

## تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از پساب صنعتی حاوی آلاینده‌های آلی توسط نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

حسن کوهستانی\*<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۰۱، ش.ص: ۱۵۴-۱۴۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۱۵)

### چکیده

در این مقاله، تولید هیدروژن همزمان با حذف آلاینده‌های آلی (متیل نارنجی و یون سیانید) از پساب صنعتی، توسط فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$  با موفقیت انجام شد. اثر متغیرهای عملیاتی مانند غلظت آلاینده، pH محلول و زمان تابش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$  با افزایش pH کاهش می‌یابد و کاربرد آن به pHهای اسیدی محدود می‌شود. اثر غلظت آلاینده‌ها روی نرخ تولید هیدروژن با مدل سینتیکی لانگمیر-هنشلوود همخوانی دارد. در واقع بهبود فعالیت فتوکاتالیستی در تولید هیدروژن می‌تواند به کاهش باز ترکیب الکترون-حفره از طریق مصرف حفره توسط آلاینده توجیه شود. به همین علت، در ابتدای فرآیند به دلیل بالا بودن غلظت آلاینده‌ها نرخ تولید هیدروژن بالاست و با کاهش غلظت آلاینده‌ها نرخ تولید هیدروژن افت می‌کند. در ضمن نتایج نشان داد که در شرایط آزمایشگاهی خاصی، بهبود چشمگیری در نرخ تولید هیدروژن توسط  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$  همزمان با حذف متیل نارنجی و یون سیانید ایجاد می‌شود. **واژه‌های کلیدی:** تولید هیدروژن، یون سیانید، پساب صنعتی،  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ، حذف همزمان.

<sup>۱</sup> - استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: h.koohestani@semnan.ac.ir

## پیشگفتار

در سال‌های اخیر فرآیندهای فتوکاتالیستی توسط نیمه-هادی‌ها به دلیل روش‌های بالقوه کارآمد، سازگار با محیط زیست و کم هزینه در زمینه تصفیه آب/هوا و نیز تولید هیدروژن بسیار مورد توجه بوده‌اند [۱، ۲]. در هر دو کاربرد، واکنش‌های فتوکاتالیستی با تابش نور با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی شکاف نوار ( $E_g$ ) به نیمه‌هادی (معمولاً  $\text{TiO}_2$ ) آغاز می‌گردد. در این حالت، الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هدایت رفته و در جای آنها حفره با بار مثبت ایجاد می‌شود [۳]. الکترون-حفره تولید شده با نور می‌توانند در واکنش‌های اکسایش-کاهش با ملکول‌های جذب شده روی سطح نیمه-هادی شرکت کنند. تجزیه آلاینده‌های آلی با مشارکت حفره-ها انجام می‌شود که مستقیم یا غیرمستقیم با تولید رادیکال-های هیدروکسید ( $\text{OH}^\bullet$ ) وارد عمل می‌شوند [۴، ۵]. سایر عوامل اکسیژنی مانند رادیکال‌های سوپراکسید ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) یا هیدروپروکسی ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) نیز ممکن است روی سطح  $\text{TiO}_2$  توسط احیای اکسیژن اتمسفر تولید گردند [۶-۸]. این عوامل قوی اکسید کننده به ملکول‌های آلاینده و محصولات میانی حمله کرده و منجر به تولید محصولات کم خطر می‌شوند. ثابت شده است که همه ترکیبات آلی با استفاده از  $\text{TiO}_2$  و تحت تابش نور UV می‌توانند ترکیبات بی‌خطر مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  اکسید شوند [۲، ۹].

از سوی دیگر، تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از آب تحت شرایط بی‌هوازی و توسط الکترون‌های تولید شده با نور که انرژی کافی برای احیای پروتون و تبدیل به ملکول‌های هیدروژن را دارند اتفاق می‌افتد. در ضمن، تولید مستقیم اکسیژن نیز ممکن است توسط فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  به دلیل توانایی اکسید کنندگی حفرات تولید شده با نور، در اثر اکسید کردن آب رخ دهد. البته تولید اکسیژن توسط فتوکاتالیست پایه  $\text{TiO}_2$  تحت تابش نور به ندرت گزارش شده است [۵، ۷، ۹].

