



مروری بر پوشش‌های فوتوکاتالیست تصفیه‌کننده هوا

مژده زرگران^۱، نرگس آزادوار^۲

۱- استادیار، مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۹۶-۱۳۱۴۵

۲- دانشجوی دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۸۳۵-۱۶۳۱۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۶/۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۷ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۴/۸/۹

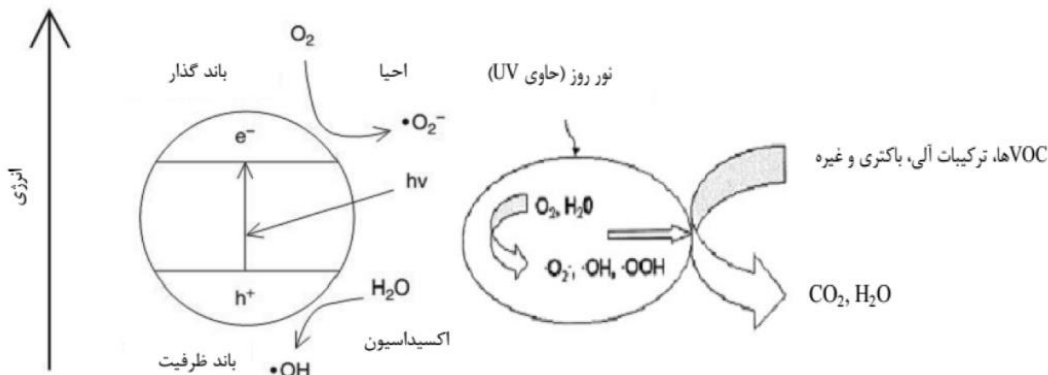
چکیده

روش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یکی از روش‌های تصفیه هوا و تجزیه آلاینده‌های آلی مانند فرمالدهید و ترکیبات آلی فرار (VOCs)، باکتری‌ها و سایر مواد شیمیایی تحت پرتو فرابنفش می‌باشد. یکی از عمده‌ترین موارد استفاده از فوتوکاتالیست‌ها در رنگ و پوشش‌های ساختمانی است. فوتوکاتالیست‌ها معمولاً در اثر نور، رادیکال‌هایی با فعالیت بالا تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها سپس تشکیل واکنش‌های زنجیره‌ای اکسیداسیون و احیاء داده که بعد از تکمیل زنجیره واکنش‌ها، محصولات نهایی باید آب و دی‌اکسید کربن باشند. در صورتی که واکنش‌ها به طور کامل انجام نشوند، تعداد زیادی محصولات جانبی می‌تواند شکل بگیرد که ویژگی آنها به خوبی شناخته نشده است. در این مقاله، سازوکار عملکرد فوتوکاتالیست‌ها، فوتوکاتالیست‌های معمول، تحقیقات انجام شده در زمینه بهبود کارایی و عملکرد فوتوکاتالیست‌ها، دلایل غیرفعال‌سازی و دوام آنها، چگونگی بررسی کارایی PCOها، محصولات جانبی تولید شده از آنها و مشکلات موجود در استفاده از این مواد ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی

فوتوکاتالیست‌ها، تصفیه هوا، پوشش‌ها، پرتو فرابنفش، بهبود کیفیت هوا.

چکیده تصویری





Review on photocatalyst coatings for air purification

Mojdeh Zargaran^{1*}, Narges Azadvar²

1- Housing and Urban Development Research Center (BHRC), P.O. Box: 13145-1696, Tehran, Iran.

2- Islamic Azad University, West Tehran Branch, P.O. Box: 16315-835, Tehran, Iran.

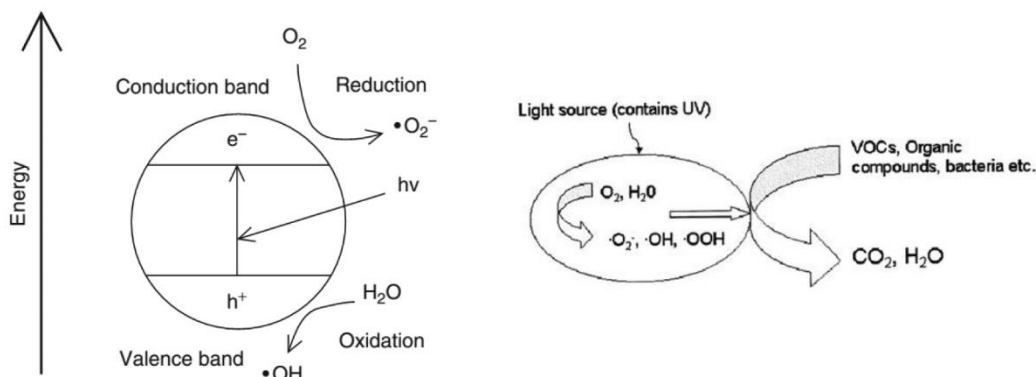
Abstract

Photocatalytic oxidation is one of the air purification methods for deterioration of organic pollutant such as formaldehyde, volatile organic compounds, bacteria and other chemicals under UV lights. One of the major applications of photocatalyst is in the paint and building coatings. Highly reactive radicals are formed when a photocatalyst is subjected to near UV or blue visible light. The end products of these chain reactions are water and carbon dioxide. If mineralization does not take place, a great number of side products can be formed. The properties of these products are not well understood. In this paper performance of photocatalysts, usual and typical photocatalyst, the ways for improvement of photocatalyst performance, durability and reasons of deactivation, performance evaluation of PCO, intermediates generated by PCO and their problems have been investigated.

Keywords

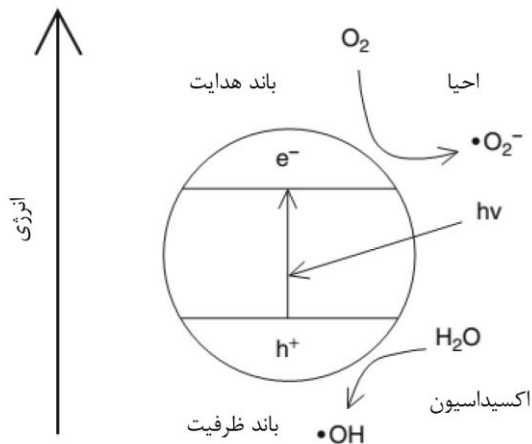
Photocatalysts, Air purification, Coatings, UV light, Air quality improvement.

Graphical abstract



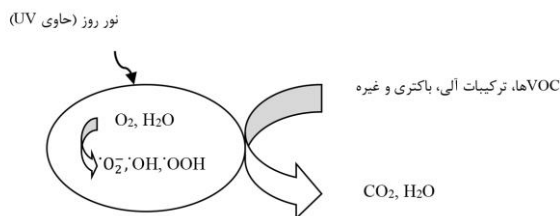
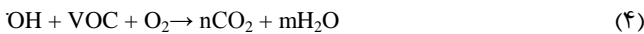
*Corresponding author: m.zargaran@bhrc.ac.ir

۱- مقدمه



شکل ۱- سازوکار عملکرد فوتوکاتالیست و تولید رادیکال فعال [۸].

