

ثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند

روجبار اکبری سنه^{۱*}، فرهاد رحمانی^۱، غلامرضا مرادی^۲ و شهرام شریف‌نیا^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۲- مرکز کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

چکیده

در پژوهش حاضر، فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب بر روی نانوذرات تیتانیای ثبیت شده بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و نیز کلینوپتیلولیت فرآوری شده به روش تعویض یونی، با هدف پی بردن به اثرات روش فرآوری پایه بر خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکردی فتوکاتالیست و نیز بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مختلف از جمله زمان، مقدار فتوکاتالیست و pH محلول واکنش انجام شد. به این منظور پس از فرآوری کلینوپتیلولیت به روش تعویض یونی، ترکیب تیتانیا-کلینوپتیلولیت فرآوری شده حاوی ۱۰٪ TiO_2 به روش بسیار آسان و ارزان توزیع حالت جامد سنتز گردید. در بررسی خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهایی همچون XRD، FESEM، EDX، BET، PL و UV-vis استفاده شد. نتایج آنالیزهای شناسایی، بیانگر تشکیل کلوخه‌های کمتر، توزیع بهتر ذرات TiO_2 و برهم‌کنش قوی‌تر بین پایه و فلز بوده که ناشی از مساحت سطح بیشتر و دسترسی بیشتر به میکروکانال‌های زئولیت، بواسطه پایه فرآوری شده، است. توزیع مناسب ذرات TiO_2 منجر به افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و بازده جدایش بیشتر جفت‌های الکترون-حفره شده که در نتیجه آن فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. استفاده از کلینوپتیلولیت فرآوری شده منجر به افزایش ۳۰٪ تولید هیدروژن در مقایسه با فتوکاتالیست بر پایه کلینوپتیلولیت خام می‌شود. با بررسی نحوه اثرگذاری پارامترهای عملیاتی، حداکثر مقدار هیدروژن تولیدی ($859/74 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) در شرایط بهینه زمان واکنش ۴ h، pH بازی برابر با ۱۰ و مقدار کاتالیست ۱ g/L به دست آمد که این میزان در مقایسه با نیمه‌رسانای TiO_2 خالص به‌عنوان نمونه مرجع، حدوداً افزایش دوازده برابری دارد.

کلمات کلیدی: هیدروژن، توزیع حالت جامد، تبادل یونی، شکافت آب، پارامترهای عملیاتی

مقدمه

احتمال وقوع بحران انرژی در جهان و نگرانی‌های ناشی از پایان‌پذیری سوخت‌های فسیلی، ضرورت‌های زیست محیطی، افزایش روزافزون مصرف انرژی و رشد جمعیت، از جمله عوامل مؤثری هستند که توجه به منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر را شدت می‌بخشند. اما سازگار کردن منابع تجدیدپذیر با سیستم فعلی مصرف انرژی جهان همچنان با مشکلاتی همراه است. تقریباً تمامی منابع انرژی تجدیدپذیر به‌صورت متناوب در دسترس هستند اما به‌خودی‌خود قابل حمل یا ذخیره‌سازی نمی‌باشند. از این‌رو به‌کارگرفتن یک حامل انرژی یا سیستم انرژی واسطه به منظور ایجاد ارتباط بین منابع انرژی اولیه، تجدیدپذیر و بخش‌های مختلف مصرف انرژی، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است [۱-۳]. امروزه هیدروژن به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین گزینه‌های حامل جدید انرژی پاک مطرح می‌شود. در حال حاضر حدود ۹۵٪ هیدروژن تولیدی از طریق سوخت‌های فسیلی به‌دست می‌آید که منجر به انتشار مقدار زیادی گازهای گلخانه‌ای می‌گردد. اما 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 [۴-۶]. چالش‌های زیادی در راه تولید هیدروژن از طریق این منابع وجود دارد. یکی از مهم‌ترین آن‌ها، توسعه فرآیند فتوکاتالیستی جدید برای تولید پایدار هیدروژن و کاهش هزینه آن نسبت به منابع فسیلی است و در این میان، تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق تجزیه آب، یکی از فرآیندهای مورد توجه در این زمینه است. به‌دلیل اینکه آب خالص نمی‌تواند تابش نور را جذب کند، بنابراین، واکنش شکافت آب^۱ نیاز به یک ماده نیمه‌رسانای نوری دارد که توانایی جذب نور برای تولید الکترون‌ها و حفره‌ها را داشته و بتواند به‌کمک آن‌ها، مولکول‌های آب جذب‌شده روی فتوکاتالیست‌ها را به‌ترتیب کاهش

