است که این نتایج مشابه نتایج به دست آمده در کار چنگ و همکاران است که به بررسی تبدیل فتوکاتالیستی فنول در فاز گاز با استفاده از فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی پرداخته بودند [۳۵]. آن‌ها فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی را با استفاده از روش ساده هیدرولیز-همرسوبی<sup>۱</sup> با محلول آمونیاک به عنوان منبع نیتروژن ساخته بودند که عملکرد فتوکاتالیستی، بهبود تجزیه فتوکاتالیستی خوراک تحت نور مرئی را نشان می‌داد. مانند سایر تحقیقات عملکرد فتوکاتالیستی خوب TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن را می‌توان به اندازه کریستال کوچک‌تر آن نسبت به TiO<sub>2</sub> خالص، کریستالی بودن فاز آناکاس، کاهش شکاف نوار TiO<sub>2</sub>، شدت جذب نور مرئی، کاهش باز ترکیب الکترون-حفره و همچنین حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیست مربوط دانست [۳۵-۳۶].

#### بررسی محصولات تبدیل فتوکاتالیستی

آنالیز محصولات واکنش فتوکاتالیستی در حضور فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> بهبود یافته با داپ نیتروژن با استفاده از بررسی طیف FTIR نشان داده شده در شکل



شکل ۸ FTIR خوراک و محصولات گازی تبدیل با  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی با غلظت خوراک  $2.0 \text{ g/m}^3$  (الف) طول موج  $1200$  تا  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (ب) طول موج  $2000$  تا  $2800 \text{ cm}^{-1}$  (ج) طول موج  $3200$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$

مطلوب به دلایلی که قبلاً ذکر شدند مربوط است. در این جا ذکر این نکته ضروری است که در داپ کردن نیتروژن بر روی  $\text{TiO}_2$  مقدار نیتروژن داپ شده باید کم باشد تا از اشغال شدن سطح فعال فتوکاتالیست جلوگیری شود. بررسی آنالیزها نشان می‌دهد در این پژوهش سطح فعال فتوکاتالیست به‌خوبی در واکنش شرکت داشته است.

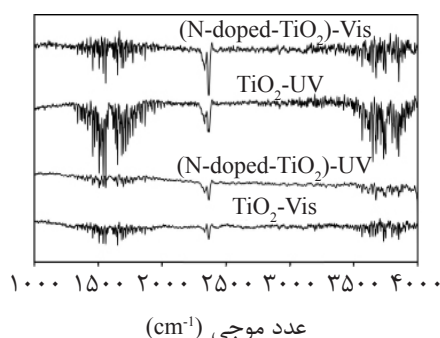
#### مکانیزم پیشنهادی

به‌طور کلی اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلکان‌ها منجر به شکل‌گیری واسطه‌هایی مانند آلدهیدها و کتون‌ها می‌شود که کربن‌دی‌اکسید و آب محصولات نهایی واکنش‌اند. اساس واکنش در اکسیداسیون فتوکاتالیستی نرمال هگزان به‌صورت زیر است:



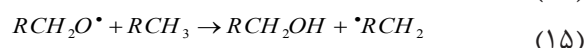
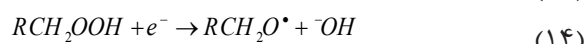
اکسیداسیون آلکان‌ها یک واکنش اکسیداسیون جزئی است. بعد از تولید الکترون-حفره به‌واسطه جذب نور توسط فتوکاتالیست، رادیکال بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل به‌عنوان عامل اکسیدکننده اولیه به آلودگی‌های آلی حمله می‌کند.

