

به کارگیری کلینوپتیلولیت به عنوان پایه نانوتیتانیا به منظور تولید هیدروژن در فرایند شکافت آب

روجیار اکبری سنه^۱، شهرام شریف نیا^{۲*}، غلامرضا مرادی^۲

۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، کردستان
۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، کرمانشاه

چکیده: در این پژوهش، تولید هیدروژن از طریق فرایند شکافت آب بر فتوکاتالیست نانوساختار $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolite}$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اثر حضور پایه کلینوپتیلولیت بر فعالیت فتوکاتالیست، بررسی شد. در این راستا، فتوکاتالیست حاوی ۳۰٪ وزنی از نانوتیتانیا بر کلینوپتیلولیت با استفاده از روش توزیع حالت جامد (SSD) تهیه شد. نمونه‌ها تحت آنالیزهای XRD، FESEM، BET، EDX، FTIR، PL و UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج آنالیزهای شناسایی بیانگر این است که حضور کلینوپتیلولیت افزون بر اینکه منجر به کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره می‌شود، توزیع ذرات TiO_2 را بهبود داده و از تشکیل کلوخه‌ها بر سطح فتوکاتالیست، به مقدار قابل توجهی می‌کاهد. مقدار تولید هیدروژن پس از گذشت زمان ۴ ساعت برابر با $134/16 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ به دست آمد که به تقریب دو برابر مقدار آن با استفاده از TiO_2 خالص است. فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolite}$ پس از ۵ بار استفاده، کمترین کاهش فعالیت را داشت که نشان از پایداری و قابلیت استفاده دوباره این فتوکاتالیست است.

واژگان کلیدی: پایه کلینوپتیلولیت، تولید هیدروژن، تیتانیم دی‌اکسید، شکافت آب، فرایند فتوکاتالیستی.

sharif@razi.ac.ir

سوخت‌های فسیلی با منابع انرژی پاک، بسیار مورد توجه است [۱-۳]. هیدروژن بیشترین گزینه مطرح به عنوان حامل جدید انرژی است. از جمله ویژگی‌هایی که هیدروژن را از سایر گزینه‌های سوختی متمایز می‌کند، می‌توان به فراوانی، انتشار بسیار ناچیز آلاینده‌ها، برگشت پذیر بودن چرخه تولید آن و کاهش اثرات گلخانه‌ای اشاره کرد [۴ و ۵]. در حال حاضر، بیشترین هیدروژن مورد نیاز از طریق فرایند ریفرمینگ بخار آب به دست می‌آید که منجر به تولید و انتشار مقادیر زیادی از گاز کربن دی‌اکسید

۱- مقدمه

توسعه شگرف علم و فن‌آوری در جهان امروز، به ظاهر آسایش و رفاه زندگی بشر را موجب شده است اما این توسعه یافتگی، مایه بروز مشکلات تازه‌ای برای انسان‌ها شده است که از آن جمله می‌توان به آلودگی محیط زیست، تغییرات گسترده آب و هوایی در زمین و غیره اشاره کرد. با توجه به اینکه سوخت‌های فسیلی، آلودگی‌های زیست محیطی بی‌شماری را ایجاد می‌کنند، جایگزینی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۲۵

تابستان ۱۳۹۸ | شماره دوم | سال ششم

www.SID.ir ۷

مزایای متعددی است که عبارتند از: (۱) کاهش بازترکیب الکترون-حفره به عنوان یک فاکتور محدودکننده در فرایندهای فتوکاتالیستی، (۲) بهبود جذب نور به دلیل به دام افتادن TiO_2 در ساختار متخلخل پایه، (۳) تشکیل ذرات ریز TiO_2 بر پایه میکرو که حضور پایه جداسازی ذرات را تسهیل می‌بخشد و (۴) افزایش مساحت سطح و همچنین، افزایش سایت‌های فعال برای واکنش‌های فتوکاتالیستی [۱۶ و ۱۷]. تثبیت TiO_2 بر پایه‌های متفاوت مانند سیلیکا [۱۸ و ۱۹]، کربن فعال [۲۰-۲۲]، رس‌ها و زئولیت‌ها [۲۳-۲۶]، منجر به بهبود عملکرد فتوکاتالیستی شده است. در میان همه پایه‌های متفاوت استفاده شده برای تهیه فتوکاتالیست‌های مؤثر، زئولیت‌ها مواد مناسب‌تری هستند. زئولیت‌ها دارای ویژگی‌های ویژه‌ای مانند مساحت سطح بالا، تخلخل یکنواخت و یک شکل، سامانه بهم پیوسته حفره-کانال، حجم حفره در دسترس، ظرفیت جذب بالا، قابلیت تعویض یونی و انتخاب‌پذیری شکل و اندازه هستند که می‌توانند در طراحی فتوکاتالیست‌ها استفاده شوند [۱۶، ۱۷ و ۳۰-۳۲]. شایان ذکر است که زئولیت‌ها می‌توانند ویژگی فیزیکی نوری ویژه‌ای از خود نشان دهند، مانند کنترل انتقال بار و توانایی انتقال الکترون که در واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار حائز اهمیت است [۱۷].

استفاده از زئولیت‌ها به‌عنوان پایه در فتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا دارای مزایای زیادی است. به‌عنوان مثال، اندازه حفره‌های پایه، می‌تواند اندازه ذره نیم‌رسانا را کنترل کند. اندازه ذره یک فاکتور مهم در فرایند بازترکیب الکترون-حفره در ماده نیم‌رسانای نانو است. به‌طور کلی انتظار می‌رود، کاهش اندازه ذره، بازده فرایند فتوکاتالیستی را افزایش دهد، زیرا بازترکیب بار در توده نیم‌رسانا بین الکترون و حفره‌های تولیدشده که در ذرات نیم‌رسانای بزرگ با اندازه کریستال‌های مشخص غالب است، با کاهش اندازه ذره، کاهش می‌یابد [۳۱]. همچنین، کاهش در اندازه ذره باعث افزایش مساحت سطح و افزایش مکان‌های فعال سطحی در دسترس می‌شود. اتصال فتوکاتالیست‌ها به ساختار میکروحفره زئولیت برای تهیه نانوذرات، یک روش مفید و مؤثر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و پایداری نوری فتوکاتالیست است. نانوذرات کوچک، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را در مقایسه با مواد بالک از خود نشان می‌دهند که این امر به دلیل تغییر در مساحت سطح، باندگپ و ریخت‌شناسی آن‌ها است. همچنین، اتصال فتوکاتالیست

می‌شود [۶]. برای دستیابی به یک روش پاک در تولید هیدروژن و کاهش آلودگی هوا، هیدروژن می‌تواند از طریق منابع تجدیدپذیر مانند آب و با استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند خورشید تولید شود. چالش‌های زیادی در راه تولید هیدروژن از طریق این منابع وجود دارد. یکی از مهمترین آن‌ها، توسعه فرایند فتوکاتالیستی جدید برای تولید پایدار هیدروژن و کاهش هزینه آن نسبت به منابع فسیلی است [۷]. در این میان، یکی از فرایندهای فتوکاتالیستی مورد توجه، که منجر به تولید هیدروژن از طریق منابع پاک و تجدیدپذیر می‌شود، تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب^۱ است [۲ و ۸]. این واکنش، با جذب فوتونی که انرژی برابر یا بیشتر از باند گپ^۲ فتوکاتالیست، داشته باشد، آغاز می‌شود، این امر منجر به تولید فتوالکترون‌های برانگیخته در نوار هدایت^۳ و حفره‌ها در نوار ظرفیت^۴ فتوکاتالیست می‌شود. در نهایت، مولکول‌های آب به ترتیب با کمک الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته، کاهش و اکسایش پیدا کرده و هیدروژن و اکسیژن تولید می‌کنند [۹-۱۱].