پیشنهاد شده است که اکسیژن تولید شده یا بصورت جذب شده روی سطح  $\text{TiO}_2$  باقی می‌ماند و یا در سطح ذرات  $\text{TiO}_2$  و ملکول  $\text{H}_2\text{O}_2$  واکنش داده و به کمپلکس‌های

پروکسوتیتانات ( $\text{TiO}_5$ ) تبدیل می‌شود. همچنین ممکن است حفره‌های تولید شده با نور، باعث اکسیداسیون سطح نیمه-هادی شود که در این صورت  $\text{TiO}_2$  به‌عنوان یک اهدا کننده الکترون عمل می‌کند [۶، ۸].

دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت است و به دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد، بهترین فتوکاتالیست در کاتالیست‌های ناهمگن محسوب می‌شود. این فتوکاتالیست بصورت تنها در فازهای مختلف و نیز بصورت کامپوزیت با اکسیدهای دیگر، کاربردهای زیادی را به خود اختصاص داده است [۱۰-۱۲].

یکی از معایب اصلی سیستم‌های فتوکاتالیستی نیمه-هادی، بخصوص در زمینه تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از آب، بازدهی نسبتاً پایین آن‌هاست که توسط واکنش باز ترکیب بین الکترون و حفره‌های تولید شده با نور رخ می‌دهد. سرعت این واکنش، می‌تواند توسط نشان دادن فلزات نجیب روی سطح فتوکاتالیست به‌عنوان انتقال دهنده الکترون‌ها از نیمه‌هادی، به تأخیر افتد. در این حالت نرخ انتقال الکترون به گونه‌های جذب شده افزایش یافته و احتمال باز ترکیب آن‌ها با حفره‌ها کاهش می‌یابد [۱، ۴، ۱۰].

البته نرخ باز ترکیب ممکن است توسط استفاده از یک دهنده الکترون به‌عنوان عامل فدا شونده<sup>۱</sup> کاهش یابد که بطور برگشت ناپذیری با حفره‌های تولید شده با نور و یا اکسیژن واکنش داده و بنابراین، سبب افزایش نرخ تولید هیدروژن شوند. اگر این عامل فدا شونده یک آلاینده آلی حاضر در آب یا پساب باشد، نتیجه کلی بهبود نرخ تولید هیدروژن همزمان با تجزیه ماده آلی حاصل خواهد شد [۷، ۱۰، ۱۳، ۱۴].

تعداد زیادی از ترکیبات آلی به‌عنوان دهنده الکترون برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن مانند الکل‌ها، پلی الکل‌ها، شکرها، اسیدهای آلی، ترکیبات آروماتیک و چرب بکار می‌روند. این ترکیبات و بویژه الکل‌ها، به دام اندازه مطلوبی برای حفره‌ها بوده و تحت تأثیر اکسیداسیون نسبتاً سریع و غیر قابل برگشت پذیر هستند که منجر به افزایش میزان نرخ تولید فتوکاتالیستی هیدروژن می‌شوند [۱، ۹].

1- Sacrificial agents

آزمایشات در یک بطری پیرکس ۷۵۰ ml انجام شد. این بطری برای حفظ دما، توسط سیستم آبگرد خنک شده و لامپ UV (دو لامپ ۶W) در فاصله ۱۰ cm از محلول آن قرار گرفت. محلولی از یون سیانید و متیل نارنجی بصورت جداگانه با غلظت‌های مشخص تهیه گردید. برای ایجاد تعادل جذب، محلول یک ساعت در تاریکی همزده شد و با تابش نور UV، هر ۳۰ دقیقه نمونه برداری انجام گرفت. اثر عوامل مختلف مانند غلظت آلاینده، pH محلول و زمان بررسی شد.

بازدهی حذف یون سیانید و متیل نارنجی با معادله زیر محاسبه می‌شود [۳]:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $\eta$  میزان تخریب،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت محلول اولیه و بعد از زمان  $t$  تابش است.