گروه‌های موجود در  $3800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند هیدروژن در گروه‌های OH مربوط است. قله مربوط به ارتعاش پیوند O-H در گروه عاملی الکل‌ها اغلب در ناحیه طول موج  $3600\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. همچنین دو قله در  $2310$  و  $2360 \text{ cm}^{-1}$  به کربن‌دی‌اکسید  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  مربوط است [۲۷ و ۳۷]. الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها و کربکسیلیک اسیدها خود به‌عنوان ترکیبات آلی فرار دسته‌بندی می‌شوند، بنابراین تولید کربن‌دی‌اکسید بیشتر، در فرآیند معدنی‌سازی نرمال هگزان از طریق واکنش فتوکاتالیستی عملکرد موفقیت‌آمیزی محسوب می‌شود. ارتفاع بیشتر قله مربوط به کربن‌دی‌اکسید نمودارهای FTIR در شکل ۹ متوسط فعالیت  $\text{TiO}_2$  خالص در نور فرابنفش در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی را برای تولید کربن‌دی‌اکسید نشان می‌دهد. بنابراین  $\text{TiO}_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی عملکرد موفق‌تری در تبدیل فتوکاتالیستی نرمال هگزان و تولید کربن‌دی‌اکسید دارد. این عملکرد فتوکاتالیستی

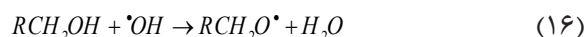


شکل ۹ نتایج FTIR محصولات گازی تبدیل فتوکاتالیستی نرمال هگزان تحت شرایط فتوکاتالیستی مختلف

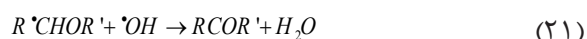
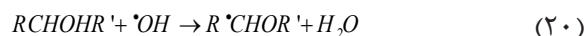
برای تمامی محصولات اصلی و جانبی استفاده شده است. در مرحله اول الکل از رادیکال آلکیل تولید شده با دو الگوی تولید واکنش (۱۱) یا واکنش‌های بعدی (۱۲-۱۵) به دست می‌آید:



پس از آن الکل می‌تواند به آلدئید و کربکسیلیک اسید تبدیل شود. واکنش‌های (۱۶-۱۹):



اگر رادیکال هیدروکسیل به الکل حمله کند، می‌تواند کتون تولید کند. به عنوان مثال ۲- هگزانول و ۳- هگزانول در حضور رادیکال هیدروکسیل کتون تولید می‌کنند. واکنش‌های (۲۰-۲۱):

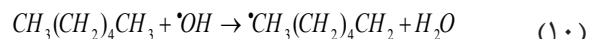
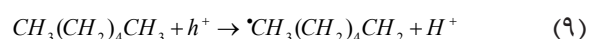


کربن دی‌اکسید محصول نهایی واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلکان‌ها است که در نهایت از واکنش کربکسیلیک اسید در حضور  $TiO_2$  به دست می‌آید. در این واکنش رادیکال هیدروکسیل حمله کرده و یون کربکسیلات که می‌تواند بار حفره تولید شده را تخلیه کند تولید می‌کند. واکنش‌های (۲۲ و ۲۳) [۳۷ و ۴۰-۴۱].

رادیکال هیدروکسیل در دو صورت ممکن است شکل بگیرد یکی  $OH^-$  که به صورت سطحی یا در حفره‌های کم عمق به دام افتاده شود که در واکنش (۲) آورده شده است و دیگری به وسیله کاهش مولکول اکسیژن به واسطه الکترون‌های نوار رسانش و تولید گونه  $H_2O_2$  که رادیکال هیدروکسیل می‌دهد. چندین رادیکال برای تولید رادیکال هیدروکسیل از  $H_2O_2$  وجود دارد. واکنش (۶) تنها رادیکال هیدروکسیل جذب شده بر سطح فتوکاتالست تولید می‌کند ولی واکنش‌های (۷) و (۸) هم رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید می‌کنند و هم رادیکال هیدروکسیل جذب شده بر سطح فتوکاتالیست.