در میان نیم‌رساناهای متفاوت، تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی قوی، پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر خوردگی نوری، عمر طولانی جفت‌های الکترون-حفره، سازگاری با محیط زیست، در دسترس بودن و قیمت پایین، گزینه مناسبی به‌عنوان فتوکاتالیست شکافت آب به نظر می‌رسد [۱۴-۱۲]. با این حال، استفاده از TiO_2 به‌عنوان فتوکاتالیست در واکنش شکافت آب، با چالش‌هایی، مواجه است. بازترکیب مجدد سریع جفت‌های الکترون-حفره، مساحت سطح پایین فتوکاتالیست و جداسازی دشوار ذرات ریز TiO_2 از جمله مواردی است که کاربرد TiO_2 را برای تولید هیدروژن در مقیاس بزرگ، محدود می‌سازد [۱۱ و ۱۵]. یکی از راه‌های مؤثر به منظور غلبه بر مشکلات بالا، تثبیت ذرات TiO_2 بر یک پایه متخلخل است. ترکیب مواد متخلخل و نیم‌رسانای TiO_2 در واکنش‌های فتوکاتالیستی، دارای

¹ Splitting water reaction

² Band gap

³ Conduction band

⁴ valence band

کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده به عنوان پایه در این پژوهش، از معدن میانه استان آذربایجان شرقی ایران تهیه شد. اتانول (Merck) و متانول (Merck) به ترتیب به عنوان عامل توزیع کننده و عامل الکترون دهنده استفاده شدند. همچنین، آب دو بار تقطیر برای تهیه فتوکاتالیست و همچنین، آزمایش‌های فتوکاتالیستی تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت.

۱-۲- روش سنتز فتوکاتالیست

فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ با استفاده از روش توزیع حالت جامد (SSD) تهیه شد. ابتدا، TiO_2 در حضور اتانول به عنوان عامل توزیع کننده، به همراه کلینوپتیلولیت به عنوان پایه (با نسبت ۱ g پودر جامد در ۱۰ ml اتانول) در هاون قرار گرفته و سپس، اتانول در حین هم‌زدن، تبخیر شد. نمونه به دست آمده از این روش، در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس، در دمای 500°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. به منظور آماده‌سازی پایه کلینوپتیلولیتی، سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده‌سازی اولیه آسیاب و الک شد. پودر کلینوپتیلولیت به دست آمده با اندازه ذرات ۵۳-۴۴ میکرومتر پس از چندین مرتبه شستشو با آب، خشک شده و به عنوان پایه مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب شیمیایی کلینوپتیلولیت مصرفی با استفاده از آنالیز شیمیایی و براساس درصد وزنی عبارت بود از: MgO : ۱/۱۷، Fe_2O_3 : ۱/۲۹، Al_2O_3 : ۱۴/۷، SiO_2 : ۶۶/۸۵، CaO : ۲/۷۳، K_2O : ۱/۱۲، Na_2O : ۲/۰۸، TiO_2 : ۰/۳۲. در شکل ۱ جزئیات مراحل آماده‌سازی و سنتز پایه زئولیتی و فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ آورده شده است.

به ماتریکس جامدی مانند زئولیت باعث کاهش خوردگی نوری و بهبود فعالیت در کاهش آب می شود [۲۳]. به همین دلیل، به‌تازگی، نیم‌رساناهای تثبیت شده بر زئولیت‌ها، در واکنش‌های فتوکاتالیستی، اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند [۲۸ و ۳۲]. با این حال به دلیل پیچیده و زمانبر بودن فرایند سنتز و قیمت بالای زئولیت‌های سنتزی، استفاده آن‌ها به عنوان پایه، محدودیت‌هایی را ایجاد می‌کند، در مقابل زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با زئولیت‌های سنتزی، ارزاتر بوده و منابع آن‌ها در دسترس‌تر هستند. با در نظر گرفتن پایداری شیمیایی بالا، قیمت پایین، فراوانی و در دسترس بودن، کلینوپتیلولیت می‌تواند به عنوان یک پایه مؤثر در فرایند فتوکاتالیستی تولید هیدروژن، مورد توجه قرار گیرد [۳۳-۳۵]. با این وجود، در زمینه استفاده از ترکیب زئولیت طبیعی با TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب، تاکنون پژوهشی انجام نشده است.

در پژوهش حاضر، فتوکاتالیست TiO_2 بر پایه کلینوپتیلولیت به عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب به منظور تولید هیدروژن، تهیه شد. کلینوپتیلولیت به دلیل کاربرد فراوان و پرمصرف بودن و همچنین، وجود معادن عظیم این نوع زئولیت در ایران انتخاب شد. به این منظور، ترکیب تیتانیم دی‌اکسید-کلینوپتیلولیت حاوی ۳۰٪ وزنی TiO_2 به روش بسیار آسان و ارزان توزیع حالت جامد (SSD) تهیه شد. در بررسی ویژگی فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهایی مانند XRD، FESEM، EDX، BET، FTIR، PL و UV-Vis استفاده شد و در نهایت، مقدار فعالیت فتوکاتالیست سنتزی در تولید هیدروژن در یک محلول آب حاوی متانول به عنوان عامل الکترون دهنده تحت تابش نور فرابنفش بررسی و مقدار آن با مقدار تولید هیدروژن با فتوکاتالیست TiO_2 مورد مقایسه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

نیم‌رسانای مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، تیتانیم دی‌اکسید تجاری (Degussa P-25) دارای ۸۰٪ فاز آناتاز و ۲۰٪ فاز روتایل و مساحت سطح $50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و میانگین اندازه ذره ۲۵ nm است.