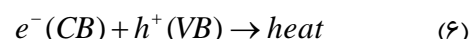
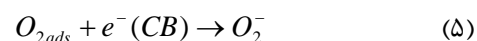
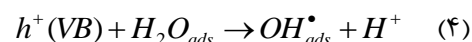
برای تعیین غلظت باقیمانده یون سیانید از روش تیتراسیون 4500-CN D (استاندارد بررسی آب و پساب) و معادله زیر استفاده شد [۱۱]:

$$\frac{\text{mg CN}^-}{L} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL original sample}} \times \frac{250}{\text{mL portion used}} \quad (2)$$

که A و B به ترتیب حجم  $\text{AgNO}_3$  نمونه و خالی استاندارد شده بر حسب ml می‌باشد. غلظت متیل نارنجی محلول توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis (مدل Avaspec-2048-TEC) در طول موج ماکزیمم جذب ۴۶۲ nm اندازه‌گیری شد. مقدار هیدروژن تولید شده نیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی TCD (GC، مدل 2550TG) تعیین گردید.

## نتایج و بحث

واکنش‌های فتوکاتالیستی محتمل بر اثر تابش نور UV به سطح  $\text{TiO}_2$  بصورت زیر می‌باشند [۱، ۲]:



تاکنون مطالعاتی در زمینه تولید فتوکاتالیستی هیدروژن در حضور آلاینده‌های مختلف مانند اسید فرمیک [۷، ۱۰، ۱۳]، اسید استیک [۶]، رودامین B [۵، ۹]، EDTA [۹]، اوره [۱۵]، اسید نارنجی ۷ [۴]، اسید اگزالیک [۱۳، ۱۴] انجام شده است. در این تحقیقات از فتوکاتالیست‌های متنوعی استفاده شده و علاوه بر بررسی اثر عوامل مختلف و واکنش‌های محتمل فتوکاتالیستی، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی نیز انجام شده است.

ما در تحقیقات گذشته کامپوزیت‌های مختلف پایه  $\text{TiO}_2$  و ساختارهای هندسی آن‌ها را سنتز نموده‌ایم. در بررسی خواص فتوکاتالیستی آن‌ها، بازدهی حذف متیل نارنجی (MeO)، یون سیانید، حذف کروم (VI) و تولید هیدروژن از آب بصورت جداگانه مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۲]؛ ولی هدف تحقیق حاضر بررسی تولید فتوکاتالیستی هیدروژن توسط نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  در حضور متیل نارنجی و یون سیانید می‌باشد. متیل نارنجی جزء رنگ‌های آزو است که در پساب‌های صنایع مختلف وجود دارند [۱۶، ۱۷]. یون سیانید نیز یک رادیکال نیتروژن-کربن بسیار سمی است و در پساب صنایع مختلف یافت می‌شود [۱۱]. این دو آلاینده با دریافت حفره‌های تولید شده با نور می‌توانند به ترکیبات کم خطر تبدیل شوند. در این میان، الکترون‌ها نیز می‌توانند تولید هیدروژن را با بازدهی بالاتری انجام دهند.

## مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش، سیانید پتاسیم (مرک آلمان)، متیل نارنجی (sinchem چین)، اتانول و آب مقطر با خلوص بالا فراهم شد. فتوکاتالیست مورد استفاده کامپوزیت پایه  $\text{TiO}_2$  با ۱۰ درصد مولی  $\text{ZrO}_2$  است که براساس مقاله قبلی تهیه شد [۱۲]. ویژگی‌های این کامپوزیت در جدول ۱ ارائه شده است.

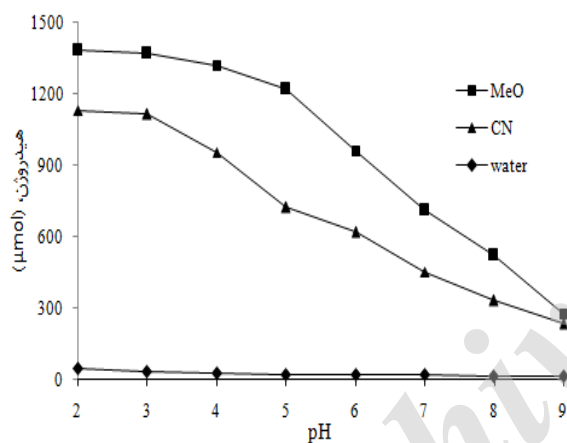
جدول ۱- ویژگی‌های نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2\text{-10\%ZrO}_2$

براساس مرجع [۱۲]

فاز $\text{TiO}_2$	اندازه کریستالیت، nm	سطح ویژه، $\text{m}^2/\text{g}$	شکاف نوار، eV
آناناز	۱۶/۲	۸۵/۸	۳/۱

بالاتر از  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ، بار سطحی ذرات  $\text{TiO}_2$  توسط گونه‌های  $\text{TiO}_2^-$  منفی خواهد شد [۴، ۱۵، ۱۶].

