

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 دی اکسید و آب با استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن ارائه شده است. خواص فتوکاتالیست و ریخت شناسی 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 نمی داد 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 غلظت های مختلف را به کربن دی اکسید 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. واسطه هایی مانند الکل، آلدهید، کتون و کربکسیلیک اسید در محصولات توسط آنالیز FTIR شناسایی شدند که مکانیزمی بر پایه این آنالیز برای تولید این واسطه ها و محصول نهایی نیز پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: معدنی سازی فتوکاتالیستی، نرمال هگزان، TiO_2 ، داپ نیتروژن، مکانیزم

مقدمه

می توان گفت ترکیبات آلی فرار به تمامی ترکیبات آلی کربنی موجود در جو زمین به جز عنصر کربن و ترکیبات کربن منواکسید و کربن دی اکسید اطلاق می شوند. ترکیبات آلی فرار علاوه بر این که خود به عنوان آلاینده شناخته می شوند، در حضور اکسیدهای نیتروژن و نور خورشید می توانند به محصولات مضرتر مانند ازن در سطح زمین تبدیل شوند [۳-۴].

آلاینده های مختلفی مانند اکسیدهای نیتروژن (NO_x)، اکسیدهای کربن (CO_2 و CO)، اکسیدهای گوگرد (SO_x) و ترکیبات آلی فرار (VOC)^۱ در طی دهه های گذشته مورد شناسایی و بررسی قرار گرفته اند که در این میان ترکیبات آلی فرار از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۱-۲]. به طور کلی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

sharif@razi.ac.ir

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

داپ کردن^{۱۳} یک ناخالصی مانند فلزات انتقالی^{۱۴} 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 TiO₂ با توجه به کاهش شکاف نوار TiO₂ رضایت بخش بوده است [۱۶ و ۱۸-۲۱]. نیتروژن با توجه به انرژی یونیزاسیون^{۱۵} کوچکش، اندازه اتم قابل مقایسه با اتم اکسیژن و پایداری بالا می‌تواند در بهبود TiO₂ به عنوان عنصر جایگزین در شبکه اکسیژن یا خارج از مکان شبکه به کار گرفته شود [۲۲]. ناساکا و همکاران با استفاده از اوره^{۱۶}، گوانیدین هیدروکلراید^{۱۷} و گوانیدین کربنات^{۱۸} به عنوان منبع نیتروژن، نیتروژن را بر روی TiO₂ داپ کردند [۲۳]. تحت نور مرئی که طول موج کمتر از ۴۲۰ nm را شامل می‌شود بهترین فعالیت فتوکاتالیستی مربوط به نمونه ساخته شده با گوانیدین کربنات به عنوان منبع نیتروژن بود. چینروننگ و همکاران استفاده از غلظت نیم مولار گوانیدین کربنات به عنوان منبع نیتروژن در داپ بر روی TiO₂ 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.

طیف گسترده‌ای از این ترکیبات مانند کتون‌ها^۱، آلدهیدها^۲، الکل‌ها^۳، ترکیبات آروماتیک^۴، هیدروکربن‌های کلردار^۵ و سایر ترکیبات اغلب به عنوان 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 به عنوان یک موضوع ویژه در تحقیقات محققان جای گرفته است. به طور کلی سه روش کنترل منابع، افزایش تهویه و تصفیه هوا برای بهبود کیفیت هوا مطرح شده‌اند که استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن^۶ یکی از روش‌های امکان‌پذیر تصفیه هواست. اکسیداسیون فتوکاتالیستی فاز گاز (PCO)^۷ 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. به طور کلی در این روش که در حضور نانوکاتالیست‌های نیمه رسانا^۸ تحت نور فرابنفش یا مرئی انجام می‌شود، از اکسیژن محیط به عنوان 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 به صورت معمول در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی به کار گرفته شده‌اند، اغلب اکسیدها و سولفیدهای نیمه رسانایی هستند که انرژی شکاف نوار^۹ مناسبی دارند. نیمه‌رسانای رایج TiO₂ با وجود مزایایی چون فعالیت فتوکاتالیستی بالا، عدم تولید آلودگی، پایداری فتوشیمیایی^{۱۰} و قیمت کم، به سبب طول شکاف نوار گسترده‌اش (۳/۰۲ و ۳/۲۳ الکترون‌ولت به ترتیب برای فاز روتایل^{۱۱} و آناتاس^{۱۲}) 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

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 نرمال‌هگزان انجامید.