۳-۲- تست فتوکاتالیستی

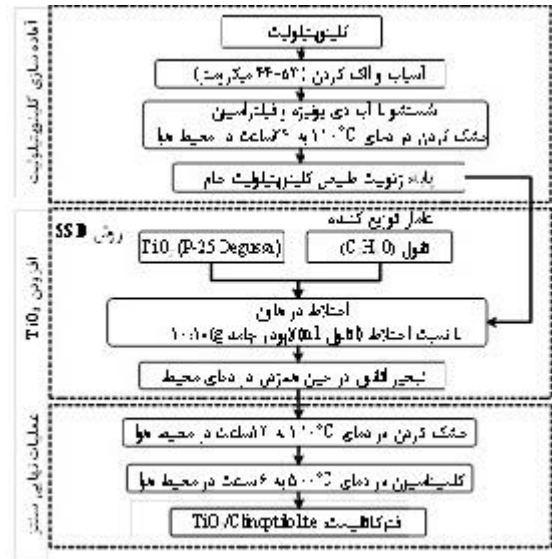
تولید فتوکاتالیستی هیدروژن در یک فتوراکتور کوارتز مجهز به یک سامانه خنک کننده که دمای محلول واکنش را در 25°C ثابت نگه می‌دارد، انجام می‌گیرد. در سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده، منبع نور واکنش شامل سه لامپ جیوه‌ای W ۱۲۵ فشار متوسط است که در خارج از راکتور قرار گرفته است. در هر تست راکتوری، ۲۰ میلی‌گرم فتوکاتالیست در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰٪ حجمی متانول به‌عنوان عامل الکترون‌دهنده، تحت هم‌زدن مغناطیسی پراکنده شده و به مدت ۴ ساعت تحت تابش قرار می‌گیرد. سپس، فتوراکتور به‌طور کامل بسته شده و به منظور تخلیه هوای داخل فتوراکتور، جریانی از گاز هلیوم به مدت ۳۰ دقیقه از داخل آن عبور داده می‌شود. مقدار هیدروژن تولیدی با کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز TCD و با استفاده از ستون Molecular Sieve 5°A اندازه‌گیری شد. در نهایت فعالیت فتوکاتالیستی به صورت واحد $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ گزارش می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ویژگی‌های فتوکاتالیست‌ها

۳-۱-۱- آنالیز XRD

نمودارهای XRD پایه زئولیتی استفاده شده، تیتانیم دی‌اکسید و فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی اجمالی الگوهای XRD این سه نمونه نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های مربوط به تیتانیم دی‌اکسید و کلینوپتیلولیت در نمونه فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ مشاهده می‌شود. پیک‌های موجود در $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ زاویای $11/2^{\circ}$, $22/4^{\circ}$, $22/7^{\circ}$, $26/1^{\circ}$, $28/2^{\circ}$, $30/0^{\circ}$, $32/0^{\circ}$, $2\theta = 9/8^{\circ}$ مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت (JCPDS: 00-025-1349) در فاز مونوکلینیک هستند [۳۶، ۳۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو فازهای آناتاز و



شکل ۱- نمودار جریان سنتز فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$.

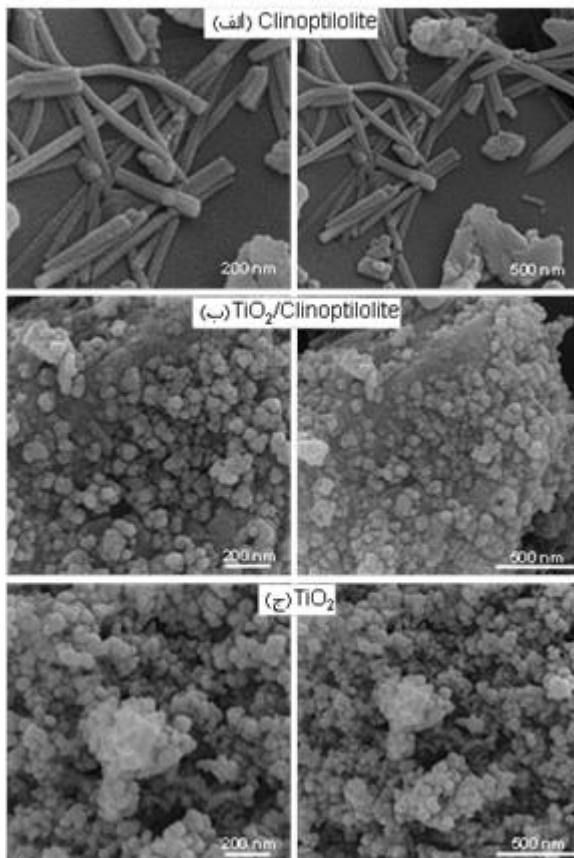
۳-۲- روش‌های تعیین شناسایی فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی ویژگی ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه Siemens D-5000 Diffractometer ساخت کشور آلمان در محدوده 2θ بین ۲ تا ۹۰ درجه و با سرعت روبشی $0.2^{\circ}/\text{s}$ استفاده شد. ریخت‌شناسی سطحی پایه زئولیتی و فتوکاتالیست سنتزی با آنالیز FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر سطح ویژه کاتالیست‌ها به کمک آنالیز BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 ساخت کشور آمریکا به دست آمد. آنالیز EDX برای تعیین عناصر موجود و مقدار پراکندگی آنها بر سطح فتوکاتالیست سنتزی با استفاده از دستگاه Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. گروه‌های عاملی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و با استفاده از طیف‌سنج 4600 Unicam مدل Mattson1000 در گستره‌ی طیفی $400-4000\text{cm}^{-1}$ تعیین و شناسایی شدند. طیف‌های جذب UV-Vis فتوکاتالیست‌ها با استفاده از طیف‌سنجی Jasco مدل V-670 به دست آمد. طیف PL فتوکاتالیست‌ها با استفاده از طیف‌سنجی فلئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی ۲۸۰ nm اندازه‌گیری شد.