وقتی ترکیبات آلی اکسیداسیون فوتوکاتالیزی می‌شوند، رادیکال هیدروکسیل (OH[•]) تولید می‌شود. این رادیکال از اکسیداسیون آب که روی سطح جذب شده یا از اکسیداسیون OH⁻، به دست می‌آید. فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند برای تصفیه مواد آلی فرار (VOC)، NOx، مواد آلی موجود در پوشش‌ها و غیره استفاده شوند. واکنش VOC را می‌توان به صورت واکنش ۴ نشان داد.



شکل ۲- سازوکار عملکرد فوتوکاتالیست برای تصفیه هوا [۸].

۲- فوتوکاتالیست‌های معمول

فوتوکاتالیست‌های معمول، عموماً اکسید فلزات یا سولفیدها هستند مانند ZnS و Al₂O₃ و Fe₂O₃ و CeO₂ و WO₃ و SnO₂ و ZrO₂ و ZnO و TiO₂ و CdS [۱۴]. اما مرسوم‌ترین کاتالیست‌های نوری، TiO₂ و ZnO می‌باشند [۱۵-۱۷]. بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه کاتالیست‌های نوری، از TiO₂ استفاده می‌کنند، چون این ماده ارزان بوده و پایداری شیمیایی خوبی دارد و حفرات ایجاد شده در ساختار آن اکسیدکننده‌هایی قوی می‌باشند [۱۸]. TiO₂ عموماً دارای دو شکل بلور آناتاز^۲ و روتایل^۳ است که فاصله‌های بین باندهای انرژی آناتاز و روتایل به ترتیب ۳/۲۳ eV (برای آناتاز) و ۳/۰۲ eV (برای روتایل) (۴۰۵ nm) می‌باشد.

یکی از دغدغه‌های دنیای امروز بحث آلودگی هوا و نیاز به هوای پاک است. از جمله روش‌های تصفیه هوا می‌توان به تصفیه با استفاده از کربن فعال و روش‌های اکسیداسیون حرارتی اشاره کرد که هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب مخصوص به خود را دارد. به عنوان مثال وجود مراحل فرآیندی متعدد در استفاده از کربن فعال و نیازمندی به دما و فشار بالا در اکسیداسیون حرارتی از جمله معایب این روش‌هاست [۱]. امروزه استفاده از فوتوکاتالیست‌ها یکی از فناوری‌های مورد توجه در حذف آلودگی‌ها به شمار آمده و محققین بسیاری در حال مطالعه روی این ویژگی مواد هستند. از جمله مزایای این روش استفاده از تابش خورشیدی، کارکرد در دمای معمول و موثر بودن حتی در غلظت‌های کم آلودگی است [۲]. در روش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی (PCO)^۱ برای تصفیه هوا، عموماً از کاتالیست‌های نیمه‌رسانا و پرتو فرابنفش (UV) برای تبدیل ترکیبات آلی موجود در هوای داخل به اجزای بی‌خطر و بی‌بو مانند بخار آب (H₂O) و دی‌اکسید کربن (CO₂) استفاده می‌شود [۳]. امروزه کاربرد این فوتوکاتالیست‌ها برای تصفیه هوا می‌تواند در مواد مختلف نظیر کاشی‌ها، ملات‌های سیمانی، کاغذ دیواری و پوشش‌ها استفاده شود [۴-۶]. استفاده از این مواد در اندودهای سیمانی و پوشش‌ها به عنوان مصالح ساختمانی یکی از کاربردهای گسترده این مواد برای تصفیه هواست [۷]. شکل ۱، شمایی از فرآیند UV-PCO برای تصفیه مواد آلی فرار موجود در هوا می‌باشد [۸]. اغلب واکنش‌گرهای PCO از نانو تیتانیوم (TiO₂) به عنوان کاتالیستی که توسط پرتو فرابنفش فعال می‌شود، استفاده می‌کنند [۸-۱۱]. یک الکترون در تراز ظرفیتی (VB) توسط تابش نور به تراز بالاتر (CB) برانگیخته می‌شود و یک حفره در VB بر جای می‌گذارد. این الکترون‌ها و حفره‌های مثبت به ترتیب موجب احیاء و اکسیداسیون، ترکیباتی می‌شود که در سطح یک فوتوکاتالیست جذب سطحی شده‌اند [۱۲].

معادلات فعال‌سازی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود [۸]:



در این واکنش، e⁻، h⁺ عوامل اکسیدکننده و احیاء کننده قوی می‌باشند که رادیکال‌های فعالی نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH[•])، رادیکال سوپر اکسید (O₂^{-•}) و رادیکال هیدروژن پراکسید تولید می‌کنند [۱۳]. واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء را می‌توان به شکل واکنش‌های ۲ و ۳ نشان داد.



^۲ Anatase
^۳ Rutile

^۱ Photo catalytic oxidation

می‌باشد [۱۹]. در تحقیقی که توسط آلن^۱ و همکارانش انجام شده از TiO_2 در فرمولاسیون پوشش برای اکسیداسیون NO_x ، VOC ها و باکتری‌ها استفاده شده است که نتایج موفقیت‌آمیزی به دست آمده است. همچنین در این تحقیق اثر نانو ذرات TiO_2 در فرمولاسیون پوشش برای از بین بردن باکتری‌ها بررسی شده است [۱۹]. همچنین در یک تحقیق وجود ذرات تیتانیم در فرمولاسیون پوشش سبب کاهش ۹۵ درصدی NO در شرایط واقعی محیط بیرون شده است [۲۰]. برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیست پوشش‌های مورد استفاده داخلی، که شدت پرتو UV بسیار کمتر از بیرون است، TiO_2 می‌تواند با اتم‌های خارجی مزدوج شود. این عمل می‌تواند سبب کاهش فاصله بین نوارهای انرژی برای فعال‌سازی کاتالیست‌ها، شود [۲۱]. علاوه بر این بسیاری از محققین برای بهبود فعالیت کاتالیزی فوتوکاتالیست‌ها تحقیقاتی انجام داده‌اند از جمله سنتز کامپوزیت‌های نانو فلزات نیمه‌رسانا و بسط‌دادن دامنه فعالیت نوری کاتالیست‌ها به محدوده ناحیه مرئی توسط آغشته‌کردن یون‌های فلزات با TiO_2 [۲۲].