روش کار

مواد مورد استفاده

TiO₂ تجاری P-25^۵ با فاز آناتاس و روتایل به نسبت تقریبی ۸۰ به ۲۰ با سطح ویژه ذرات ۲۵ nm و سطح ۵۰±۱۵ m²/g از شرکت Degussa خریداری شد و روی توری از جنس فولاد ضد زنگ با اندازه مش^۶ ۱۲۰ پوشش داده شد. همچنین نیتریک اسید (۰.۶۵ wt.%)، اتانول (۰.۹۶ wt.%)، هیدروکلریک اسید (۰.۳۷ wt.%)، استون با خلوص بیش از ۹۹٪ و نمک گوآنیدین کربنات با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک^۷ 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 TiO₂ در ۹ mL از اتانول به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای پخش TiO₂، 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 نرمال‌هگزان^۱، نرمال‌بوتیل‌استات^۲ و تولوئن^۳ از جمله ترکیبات آلی فراری بودند که نتایج تحقیقات بر روی جنبه‌های مختلف اکسیداسیون فتوکاتالیستی آن‌ها در رآکتور 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 نرمال‌هگزان در نور فرابنفش را با استفاده از فتوکاتالیست TiO₂ تجاری P25 مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار آن‌ها تبدیل کامل نرمال‌هگزان به آب و کربن‌دی‌اکسید را نشان می‌داد [۲۵].

در پژوهش حاضر تبدیل نرمال‌هگزان به مواد معدنی با استفاده از ذرات TiO₂ بهبود یافته با داپ‌نیتروژن که بر روی توری از جنس فولاد ضد زنگ^۴ پوشش داده شده بود در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی در این پژوهش مقایسه فعالیت فتوکاتالیست TiO₂ بهبود یافته با داپ‌نیتروژن در نور مرئی و فتوکاتالیست خالص TiO₂ در نور فرابنفش در تولید کربن‌دی‌اکسید از نرمال‌هگزان به‌عنوان یک ترکیب آلی فرار است. آزمایش‌ها در یک رآکتور 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)^۱ شناسایی می‌شوند. خواص نوری فتوکاتالیست با اسپکتروفتومتر Hewlett-Packard 8453 ثبت شد.

تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان

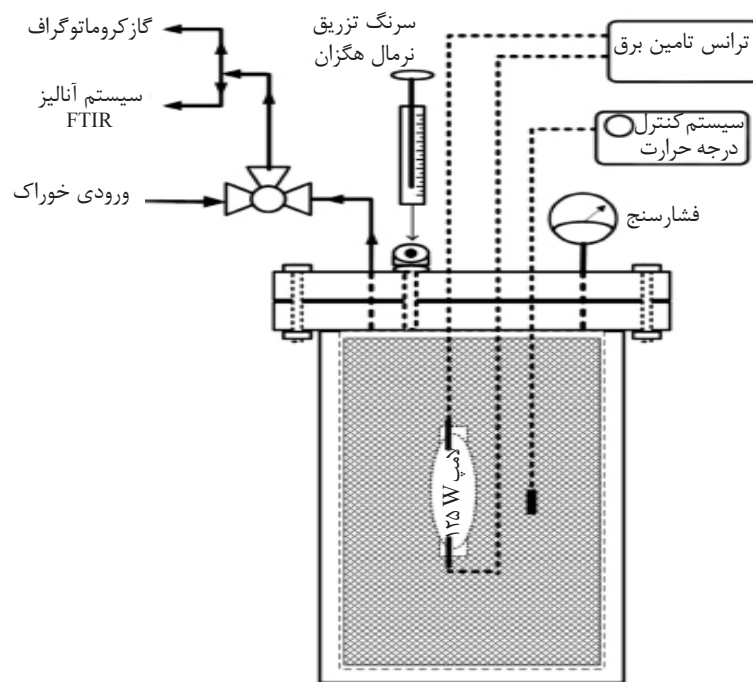
برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست در تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان در نور مرئی و فرابنفش از یک راکتور یک لیتری ناپیوسته از جنس فولاد ضد زنگ که در مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی طراحی شده است استفاده شد که یک لامپ بخار جیوه فشار بالای W ۱۲۵ به منظور تولید نور فرابنفش در مرکز آن قرار دارد. در آزمایش مربوط 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 راکتور، راکتور خالی می‌شود و گازهای اکسیژن و هلیوم با نسبت دو به یک تا فشار ۳ bar به راکتور وارد می‌شوند و تزریق خوراک نرمال‌هگزان صورت می‌گیرد که دمای راکتور 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 راکتور)، 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 آن 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 گوانیدین 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 گوانیدین 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.