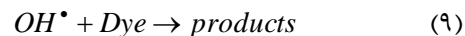
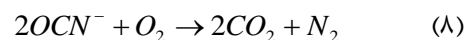
شکل ۱ تأثیر pH محلول بر فرآیند تولید هیدروژن در حضور یون سیانید و MeO را نشان می‌دهد. این نتایج برای شرایط زمان ۱۵۰ دقیقه، غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$  و غلظت آلاینده  $0.2 \text{ mol/l}$  بوده است. در عدم حضور آلاینده و در آب خالص مقدار کمی هیدروژن تولید شده است؛ ولی در حضور یون سیانید یا MeO مقدار قابل توجهی هیدروژن تولید شده است. به گونه‌ای که بیش‌ترین مقدار هیدروژن در  $\text{pH}=2$  و در حضور MeO و یون سیانید به ترتیب  $1382$  و  $1135 \mu\text{mol}$  تولید شده است.



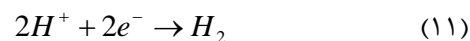
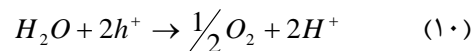
شکل ۱- تأثیر pH محلول بر فرآیند تولید هیدروژن در حضور یون سیانید و MeO (زمان ۱۵۰ دقیقه، غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$  و غلظت آلاینده  $0.2 \text{ mol/l}$ )

در pHهای اسیدی به دلیل بار سطحی مثبت ذرات، جذب یون منفی سیانید و گونه‌های MeO روی سطح به خوبی انجام می‌شود و بطور مؤثری با مصرف حفره تجزیه می‌شوند [۱۷]. از سویی با جدایش الکترون-حفره، بازدهی تولید هیدروژن در حضور این آلاینده‌ها بیش‌تر شده است. با افزایش pH، همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، تولید هیدروژن کاهش یافته است که می‌تواند به منفی شدن بار سطحی ذرات و حضور  $\text{OH}^-$

واکنش‌های مربوط به حذف یون سیانید و رنگ متیل نارنجی نیز بصورت زیر پیشنهاد شده‌اند [۳، ۱۱، ۱۷]:



برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن نیز داریم [۴، ۱۵]:



در کامپوزیت  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  به دلیل جدایش بین الکترون و حفره توسط  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$ ، کاربردهای فتوکاتالیستی بهتری حاصل می‌گردد. علت این ویژگی این گونه بیان شده است که موقعیت باند هدایت  $\text{ZrO}_2$  (CB) حدود  $1/3 \text{ eV}$  بالاتر از باند هدایت  $\text{TiO}_2$  خالص بوده و بنابراین انتقال الکترون از باند هدایت  $\text{ZrO}_2$  به  $\text{TiO}_2$  به راحتی صورت می‌گیرد. در واقع وقتی که الکترون‌ها در هر دو اکسید تهییج می‌شوند، بیش‌تر الکترون‌ها از باند هدایت  $\text{ZrO}_2$  به باند هدایت  $\text{TiO}_2$  منتقل می‌گردند و در نتیجه نرخ بازترکیب الکترون-حفره کاهش می‌یابد. در بین ترکیبات مختلف، ترکیب  $10\%\text{-TiO}_2$  بالاترین بازدهی فتوکاتالیستی را نشان داده است [۱۲].

### اثر pH محلول

در فرآیندهای فتوکاتالیستی باید نور با انرژی برابر یا بیش‌تر از انرژی شکاف نوار فتوکاتالیست به آن تابیده شود تا با تهییج، الکترون و حفره ایجاد گردد. این الکترون-حفره‌ها توانایی شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش با ملکول‌های جذب شده در سطح فتوکاتالیست را دارند. عوامل زیادی بر این فرآیند تأثیرگذار هستند [۹].

یکی از عواملی که تأثیر بسیار مهمی بر جذب ملکول‌های مختلف و بخصوص آلاینده‌ها بر سطح ذره و نیز بر نحوه انجام فرآیندهای فتوکاتالیستی دارد، pH محلول می‌باشد [۴، ۶].