افزودن ZrO_2 به $\text{TiO}_2 \cdot x\text{N}_x$ ، سبب تخلخل بیشتر و سطح مخصوص بیشتر و بهبود پایداری حرارتی نسبت به نمونه‌های اصلاح‌نشده $\text{TiO}_2 \cdot x\text{N}_x$ می‌شود [۲۳]. کربن نیز به عنوان یک عامل مزدوج‌کننده مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴]. خان^۲ و همکارانش [۳۵] TiO_2 نوع n را به وسیله احتراق کنترل شده فلز Ti در شعله گاز طبیعی، اصلاح شیمیایی کردند. این مواد که در آنها کربن جانشین برخی اتم‌های اکسیژن شده است، نور را در طول موج‌های کمتر از ۵۴۵ nm جذب کرده و فاصله انرژی کمتری از روتایل^۷ (۲/۳۲ eV در مقابل ۳/۰۰) دارد. استفاده از پوشش‌های حساس‌شده راه حل دیگری برای فعال‌سازی فوتوکاتالیست‌های در ناحیه نور مرئی است. پوشش‌های حساس‌شده در نیمه‌رسانا با فاصله انرژی زیاد، برای تغییر فرآیندهای انتقال الکترون در طی واکنش کاتالیزی نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصل حساس‌شوندگی نوری یک نیمه‌رسانا توسط برخی محققین نشان داده شده است [۳۷]. تفاوت انرژی بین پتانسیل اکسیداسیون حساسگرهای برانگیخته شده و باند هدایت نیمه‌رساناها به عنوان یک نیروی پیش‌راننده برای فرآیند انتقال بار عمل می‌کند. انتقال بار از مولکول برانگیخته شده به باند هدایت TiO_2 می‌تواند رادیکال کاتیون تولید کند [۳۸]. در عین حال، احیاء شدن حساسگرهای اکسیدشده با یک دهنده الکترون مناسب ضروری است. ناکامی در احیاء شدن حساسگر سرانجام موجب تخریب آن خواهد شد [۳۷].

۳- روش‌های پوشش‌دهی

روش پوشش‌دهی TiO_2 روی واکنش فوتوکاتالیزی تاثیر خواهد گذاشت. برخی تحقیقات نشان داده است که فیلم TiO_2 دارای فعالیت فوتوکاتالیزی بالاتری به نسبت اغلب پودرهای TiO_2 تجاری می‌باشد [۳۹]. عموماً دو نوع روش پوشش‌دهی وجود دارد. اولی، غوطه‌وری مستقیم در پودر کاتالیست [۴۰] که در بعضی مواقع wash-coating نیز نامیده می‌شود [۴۱، ۴۲].

روش دیگر، تشکیل فیلم TiO_2 و رسوب‌گذاری با استفاده از بخار شیمیایی (CVD) [۴۳]، CVD فلزی-آلی (MOCVD) [۴۴، ۴۵]،

مورد استفاده از فوتوکاتالیست تصفیه‌کننده هوا

۲-۱- فوتوکاتالیست‌هایی که در ناحیه نور مرئی فعال

می‌شوند

برای تصفیه هوای داخل ساختمان به علت فقدان پرتو فرابنفش کافی لازم است فوتوکاتالیست بتواند توسط نور مرئی نیز فعال شود. معمولاً، سه روش برای تهیه فوتوکاتالیست‌های که در ناحیه مرئی فعال می‌شوند وجود دارد: آمیختن TiO_2 با یون‌های فلزات انتقالی، مزدوج‌کردن نیتروژن، گوگرد یا کربن با TiO_2 و استفاده از پوشش‌های حساس‌شده [۲۳]. در روش اول، اتصال TiO_2 با یک نیمه‌رسانا با فاصله کم بین باندهای انرژی یا مزدوج‌کردن با یون‌های فلزات انتقالی مانند V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu که جذب نور را به ناحیه مرئی بسط می‌دهند منجر به فعال‌سازی فوتوکاتالیست در ناحیه نور مرئی می‌شود [۲۴]. اتصال WO_3 با غلظت‌های کم (۴ w.t%) با TiO_2 نوع آناتاز با اندازه تخلخل مزو منجر به کارایی فوتوکاتالیزی بالا هم در ناحیه UV و هم نور مرئی در تجزیه تولوئن می‌شود [۲۵]. البته باید توجه داشت، اگر چه مزدوج‌کردن با یون فلزی ناحیه فعال‌سازی را به ناحیه نور مرئی بسط می‌دهد اما عملکرد فوتوکاتالیزی در ناحیه UV را به طور مشخص کاهش می‌دهد [۲۳]. بریزوا^۲ و همکارانش [۲۶] متوجه شدند که وجود فلزاتی همچون Pt^0 , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ce^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ ممکن است موجب تغییر در فعال‌سازی نوری TiO_2 شود. آنها از روش سل-ژل برای ایجاد لایه‌های $\text{M}^{n+}/\text{TiO}_2$ ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+$, Zn^{2+} , Pt^0 , Mn^{2+} , Al^{3+}) برای تجزیه فنل استفاده کردند. این کار نشان داد که وجود یون‌های Co^{3+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} در فوتوکاتالیست TiO_2 ($5\% \text{M}^{n+}:\text{Ti}^{4+}$) یک تاثیر مخرب بر فعال‌سازی نوری آن دارد. مطالعه کامات^۳ و میسل^۴ [۲۳] نشان داد که افزودن یون‌های فلزات انتقالی،

⁴ Meisel

⁵ Gaseous formaldehyde

⁶ Khan

⁷ Rutile

¹ Allen

² Brezova

³ Kamat

سل-ژل [۴۶، ۴۷] یا پوشش به روش پاشش [۴۸] می‌باشد.

۴- غیرفعال سازی

طول عمر فوتوکاتالیزورها بالقوه در اقتصادی بودن مراحل مهم می‌باشد، چون این طول عمر حداکثر زمان بین احیاء کاتالیست یا جانشین سازی را مشخص می‌کند [۴۹]. مشاهده شده که واکنش فوتوکاتالیست‌های گاز-جامد باگذشت زمان کاهش می‌یابد [۲۵] این امر به دلیل کاهش مکان‌های فعال کاتالیست روی سطح واکنشی است [۴۹]. دلایل زیادی برای کاهش مکان‌های فعال کاتالیست وجود دارد. اولین دلیل، تولید پسماندهای واکنش محصولات جانبی یا مواد واسط است که ممکن است روی کاتالیست جذب شوند و مکان‌های فعال را غیرفعال کنند که در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیزی کم می‌شود [۲۵]. این نوع غیرفعال شدن بسیار رایج می‌باشد و برای تولوئن [۵۱]، [۵۰]، اتانل [۵۲]، تری‌کلرواتیلن، دی‌متیل‌سولفید و تری‌کلروپروپن [۲۵] بسیار گزارش شده است. جزئیات بیشتر درباره غیرفعال شدن حاصل از محصولات جانبی یا مواد واسط در بند ۵ آورده شده است. دومین دلیل، پلیمریزاسیون در اثر نور روی سطح به ویژه در غیاب آب است. تبدیل بنزن یک مثال از این حالت است [۲۵]. سومین دلیل، موادی با اتم‌های نامتجانس مانند N، S که ممکن است در معرض فوتواکسیداسیون کامل یا زیادتری قرار گیرند و منجر به تشکیل شکل‌های غیرآلی نیتروژن و گوگرد شوند که روی سطح تجمع پیدا می‌کنند [۴۹]. در نهایت، رسوب ممکن است موجب تغییر سطح کاتالیست و غیرفعال شدن روزنه‌ها و قسمت‌های متخلخل سطح شود [۵۳]. لذا یکی از نکات قابل توجه در استفاده از این مواد توجه به طول عمر و دوام آنها در اثر گذشت زمان است. دیامانتی^۱ و همکارانش رفتار فوتوکاتالیست TiO₂ را در ملات‌های تقویت‌شده با الیاف در طول دو سال قرارگیری در معرض عوامل جوی طبیعی بررسی کرده و کاهش ۲۰ تا ۶۵٪ در فعالیت فوتوکاتالیست را بنا بر زاویه و جهت قرارگیری نمونه‌ها در برابر خورشید گزارش نمودند که نشان از غیرفعال شدن فوتوکاتالیست است. این گروه سپس با استفاده از پر توده‌ی فرابنفش و شستشوی نمونه‌ها توانستند تا ۷۰٪ از فعالیت فوتوکاتالیست نمونه‌ها را بازیابی کنند [۵۴].