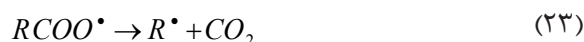
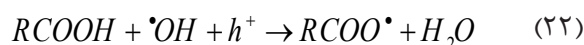


اکسیداسیون نرمال هگزان احتمالاً بر طبق واکنش‌های (۹) و (۱۰) آغاز می‌شود [۳۷-۳۸].



با توجه به نتایج آنالیز FTIR مقداری آلدئید، کتون و کربکسیلیک اسید تشکیل شده از گروه‌های متیل مختلف به دلیل پیوند C-C در ساختار آلکان شناسایی شدند. به همین خاطر در این جا از نماد R به عنوان گروه متیل شامل یک تا پنج عنصر کربن

کتون‌ها، کربکسیلیک اسید، آب و کربن‌دی‌اکسید توسط آنالیز FTIR به‌عنوان محصولات واکنش شناسایی شدند. تبدیل فتوکاتالیستی ۹۳٪ نرمال هگزان به‌واسطه  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی به‌دست آمد که از عملکرد  $TiO_2$  خالص در نور فرابنفش هم بهتر بود. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داد که تبدیل فتوکاتالیستی کامل نرمال هگزان در غلظت‌های اولیه مختلف خوراک در نور مرئی امکان‌پذیر است. معدنی‌سازی ۱۰۰٪ با استفاده از فتوکاتالیست  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن و غلظت اولیه نرمال هگزان خوراک  $10 \text{ g/m}^3$  در طی ۲ hr به‌دست آمد.



### نتیجه‌گیری

براساس پژوهش حاضر نرمال هگزان از طریق اکسیداسیون فتوکاتالیستی با استفاده از  $TiO_2$  بهبود یافته با داپ نیتروژن در فاز گاز می‌تواند به مواد معدنی تحت نور مرئی تبدیل شود. نتایج آنالیزهای XRD، XRF، SEM و FTIR نشان داد پس از فرآیند بهبود با داپ نیتروژن مقدار کمی نیتروژن روی  $TiO_2$  داپ شده است که نتایج اثر بخشی روی بهبود عملکرد فتوکاتالیست دارد. الکل‌ها، آلدهیدها،

### مراجع

- [1]. Shang J., Du Y. and Xu Z., "Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over  $TiO_2$ ," Chemosphere, Vol. 46, pp. 93-99, 2002.
- [2]. Wang S., Ang H. M. and Tade M. O., "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art," Environ Int., Vol. 33, pp. 694-705, 2007.
- [3]. Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., Marchese L., Martra G., Palmisano L. and Schiavello M., "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase  $TiO_2$  catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation," Appl. Catal. B, Vol. 20, pp. 15-27, 1999.
- [4]. Rusu A. O. and Dumitriu E., "Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation," Environ. Eng. Manag. J., Vol. 2, pp. 273-302, 2003.
- [5]. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J. J. and Zhao R., "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review," Atmos. Environ., Vol. 43, pp. 2229-2246, 2009.
- [6]. Gaya U. I. and Abdullah A. H., "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide," a review of fundamentals, progress and problems, J. Photochem. Photobiol. C., Vol. 9, pp. 1-12, 2008.
- [7]. Lichtin N. N., Avudaithai M., Berman E. and Grayfer A., " $TiO_2$ -photocatalyzed oxidative degradation of binary mixtures of vaporized organic compounds," Sol. Energy, Vol. 56, No. 5, pp. 377-385, 1996.
- [8]. Mahmodi G., Sharifnia S., Rahimpour F. and Hosseini S. N., "Photocatalytic conversion of  $CO_2$  and  $CH_4$  using ZnO coated mesh: effect of operational parameters and optimization," Sol. Energy Mater. Sol. Cell., Vol. 111, pp. 31-40, 2013.
- [9]. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y. and Bahnemann D. W., "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," Chem. Rev., Vol. 95, pp. 69-96, 1995.
- [10]. Wu C., Yue Y., Deng X., Hua W. and Gao Z., "Investigation on the synergistic effect between anatase and rutile

- nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations,* Catal. Today., Vol. 93-95, pp. 863-869, 2004.
- [11]. Deng X., Yue Y. and Gao Z. "Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized  $TiO_2$  photocatalysts by various preparations," Appl. Catal. B., Vol. 39, pp. 135-147, 2002.
- [12]. Ding Z., Lu G. Q. and Greenfield P. F., "Role of the Crystallite phase of  $TiO_2$  in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water," J. Phys. Chem. B., Vol. 104, pp. 4815-4820, 2002.
- [13]. Leong K. H., Monash P., Ibrahim S. and Saravanan P., "Solar photocatalytic activity of anatase  $TiO_2$  nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol-gel method," Sol Energy., Vol. 101, pp. 321-332, 2014.
- [14]. Shifu C. and Gengyu C., "Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel  $TiO_2$ -photocatalyst," Sol Energy., Vol. 79, pp. 1-9, 2005.
- [15]. Bokare B., Pai M. and Athawale A. A., "Surface modified Nd doped  $TiO_2$  nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation," Sol Energy., Vol. 91, pp. 111-119, 2013.
- [16]. Khalilian H., Behpour M., Atouf V. and Hosseini S. N., "Immobilization of S, N-codoped  $TiO_2$  nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation," Sol Energy., Vol. 112, pp. 239-245, 2015.
- [17]. Khanna A. and Shetty V. K., "Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient  $Ag@TiO_2$  core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis," Sol Energy., Vol. 99, pp. 67-76, 2014.
- [18]. Hamal D. B. and Klabunde K. J., "Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulphur-doped  $TiO_2$ ," J. Colloid Interf Sci., Vol. 311, pp. 514-522, 2007.
- [19]. Ko S., Banerjee C. K. and Sankar J., "Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped  $TiO_2$  nanoparticle composite," Compos. B., Vol. 42, pp. 579-583, 2011.
- [20]. Pelaeza M., Nolan N. T., Pillaib S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H. and Dionysiou D. D., "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," Appl. Catal. B., Vol. 125, pp. 331-349, 2012.
- [21]. Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Si Z. and Tan X., "Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped  $TiO_2$  nanoparticles suspension," Sol Energy., Vol. 82 No. 8, pp. 706-713, 2008.
- [22]. Sato S., Nakamura R. and Abe S., "Visible-light sensitization of  $TiO_2$  photocatalysts by wet-method N doping," Appl. Catal. A., Vol. 284, pp. 131-137, 2005.
- [23]. Nosaka Y., Matsushita M., Nishino J. and Nosaka A. Y., "Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds," Sci. Technol. Adv. Mater., Vol. 6, pp. 143-148, 2005.
- [24]. Chainarong S., Sikong L., Pavasupree S. and Niyomwas S., "Synthesis and characterization of Nitrogen-doped  $TiO_2$  nanomaterials for photocatalytic activities under visible light," Energy Procedia., Vol. 9, pp. 418-427, 2011.
- [25]. Moulis F. and Krysa J., "Photocatalytic degradation of several VOCs (*n*-hexane, *n*-butyl acetate and toluene) on  $TiO_2$  layer in a closed-loop reactor," Catal. Today, Vol. 209, pp. 153-158, 2013.
- [26]. Medina-Valtierra J., Moctezuma E., Sanchez-Cardenas M. and Frausto-Reyes C., "Global photonic efficiency