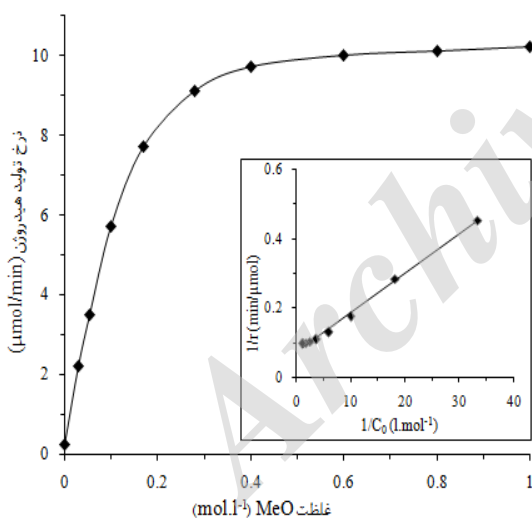
pH محلول بر بار سطحی نیمه‌هادی و بنابراین روی انتقال الکترون و فرآیند اکسایش-کاهش تأثیر می‌گذارد. در pH پایین‌تر از نقطه بار صفر<sup>۱</sup> ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) مربوط به  $\text{TiO}_2$ ، به دلیل حضور یون‌های  $\text{TiOH}_2^+$ ، بار سطحی مثبت است و در pH

1- Point of zero charge

$$r = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad (12)$$

که  $r$ ،  $k$  و  $K$  به ترتیب نرخ واکنش اولیه تولید هیدروژن، ثابت سرعت واکنش و ثابت جذب MeO می‌باشند. از نمودار شکل ۲، مقادیر این ثوابت بدست آمد که در جدول ۲ نشان داده شده است.

شکل ۳ نشان می‌دهد که نرخ تولید هیدروژن با افزایش غلظت یون سیانید تا  $0.1 \text{ mol/l}$  بهبود داشته و در بیش‌تر از  $0.1 \text{ mol/l}$  وابستگی به غلظت ندارد. در غلظت‌های بالای MeO، به سبب اشغال سطح ذرات  $\text{TiO}_2$  و توقف تهییج آن‌ها با نور و نیز به دلیل آنکه نور مناسب به سطح ذرات نرسیده است، الکترون‌های کافی برای تولید هیدروژن وجود نخواهد داشت. براساس این نتایج، تغییرات نرخ تولید هیدروژن بصورت تابعی از غلظت اولیه یون سیانید با معادله لانگمیر-هینشلوود مطابقت دارد. از طریق نمودار شکل ۳، ثوابت بدست آمده و در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- نرخ تولید فتوکاتالیستی  $\text{H}_2$  بعنوان تابعی از غلظت MeO (زمان ۱۵۰ دقیقه، غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$  و  $\text{pH}=2$ )

در تحقیقی مشابه، Li و همکاران اثر غلظت اولیه گلوکز بر نرخ تولید هیدروژن توسط نانوذرات  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  را بررسی نمودند. آن‌ها نشان دادند که در غلظت گلوکز کم‌تر از

روی سطح آن‌ها و در نتیجه عدم جذب یون‌های منفی آلاینده روی سطح نسبت داد [۱۶].

در واقع همان‌گونه که بیان شد، منفی شدن بار سطحی سبب کاهش جذب آلاینده و در نتیجه کاهش توقف واکنش بازترکیب الکترون-حفره، باعث افت تولید هیدروژن شده است. بر خلاف این نتیجه، Kim و همکاران در تحقیق خود نشان دادند، تولید هیدروژن توسط  $\text{Pt/TiO}_2$  در حضور آلاینده و رودامین B در  $\text{pH}$ های بالاتر بیش‌تر بوده است. آن‌ها علت را به منفی بودن بار سطحی فتوکاتالیست در بالاتر از  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  نسبت دادند که به راحتی کاتیون‌های رودامین B را جذب می‌کند. آن‌ها پیشنهاد دادند که با افزودن موادی مانند نافیون<sup>۱</sup> حتی می‌توان بار سطحی ذره را در  $\text{pH}$ های پایین منفی نمود و با تشکیل هیدروکسیل‌های سطحی کاتیون‌های رودامین B را جذب کرد [۹، ۱۵].