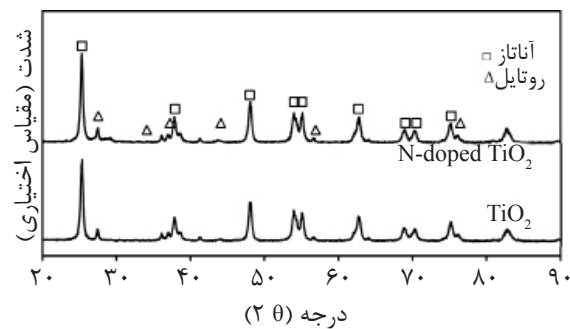
گازهای خوراک با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف شناسایی می‌شوند و پس از آن با روشن شدن لامپ واکنش فرآیند فتوکاتالیستی به مدت ۲ hr به صورت پیوسته در جریان است. هر ۳۰ min محصولات گازی واکنش به منظور تعیین درصد تبدیل نرمال هگزان و شناسایی گروه‌های عاملی تولید شده با استفاده از دستگاه GC و آنالیز FTIR 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^۱ 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

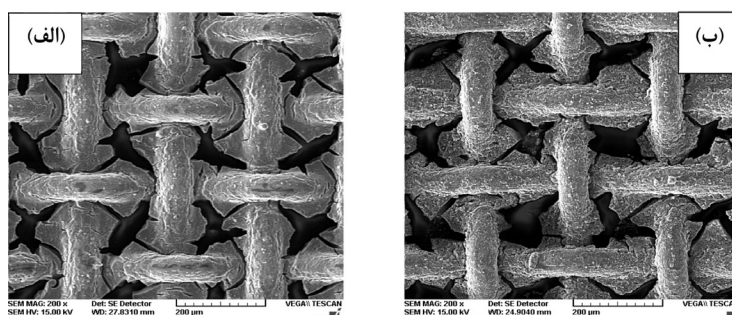
| فتوکاتالیست | | درصد ترکیب |
|-------------|------------|------------|
| TiO_2 | N- TiO_2 | |
| ۹۷/۳۱ | ۹۶/۱۱ | TiO_2 |
| ۰/۰۰۲ | ۰/۸۳ | N |

شدن جذب آب بر ساختار مولکول‌های دیگر می‌شود [۳۴]. قله ای که در طول موج 1620 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 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 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.

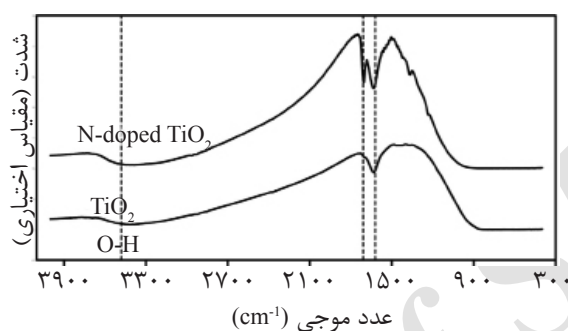
جدول ۱ خصوصیات فیزیکی فتوکاتالیست‌های TiO_2 و TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن

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

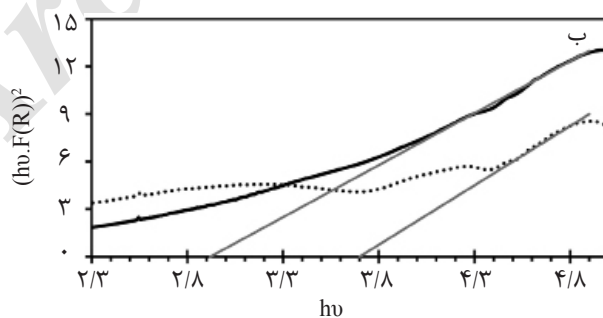
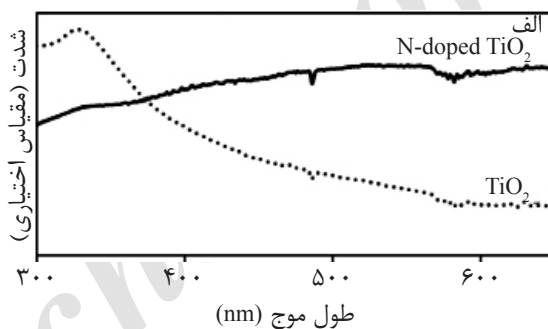
تغییرات ریخت‌شناسی سطح دو نمونه TiO_2 با استفاده از آنالیز SEM بررسی و در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است تمامی سطح توری به صورت یکدستی با ذرات TiO_2 پوشیده شده است (شکل ۳-الف). در ارتباط با نمونه بهبود یافته با داپ نیتروژن می‌توان گفت زبری سطح افزایش پیدا کرده است که با توجه به داپ نیتروژن 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) TiO_2 ، (ب) TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن



شکل ۴ طیف FTIR مربوط به نمونه TiO_2 قبل و بعد از داپ با نیتروژن



شکل ۵ نمودار آنالیز UV-vis مربوط به نمونه TiO_2 قبل و بعد از داپ با نیتروژن و (ب) نمودار hv برحسب $(hv * F(R))^2$ برای محاسبه طول شکاف نوار

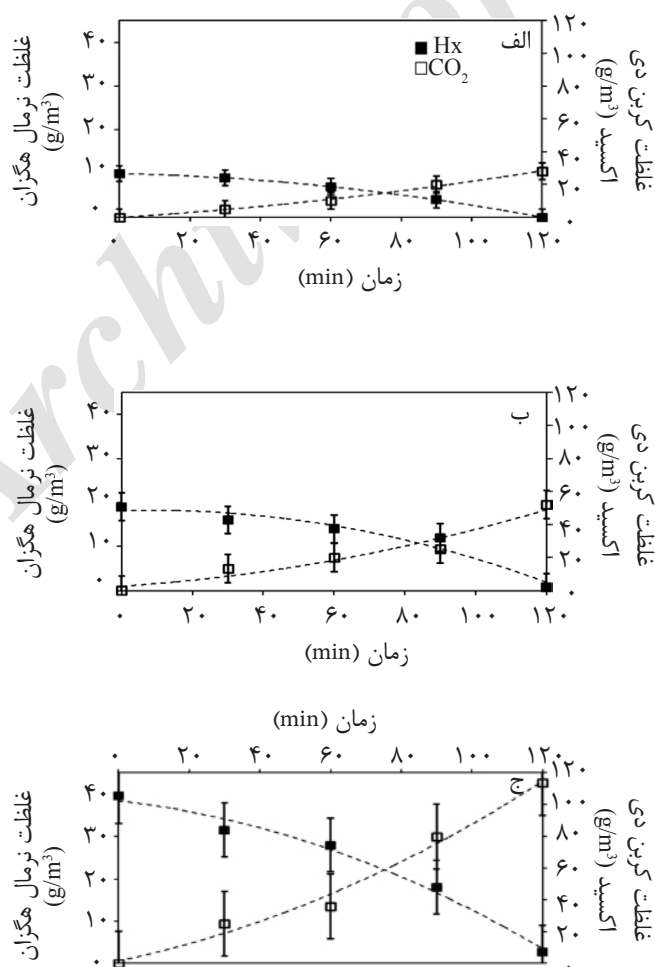
داده‌های حاصل از شکل ۵-ب) طول شکاف نوار نمونه خالص $2/7$ الکترون ولت و نمونه داپ شده $2/92$ الکترون ولت به دست می‌آید که نشان از کاهش شکاف نوار نمونه خالص دارد.