- for phenol degradation and mineralization in heterogeneous photocatalysis," J. Photochem. Photobiol A., Vol. 174, pp. 246-252, 2005.
- [27]. Torabi Merajin M., Sharifnia S., Hosseini S. N. and Yazdanpour N. "Photocatalytic conversion of greenhouse gases ( $CO_2$  and  $CH_4$ ) to high value products using  $TiO_2$  nano particles supported on stainless steel webnet," J Taiwan Ins. Chem. Eng., Vol. 44, pp. 239-246, 2013.
- [28]. Vione D., Minero C., Maurino V., Carlotti ME., Picatonotto T. and Pelizzetti E., "Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a  $TiO_2$ -based heterogeneous photocatalyst," Appl. Catal. B., Vol. 58, pp. 79-88, 2005.
- [29]. Yarahmadi A. and Sharifnia S., "Dye photosensitization of ZnO with metallophthalocyanines (Co, Ni, Cu) in photocatalytic conversion of greenhouse gases," Dye Pigment., Vol. 107, pp. 140-145, 2014.
- [30]. Yazdanpour N. and Sharifnia S., "Photocatalytic conversion of greenhouse gases ( $CO_2$  and  $CH_4$ ) using copper phthalocyanine modified  $TiO_2$ ," Sol Energy Mater Sol Cell., Vol. 118, pp. 1-8, 2013.
- [31]. Zhang Q. H. and Guo J. K., "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized  $TiO_2$  powders prepared by  $TiCl_4$  hydrolysis," Appl. Catal. B., Vol. 26, pp. 207-215, 2000.
- [32]. Arana J., Pena Alonso A., Dona Rodriguez J. M., Colon G., Navio J. A. and Perez Pena J., "FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different  $TiO_2$  catalysts," Appl. Catal. B., Vol. 89, pp. 204-213, 2009.
- [33]. Dong Y., Bai Z., Liu R. and Zhu T., "Preparation of fibrous  $TiO_2$  photocatalyst and its optimization towards the decomposition of indoor ammonia under illumination," Catal. Today., Vol. 126, pp. 320-327, 2007.
- [34]. Shavisi Y., Sharifnia S., Hosseini S. N. and Khadivi M. A., "Application of  $TiO_2$ /perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater," J. Ind. Eng. Chem., Vol. 20, pp. 278-283, 2014.
- [35]. Cheng X., Yu X. and Xing Z., "Characterization and mechanism analysis of N doped  $TiO_2$  with visible light response and its enhanced visible activity," Appl. Surf. Sci., Vol. 258, pp. 3244-3248, 2012.
- [36]. Bu X Z., Zhang G K., Gao Y Y. and Yang Y Q., "Preparation and photocatalytic properties of visible light responsive N-doped  $TiO_2$ /rectorite composites," Micropor Mesopor Mater., Vol. 136, pp. 132-137, 2010.
- [37]. Lin Y. H., Chiu T. C., Hsueh H. T. and Chu H., "N-doped  $TiO_2$  photo-catalyst for degradation of 1, 2-dichloroethane under fluorescent light," Appl. Surf. Sci., Vol. 258, pp. 1581-1586, 2011.
- [38]. Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L. and Yurdakal S., "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by  $TiO_2$  in heterogeneous photocatalysis," J. Photochem Photobiol C., Vol. 13, pp. 224-245, 2012.
- [39]. Fujishima A., Zhang X. and Tryk D. A., " $TiO_2$  photocatalysis and related surface phenomena," Surf. Sci. Rep., Vol. 63, pp. 515-582, 2008.
- [40]. Shang J., Du Y. and Xu Z., "Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over  $TiO_2$ ," Chemosphere, Vol. 46, pp. 93-99, 2002.
- [41]. Yu P. K., Lee G. W. M., Huang W. M., Wu C. and Yang S., "The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds," Atmos. Environ., Vol. 40, pp. 375-385, 2006.



# Gas-phase Photocatalytic Mineralization of n-Hexane over N-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Visible-Light

Maryam Alord, Shahram Sharifnia\* and Mona Akbari

Catalyst Research Center, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

sharif@razi.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3189.2469

Received: February/18/2018

Accepted: September/22/2018

## INTRODUCTION

Among all the air pollutants, volatile organic compounds (VOCs) have attracted considerable attention in the past decades [1]. All carbon-based organic chemicals present in atmosphere have been termed as VOCs, excluding elemental carbon, carbon monoxide, and carbon dioxide. Among wide variety of volatile organic compounds like alkanes, alkenes, alcohols, aldehydes, ketones, aromatics, many of them have been known as toxic and carcinogenic, mutagenic, or teratogenic agents [2].