### اثر غلظت اولیه آلاینده

برخی از محققان دریافتند که مقدار هیدروژن تولید شده تابعی از غلظت عامل فداشونده طبق ایزوترم لانگمیر و بر اساس اشباع مراکز فعال روی سطح فتوکاتالیست است. برخی دیگر از محققان نیز پی بردند که در یک مقدار بهینه از غلظت آلاینده، بیش‌ترین مقدار تولید هیدروژن رخ می‌دهد و در فراتر از آن به دلیل اشغال مکان‌های سطحی جذب، تولید هیدروژن افت خواهد داشت [۶، ۹، ۱۸].

در این تحقیق، اثر مقدار غلظت اولیه یون سیانید و MeO به‌عنوان آلاینده به‌صورت جداگانه بر تولید فتوکاتالیستی هیدروژن بررسی شده است (شکل ۲ و ۳). این نتایج در زمان ۱۵۰ دقیقه، غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$  و  $\text{pH}=2$  بدست آمده است. بر اساس شکل ۲، نرخ تولید هیدروژن با افزایش غلظت اولیه MeO در کم‌تر از  $0.1 \text{ mol/l}$  افزایش می‌یابد و در بیش‌تر از این غلظت، تقریباً ثابت خواهد ماند. بنابراین، نرخ تولید هیدروژن به‌صورت تابعی از غلظت MeO مطابق با معادله لانگمیر-هینشلوود<sup>۲</sup> و بصورت زیر تغییر می‌کند [۱۶، ۱۸]:

$0.1 \text{ mol/l}$ ، افزایش شدیدی در نرخ تولید هیدروژن رخ داده است. و تغییرات نرخ به غلظت گلوکز مطابق با ایزوترم لانگمیر-هینشلوود است. آن‌ها همچنین پی بردند که غلظت‌های بیش‌تر آلاینده می‌تواند منجر به کاهش تولید هیدروژن شود [۵، ۱۸].

جدول ۲- ثوابت معادله لانگمیر-هینشلوود برای تولید هیدروژن در حضور MeO و یون سیانید

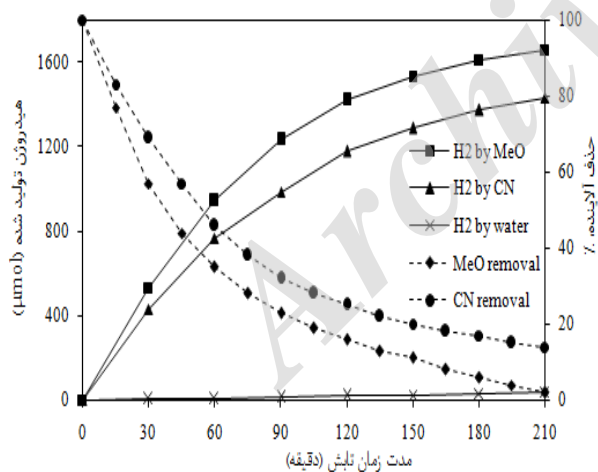
$K (\text{l.mol}^{-1})$	$k (\text{mol.min}^{-1})$	
۶/۹۱	$1.32 \times 10^{-5}$	در حضور MeO
۶/۰۶	$1.03 \times 10^{-5}$	در حضور یون سیانید

در تحقیقی نشان داده شد که با افزودن AO7 (اسید نارنجی ۷) تا مقادیر  $6/5 \text{ mg/l}$ ، تولید هیدروژن بصورت چشمگیری افزایش می‌یابد؛ ولی با افزایش غلظت این آلاینده، علاوه بر کاهش مقدار هیدروژن، زمان رسیدن به بیشینه تولید هیدروژن به تأخیر افتاده و طول موج جذب نیز افزایش می‌یابد [۴، ۱].

