

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

روحیار اکبری سنه<sup>۱</sup>، شهرام شریف نیا<sup>۲\*</sup>، غلامرضا مرادی<sup>۲</sup>

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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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، برگشت‌پذیر 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

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<sup>۱</sup> است [۲ و ۸]. این واکنش، با جذب فوتونی که انرژی برابر یا بیشتر از باند گپ<sup>۲</sup> فتوکاتالیست، داشته باشد، آغاز می‌شود، این امر منجر به تولید فتوالکتردهای برانگیخته در نوار هدایت<sup>۳</sup> و حفره‌ها در نوار ظرفیت<sup>۴</sup> 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 ( $\text{TiO}_2$ ) 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 [۱۲-۱۴]. با این حال، استفاده از  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  از جمله مواردی است که کاربرد  $\text{TiO}_2$  را برای تولید هیدروژن در مقیاس بزرگ، محدود می‌سازد [۱۱ و ۱۵]. یکی از راه‌های مؤثر به منظور غلبه بر مشکلات بالا، تثبیت ذرات  $\text{TiO}_2$  بر یک پایه متخلخل است. ترکیب مواد متخلخل و نیم‌رسانای  $\text{TiO}_2$  در واکنش‌های فتوکاتالیستی، دارای

<sup>1</sup> Splitting water reaction

<sup>2</sup> Band gap

<sup>3</sup> Conduction band

<sup>4</sup> valence band

مزایای متعددی است که عبارتند از: (۱) کاهش بازترکیب الکترون-حفره به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده در فرایندهای فتوکاتالیستی، (۲) بهبود جذب نور به دلیل به دام افتادن  $\text{TiO}_2$  در ساختار متخلخل پایه، (۳) تشکیل ذرات ریز  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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 استفاده‌شده 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

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،  $\text{TiO}_2$  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  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس، در دمای  $500^\circ\text{C}$  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:  $\text{MgO}$ : ۱/۱۷،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : ۱/۲۹،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ۱۴/۷،  $\text{SiO}_2$ : ۶۶/۸۵،  $\text{CaO}$ : ۲/۷۳،  $\text{K}_2\text{O}$ : ۱/۱۲،  $\text{Na}_2\text{O}$ : ۲/۰۸،  $\text{TiO}_2$ : 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  $\text{TiO}_2$  به عنوان فتوکاتالیست در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب، تاکنون پژوهشی انجام نشده است.

در پژوهش حاضر، فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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

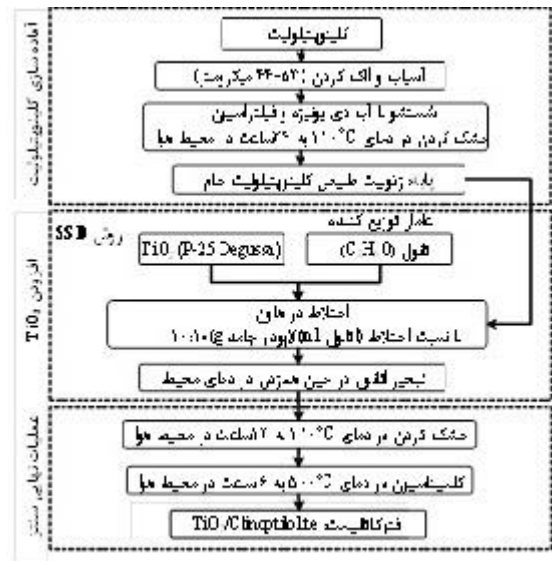
تولید فتوکاتالیستی هیدروژن در یک فتوراکتور کوارتز مجهز به یک سامانه خنک کننده که دمای محلول واکنش را در  $25^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه می‌دارد، انجام می‌گیرد. در سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده، منبع نور واکنش شامل سه لامپ جیوه‌ای  $125\text{ W}$  فشار متوسط است که در خارج از راکتور قرار گرفته است. در هر تست راکتوری،  $20$  میلی‌گرم فتوکاتالیست در  $200$  میلی‌لیتر محلول حاوی  $10\%$  حجمی متانول به‌عنوان عامل الکترون‌دهنده، تحت هم‌زدن مغناطیسی پراکنده شده و به مدت  $4$  ساعت تحت تابش قرار می‌گیرد. سپس، فتوراکتور به‌طور کامل بسته شده و به منظور تخلیه هوای داخل فتوراکتور، جریانی از گاز هلیوم به مدت  $30$  دقیقه از داخل آن عبور داده می‌شود. مقدار هیدروژن تولیدی با کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز TCD و با استفاده از ستون  $5^{\circ}\text{A}$  Molecular Sieve 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  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  زوایای  $11/2^{\circ}$ ,  $22/4^{\circ}$ ,  $22/7^{\circ}$ ,  $26/1^{\circ}$ ,  $28/2^{\circ}$ ,  $30/0^{\circ}$ ,  $32/0^{\circ}$ ,  $2\theta = 9/8^{\circ}$  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  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .

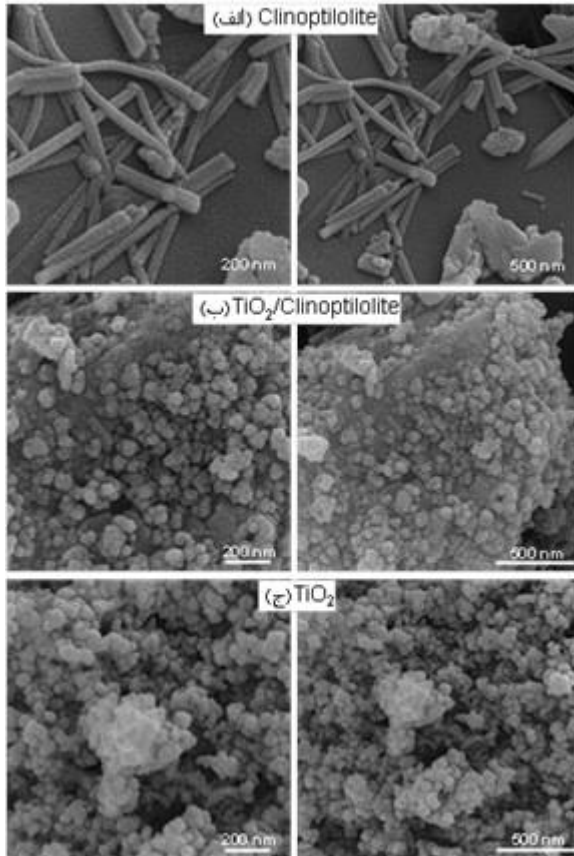
#### ۳-۲- روش‌های تعیین شناسایی فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی ویژگی ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه XRD Siemens D-5000 ساخت کشور آلمان در محدوده  $2\theta$  بین  $2$  تا  $90$  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 Unicam 4600 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 فلوئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی  $280\text{ nm}$  اندازه‌گیری شد.