In recent years, gas-phase photocatalytic oxidation (PCO) is the way for destruction of VOCs and declining environmental pollutants, which can mineralize many organic materials into odorless and non-malignant compounds, i.e. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, at near ambient temperatures with atmospheric oxygen as oxidant agent, and using nano-semiconductor catalysts and ultraviolet

(UV) light [1,3].

Several kinds of oxide and sulfide semiconductors having adequate band gap energies have been examined for catalyzing a wide range of chemical reactions. TiO<sub>2</sub> in spite of its high photocatalytic activity, non-toxicity, photochemical stability, and low cost cannot be photoexcited by visible-light of free solar radiation due to its wide band gap energy [4]. One effective approach for overcoming to practical drawback of TiO<sub>2</sub> is doping photocatalyst with transition metal or non-metal impurities. Insertion of C, F, S, and N as most current non-metal dopants resulted in the development of visible-light active titania photocatalysts mostly via narrowing the band gap of TiO<sub>2</sub> [5]. Nitrogen, owing to its small ionization energy, comparable atomic size with oxygen, and high stability can be smoothly incorporated into the TiO<sub>2</sub>, as substitutional element on the oxygen of lattice or at interstitial lattice sites [6]. In the

current study, the photocatalytic mineralization of n-Hexane using N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on stainless steel mesh under visible-light irradiation was investigated.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

### CATALYST PREPARATION

The procedure applied to coat TiO<sub>2</sub> on the supports is described in literatures [3]. The webnets were immersed and rotated in the slurry of TiO<sub>2</sub> and followed by drying at temperature room, putting in an oven at 120 °C, and calcinating in 350 °C. Also, N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst was prepared by immersing the calcinated titania webnet in guanidine carbonate aqueous solution in a total dark space. In addition, drying and calcination processes of the sample were similar to what mentioned above.

### CATALYTIC ACTIVITY TEST

The activity of the prepared catalysts was evaluated by photocatalytic degradation of n-Hexane in a 1000 mL self-designed photocatalytic batch reactor made of stainless steel, under UV and visible irradiation. A 125 W high pressure mercury lamp was set in the center of the reactor to prepare direct UV illumination on the catalyst surface. Also, a glass bulb with a special coating could prepare visible-light via filtering UV. Also, the sealed reactor was vacuumed and occupied with extreme pure mixture of O<sub>2</sub> and He with a ratio of O<sub>2</sub>: He=2:1 at gauge pressure up to 3 bar and the temperature of 65 °C. The gaseous mixture was sampled once every 30 min to analyze the conversion efficiency of n-Hexane by GC and FTIR analyses.

## RESULTS AND DISCUSSION

### CHARACTERIZATION RESULTS

Fig. 1 illustrates the XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and

N-doped TiO<sub>2</sub> samples. In addition, the average crystal sizes of the samples according to the Scherrer's equation, and anatase phase content are listed in Table 1. It must be emphasized that the crystal size has a strong effect on photoactivity. These results are consistency with consequences from XRF analysis recorded in Table 2. This analysis was applied to identify the weight fraction composition of samples.

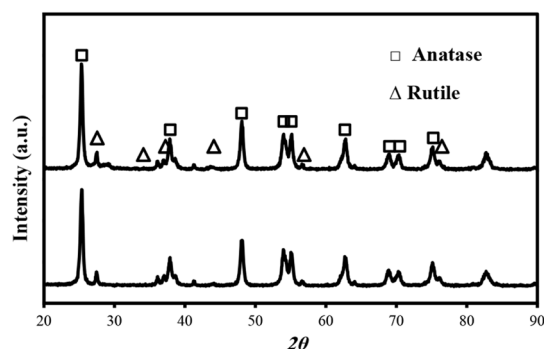


Figure 1: XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>.