۵- ارزیابی و کارآیی اکسیداسیون فوتوکاتالیستی

سیستم‌های سرمایش، گرمایش و تهویه مطبوع (HVAC) از مصرف‌کنندگان عمده انرژی در ساختمان هستند. یکی از راه‌های کاهش تقاضای انرژی این سیستم‌ها استفاده از نرخ کمتر تعویض هواس، البته این امر می‌تواند سبب نامناسب شدن کیفیت هوا برای ساکنین ساختمان شود. خروج آلودگی‌های هوای داخلی می‌تواند به طور مؤثری کیفیت هوای دریافتی را بهبود داده و میزان تعویض هوای مورد نیاز برای بدست آوردن کیفیت هوای مطبوع را کاهش دهد [۵۵]. واکنش‌گاه‌های فوتوکاتالیزی می‌توانند در روی سیستم‌های HVAC جدید یا موجود بسته به طراحی مدولارشان، درجه حرارت اتاق و میزان افت فشاری که ایجاد می‌کنند قرار گیرند.

واکنش‌گاه‌های PCO مصرف انرژی کم و نیاز به تعمیر و نگهداری پائینی دارند. لذا استفاده از فناوری PCO می‌تواند یک فرآیند مؤثر در حذف و تخریب آلوده‌کننده‌های هوای داخل باشد. ارزیابی PCO در عمل برای تخمین کارآیی آنها در حذف VOCها ضروری است. نرخ دریافت هوای تمیز (CADR)، برای ارزیابی ظرفیت هوای پاک یک واکنش‌گاه PCO استفاده می‌شود. CADR حجم هوای تصفیه شده که توسط یک تصفیه‌کننده هوا دریافت می‌شود را نشان می‌دهد. CADR همچنین نشان می‌دهد که یک تصفیه‌کننده هوا به چه میزان در کاهش آلودگی‌ها (آلاینده‌ها) خوب عمل کرده است. هر چه میزان عدد CADR بالاتر باشد، تصفیه‌کننده هوا سریع‌تر هوا را تصفیه می‌کند. برای یک تصفیه‌کننده PCO، CADR به صورت رابطه ۵ می‌تواند نوشته شود [۴۱].

$$CADR = G \times \varepsilon \quad (5)$$

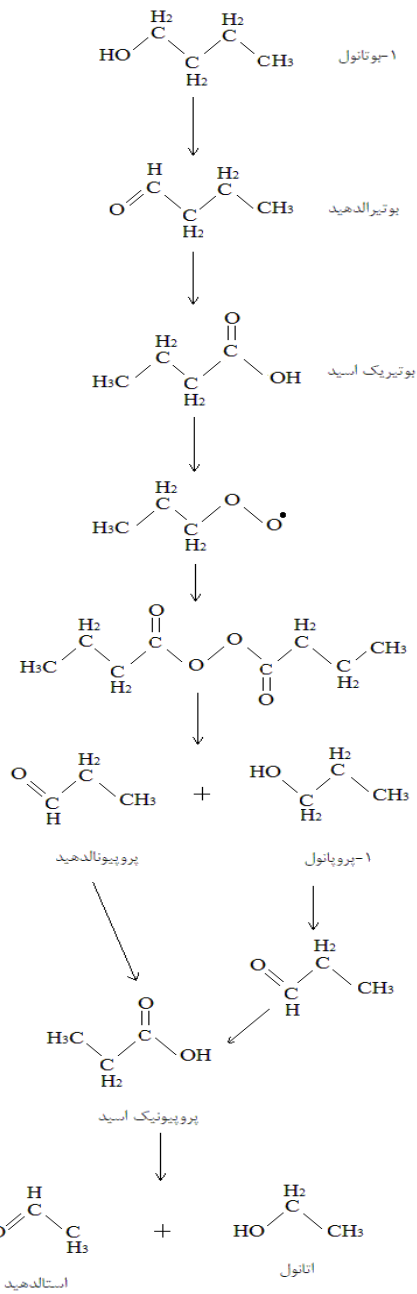
که G نرخ جریان هوای یک تصفیه‌کننده PCO و ε نسبت تبدیل VOC است. واضح است که بر پایه معادله بالا اعداد CADR مختلف از VOCهای مختلف می‌تواند حاصل شود. البته اعداد CADR نمی‌تواند اثرات منفی محصولات جانبی تولید شده از واکنش‌های PCO را نشان دهد. اگر چه تاکنون نیز هیچ روشی به صورت عدد و رقم برای ارزیابی اثرات منفی این محصولات بر سلامتی گزارش نشده است. به عنوان یک تناسب بین مواد مضر محصولات ساختمانی و محصولات جانبی PCO یک شاخص سلامتی برای ارزیابی کارآیی PCO در تصفیه هوا تعریف شده است $HRI = \frac{C}{REL}$ که REL میزان مجاز توصیه شده ترکیب و C غلظت ترکیب است. لازم است که HRI کلی تمامی ترکیبات از ۱ تجاوز نکند اما به هر حال تصفیه هوای PCO نباید محصولات جانبی سرطان‌زا نظیر فرمائید و بنزن تولید کند.

۶- محصولات جانبی تولید شده از اکسیداسیون فوتوکاتالیست

تجزیه مواد آلی موجود در هوا به وسیله PCOها مرحله به مرحله و پله‌ای است و معمولاً در یک مرحله تمام نمی‌شود. بنابراین وجود محصولات جانبی در هر مرحله امری اجتناب ناپذیر است. تحقیقات اخیر نشان داده است واکنش PCOها الزاماً منجر به تولید آب و دی‌اکسید کربن به تنهایی نمی‌شود چراکه ممکن است واکنش‌های فوتوکاتالیست در مراحل میانی متوقف شده و ترکیباتی نظیر آلدهیدها، کتن‌ها یا اسیدهای آلی تولید شود. برخی از این محصولات جانبی سمی بوده و ممکن است نسبت به مواد اولیه خود، برای سلامتی انسان ضرر بیشتری داشته باشند. بنابراین ممکن است استفاده از PCO سبب ایجاد منبع جدید آلودگی شود. مواد آلی فرار که در هوای داخل شناسایی شده‌اند به طور عمده به شش گروه اصلی شامل آلدهیدها، کتن‌ها، الکل‌ها (یا الکوکی الکل‌ها) و آروماتیک‌ها تعلق دارند. محصولات حاصل از واکنش PCOها با این مواد در ادامه آورده شده است:

¹ Diamanti

اکسیداسیون فوتوکاتالیست در فاز گازی بوتیرآلدهید را مطالعه کردند و مسیر واکنشی آن را با اکسیژن فعال به عنوان یک اکسیدکننده اصلی بدست آوردند:
 آلدهیدها ← اسیدها ← آلدهیدها با زنجیر کربن کوتاه‌تر.