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

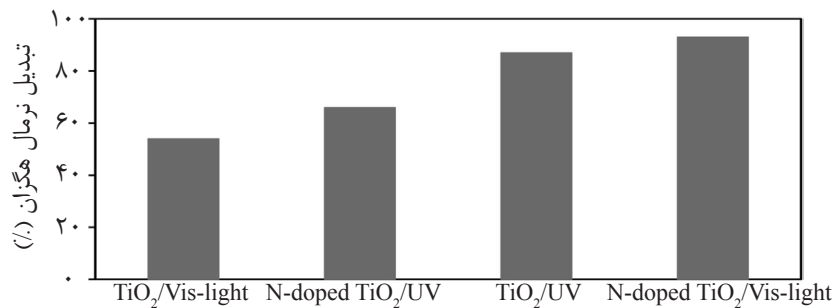
فعالیت فتوکاتالیست

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 TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن بعد از ۲ hr با کم‌ترین غلظت اولیه خوراک 10 g/m^3 برابر ۱۰۰٪ به دست آمد. شکل ۷ فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی را با فتوکاتالیست‌های دیگر مقایسه می‌کند.

فعالیت فتوکاتالیستی 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 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 ۴۰ به ۲۰ و 10 g/m^3 غلظت محصولات تبدیل فتوکاتالیستی از نزدیک ۱۲۰ به ۵۰ و 30 g/m^3 کاهش می‌یابد. در غلظت بالا با طی شدن زمان فرآیند،



شکل ۶ تبدیل فتوکاتالیستی نرمال‌هگزان با TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی با غلظت اولیه الف (۱۰، ب) ۲۰ و ج) 40 g/m^3 از نرمال‌هگزان (Hx).



شکل ۷ مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی فتوکاتالیست‌های TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی، TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور فرابنفش، TiO₂ خالص تحت نور مرئی و TiO₂ خالص تحت نور فرابنفش