⁶ Anatase

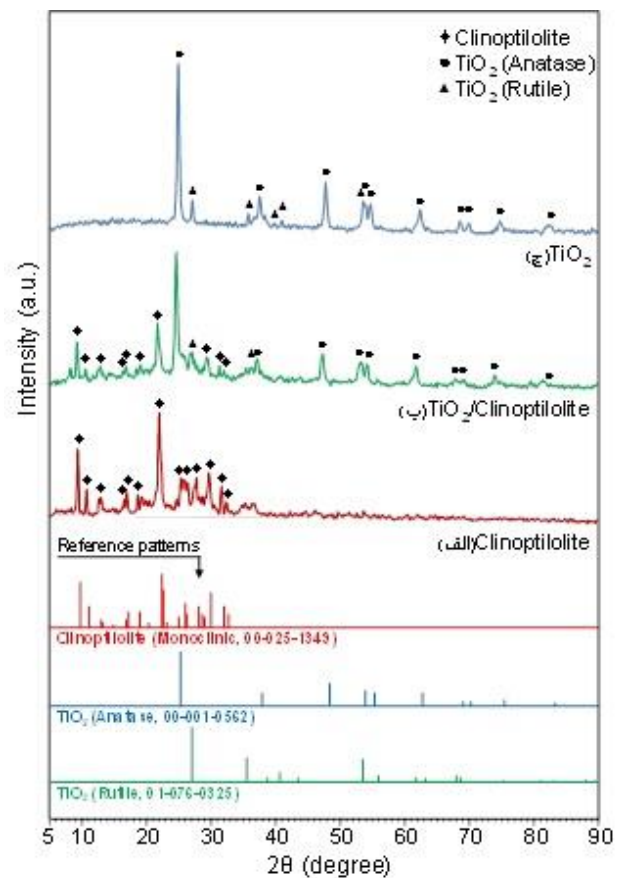
۳-۱-۲- آنالیز FESEM

شکل ۳ نشان دهنده نتایج به دست آمده از آنالیز FESEM برای زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، TiO_2 و نمونه فتوکاتالیست سنتزی است. همانطور که مشاهده می شود، کلینوپتیلولیت خام ساختاری متراکم با ذراتی تیغه ای شکل دارد که در تطابق با کلینوپتیلولیت توصیف شده در مراجع است [۳۶]. با بارگذاری TiO_2 ، ذرات کروی شکل به صورت نانوذره و یا خوشه ای به ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت متصل شده اند. واضح است که فتوکاتالیست سنتز شده دارای نانوذرات سطحی است. حضور این نانوذرات، مکان های فعال بیشتری را فراهم می کنند و منجر به افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نمونه $TiO_2/Clinoptilolite$ می شوند. همچنین، حضور نانوذرات TiO_2 تثبیت شده بر پایه، در ابعاد میکرو منجر به تسهیل فرایند جداسازی شده و در نتیجه آن، قابلیت استفاده مجدد از فتوکاتالیست را افزایش می دهد. با دقت در تصاویر FESEM، می توان دریافت که توزیع اندازه ذرات TiO_2 نسبت به نمونه TiO_2 باریکتر است.



شکل ۳- آنالیز FESEM نمونه های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$.

روتایل ۷ در نمونه های $TiO_2/Clinoptilolite$ و TiO_2 مشاهده می شود. با این وجود، فاز روتایل TiO_2 در نمونه TiO_2 بر زئولیت به سختی قابل تشخیص است. پیک های مشاهده شده در زوایای $2\theta = 27/1^\circ, 35/5^\circ, 40/6^\circ, 53/5^\circ$ [۳۹, ۳۸]، اما این پیک ها در نمونه $TiO_2/Clinoptilolite$ برجسته نیستند و پیک های اصلی مشاهده شده در زوایای $62/7^\circ, 62/7^\circ, 62/7^\circ$ ، $2\theta = 25/2^\circ, 37/9^\circ, 48/3^\circ, 53/8^\circ, 55/3^\circ$ ، آناز در TiO_2 است [۲۹, ۴۰]. با دقت در الگوی XRD نمونه کلینوپتیلولیت، می توان دریافت که با تثبیت TiO_2 بر ساختار کلینوپتیلولیت، پیک های مربوط به فاز کریستالی TiO_2 ظاهر شده و شدت آن ها به وضوح افزایش می یابد. در مقابل شدت پیک های کلینوپتیلولیت، در نمونه های سنتزی کاهش می یابد. این کاهش می تواند به دلیل اثر حضور ماتریس زئولیت در فتوکاتالیست و نشان از حضور نانوذرات TiO_2 بر سطح زئولیت باشد.



شکل ۲- آنالیز XRD نمونه های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$.

⁷ Rutile

۳-۱-۳- آنالیز EDX

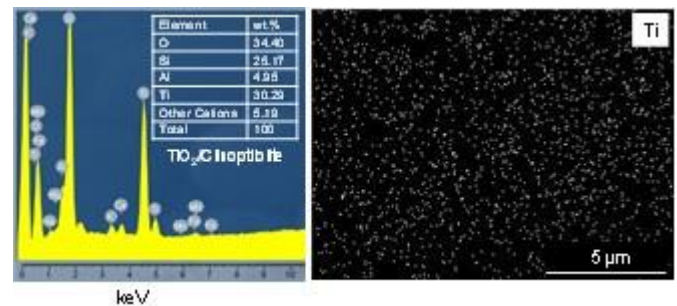
جدول ۱ آنالیز شیمیایی و سطحی نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$.

نام نمونه	روش سنتز	درصد وزنی TiO_2	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	باند گپ (eV)
Clinoptilolite	-	۰	۵۶,۲۳	-
$TiO_2/Clinoptilolite$	SSD	۳۰	۲۵,۲۹	۳,۵
TiO_2	-	۱۰۰	۱۵,۷۳	۳,۲

۳-۱-۲- آنالیز FT-IR

شکل ۵ نتایج حاصل از طیف‌سنجی فروسخ تبدیل فوریه (FTIR)، کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$ در گستره طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. نوارهای 1400 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} مشاهده شده در تمامی نمونه‌ها مربوط به پیوندی ناشی از آب جذب شده به صورت فیزیکی است [۴۲، ۴۳]. همچنین، ارتعاش نشان‌دهنده O-H کششی را می‌توان در حدود طول موج 3420 cm^{-1} مشاهده کرد [۴۴، ۴۵]. طیف FTIR نمونه TiO_2 خالص در شکل ۵-ج) نشان‌دهنده حضور نوارهایی در فرکانس‌های پایین (زیر 1000 cm^{-1}) است که بیانگر ارتعاش پیوندهای Ti-O-Ti کششی است [۲، ۴۶]. با مقایسه طیف‌های FTIR نمونه TiO_2 خالص و نمونه فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$ ، تغییرات به وضوح قابل مشاهده است. نمونه فتوکاتالیست سنتزی، ارتعاشات ساختاری مربوط به زئولیت‌ها را دارا است که مشابه با طیف کلینوپتیلولیت خالص است که به دلیل حضور TiO_2 ، شدت نوارهای ارتعاشی زئولیتی در نمونه فتوکاتالیست سنتزی کاهش یافته است. به این ترتیب نوارهای ظاهر شده در گستره 720 cm^{-1} ، 1040 cm^{-1} و $600-460\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به کشش نامتقارن، کشش متقارن و تغییر شکل پیوند O-T-O هستند [۴۷ و ۴۸]. این ارتعاشات ناشی از پیوندهای داخلی ساختار چهاروجهی $(Al) TO_4$ یا $(T=Si)$ شبکه‌های زئولیت هستند. همچنین، ارتعاشات ناحیه بین 460 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مربوط به پیوندهای خارجی ساختار چهاروجهی TO_4 هستند. این پیوندها، حاکی از آن است که حلقه‌های دوتایی آن‌ها که شامل پنج اتم است را، همچنان می‌توان مشاهده کرد [۳۳، ۳۶ و ۴۸]. ظهور ارتعاشات ساختاری زئولیت در نمونه فتوکاتالیست سنتزی، مؤید این مطلب است که پس از بارگذاری TiO_2 ، ساختار کلینوپتیلولیت تخریب نشده و

به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده و نیز مقدار توزیع ذرات تیتانیا به‌عنوان فاز فعال در فتوکاتالیست سنتز شده، از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. نتایج آنالیز عنصری نمونه سنتزی حضور تمامی عناصر مورد استفاده در سنتز و همچنین، عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه را نشان می‌دهد. همچنین، ترکیب درصد وزنی سطحی Ti (شکل ۴) بر پایه کلینوپتیلولیت با مقدار اسمی Ti^4 مورد استفاده در سنتز آن نزدیک بوده که در کنار مشاهدات بالا بنحوی صحت سنتز آنها را تأیید می‌کند. تصویر مربوط به پراکندگی ذرات تیتانیم در نمونه سنتزی بیانگر توانایی پایه در توزیع هر چه بهتر ذرات تیتانیم است، این امر را می‌توان به دلیل تماس خوب ذرات Ti و کلینوپتیلولیت، دانست. بنابراین، افزایش برخورد متقابل بین TiO_2 و پایه زئولیتی، منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیست می‌شود.