شکل ۳- سازوکار تجزیه ۱- بوتانول.

۳-۶- کتن‌ها

استن یک جز اصلی از بازدم تنفسی انسان است و یک محصول جانبی حاصل از اکسیداسیون فوتوکاتالیست به شمار می‌آید. مسیر واکنش استن به صورت زیر پیشنهاد شده است
 استن ← استالدهید + اسید فرمیک یا دی اکسید کربن ← فرمالدهید + متانل ← اسید فرمیک

۶-۱- الکل‌ها و آلکوکسی الکل‌ها

الکل‌ها و آلکوکسی الکل‌های موجود در هوا و محصولات جانبی تولید شده از آنها در اثر واکنش فوتوکاتالیست در زیر آورده شده است:
متانل - متانل یکی از ترکیبات موجود در هوا است. یانگ^۱ و همکارانش [۵۶] متوجه شدند که فرمالدهید، متیلال (فرمالدهید دی متیل استال) و متیل فرمات محصولات جانبی عمده در واکنش فوتوکاتالیست متانل در فاز آبی هستند. اما فرمالدهید تنها محصول جانبی عمده در واکنش متانل در فاز گازی است [۵۷].

اتانل - اتانل در اثر اکسیدشدن نوری به استالدهید، فرمالدهید و اسیدهای مربوطه اکسید می‌شود. سایور^۲ و اولیس^۳ [۴۹] بیان می‌کنند که اتانل در اثر واکنش تولید استالدهید کرده و سپس تشکیل CO₂ با محصول جانبی فرمالدهید می‌دهد. با استفاده از روش‌های TPO و TPD وجود استالدهید، اسید استیک، فرمالدهید و اسید فرمیک به عنوان محصولات جانبی اکسیداسیون نوری اتانل در اثر واکنش با TiO₂ مشخص شده است.

۱- بوتانل - (n بوتانل یا بوتان نرمال) به عنوان حلال عمده در دکوراسیون داخلی استفاده می‌شود. شش محصول جانبی عمده بوتانل (یا بوتیرالدهید) بوتانونیئیک اسید، ۱- پروپانل، پروپانل (پروپیونالدهید)، اتانل و استالدهید در تخریب فوتوکاتالیست ۱- بوتانل مشخص شده است. در شکل ۳ سازوکار اکسیداسیون فوتوکاتالیست ۱- بوتانل به عنوان نمونه ارائه شده است.

با شناخت محصولات جانبی آلکوکسی الکل‌های بیان شده در فوق می‌توان مسیر واکنش آلکوکسی الکل‌ها را بدین شرح بیان کرد:
 الکل‌ها ← آلدهیدها ← اسیدها ← آلدهیدها با زنجیر کربنی کوتاه‌تر ← الکل‌ها

سپس متانل و فرمالدهید و نهایتاً به دی اکسید کربن و آب تجزیه می‌شوند. اما برای الکل‌های غیرنرمال مانند ۲- پروپانل مسیر حرکتی متفاوت است. لارسون^۴ و همکارانش [۵۸] دریافتند که محصول جانبی تخریب فوتوکاتالیست ۲- پروپانل، استن است و الکل‌های غیرنرمال در اثر واکنش ابتدا کتن تولید می‌کنند. جزئیات مسیر واکنش فوتوکاتالیست استن به عنوان یک کتن در بخش ۶-۳ به تفصیل بیان شده است.

۶-۲- آلدهیدها

به عنوان ساده‌ترین آلدهید، فرمالدهید، محصول جانبی اسید فرمیک به علاوه منوکسید کربن تولید می‌کند. لیو^۵ و همکارانش [۵۹] جزئیات اکسیداسیون فوتوکاتالیست فرمالدهید روی TiO₂ را تشریح کردند. آلدهیدهای دیگر به اسیدهای مربوطه خود، آلدهیدها با زنجیر کربن کوتاه‌تر، دی اکسید کربن و آب، اکسید می‌شوند. یه^۶ و همکارانش [۶۰]

¹ Yang

² Sauer

³ Ollis

⁴ Larson

⁵ Liu

⁶ Ye

شده و دلیل اصلی دوباره واکنش دادن کاتالیست است. ابروکاوا^۴ و همکارانش [۲۸] با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز انتقال فوریه انعکاسی^۵ به وجود اسیدهای جانبی دیگری نیز نظیر اسید اگزالیک، اسید اسید استیک، اسید فرمیک، پیرویک^۶ اسید به مقدار حدودی ۲۰ ppm روی سطح واکنش پی بردند. دنزل^۷ و همکارانش [۵۰] مسیر اکسیداسیون فوتوکاتالیست تولوئن را ارائه کردند. جدایی هیدروژن از گروه متیل سبب تولید رادیکال بنزیل شده سپس این رادیکال بنزیل می‌تواند با مولکول اکسیژن واکنش داده و رادیکال بنزیل پروکسید تولید کند که در اثر واکنش با خود، بنزآلدهید به همراه یک رادیکال بنزوکیسی یا بنزآلدهید و بنزیل الکل به مقدار مساوی تشکیل می‌دهد. سپس بنزآلدهید به راحتی در حضور O₂ و تابش UV به بنزوئیک اسید اکسید می‌شود. در جدول ۱ محصولات جانبی اکسیداسیون فوتوکاتالیست تولوئن که توسط محققین به دست آمده، جمع‌آوری شده است [۶۴-۷۲]. بنزن - محصول جانبی عمده بنزن، فنل است که همراه با هیدروکینون و ۱/۴- بنزوکیون می‌باشد. ژانگ^۸ و همکارانش [۶۴] نتایج مشابهی بدست آوردند و علاوه سه محصول جانبی دیگر شامل ۲-هگزائل، ۲-متیل کروتون آلدهید و ۴-هیدروکسیل-۳-متیل-۲- بوتانول را مشخص کردند. مسیرهای بنزن به فنل، هیدروکینون و ۱/۴- بنزوکیون توسط دنزل [۵۰] ارائه شده است. لازم به ذکر است در غلظت‌های بنزن بالا، محصولات جانبی دیگری نیز تولید می‌شود که توسط ژانگ به تفصیل بیان شده است. ذکر این نکته حایز اهمیت است که در اثر اکسیداسیون ناقص این ترکیبات و کامل نشدن واکنش‌ها، محصولات جانبی تولید می‌شوند که کیفیت و کمیت آن ممکن است برای سلامتی مضر باشد و این امر یکی از چالش‌های استفاده از این مواد می‌باشد.