Table 1: Physical properties of photocatalysts.

Photocatalyst	Ave. crystal size (nm)	Anatase (%)
TiO <sub>2</sub> (P25)	19.1	85.6
N-TiO <sub>2</sub>	16.0	84.2

Table 2: XRF analysis of prepared photocatalysts.

Comp. (%)	Photocatalyst	
	TiO <sub>2</sub>	N-doped-TiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	97.31	96.11
N	0.002	0.83

The morphological changes in the surface of two TiO<sub>2</sub> samples through SEM micrographs are shown in Fig. 2. As can be seen, the mesh surface in all of the samples were coated uniformly by TiO<sub>2</sub> nanoparticles, and nitrogen doping led to more roughness and some small observable pores in the catalyst surface. Also, the FTIR spectra of two TiO<sub>2</sub> photocatalysts are shown in Fig. 3. The FTIR spectra at 900-3900 cm<sup>-1</sup> is in accordance with some previous records.



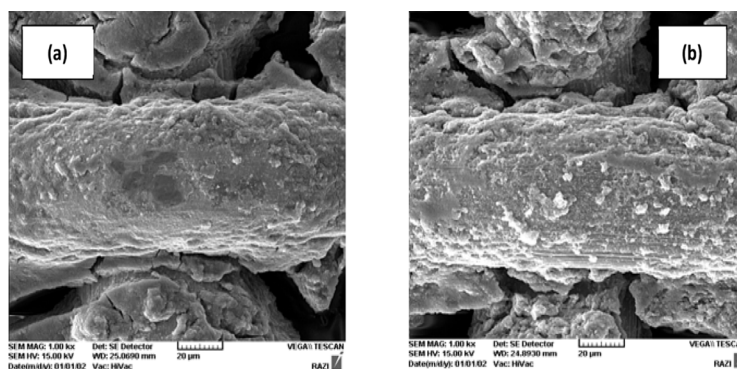


Figure 2: SEM images of the coated stainless steel webnet supports with, (a)  $\text{TiO}_2$  and (b) N-doped  $\text{TiO}_2$ .

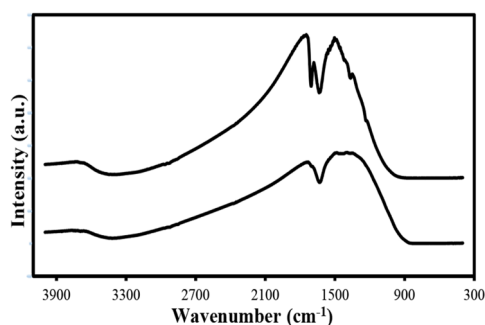


Figure 3: FTIR spectra of photocatalyst samples.

## PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

The photocatalytic activity of N- $\text{TiO}_2$  under visible-light was examined through photocatalytic conversion of gaseous n-Hexane into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 4). According to the curves, an almost complete photoconversion with the same trends was obtained during the time of experiments. Also, by decreasing the initial concentration of n-Hexane from 40 to 20 and 10  $\text{g}/\text{m}^3$ , the concentration of photogenerated products decreased from 120 to 30  $\text{g}/\text{m}^3$ , respectively.