شکل ۴- آنالیز EDX فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$.

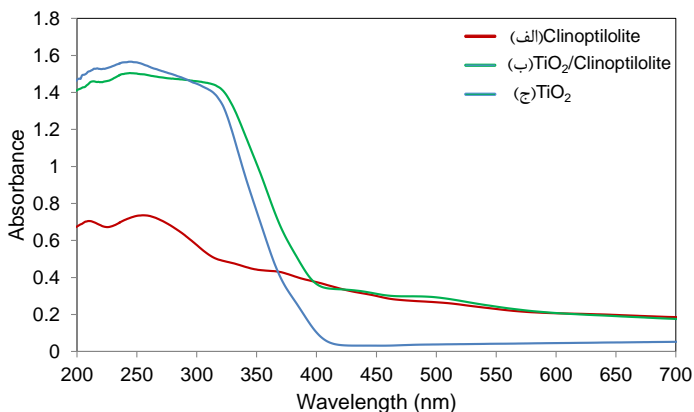
۳-۱-۴- آنالیز سطح ویژه BET

نتایج حاصل از تعیین مساحت سطح ویژه کلینوپتیلولیت، TiO_2 و فتوکاتالیست سنتزی در جدول ۱ آورده شده است. مساحت سطح ویژه کلینوپتیلولیت و TiO_2 خالص به ترتیب برابر با $15/73\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $56/23\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ به دست آمده است که تطابق خوبی با مقادیر گزارش شده در مراجع دارد [۳۳، ۴۱]. همانگونه که انتظار می‌رفت، سطح ویژه کلینوپتیلولیت پایین است. همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود، نمونه فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با زئولیت خام، سطح ویژه بالاتری دارد، که این امر می‌تواند به دلیل قرارگیری نانوذرات TiO_2 بر سطح یا درون حفره‌های زئولیت طبیعی باشد.

⁸ Nominal

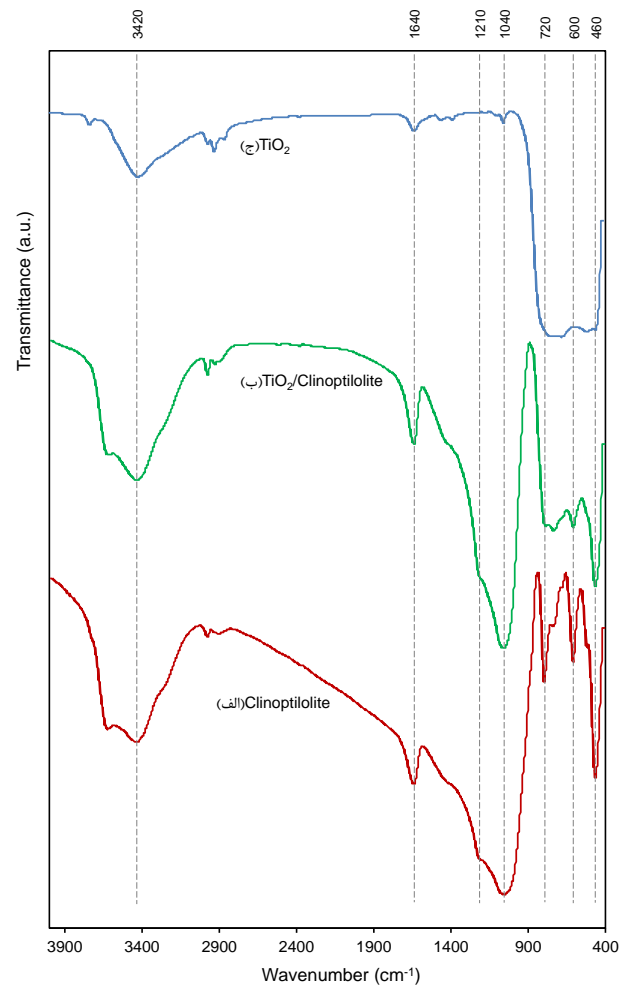
۳-۱-۵- آنالیز UV-Vis

طیف‌های جذب UV-Vis، نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$ ، در شکل ۶ نشان داده شده است. جذب نور در نمونه کلینوپتیلولیت، مشاهده نمی‌شود. لبه‌های جذب در فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با TiO_2 خالص با طول موج جذب در حدود 400 nm با یک جابجایی آبی^۹، طول موج جذب کوتاهتری در حدود 390 nm را از خود نشان می‌دهد. این جابجایی در ناحیه جذب به سمت طول موج کوتاهتر برای فتوکاتالیست سنتزی نسبت به TiO_2 خالص را به اثر تدریجی^{۱۰} می‌توان مرتبط دانست که به دلیل کاهش اندازه ذرات TiO_2 در طول فرایند توزیع TiO_2 بر سطح ژئولیت است [۵۲-۵۰]. مقدار باندگپ (E_g) نمونه‌ها براساس نمودار تاوک^{۱۱} و تابع کوبلکا-مانک^{۱۲} در مقابل انرژی فوتون، محاسبه می‌شود [۱، ۲۸]. باندگپ محاسبه شده برای فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با TiO_2 خالص از $3/2\text{ eV}$ به $3/5\text{ eV}$ افزایش می‌یابد (جدول ۱). زمانیکه بر کلینوپتیلولیت قرار می‌گیرد، افزایش باندگپ فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با TiO_2 خالص، نشان از کاهش اندازه ذرات TiO_2 است که در مراجع نیز برای فتوکاتالیست‌های TiO_2 پایه‌دار، گزارش شده است [۵۱ و ۵۲]. به این ترتیب آنالیز DRUVS مؤید توزیع مناسب TiO_2 بر کلینوپتیلولیت است که این امر با نتیجه آنالیز EDX به‌طور کامل همخوانی دارد.