⁴ Irokawa

⁵ Diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (DRIFTS)

⁶ Pyruvic acid

⁷ D'hennezel

⁸ Zhang

رایلارد^۱ و همکارانش [۶۱] نشان دادند که محصول جانبی اصلی، استالدهید است که به متیل فرمات تبدیل می‌شود. در توجیه این امر می‌توان گفت متانل و اسید فرمیک تولید شده ممکن است واکنش داده و تولید متیل فرمات کند. به علاوه وینسنت^۲ و همکارانش [۶۲] وجود متیل متیل اتیل کتن را به عنوان یک محصول جانبی مشخص کردند. لذا مسیر واکنشی دیگری برای واکنش پیشنهاد دادند: استن، MEK، استالدهید.

۶-۴- آروماتیک‌ها

تولوئن و بنزن از رایج‌ترین آروماتیک‌ها داخلی هستند که از رنگ‌ها یا لوازم منزل نشات می‌گیرند. بنزن و تولوئن به سرعت اکسید شده و محصولات جانبی تولید می‌کنند که قویا روی سطح واکنش، جذب می‌شوند اما این محصولات جانبی نسبت به آروماتیک‌های پایه از واکنش‌پذیری بسیار پائین‌تری برخوردارند. تولوئن- بنزآلدهید، بنزیل الکل، کرسول، بنزوئیک اسید، فنل و بنزن اولین محصولات جانبی تولوئن هستند. تولوئن به سرعت با اکسیژن واکنش می‌دهد اما محصولات جانبی آن به آرامی به دی اکسید کربن اکسید می‌شوند. اما در مقابل، بنزآلدهید و بنزیل الکل محصولات واکنشی کم سرعتی نیستند. بنزآلدهید جذب شده که تشکیل دی اکسید کربن می‌دهد ۱۰ برابر سریع‌تر از تولوئن و بنزیل الکل ۲۰ تا ۳۰ بار سریع‌تر از تولوئن واکنش می‌دهد. بلونت^۳ و همکارانش [۶۳] فرآیند دیگری را ارائه دادند که در آن در حین اکسیداسیون فوتوکاتالیست تولوئن، دو شکل مختلف بنزآلدهید تولید می‌شود. یک شکل بنزآلدهید به سرعت به محصولات جانبی با واکنش‌پذیری کمتر اکسید شده درحالی‌که شکل دیگر بنزآلدهید با واکنش‌پذیری کمتر روی سطح واکنش باقی می‌ماند. به علاوه بنزوئیک اسید آخرین محصول جانبی نیست که در اکسیداسیون فوتوکاتالیست تشکیل می‌شود. اگرچه بنزوئیک اسید قویا روی سطح کاتالیست جذب

¹ Raillard

² Vincent

³ Blount

جدول ۱- محصولات جانبی اکسیداسیون فوتوکاتالیست تولوئن شناسایی شده در مراجع مختلف.

روش تشخیص	سایر محصولات جانبی	محصولات جانبی عمده	منبع UV	غلظت (ppm)	مرجع
FTIR, GC/MS	بنزیل الکل	بنزآلدهید و بنزوئیک اسید	۳۶۵nm	۲۰۰-۳۰	[۶۴]
FTIR, GC, HPLC	بنزوئیک اسید و فنل	بنزآلدهید، بنزن و بنزیل الکل	فشار متوسط ۴۰۰ وات لامپ Hg	۱۳۰۰۰-۴۰۰	[۶۵]
FTIR	-	بنزآلدهید، بنزن، بنزیل الکل، بنزوئیک اسید و فنل	فشار متوسط ۴۰۰ وات لامپ Hg	۱۳۰۰۰	[۶۶]
FTIR	-	بنزآلدهید	-	۱۲۰۰	[۶۷]
FTIR	-	بنزآلدهید	۳۶۰ nm	۰/۷۵-۰/۰۳۰ mM	[۶۸]
TPH	-	بنزآلدهید	۳۵۶ nm ۰/۳ mW cm ⁻²		[۶۹]

ادامه جدول ۱

روش تشخیص	سایر محصولات جانبی	محصولات جانبی عمده	منبع UV	غلظت (ppm)	مرجع
TPH, TPO	-	بنزآلدهید	۳۵۶ nm ۲/۵ mW cm ⁻²	۱۰۰	[۷۰]
GC/FID	-	محصول جانبی عمده‌ای شناسایی نشد	لامپ UVP	۰-۸۰۰ mg m ⁻³	[۷۱]
GC/FID, GC/MS	-	بنزن و بنزآلدهید	>۳۰۰ nm	۳۰۰۰-۶۰۰۰	[۵۱]
GC/FID, GC/MS, HPLC	محصول جانبی در فاز گازی مشاهده نشد	بنزویک اسید، بنزآلدهید و بنزیل الکل	۳۶۵ nm	۱۳/۱	[۵۰]
DRIFTS, GC, IC, GC-MS	محصول جانبی در فاز گازی مشاهده نشد پروپونیک اسید و ایزووالریک اسید و ساکسینیک اسید	بنزآلدهید، اگزالیک اسید، استیک اسید، فرمیک اسید و پیروویک اسید	نور مرئی	۲۰	[۲۸]
PDMS, SPME, GC/MS/FID	برخی از محصولات نیترو	فرمیک اسید، بنزآلدهید و بنزیل الکل	قوس کرونا	۰/۵	[۷۲]

۷- نتیجه‌گیری

برخوردار است. نوع پوشش نیز بر کارایی فوتوکاتالیست موثر است. فعالیت فوتوکاتالیست فیلم TiO₂ نسبت به پودرهای مرسوم تجاری بالاتر گزارش شده است. یکی از مسائل اصلی در استفاده از فوتوکاتالیست، محصولات جانبی تولید شده در مراحل مختلف واکنش این نوع مواد است. آلاینده‌های موجود در هوا که می‌توانند توسط فوتوکاتالیست تجزیه شوند به طور عمده به شش گروه اصلی شامل آلدهیدها، کتن‌ها، الکل‌ها (یا آلکوکسی الکل‌ها) و آروماتیک‌ها تعلق دارند. در صورتی که واکنش به طور کامل انجام شود محصول نهایی آب و دی‌اکسید کربن خواهد بود و در صورتی که واکنش‌ها کامل نباشند محصولات جانبی تولید شده علاوه بر اینکه ممکن است سمی و خطرناک باشند می‌توانند از ادامه فعالیت فوتوکاتالیست نیز جلوگیری نمایند. در برخی موارد کیفیت و کمیت این محصولات جانبی هنوز به طور دقیق شناخته نشده و تحقیقات برای شناخت بیشتر این محصولات ادامه دارد. مساله دیگر توجه به دوام فوتوکاتالیست و احیای مجدد آن در اثر گذشت زمان است. این امر می‌تواند در توجیه اقتصادی استفاده از این مواد اثرگذار باشد. البته نیاز امروز به تصفیه هوا و وجود آلاینده‌های مختلف در محیط اطراف، فرصت‌هایی را در آینده برای پژوهش و مطالعه بیشتر در این زمینه طلب می‌کند همچنان که در سطح دنیا تحقیقات بر روی این مواد کماکان ادامه دارد.