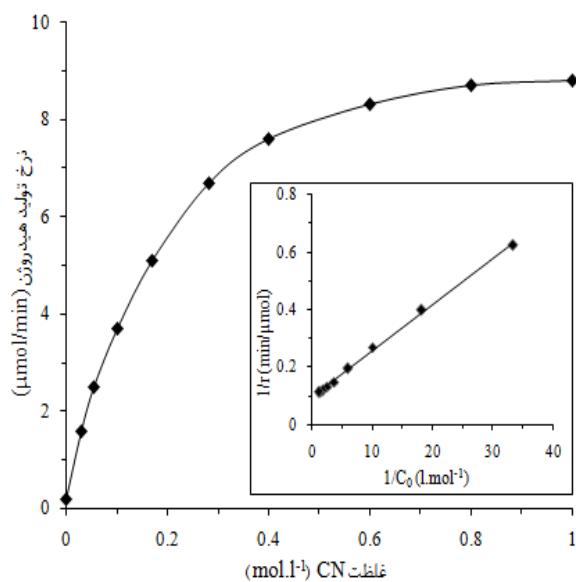
### اثر زمان تابش

شکل‌های ۳ و ۴ تولید فتوکاتالیستی هیدروژن همزمان با حذف MeO و یون سیانید را در طول زمان تابش نور نشان می‌دهد. این نتایج از بررسی نمونه‌ها در شرایط غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$ ، غلظت آلاینده  $0.3 \text{ mol/l}$  و  $\text{pH}=2$  بدست آمده است. مشاهده می‌شود که در غیاب آلاینده‌ها، مقدار تولید هیدروژن بسیار ناچیز است و در حضور این دو آلاینده، متناسب با توانایی آن آلاینده در مصرف حفره و توقف واکنش باز ترکیب الکترون/حفره، تولید هیدروژن رشد خیلی زیادی داشته است.

شکل ۴ تغییرات مقدار هیدروژن و غلظت آلاینده را بر حسب زمان نشان می‌دهد. با افزایش زمان تابش، افزایش تولید هیدروژن و از سویی کاهش غلظت آلاینده حاصل شده است. بعد از مدت ۲۱۰ دقیقه مقدار هیدروژن تولید شده در حضور MeO و یون سیانید به ترتیب  $1650$  و  $1440 \mu\text{mol}$  بوده است. در همین زمان به ترتیب  $9.8\%$  و  $8.5\%$  از MeO و یون سیانید حذف شده است.



شکل ۴- تغییرات غلظت آلاینده‌ها و مقدار تولید هیدروژن بر حسب زمان (غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$ ، غلظت آلاینده  $0.3 \text{ mol/l}$  و  $\text{pH}=2$ )



شکل ۳- نرخ تولید فتوکاتالیستی  $\text{H}_2$  بعنوان تابعی از غلظت CN (زمان ۱۵۰ دقیقه، غلظت کاتالیست  $5 \text{ mg/l}$  و  $\text{pH}=2$ )

شکل ۵ نرخ تولید هیدروژن و همزمان نرخ حذف آلاینده-ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که در دقایق ابتدایی به

در تحقیقی، Patsoura و همکاران نشان دادند که تولید فتوکاتالیستی هیدروژن توسط Pt/TiO<sub>2</sub> در حضور اتانول و متانول در ابتدای زمان تابش بیشترین نرخ را داشته و بعد از گذشت زمان به دلیل کاهش مقدار الکلها به عنوان به دام اندازه حفره، نرخ تولید هیدروژن افت داشته است [۱].

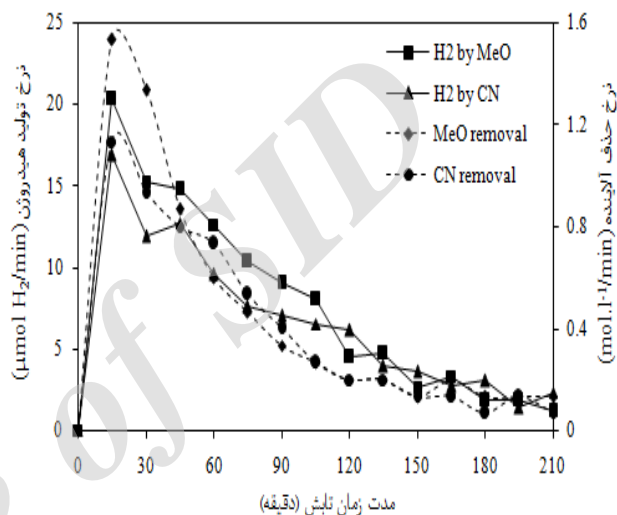
### نتیجه گیری

در این مطالعه تولید فتوکاتالیستی هیدروژن همزمان با حذف آلاینده‌های آلی (متیل نارنجی و یون سیانید) توسط نانوذرات کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-10%ZrO<sub>2</sub> بررسی شد. نتایج نشان داد، حضور مقدار بهینه‌ای از این آلاینده‌ها با مصرف مؤثر حفره، کاهش نرخ بازترکیب الکترون/حفره و در نتیجه افزایش تولید هیدروژن از طریق الکترون‌های تولید شده با نور را به دنبال داشته است. بهبود پارامترهای مؤثر (غلظت آلاینده‌ها، pH و زمان)، این اثر و تولید هیدروژن را تقویت می‌کند.