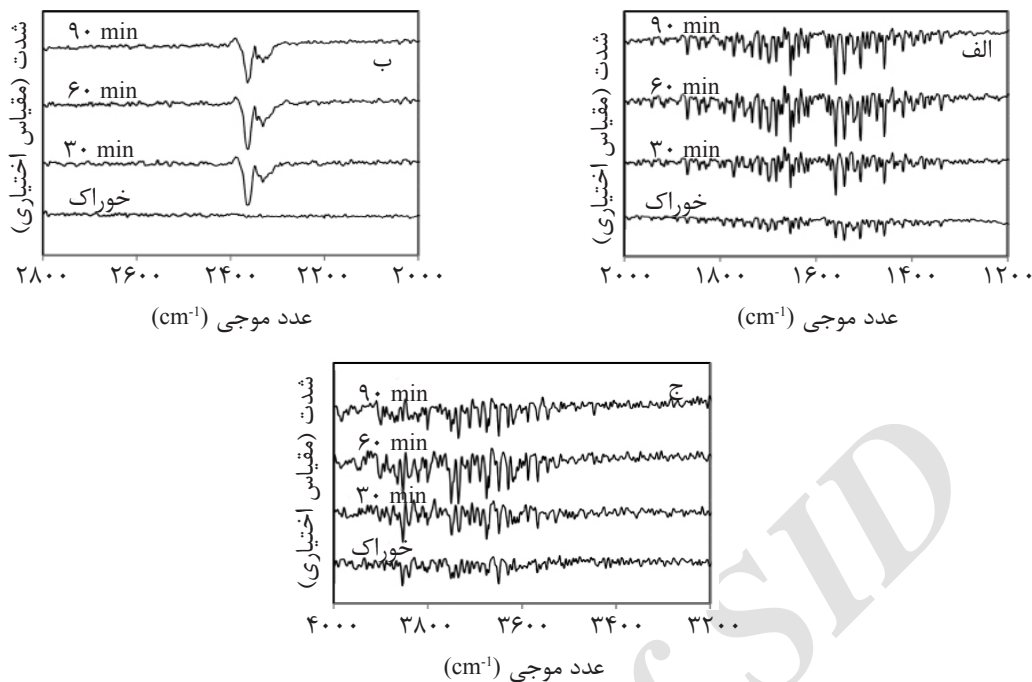
۸ صورت گرفت. بررسی طیف خوراک نشان می‌دهد اکسیداسیون فتوکاتالیستی نرمال هگزان در غیاب نور مرئی امکان‌پذیر نیست. بررسی طیف‌های مربوط به محصولات پس از گذشت زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ min مجموعه‌ای از قله‌ها را در ناحیه ۱۳۰۰-۲۰۰۰ cm⁻¹ و ۳۲۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ و همچنین دو قله مرتفع در حدود ۲۳۱۰ تا ۲۳۶۰ cm⁻¹ را نشان می‌دهد. به وضوح مشخص است که ارتفاع قله‌ها با گذشت زمان بیشتر می‌شود که نشان از کامل شدن واکنش دارد. ظهور چند قله جدید در ۱۳۹۸، ۱۳۷۵، ۱۴۳۶، ۱۴۵۸، ۱۵۳۹، ۱۵۵۸، ۱۵۶۰، ۱۶۴۵، ۱۶۸۵، ۱۷۰۱، ۱۷۲۲، ۱۷۳۵ و ۱۸۶۸ cm⁻¹ نشان از شکل‌گیری برخی از گونه‌های مختلف مانند آلدهیدها، کتون‌ها و کربکسیلیک اسیدها دارد. قله موجود در ۱۷۱۸ cm⁻¹ به گروه کربونیل موجود در کتون‌ها نسبت داده می‌شود. همچنین قله موجود در ۱۳۷۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش پیوند قرینه گروه متیل مجاور C=O در کتون است. گروه به نسبت گسترده در ۱۷۰۱ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند C=O در کربکسیلیک اسید مربوط است. گروه کربونیل موجود در آلدهیدها با ظهور قله ۱۷۳۳ cm⁻¹ گواهی می‌شود. سایر قله‌ها در ۱۷۰۴ و ۱۷۰۹ cm⁻¹ 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⁻¹ 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 به‌خوبی نور مرئی را جذب می‌کند و فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی قابل توجه است که این نتایج مشابه نتایج به‌دست آمده در کار چنگ و همکاران است که به بررسی تبدیل فتوکاتالیستی فنول در فاز گاز با استفاده از فتوکاتالیست TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی پرداخته بودند [۳۵]. آن‌ها فتوکاتالیست TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی را با استفاده از روش ساده هیدرولیز-همرسوبی^۱ با محلول آمونیاک به‌عنوان منبع نیتروژن ساخته بودند که عملکرد فتوکاتالیستی، بهبود تجزیه فتوکاتالیستی خوراک تحت نور مرئی را نشان می‌داد. مانند سایر تحقیقات عملکرد فتوکاتالیستی خوب TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن را می‌توان به اندازه کریستال کوچک‌تر آن نسبت به TiO₂ خالص، کریستالی بودن فاز آناتاس، کاهش شکاف نوار TiO₂، شدت جذب نور مرئی، کاهش بازترکیب 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 TiO₂ بهبود یافته با داپ نیتروژن با استفاده از بررسی طیف FTIR نشان داده شده در شکل

1. Hydrolysis-Precipitation Method



شکل ۸ FTIR خوراک و محصولات گازی تبدیل با TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن تحت نور مرئی با غلظت خوراک 2.0 g/m^3 (الف) طول موج 1200 تا 2000 cm^{-1} (ب) طول موج 2000 تا 2800 cm^{-1} (ج) طول موج 3200 تا 4000 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 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.