استفاده از فوتوکاتالیست یکی از روش‌های نوین و موثر در تصفیه هوا و کاهش آلاینده‌های محیط به خصوص در بخش ساختمان به شمار می‌آید. تحقیقات بسیاری در سراسر جهان بر حذف ترکیبات مختلف موجود در هوا و نیز بهبود کارایی این مواد انجام شده یا در دست انجام است. اساس فعالیت فوتوکاتالیست در اثر واکنش‌های اکسیداسیون و احیاست که منجر به تولید رادیکال‌های فعال و شروع واکنش‌های زنجیره‌ای می‌شود. کاتالیزورهای معمولاً اکسید فلزات یا سولفیدها هستند اما مرسوم‌ترین فوتوکاتالیزورها ZnO و TiO₂ می‌باشند. در صورت کاربرد این مواد در فضای داخل، لازم است از فوتوکاتالیزورهایی استفاده شود که در ناحیه نور مرئی نیز فعال باشند. سه روش کلی برای فعال‌سازی در ناحیه مرئی وجود دارد که شامل مزدوج کردن TiO₂ با یون‌های فلزات انتقالی، مزدوج کردن با نیتروژن و استفاده از پوشش‌های حساس شده است. در روش نخست، علی‌رغم افزایش فعالیت کاتالیستی در ناحیه مرئی، عملکرد کاتالیست در ناحیه فرابنفش کاهش می‌یابد. تلاش محققان برای افزایش کارایی با این روش همچنان ادامه دارد. در روش دوم در اثر مزدوج شدن با نیتروژن یا کربن، نور مرئی می‌تواند سبب فعالیت فوتوکاتالیست شود و عملکرد آن از حالت مزدوج نشده بهتر گزارش شده است. روش سوم استفاده از پوشش‌های حساس شده در نیمه‌رساناها است. در این روش احیای نهایی پوشش از اهمیت بالایی

۸- مراجع

1. C. P. Ireland, C. Ducati, "Investigating the photo-oxidation of model indoor air pollutants using field asymmetric ion mobility spectrometry", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 312, 1-7, 2015.
2. C. Aguiã, J. Angelo, Luis M. Madeira, A. Mendes, "Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement", *Catalysis Today* 151, 77-83, 2010.
3. D. T. Tompkins, "Evaluation of photocatalytic air cleaning capability: a literature review and engineering analysis", *ASHARE Research Project RP-1134*, 2001.

4. B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y. Miguel, L. Bergström, "Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 14(2), 1-23, **2013**
5. K. Murugan, R. Subasri, T. N. Rao, A. S. Gandhi, B. S. Murty, "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO₂ coatings on glass and glazed ceramic tiles", *Prog. Org. Coat.* 76, 1756-1760, **2013**
6. J. Zhang, W. Liu, P. Wang, K. Qian, "Photocatalytic behavior of cellulose-based paper with TiO₂ loaded on carbon fibers", *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 175-182, **2013**.
7. M. V. Diamanti, M. P. Pedeferrri, Concrete, mortar and plaster using titanium dioxide nanoparticles: applications in pollution control, self-cleaning and photosterilisation, in: F. Pachego-Torgal, M. Diamanti, N. Nazari, C. GoranGranqvist (Eds.), *Nanotechnol. Eco-efficient Constr.*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 299-326, **2014**.
8. Yoshihiko Ohama, Dionys Van Gemert, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Springer, Rilem state-of-the-art reports, 5, **2011**.
9. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. C* 1 1-21, **2000**.
10. S. Devahashdin, C. Fan Jr., K. Li, D.H. Chen, *J. Photochem. Photobiol.*, A 156, 161-170, **2003**.
11. Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents" overview", *Appl. Catal.*, B 99 448-460, **2010**.
12. B. Ohtani, Preparing articles on photocatalysis – beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chem. Lett.* 37, 217-229, **2008**.
13. Y. V. Kolenko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A.V. Garshev, P. E. Meskin, M. Churagulov, B. R. Bouchard, C. Colbeau-Justin, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, M. Yoshimura, Structural, textural, and electronic properties of a nanosized mesoporous Zn_xTi_{1-x}O₂ solid solution prepared by a supercritical drying route, *J. Phys. Chem.*, B 109, 20303-20309, **2005**.
14. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95, 69-96, **1995**.
15. K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang, "Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications", *Chem. Rev.* 114, 10044-10094, **2014**.
16. S. Orтели, M. Blosi, C. Delpivo, D. Gardini, M. Dondi, I. Gualandi, "Multiple approach to test nano TiO₂ photo-activity", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 292, 26-33, **2014**
17. M. Baudys, J. Kry' sa, M. Zlámál, A. Mills, "Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂", *Chem. Eng. J.* 261, 83-87, **2015**.
18. A. Fujishima, X. T. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* 9, 750-760, **2006**.
19. N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits Polymer Degradation and Stability 93 1632-1646, **2008**.
20. O. Ângelo, L. Andrade, A. Mendes, "Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions", *Appl. Catal. A: General* 484, 17-25, **2014**.
21. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69-96, **1995**.
22. D. F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* 3, 405-411, **2000**.
23. P. V., Kamat, D. Meisel, Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7, 282-287, **2002**.
24. L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, Visible-light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania. *Chemistry – A European Journal* 6, 379-384, **2000**.
25. F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayril, Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, *Thin Solid Films* 495, 272-279, **2006**.
26. V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan, Phenol decomposition using Mn/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *J. Photochem. Photobiol. A – Chemistry* 109, 177-183, **1997**.
27. S. Piskunov, O. Lisovski, J. Begens, D. Bocharov, Y. F. Zhukovskii, M. Wessel, E. Spohr, C-, N-, S-, and Fe-Doped TiO₂ and SrTiO₃ Nanotubes for Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Prediction from First Principles, *J. Phys. Chem. C*, 119 (32), 18686-18696, **2015**.
28. Y. Irokawa, T. Morikawa, K. Aoki, S. Kosaka, T. Ohwaki, Y. Taga, "Photodegradation of toluene over TiO_{2-x}N_x under visible light irradiation", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1116-1121, **2006**.
29. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 293, 269-271, **2001**.
30. T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, Visible-lightactive titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B – Environmental* 42, 403-409, **2003**.
31. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *J. Phys. Chem. B* 107, 5483-5486, **2003**.
32. M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie, K. Hashimoto, Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 865-870, **2004**.
33. Z. B. Wu, F. Dong, W. R. Zhao, S. Guo, Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *J. Hazard. Mater.* 157, 57-63, **2008**.
34. X. C. Wang, J. C. Yu, Y. L. Chen, L. Wu, X. Z. Fu, ZrO₂-modified mesoporous mono crystalline TiO_{2-x}N_x as efficient visible light photo catalysts, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2369-2374, **2006**.
35. S. U. M., Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* 297, 2243-2245, **2002**.
36. L. Li, J. Gu, Y. Zhang, Visible-light photodegradation of Rhodamine B on carbon doped titanium oxide thin film prepared by atmospheric MOCVD. *Advanced Materials Research* 26-28, 633-636, **2007**.
37. K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson, P. V. Kamat, Photochemistry of Ru (bpy) (2) (dcbpy) (2) on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces – an insight into the mechanism of photosensitization. *J. Phys. Chem.*, 99, 10883-10889, **1995**.
38. C. Nasr, K. Vinodgopal, L. Fisher, S. Hotchandani, A. K. Chattopadhyay, P. V. Kamat, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces. Visible light induced degradation of a textile diazo dye, naphthol blue black, on TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 100, 8436-8442, **1996**.
39. A. M. Huang, L. X. Cao, J. Chen, F. J. Spiess, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihaut, Photocatalytic degradation of triethylamine on titanium oxide thin films, *J. Catal.* 188, 40-47, **1999**.
40. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chem. Mater.* 7, 663-671, **1995**.
41. J. H. Mo, Y. P. Zhang, R. Yang, Novel insight into VOC