<sup>6</sup> Anatase

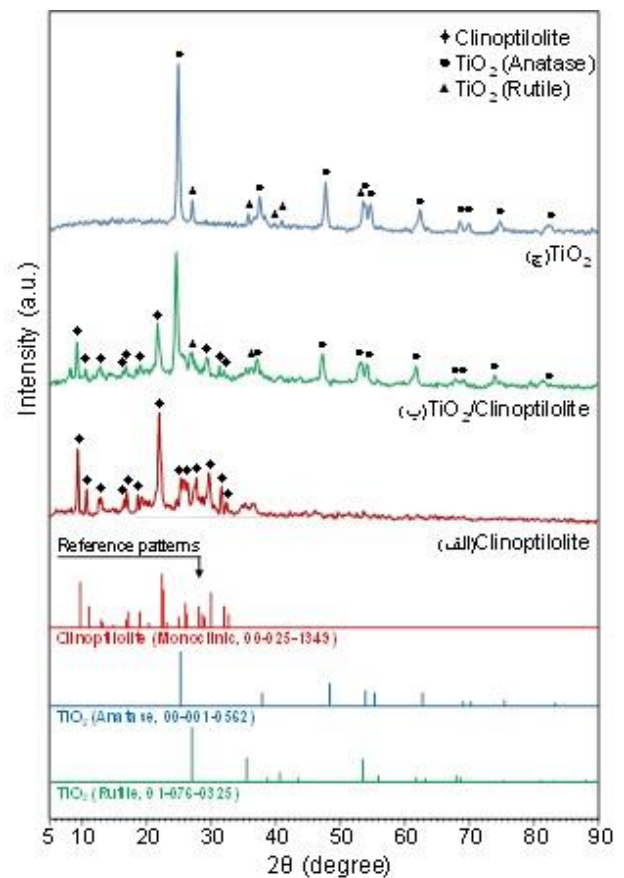
### ۳-۱-۲- آنالیز FESEM

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  $62/7^\circ, 25/2^\circ, 37/9^\circ, 48/3^\circ, 53/8^\circ, 55/3^\circ$ ، 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  $TiO_2/Clinoptilolite$ .

<sup>7</sup> 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  $1400\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  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  $3420\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد [۴۴، ۴۵]. طیف FTIR نمونه  $TiO_2$  خالص در شکل ۵-ج) نشان‌دهنده حضور نوارهایی در فرکانس‌های پایین (زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $720\text{ cm}^{-1}$ ،  $1040\text{ cm}^{-1}$  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  $460\text{ cm}^{-1}$  و  $600\text{ cm}^{-1}$  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  $TiO_2/Clinoptilolite$ .

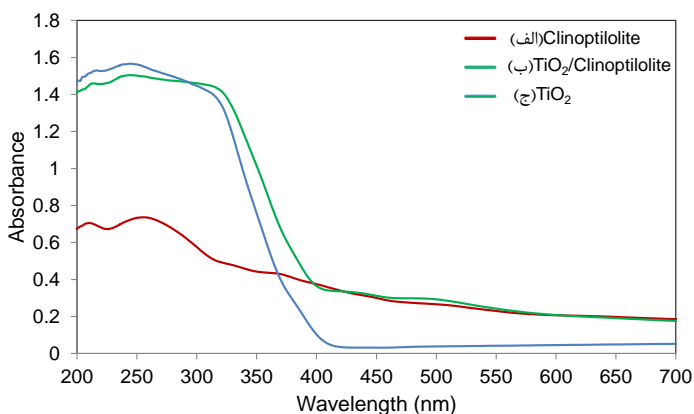
## ۳-۱-۴- آنالیز سطح ویژه BET

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.