و اکسایش نمایند [۷-۱۰]. با توجه به فعالیت فتوکاتالیستی قوی، پایداری شیمیایی در برابر خوردگی شیمیایی و نوری و عمر طولانی جفت‌های الکترون-حفره، تیتانیوم دی‌اکسید به‌صورت گسترده به‌عنوان فتوکاتالیست شکافت آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. با این وجود به‌دلیل خصوصیات کلی و سطحی نیمه‌رسانای تیتانیا از جمله عیوب ساختاری، فازهای کریستالی، اندازه ذره، باز ترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره و پایین بودن مساحت سطح آن، استفاده از TiO_2 در فرآیند شکافت آب با محدودیت‌هایی روبرو است. یکی از روش‌هایی که می‌توان این محدودیت‌ها را به‌کمک آن، تا حدودی برطرف نمود، تثبیت ذرات TiO_2 روی یک پایه با مساحت سطح بالا است. در میان پایه‌های مختلف استفاده‌شده برای تهیه فتوکاتالیست‌های مؤثر، زئولیت‌ها به‌دلیل دارا بودن خصوصیات ویژه‌ای مانند مساحت سطح بالا، تخلخل یکنواخت و یک شکل، سیستم بهم پیوسته حفره-کانال، حجم حفره در دسترس، ظرفیت جذب بالا، قابلیت تعویض یونی و انتخاب‌پذیری شکل و اندازه، مواد مناسب‌تری هستند [۱۲-۱۵]. همچنین، زئولیت‌ها می‌توانند خصوصیات فیزیکی نوری ویژه‌ای از خود نشان دهند مانند کنترل انتقال بار و توانایی انتقال الکترون که در واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار حائز اهمیت است [۱۶]. با در نظر گرفتن مشکلات سنتز زئولیت‌ها و نیز مزایایی چون پایدار بودن ساختار، هزینه پایین و فراوانی معادن زئولیت طبیعی در دسترس به‌ویژه در کشور ما، نمی‌توان به‌راحتی از به‌کارگیری زئولیت طبیعی در صنعت چشم‌پوشی نمود. در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت^۲ که اتفاقاً معادن آن در کشور ما نیز زیاد است، بیشتر مورد توجه محققان بوده است.

1. Water Splitting Reaction
2. Clinoptilolite

را نیز تسهیل می‌کند [۱۸ و ۱۹]. در کنار بهبود فتوکاتالیست و افزایش عملکرد آن، انتخاب شرایط عملیاتی مناسب و بهینه نیز عامل بسیار مؤثری بر بازده فرآیند شکافت آب است. پارامترهای عملیاتی مختلفی بر بازده تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب تأثیرگذار هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به زمان واکنش، نوع و شدت تابش، pH محلول، نوع و مقدار الکترون‌دهنده‌ها اشاره کرد.

در تحقیق حاضر، اثر روش فرآوری تعویض یونی به منظور دستیابی به یک پایه طبیعی مؤثر، همگن و تکرارپذیر مورد بررسی قرار گرفت و کلینوپتیلولیت فرآوری شده به‌عنوان پایه فتوکاتالیست در فرآیند شکافت آب استفاده گردید. همچنین برای دستیابی به بیشترین بازده تولید هیدروژن، اثر پارامترهای عملیاتی مختلف از جمله زمان، مقدار فتوکاتالیست و pH محلول واکنش، مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور پس از فرآوری زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به‌روش تعویض یونی، ترکیب تیتانیا-کلینوپتیلولیت فرآوری شده حاوی ۱۰٪ TiO_2 به‌روش بسیار آسان و ارزان توزیع حالت جامد تهیه شد. در بررسی خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهایی همچون XRD، FBET، UV-vis و PL استفاده گردید. در نهایت، فعالیت فتوکاتالیستی این نمونه در تولید هیدروژن در شرایط عملیاتی مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

نیمه رسانای مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست تیتانیا-کلینوپتیلولیت، تیتانیوم 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. کلینوپتیلولیت به‌کار گرفته شده به‌عنوان پایه از معدن میانه استان آذربایجان شرقی ایران تهیه گردید.