شکل ۶- آنالیز UV-vis، نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست

به‌طور کامل حفظ می‌شود که این امر با نتایج حاصل از آنالیز XRD مطابقت دارد. عدم ظهور نوارد در طول موج 960 cm^{-1} می‌تواند بیانگر ارتعاش کششی غیرمتقارن پیوندهای Ti-O-Si باشد، که نشان‌دهنده عدم جایگزینی سایت‌های Si چهاروجهی با اتم‌های Ti در طول فرایند سنتز است [۲۳ و ۴۹]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که TiO_2 ، بر سطح کلینوپتیلولیت قرار گرفته است که این امر با توجه به بکارگیری روش سنتز SSD، قابل انتظار بود.



شکل ۵- آنالیز FTIR نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$.

⁹ Blue shift

¹⁰ Quantization effect

¹¹ Tauc plot

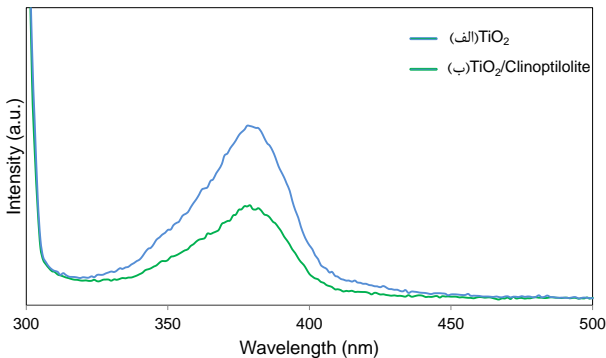
¹² Kubelka-Munk function

سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$.

در نمونه فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ ، بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره افزایش یافته و در نتیجه آن تولید هیدروژن افزایش پیدا می‌کند.

۳-۱-۶- آنالیز PL

طیف‌های نشر فتولومینسانس^{۱۳} (PL)، به‌منظور ارزیابی مقدار بازترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره تولید شده در مواد نیم‌رسانا به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. شدت کمتر در آنالیز PL نشان‌دهنده کاهش بازترکیب الکترون-حفره و در نتیجه افزایش بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره تولید شده، است [۵۳-۵۵]. شکل ۷ طیف‌های PL نمونه‌های TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ را که تحت شرایط یکسان در طول موج ۲۸۰ nm برانگیخته شده‌اند را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که در هر دو نمونه، سیگنال PL، در حدود ۳۸۰ nm ظاهر می‌شود. این سیگنال‌های ظاهر شده در آنالیز PL از فضاهای خالی اکسیژن^{۱۴} سطحی و عیوب TiO_2 ، نتیجه می‌شود [۵۶]. همانگونه که مشاهده می‌شود سیگنال PL در نمونه فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ بسیار ضعیف‌تر از سیگنال مشاهده شده در نمونه TiO_2 خالص است. شدت بیشتر سیگنال PL در نمونه TiO_2-P25 ، نشان‌دهنده سرعت بالای بازترکیب مجدد جفت الکترون-حفره است. از این رو با بارگذاری TiO_2 بر کلینوپتیلولیت، کاهش قابل توجه‌ای در سیگنال PL مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل انتقال الکترون‌ها از TiO_2 برانگیخته شده به کلینوپتیلولیت و جدایش مؤثر حامل‌های بار باشد. همچنین، زئولیت، شرایط تشکیل فاز آاناتاز را فراهم کرده و انتقال از فاز آاناتاز به فاز روتایل را محدود می‌سازد و به این ترتیب جای خالی اکسیژن و عیوب ذاتی TiO_2 را کاهش می‌دهد [۵۵]. با توجه به این نتایج، می‌توان دریافت که



شکل ۷- آنالیز PL، نمونه‌های TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$.

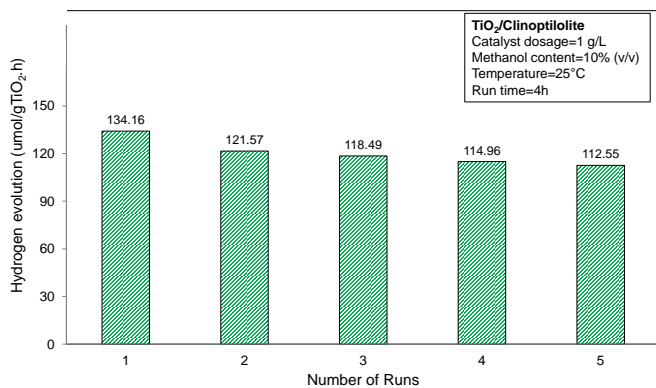
۳-۲- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تولید هیدروژن

مقدار فعالیت در تولید هیدروژن با استفاده از نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ ، در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب تحت تابش نور UV به مدت ۴ ساعت در شکل ۸ نشان داده شده است. آزمایش‌ها، نشان‌دهنده آن است که در نمونه کلینوپتیلولیت تحت تابش، هیدروژن تولید نمی‌شود و به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که TiO_2 ، تنها فاز فعال موجود در فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ ، است و حضور کلینوپتیلولیت، اثر قابل توجه‌ای بر عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 ، داشته و به همین جهت، فعالیت فتوکاتالیستی در نمونه فتوکاتالیست سنتری $TiO_2/Clinoptilolite$ در مقایسه با TiO_2 خالص، بهبود یافته است. این امر می‌تواند به دلیل، افزایش بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره، توزیع بهتر ذرات TiO_2 و انباشتگی کمتر ذرات TiO_2 در نمونه فتوکاتالیست سنتری باشد که با نتایج به‌دست آمده از آنالیزهای PL، EDX، UV-Vis و FESEM همخوانی دارد. مقدار تولید هیدروژن با فتوکاتالیست

¹³ photoluminescence

¹⁴ Oxygen vacancies

فتوکاتالیست استفاده شده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شده است. توانایی واکنش شکافت آب به منظور تولید هیدروژن پس از پنج بار تست فتوکاتالیستی، نشان از قابلیت استفاده مجدد مناسب و مطلوب فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، برای تولید هیدروژن دارد. این امر می‌تواند به دلیل حضور کلینوپتیلولیت به عنوان پایه باشد که توزیع یکنواخت نانوذرات TiO_2 و کاهش انباشتگی این ذرات را سبب می‌شود و این نتیجه در تطابق کامل با آنالیزهای EDX، UV-Vis و FESEM است.

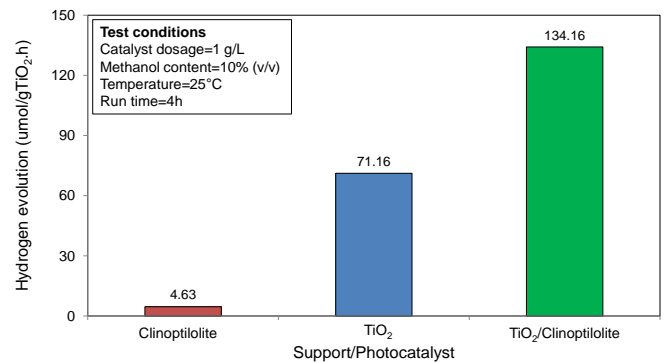


شکل ۱۰- ارزیابی قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ در تولید هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب.