### References:

1. Patsoura, A., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, 2007. 124(3): p. 94-102.
2. Chatterjee, D. and S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005. 6(2): p. 186-205.
3. Koohestani, H. and S.K. Sadrnezhaad, Photocatalytic Activity of Immobilized Geometries of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015. 24(7): p. 2757-2763.
4. Patsoura, A., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Enhancement of photoinduced

دلیل حضور آلاینده‌ها و مصرف مؤثر حفره‌ها، بازترکیب الکترون-حفره کاهش یافته و نرخ تولید هیدروژن در بیشترین حالت خود می‌باشد. همزمان، نرخ حذف آلاینده‌ها نیز بیشینه است. به مرور زمان و با کاهش مقدار آلاینده در محلول، طبیعتاً نرخ بازترکیب کاهش نداشته و بنابراین نرخ تولید هیدروژن و نیز حذف آلاینده افت می‌کند. این پدیده توسط افرادی زیادی مشاهده و تأیید شده است.



شکل ۵- تغییرات نرخ حذف آلاینده‌ها و نرخ تولید هیدروژن بر حسب زمان (غلظت کاتالیست ۵mg/l، غلظت آلاینده ۰.۳mol/l و pH=۲)

hydrogen production from irradiated Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 64(3): p. 171-179.

5. Li, Y., G. Lu, and S. Li, Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO<sub>2</sub> in the presence of electron donors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002. 152(1): p. 219-228.

6. Zheng, X.-J., et al., Research on photocatalytic H<sub>2</sub> production from acetic acid solution by Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(22): p. 9033-9041.

7. Zielińska, B., E. Borowiak-Palen, and R.J. Kalenczuk, Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(7): p. 1797-1802.
8. Kiwi, J. and M. Grätzel, Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous platinum/ $\text{TiO}_2$  (anatase) dispersions under ultraviolet light. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984. 88(7): p. 1302-1307.
9. Kim, J., Y. Park, and H. Park, Solar Hydrogen Production Coupled with the Degradation of a Dye Pollutant Using  $\text{TiO}_2$  Modified with Platinum and Nafion. *International Journal of Photoenergy*, 2014. 2014.
10. Wang, X. and X.-y. Li, Photocatalytic hydrogen generation with simultaneous organic degradation by a visible light-driven  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  film catalyst. *Materials Science and Engineering: B*, 2014. 181: p. 86-92.
11. Koohestani, H. and S.K. Sadrezaad, Photocatalytic degradation of methyl orange and cyanide by using  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  composite. *Desalination and Water Treatment*, 2016. 57(46): p. 22029-22038.
12. Koohestani, H. and S.K. Sadrezaad, Improvement in  $\text{TiO}_2$  photocatalytic performance by  $\text{ZrO}_2$  nanocompositing and immobilizing. *Desalination and Water Treatment*, 2016. 57(58): p. 28450-28459.
13. Li, Y., G. Lu, and S. Li, Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 2003. 52(5): p. 843-850.
14. Li, Y., G. Lu, and S. Li, Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized  $\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis A: General*, 2001. 214(2): p. 179-185.
15. Kim, J., D. Monllor-Satoca, and W. Choi, Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using  $\text{TiO}_2$  photocatalyst modified with dual surface components. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(6): p. 7647-7656.
16. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis,  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations :a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. 49(1): p. 1-14.
17. Koohestani, H., Photocatalytic removal of chromium (VI) by using  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the presence of cyanide. *Scientific Journal Management System*, 2018. 10(33): p. 31-38.
18. Li, Y., et al., Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over  $\text{ZnS}$ -coated  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  under visible light irradiation. *international journal of hydrogen energy*, 2010. 35(13): p. 7116-7126.