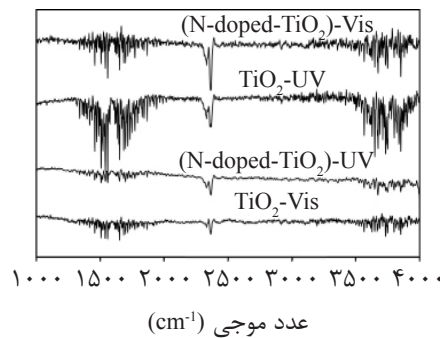
مکانیزم پیشنهادی

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:



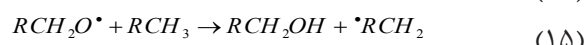
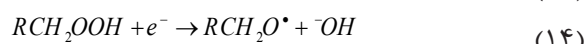
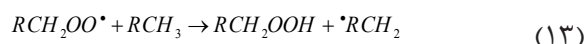
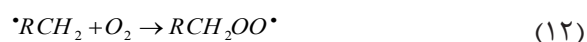
اکسیداسیون آلکان‌ها یک واکنش اکسیداسیون جزئی است. بعد از تولید الکترون-حفره به‌واسطه جذب نور توسط فتوکاتالیست، رادیکال بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل به‌عنوان عامل اکسیدکننده اولیه به آلودگی‌های آلی حمله می‌کند.

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 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 TiO_2 خالص در نور فرابنفش در مقایسه با TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی را برای تولید کربن‌دی‌اکسید نشان می‌دهد. بنابراین TiO_2 بهبود یافته با داپ نیتروژن در نور مرئی عملکرد موفق‌تری در تبدیل فتوکاتالیستی نرمال هگزان و تولید کربن‌دی‌اکسید دارد. این عملکرد فتوکاتالیستی

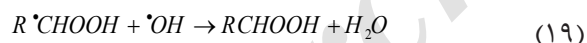
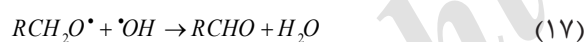
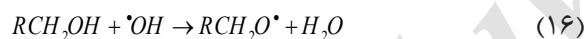


شکل ۹ نتایج FTIR محصولات گازی تبدیل فتوکاتالیستی نرمال هگزان تحت شرایط فتوکاتالیستی مختلف

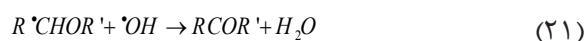
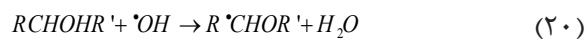
برای تمامی محصولات اصلی و جانبی استفاده شده است. در مرحله اول الکل از رادیکال آلکیل تولید شده با دو الگوی تولید واکنش (۱۱) یا واکنش‌های بعدی (۱۲-۱۵) به دست می‌آید:



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

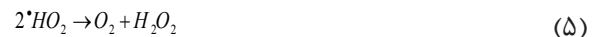


اگر رادیکال هیدروکسیل به الکل حمله کند، می‌تواند کتون تولید کند. به عنوان مثال ۲- هگزانول و ۳- هگزانول در حضور رادیکال هیدروکسیل کتون تولید می‌کنند. واکنش‌های (۲۰-۲۱):

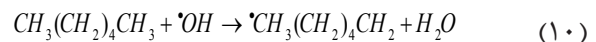
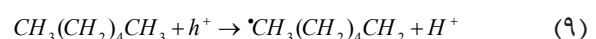


کربن دی‌اکسید محصول نهایی واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلکان‌ها است که در نهایت از واکنش کربکسیلیک اسید در حضور TiO_2 به دست می‌آید. در این واکنش رادیکال هیدروکسیل حمله کرده و یون کربکسیلات که می‌تواند بار حفره تولید شده را تخلیه کند تولید می‌کند. واکنش‌های (۲۲ و ۲۳) [۳۷ و ۴۰-۴۱].

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 فتوکاتالیست تولید می‌کند ولی واکنش‌های (۷) و (۸) هم رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید می‌کنند و هم رادیکال هیدروکسیل جذب شده بر سطح فتوکاتالیست.

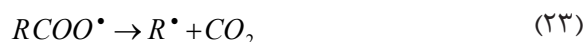
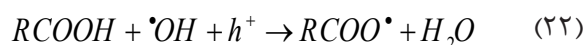


اکسیداسیون نرمال هگزان احتمالاً بر طبق واکنش‌های (۹) و (۱۰) آغاز می‌شود [۳۷-۳۸].



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 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

- 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.