۴- نتیجه گیری

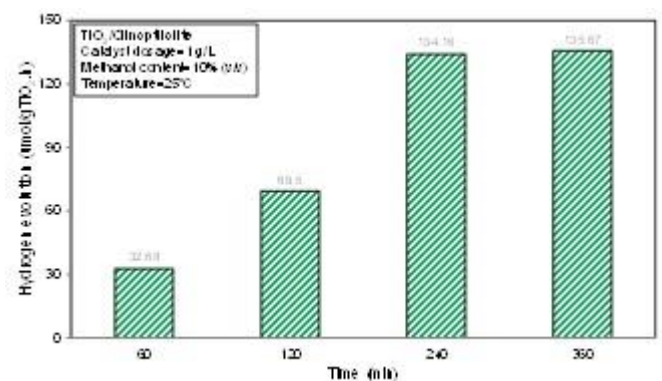
براساس نتایج به دست آمده، بکارگیری کلینوپتیلولیت به عنوان یک پایه ارزان قیمت و در دسترس، سبب بهبود قابل توجه فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در واکنش شکافت آب شده است. استفاده از کلینوپتیلولیت، نه تنها، منجر به کاهش بازترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود بلکه توزیع ذرات TiO_2 را بهبود داده و از تجمع این ذرات و تشکیل کلوخه‌ها بر سطح فتوکاتالیست می‌کاهد. همچنین، کاهش ناچیز عملکرد حاصل از استفاده چند باره از ترکیب فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، بیانگر آن است که این نوع ساختار می‌تواند به عنوان گزینه بسیار خوبی برای واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب و تولید هیدروژن در نظر گرفته شود.

سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، برابر با $134.16 \mu\text{mol.h}^{-1}$ است که این مقدار دو برابر مقدار هیدروژن تولیدی با استفاده از TiO_2 خالص است ($71.16 \mu\text{mol.h}^{-1}$).



شکل ۸- مقدار تولید هیدروژن توسط نمونه‌های کلینوپتیلولیت، TiO_2 خالص و فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$.

شکل ۹ مقدار تولید هیدروژن را نسبت به زمان، با استفاده از فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، نشان می‌دهد. تحت تابش نور، با گذشت زمان، مقدار تولید هیدروژن، افزایش می‌یابد تا زمانی که به حالت اشباع رسیده و میزان تولید هیدروژن به طور تقریب ثابت شود. رسیدن به حالت اشباع به معنی غیرفعال شدن کاتالیست ناست بلکه به معنی برقراری تعادل بین واکنش اصلی و واکنش عکس آن یعنی تولید آب است.



شکل ۹- مقدار تولید هیدروژن نسبت به زمان با فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$.

قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، تحت شرایط مشابه و با استفاده از

hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 2144-55, 2008.

[8] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka and G. Colón, “Cu–TiO₂ systems for the photocatalytic H₂ production: Influence of structural and surface support features,” *Appl. Catal. B: Environ.*, 179, 468-78, 2015.

[9] A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253-78, 2009.

[10] S. Xu, and D.D. Sun, “Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 6096-104, 2009.

[11] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 401-25, 2007.

[12] Wang C., Shi H., Li Y., “Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts”, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 6873-7, 2011.

[13] M. Hakamizadeh, S. Afshar, A. Tadjarodi, R. Khajavian, M.R. Fadaie and B. Bozorgi, “Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 7262-9, 2014.

[14] J. Romão, R. Salata, S-Y. Park and G. Mul, “Photocatalytic methanol assisted production of hydrogen with simultaneous degradation of methyl orange,” *Appl. Catal. A:Gen.*, 518, 206-12, 2016.

مراجع

[1] L.S. Yoong, F.K. Chong and B.K. Dutta, “Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light,” *Energy*, 34, 1652-61, 2009.

[2] H. Li and X. Cui, “A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 19877-86, 2014.

[3] S. Xu, J. Ng, A.J. Du, J. Liu and D.D. Sun, “Highly efficient TiO₂ nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 6538-45, 2011.

[4] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai and D.D. Sun, “Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation from water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5254-61, 2010.

[5] L. Long, J. Li, L. Wu and X. Li, “Enhanced photocatalytic performance of platinized CdS/TiO₂ by optimizing calcination temperature of TiO₂ nanotubes,” *Mater. Sci. Semicond. Process*, 26, 107-11, 2014.

[6] N. Dubey, S.S. Rayalu, N.K. Labhsetwar and S. Devotta, “Visible light active zeolite-based photocatalysts for hydrogen evolution from water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 5958-66, 2008.

[7] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C.R. López, M. Nereida Suárez and J.M. Doña Rodríguez, “Efficient and affordable

behaviors of dichloromethane,” J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 103, 153-7, 1997.

[23] S. Gomez, C.L. Marchena, L. Pizzio and L. Pierella, “Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution,” J. Hazard. Mater., 258-259, 19-26, 2013.

[24] S. Shen and L. Guo, “Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting,” Catal. Today, 129, 414-20, 2007.

[25] V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K.V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan and K. Tanaka, “An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂+HZSM-5 zeolite combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol,” Appl. Catal. A:Gen., 234, 155-65, 2002.

[26] M. Mahalakshmi, S. Vishnu Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, “Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂,” J. Hazard. Mater., 161, 336-43, 2009.

[27] N. Dubey, N.K. Labhsetwar, S. Devotta and S.S. Rayalu, “Hydrogen evolution by water splitting using novel composite zeolite-based photocatalyst,” Catal. Today, 129, 428-34, 2007.

[28] C. Jiang, K.Y. Lee, C.M.A. Parlett, M.K. Bayazit, C.C. Lau and Q. Ruan, “Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production,” Appl. Catal. A:Gen., 521, 133-9, 2016.

[29] C. Wang, H. Shi H and Y. Li, “Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-

[15] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu and M. Kassim, “Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review,” Renew. Sust. Energ. Rev., 43, 599-610, 2015.

[16] A. Taheri Najafabadi and F. Taghipour, “Physicochemical impact of zeolites as the support for photocatalytic hydrogen production using solar-activated TiO₂-based nanoparticles”, Energ. Convers. Manage., 82, 106-13, 2014.

[17] A. Chica, “Visible light active zeolite-based photocatalysts for hydrogen evolution from water,” ISRN Chem. Eng., 2013, 1-19, 2013.

[18] S. Ikeda, K. Hirao, S. Ishino, M. Matsumura and B. Ohtani, “Preparation of platinized strontium titanate covered with hollow silica and its activity for overall water splitting in a novel phase-boundary photocatalytic system,” Catal. today, 117, 343-9, 2006.

[19] Y. Xu, W. Zheng and W. Liu, “Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂,” J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 122, 57-60, 1999.

[20] J-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine and S. Malato, “Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension,” Catal. today, 54, 255-65, 1999.

[21] S.K. Parayil, H.S. Kibombo and R.T. Koodali, “Naphthalene derivatized TiO₂-carbon hybrid materials for efficient photocatalytic splitting of water,” Catal. Today, 199, 8-14, 2013.