<sup>8</sup> Nominal

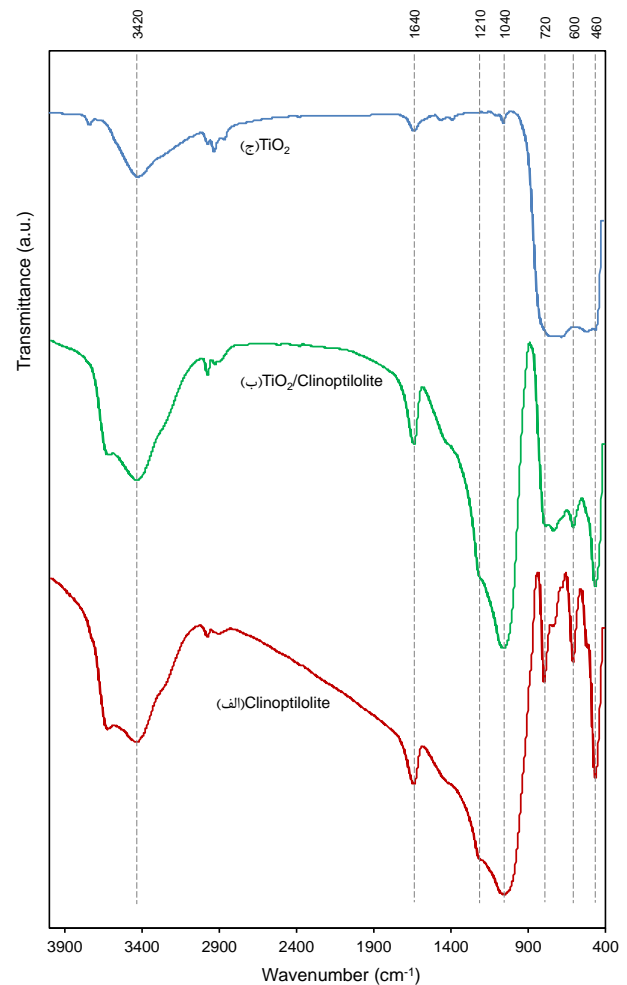
## ۳-۱-۵- آنالیز UV-Vis

طیف‌های جذب UV-Vis، نمونه‌های کلینوپتیلولیت،  $\text{TiO}_2$  خالص و فتوکاتالیست سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ ، در شکل ۶ نشان داده شده است. جذب نور در نمونه کلینوپتیلولیت، مشاهده نمی‌شود. لبه‌های جذب در فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  خالص با طول موج جذب در حدود  $400 \text{ nm}$  با یک جابجایی آبی<sup>۹</sup>، طول موج جذب کوتاهتری در حدود  $390 \text{ nm}$  را از خود نشان می‌دهد. این جابجایی در ناحیه جذب به سمت طول موج کوتاهتر برای فتوکاتالیست سنتزی نسبت به  $\text{TiO}_2$  خالص را به اثر تدریجی<sup>۱۰</sup> می‌توان مرتبط دانست که به دلیل کاهش اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  در طول فرایند توزیع  $\text{TiO}_2$  بر سطح ژئولیت است [۵۲-۵۰]. مقدار باندگپ ( $E_g$ ) نمونه‌ها براساس نمودار تاوک<sup>۱۱</sup> و تابع کوبلکا-مانک<sup>۱۲</sup> در مقابل انرژی فوتون، محاسبه می‌شود [۱، ۲۸]. باندگپ محاسبه شده برای فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  خالص از  $3/2 \text{ eV}$  به  $3/5 \text{ eV}$  افزایش می‌یابد (جدول ۱). زمانیکه  $\text{TiO}_2$  بر کلینوپتیلولیت قرار می‌گیرد، افزایش باندگپ فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  خالص، نشان از کاهش اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  است که در مراجع نیز برای فتوکاتالیست‌های  $\text{TiO}_2$  پایه‌دار، گزارش شده است [۵۱ و ۵۲]. به این ترتیب آنالیز DRUVS مؤید توزیع مناسب  $\text{TiO}_2$  بر کلینوپتیلولیت است که این امر با نتیجه آنالیز EDX به‌طور کامل همخوانی دارد.



شکل ۶- آنالیز UV-vis، نمونه‌های کلینوپتیلولیت،  $\text{TiO}_2$  خالص و فتوکاتالیست

به‌طور کامل حفظ می‌شود که این امر با نتایج حاصل از آنالیز XRD مطابقت دارد. عدم ظهور نوارد در طول موج  $960 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند بیانگر ارتعاش کششی غیرمتقارن پیوندهای  $\text{Ti-O-Si}$  باشد، که نشان‌دهنده عدم جایگزینی سایت‌های  $\text{Si}$  چهاروجهی با اتم‌های  $\text{Ti}$  در طول فرایند سنتز است [۲۳ و ۴۹]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که  $\text{TiO}_2$ ، 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،  $\text{TiO}_2$  خالص و فتوکاتالیست سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .

<sup>9</sup> Blue shift

<sup>10</sup> Quantization effect

<sup>11</sup> Tauc plot

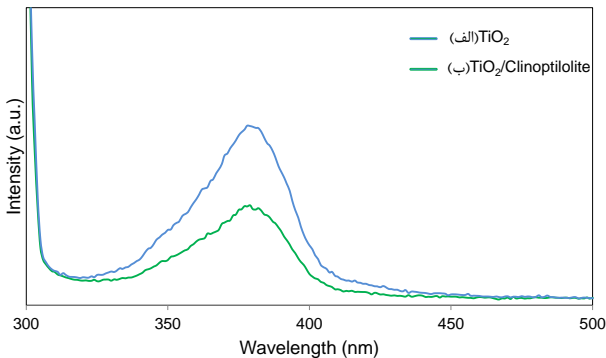
<sup>12</sup> Kubelka-Munk function

سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$ .

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

### ۳-۱-۶- آنالیز PL

طیف‌های نشر فتولومینسانس<sup>۱۳</sup> (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 سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$  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<sup>۱۴</sup> سطحی و عیوب  $TiO_2$ ، نتیجه می‌شود [۵۶]. همانگونه که مشاهده می‌شود سیگنال PL در نمونه فتوکاتالیست سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$  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 سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$ .

### ۳-۲- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تولید هیدروژن

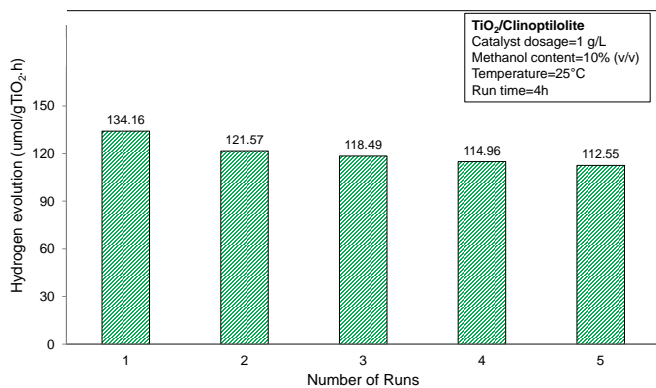
مقدار فعالیت در تولید هیدروژن با استفاده از نمونه‌های کلینوپتیلولیت،  $TiO_2$  خالص و فتوکاتالیست سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$ ، در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب تحت تابش نور UV به مدت ۴ ساعت در شکل ۸ نشان داده شده است. آزمایش‌ها، نشان دهنده آن است که در نمونه کلینوپتیلولیت تحت تابش، هیدروژن تولید نمی‌شود و به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که  $TiO_2$ ، تنها فاز فعال موجود در فتوکاتالیست سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$ ، است و حضور کلینوپتیلولیت، اثر قابل توجه‌ای بر عملکرد فتوکاتالیستی  $TiO_2$ ، داشته و به همین جهت، فعالیت فتوکاتالیستی در نمونه فتوکاتالیست سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$  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 سنتزی باشد که با نتایج به‌دست آمده از آنالیزهای PL، EDX، UV-Vis و FESEM همخوانی دارد. مقدار تولید هیدروژن با فتوکاتالیست

<sup>13</sup> photoluminescence

<sup>14</sup> 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  $\text{TiO}_2$  و کاهش انباشتگی این ذرات را سبب می‌شود و این نتیجه در تطابق کامل با آنالیزهای EDX، UV-Vis و FESEM است.