## CHARACTERIZATION OF PRODUCTS

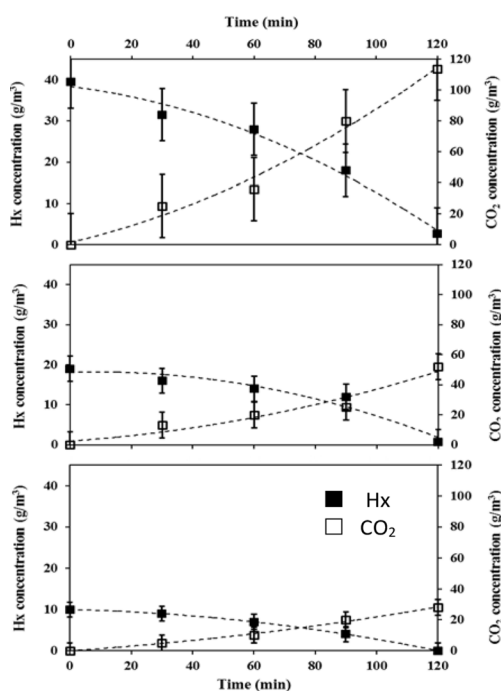
Intensity of  $\text{CO}_2$  peaks in the various FTIR curves of the Fig. 5 indicates that the N-modified catalyst is the most efficient ones for degradation of n-Hexane and production of  $\text{CO}_2$ .

## MECHANISM ASPECTS

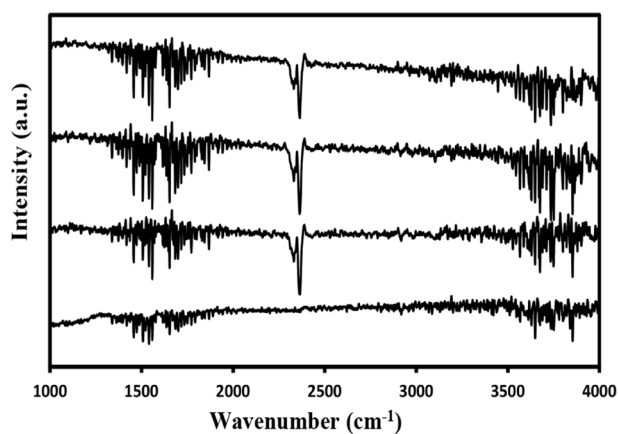
In general, photocatalytic oxidation of alkanes leads to formation of intermediates such as aldehydes and ketones, and  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are the final products. Also, the final product from the chain PCO reactions of alkanes can be finally derived from photodecarboxylation reaction of carboxylic acids in the presence of  $\text{TiO}_2$ .

## CONCLUSIONS

The photocatalytic conversion about 93% was obtained by the N-doped  $\text{TiO}_2$ /Visible-light. As the major consequence, the mineralization efficiency of n-Hexane by N-doped  $\text{TiO}_2$ /visible-light was higher than that of  $\text{TiO}_2$ /UV. In addition, a good mineralization ca. 100% was obtained by 10  $\text{g}/\text{m}^3$  initial n-Hexane concentration during 2 h using N-doped  $\text{TiO}_2$  under visible-light.



**Figure 4:** The photocatalytic conversion of n-Hexane over N-doped  $\text{TiO}_2$  sample under visible-light illumination by varied n-Hexane (Hx) concentrations.



**Figure 5:** FTIR spectra of products under different photocatalytic conditions.

## REFERENCES

- [1]. Wang S., Ang H. M. and Tade M. O., "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art," *Environ Int.*, Vol. 33, pp. 694-705, 2007.
- [2]. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J. J. and Zhao R., "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review," *Atmos Environ.*, Vol. 43, pp. 2229-2246, 2009.
- [3]. Mahmodi G., Sharifnia S., Rahimpour F. and Hosseini S. N., "Photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  using ZnO coated mesh: effect of operational parameters and optimization," *Sol Energy Mater Sol Cell.*, Vol. 111, pp. 31-40, 2013.
- [4]. Leong K. H., Monash P., Ibrahim S. and Saravanan P., "Solar photocatalytic activity of anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals synthesized by non-

*hydrolytic sol-gel method,” Sol Energy., Vol. 101, pp. 321-332, 2014.*

[5]. Khalilian H., Behpour M., Atouf V. and Hosseini S. N., *“Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation,” Sol Energy., Vol. 112, pp. 239-245, 2015.*