[22] T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, “Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation

- [36] F. Rahmani, M. Haghghi and S. Mahboob, "CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability," *Ultrason Sonochem*, 33, 150-63, 2016.
- [37] M. Bahrami and A. Nezamzadeh-Ejehieh, "Effect of the supported ZnO on clinoptilolite nano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution," *Mater. Sci. Semicond. Process*, 30, 275-84, 2015.
- [38] Z. Yan, X. Yu, Y. Zhang, H. Jia, Z. Sun and P. Du, "Enhanced visible light-driven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, 160-161, 173-8, 2014.
- [39] T. Sreethawong, C. Junbua, and S. Chavadej, "Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst," *J. Power Sources.*, 190, 513-24, 2009.
- [40] I. Chiu, S.X. Lin, C.T. Kao and R.J. Wu, "Promoting hydrogen production by loading PdO and Pt on N-TiO₂ under visible light," *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 14574-80, 2014.
- [41] M.T. Merajin, S. Sharifnia, S.N. Hosseini and N. Yazdanpour, "Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) to high value products using TiO₂ nanoparticles supported on stainless steel webnet," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 239-46, 2013.
- [42] F. Rahmani, M. Haghghi, Y. Vafaeian and P. Estifae, "Hydrogen production via CO₂ reforming doped TiO₂ photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, 258, 4328-33, 2012.
- [30] Q. Sun, X. Hu, S. Zheng, Z. Sun, S. Liu and H. Li, "Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite," *Powder Technol.*, 274, 88-97, 2015.
- [31] S. Liu, M. Lim and R. Amal, "TiO₂-coated natural zeolite: Rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration," *Chem. Eng. Sci.*, 105, 46-52, 2014.
- [32] A. Taheri Najafabadi and F. Taghipour, "Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the zeolite-supported TiO₂-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 248, 1-7, 2012.
- [33] F. Rahmani, M. Haghghi and M. Amini, "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *J. Ind. Eng. Chem.*, 31, 142-55, 2015.
- [34] S. Khodadoust, A. Sheini and N. Armand, "Photocatalytic degradation of monoethanolamine in wastewater using nanosized TiO₂ loaded on clinoptilolite," *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 92, 91-5, 2012.
- [35] S. Ko, P.D. Fleming, M. Joyce and P. Ari-Gur, "High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity," *Mater. Sci. Eng. B Solid. State Mater. Adv. Technol.*, 164, 135-9, 2009.

- dinitroaniline aqueous solution,” J. Ind. Eng. Chem., 26, 315-21, 2015.
- [49] W. Zhang, F. Bi, Y. Yu and H. He, “Phosphoric acid treating of ZSM-5 zeolite for the enhanced photocatalytic activity of TiO₂/HZSM-5,” J. Mol. Catal. A: Chem., 372, 6-12, 2013.
- [50] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii and M. Honda, “Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt,” J. Phys. Chem. B, 101, 2632-6, 1997.
- [51] A.H. Alwash, A.Z. Abdullah and N. Ismail, “Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water,” J. Hazard. Mater., 233-234, 184-93, 2012.
- [52] H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe and H. Yamaura, “Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites,” Catal. Today, 120, 158-62, 2007.
- [53] J.D. Lin, S. Yan, Q.D. Huang, M.T. Fan, Y.Z. Yuan and T.T.Y. Tan, “TiO₂ promoted by two different non-noble metal cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ evolution,” Appl. Surf. Sci., 309, 188-93, 2014.
- [54] T. Sun, E. Liu, J. Fan, X. Hu, F. Wu and W. Hou, “High photocatalytic activity of hydrogen production from water over Fe doped and Ag deposited anatase TiO₂ catalyst synthesized by solvothermal method,” Chem. Eng. J., 228, 896-906, 2013
- [55] P. Cheng, Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. Chen and W. Shangguan, “TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method,” J. Power Sources., 272, 816-27, 2014.
- [43] F. Rahmani and M. Haghghi, “C₂H₆/CO₂ oxidative dehydrogenation (ODH) reaction on nanostructured CrAPSO-34 catalyst: One-pot hydrothermal vs. conventional hydrothermal/impregnation catalyst synthesis,” Korean J. Chem. Eng., 33, 2555-66, 2016.
- [44] F. Rahmani and M. Haghghi, “Sono-dispersion of Cr over nanostructured LaAPSO-34 used in CO₂ assisted dehydrogenation of ethane: Effects of Si/Al ratio and La incorporation,” J. Nat. Gas Sci. Eng., 27, 1684-701, 2015.
- [45] G. Guo, Y. Hu, S. Jiang and C. Wei, “Photocatalytic oxidation of NO_x over TiO₂/HZSM-5 catalysts in the presence of water vapor: Effect of hydrophobicity of zeolites,” J. Hazard. Mater., 223-224, 39-45, 2012.
- [46] P.K. Dubey, P. Tripathi, R.S. Tiwari, A.S.K. Sinha and O.N. Srivastava, “Synthesis of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production,” Int. J. Hydrogen Energy, 39, 16282-92, 2014.
- [47] H.B. Yener, M. Yılmaz, Ö. Deliismail, S.F. Özkan and Ş.Ş. Helvacı, “Clinoptilolite supported rutile TiO₂ composites: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity on the degradation of terephthalic acid,” Sep. Purif. Technol., 173, 17-26, 2017.
- [48] H. Zabihi-Mobarakeh and A. Nezamzadeh-Ejhieh, “Application of supported TiO₂ onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-

production from splitting water” Int. J. Hydrogen Energy, 37, 2224-30, 2012..



Utilization of Clinoptilolite as a Support of Nano-titania for Hydrogen Production via Water Splitting Process

Rojiar.Akbari sene^a, Shahram.Sharifnia*^b, Gholamreza.Moradi^b

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

^b Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

Abstract: Hydrogen evolution via water splitting was investigated over the nanostructured TiO₂/clinoptilolite photocatalyst with the aim of exploring the natural zeolitic support potential on the photocomposite reactivity. To this aim, a clinoptilolite supported TiO₂ photocatalyst with 30 wt% titania content was synthesized by the facile solid state dispersion (SSD) method. The samples were characterized by XRD, FESEM, EDX, BET, FTIR, PL and UV-vis techniques. The characterization results indicated that clinoptilolite utilization could not only reduce the recombination of electron-hole pairs but also promote the distribution of metallic particles and decrease the TiO₂ particle agglomerations. The high photocatalytic activity, 134.16 μmol g⁻¹ h⁻¹, was obtained for the TiO₂/clinoptilolite sample which was about 2 times more than that of bare TiO₂. Furthermore, TiO₂/clinoptilolite photocatalyst showed sufficient reusability, making it a good choice for photocatalytic water splitting applications.

Keywords: Clinoptilolite Support, Hydrogen Production, Titanium Dioxide, Water Splitting, Photocatalysis.