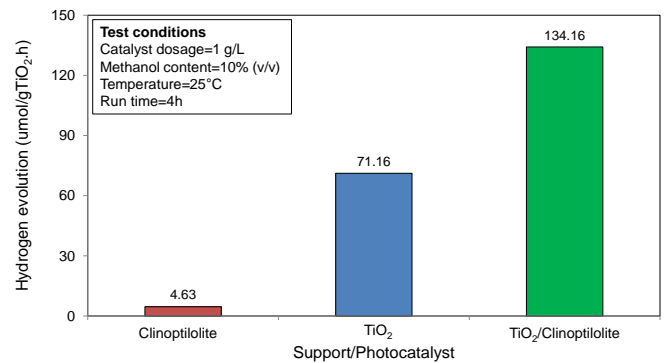


شکل ۱۰- ارزیابی قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  در تولید هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب.

#### ۴- نتیجه‌گیری

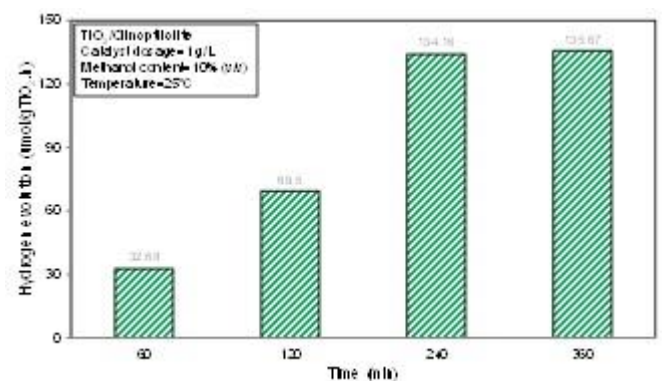
براساس نتایج به دست آمده، بکارگیری کلینوپتیلولیت به عنوان یک پایه ارزان قیمت و در دسترس، سبب بهبود قابل توجه فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  در واکنش شکافت آب شده است. استفاده از کلینوپتیلولیت، نه تنها، منجر به کاهش بازترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود بلکه توزیع ذرات  $\text{TiO}_2$  را بهبود داده 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  $\text{TiO}_2$  خالص است ( $71.16 \mu\text{mol.h}^{-1}$ ).



شکل ۸- مقدار تولید هیدروژن توسط نمونه‌های کلینوپتیلولیت،  $\text{TiO}_2$  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 TiO<sub>2</sub>-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–TiO<sub>2</sub> systems for the photocatalytic H<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> with deposited CuO,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 6096-104, 2009.

[11] M. Ni, M.KH. Leung, DYC. 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 Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> by optimizing calcination temperature of TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub>+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 TiO<sub>2</sub> and H $\beta$  zeolite-supported TiO<sub>2</sub>,” 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub>: dispersing effect of SiO<sub>2</sub>,” 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 TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon on photodegradation

- [36] F. Rahmani, M. Haghghi and S. Mahboob, "CO<sub>2</sub>-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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 (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) to high value products using TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on stainless steel webnet," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 239-46, 2013.
- [42] F. Rahmani, M. Haghghi, Y. Vafaeian and P. Estifaei, "Hydrogen production via CO<sub>2</sub> reforming doped TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on natural zeolite," *Powder Technol.*, 274, 88-97, 2015.
- [31] S. Liu, M. Lim and R. Amal, "TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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 CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O 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-TiO<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -methylstyrene over TiO<sub>2</sub> 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, “TiO<sub>2</sub> promoted by two different non-noble metal cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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, “TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen

of methane over ZrO<sub>2</sub>-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, “C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> over TiO<sub>2</sub>/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-TiO<sub>2</sub> 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 ŞŞ. Helvacı, “Clinoptilolite supported rutile TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>a</sup>, Shahram.Sharifnia\*<sup>b</sup>, Gholamreza.Moradi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

**Abstract:** Hydrogen evolution via water splitting was investigated over the nanostructured TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite photocatalyst with the aim of exploring the natural zeolitic support potential on the photocomposite reactivity. To this aim, a clinoptilolite supported TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> particle agglomerations. The high photocatalytic activity, 134.16 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, was obtained for the TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite sample which was about 2 times more than that of bare TiO<sub>2</sub>. Furthermore, TiO<sub>2</sub>/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.