- removal performance of photocatalytic oxidation reactors. *Indoor Air* 15, 291-300, **2005**.
42. T. N. Obee, R. T. Brown, TiO₂ photocatalysis for indoor air applications – effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1223-1231, **1995**.
 43. H. M. Yates, M. G. Nolan, D. W. Sheel, M. E. Pemble, The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO₂ films grown on glass by chemical vapour deposition. *J. Photochem. Photobiol. A – Chemistry* 179, 213-223, **2006**.
 44. X. W. Zhang, M. H. Zhou, L. C. Lei, Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO₂ coatings by MOCVD. *Catal. Commun.* 7, 427-431, **2006**.
 45. Y. Guo, X. W. Zhang, G. R. Han, Investigation of structure and properties of N-doped TiO₂ thin films grown by APCVD. *Mater. Sci. Eng. B–Solid State Materials for Advanced Technology*, 135, 83-87, **2006**.
 46. M. V. Roldán, Y. Castro, N. Pellegrini, A. Durán, Enhanced photocatalytic activity of mesoporous SiO₂/TiO₂ sol-gel coatings doped with Ag nanoparticles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 76(1), 180-194, **2015**.
 47. N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, I. P. Romm, A. N. Ozerin, Hydrolysis of titanium alkoxides: thermochemical, electron microscopy, SAXS studies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 20, 245-262, **2001**.
 48. J. Drelich, Y. Q. Lu, L. Y. Chen, J. D. Miller, S. Guruswamy, FTIR internal reflection spectroscopy studies of the effect of pH on adsorption of oleate oleic acid at the surface of a TiO₂ thin film deposited on a Ge single crystal. *Appl. Surf. Sci.* 125, 236-244, **1998**.
 49. M. L. Sauer, D. F. Ollis, Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis. *J. Catal.* 163, 215-217, **1996**.
 50. O. D'henzel, P. Pichat, D. F. Ollis, Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry* 118, 197-204, **1998**.
 51. J. Blanco, P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, B. Sanchez, M. Romero, Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. *Catalysis Today* 29, 437-442, **1996**.
 52. E. Piera, J. A. Ayllon, X. Domenech, J. Peral, TiO₂ deactivation during gasphase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catal. Today* 76, 259-270, **2002**.
 53. J. Zhao, X. D. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38, 645-654, **2003**.
 54. M. V. Diamanti, R. Paolini, M. Rossini, A. B. Aslan, M. Zinzi, T. Poli, M. P. Pedferri, Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment, *Construction and Building Materials*, 96, 270-278, **2015**.
 55. W. Sakr, C. J. Weschler, P. O. Fanger, The impact of sorption on perceived indoor air quality. *Indoor Air* 16, 98-110, **2006**.
 56. L. C. Yang, T. Ishida, T. Yamakawa, S. Shinoda, Mechanistic study on dehydrogenation of methanol with [RuCl₂(PR(3))₃]-type catalyst in homogeneous solutions, *J. Mol. Catal. A – Chemical* 108, 87-93, **1996**.
 57. J. M. Stokke, D. W. Mazyck, C. Y. Wu, R. Sheahan, Photocatalytic oxidation of methanol using silica-titania composites in a packed-bed reactor. *Environmental Progress* 25, 312-318, **2006**.
 58. S. A. Larson, J. A. Widegren, J. L. Falconer, Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania. *J. Catal.* 157, 611-625, **1995**.
 59. H. M. Liu, Z. W. Lian, X. J. Ye, W. F. Shangguan, Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide. *Chemosphere* 60, 630-635, **2005**.
 60. X. J. Ye, D. Chen, J. Gossage, K. Y. Li, Photocatalytic oxidation of aldehydes: byproduct identification and reaction pathway. *J. Photochem. Photobiol. A–Chemistry* 183, 35-40, **2006**.
 61. C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cioirec, J. Legrand, Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone over sol-gel and commercial TiO₂ for the improvement of indoor air. *Water Sci. Technol.* 53, 107-115, **2006**.
 62. G. Vincent, P. M. Marquaire, O. Zahraa, Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: study of gaseous acetone. *J. Photochem. Photobiol. A – Chemistry* 197, 177-189, **2008**.
 63. M. C. Blount, J. L. Falconer, Characterization of adsorbed species on TiO₂ after photocatalytic oxidation of toluene. *J. Catal.* 200, 21-33, **2001**.
 64. S. C. Zhang, Z. J. Zheng, J. H. Wang, J. M. Chen, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature. *Chemosphere* 65, 2282-2288, **2006**.
 65. R. Mendez-Roman, N. Cardona-Martinez, Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catal. Today* 40, 353-365, **1998**.
 66. V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Appl. Catal. B – Environmental* 20, 15-27, **1999**.
 67. G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst – a FTIR study. *Catalysis Today* 53, 695-702, **1999**.
 68. A. J. Maira, J. M. Coronado, V. Augugliaro, K. L. Yeung, J. C. Conesa, J. Soria, Fourier transform infrared study of the performance of nanostructured TiO₂ particles for the photocatalytic oxidation of gaseous toluene. *J. Catal.* 202, 413-420, **2001**.
 69. G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant, *J. Photochem. Photobiol. A–Chemistry* 160, 105-114, **2003**.
 70. M. C. Blount, J. L. Falconer, Steady-state surface species during toluene photocatalysis. *Appl. Catal. B–Environmental* 39, 39-50, **2002**.
 71. Y. Luo, D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. of Catal.* 163, 1-11, **1996**.
 72. J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere* 68, 1821-1829, **2007**.