این زئولیت یکی از متداول‌ترین زئولیت‌های طبیعی مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی است که به‌دلیل ساختار خلل و فرج منحصربه‌فرد، ترکیب شیمیایی، خصوصیت تعویض یونی، پایداری حرارتی و شیمیایی، خواص اسیدی، همچنین فراوانی و قیمت پایین، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۷]. از طرفی دیگر، سطح نسبتاً پایین کلینوپتیلولیت و نیز مشکل دستیابی به مواد همگن و تکرارپذیری تولید نمونه از سنگ معدن آن، استفاده از کلینوپتیلولیت به‌عنوان پایه کاتالیستی را مانند دیگر زئولیت‌های طبیعی با مشکل مواجه می‌کند. بنابراین به‌منظور استفاده از آنها، خصوصیات این زئولیت‌ها می‌تواند با استفاده از روش‌های فرآوری مختلف ارتقاء یابد. یکی از روش‌های مؤثر و مقرون به صرفه که بتواند عملکرد زئولیت‌های طبیعی را به گونه‌ای بهبود دهد که ارزان بودن و سادگی سنتز آن‌ها را نیز کم‌رنگ نکند، روش فرآوری شیمیایی تعویض یونی است. کانال‌های زئولیت‌های طبیعی، غالباً توسط آب و کاتیون‌های Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} و همچنین مقادیر کمتری از کاتیون‌های Mg^{2+} ، Ti^{4+} ، Pd^{2+} و Ba^{2+} اشغال شده است. در میان آن‌ها، کاتیون‌های Na^+ ، Ca^{2+} ، K^+ و Mg^{2+} می‌توانند با یون‌های NH_4^+ تعویض شوند. نوع و دانسیته کاتیون‌های قابل تعویض و همچنین نسبت Si/Al بر روی پایداری حفرات و رفتار حرارتی یک زئولیت اثرگذار است. به‌علاوه، کاتیون‌های قابل تعویض می‌توانند به‌صورت آب‌پوشیده در حفرات زئولیت جای گرفته باشند و حذف آن‌ها منجر به بهبود ساختار حفرات و حذف اجزاء Al آمورف می‌گردد. به این ترتیب می‌توان گفت با به‌کارگیری روش فرآوری تعویض یونی، سوای همگن نمودن و برطرف نمودن مشکل تکرارپذیری تولید نمونه زئولیت طبیعی از سنگ معدن آن، دهانه و حجم کلی ریزحفرات افزایش یافته و نه تنها سبب افزایش سطح ویژه و قابلیت جذب سطحی می‌شود بلکه دسترسی مولکول‌های واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال و فرآیند انتقال جرم و حرارت

از روش پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه Siemens Diffraction D-5000 ساخت کشور آلمان در محدوده 2θ بین 2° تا 90° و با سرعت روبشی $^\circ/\text{s}$ 0.02 شناسایی شد. در این تحقیق، تصاویر FESEM پایه زئولیتی فرآوری شده و فتوکاتالیست سنتزی جهت مطالعه ریخت‌شناسی آن‌ها، توسط دستگاه TESCAN MIRA 3- ثبت گردید.

همچنین به منظور تجزیه و تحلیل ساختاری و توزیع اجزاء بر روی سطح فتوکاتالیست از آنالیز EDX و دستگاه VEGA-TESCAN استفاده شد. تعیین مساحت سطح ویژه نمونه‌ها، به کمک آنالیز BET و با استفاده از دستگاه BET-Quantachrome 2000 ساخت کشور آمریکا صورت گرفت. طیف‌های جذب UV-vis فتوکاتالیست‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر Jasco مدل V-670 به دست آمد. اندازه‌گیری طیف فتولومینسانس (PL) نمونه‌ها نیز به صورت کیفی توسط اسپکتروفتومتر فلئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی 280 nm انجام گرفت.

تست راکتوری

به منظور انجام تست‌های راکتوری، 200 mL محلول خوراک مایع شامل آب و متانول (به‌عنوان عامل الکترون‌دهنده) در pHهای مختلف (۴، ۷ و ۱۰) به همراه مقدار مشخصی از فتوکاتالیست مورد مطالعه ($1/5$ و $1/10\text{ g/L}$)، درون فتوراکتور ریخته می‌شود. فتوراکتور مورد استفاده شامل یک راکتور استوانه‌ای شکل (به طول 25 cm و قطر 4 cm) از جنس کوارتز است که مجهز به یک همزن مغناطیسی جهت اختلاط مناسب سوسپانسیون خوراک و فتوکاتالیست و یک سیستم خنک‌کننده جهت ثابت نگه داشتن محلول داخل راکتور در دمای 30 – 25°C می‌باشد. منابع تأمین‌کننده نور مورد نیاز سیستم شامل سه لامپ جیوه‌ای 125 W فشار متوسط می‌باشند که در خارج از فتوراکتور نصب شده‌اند.

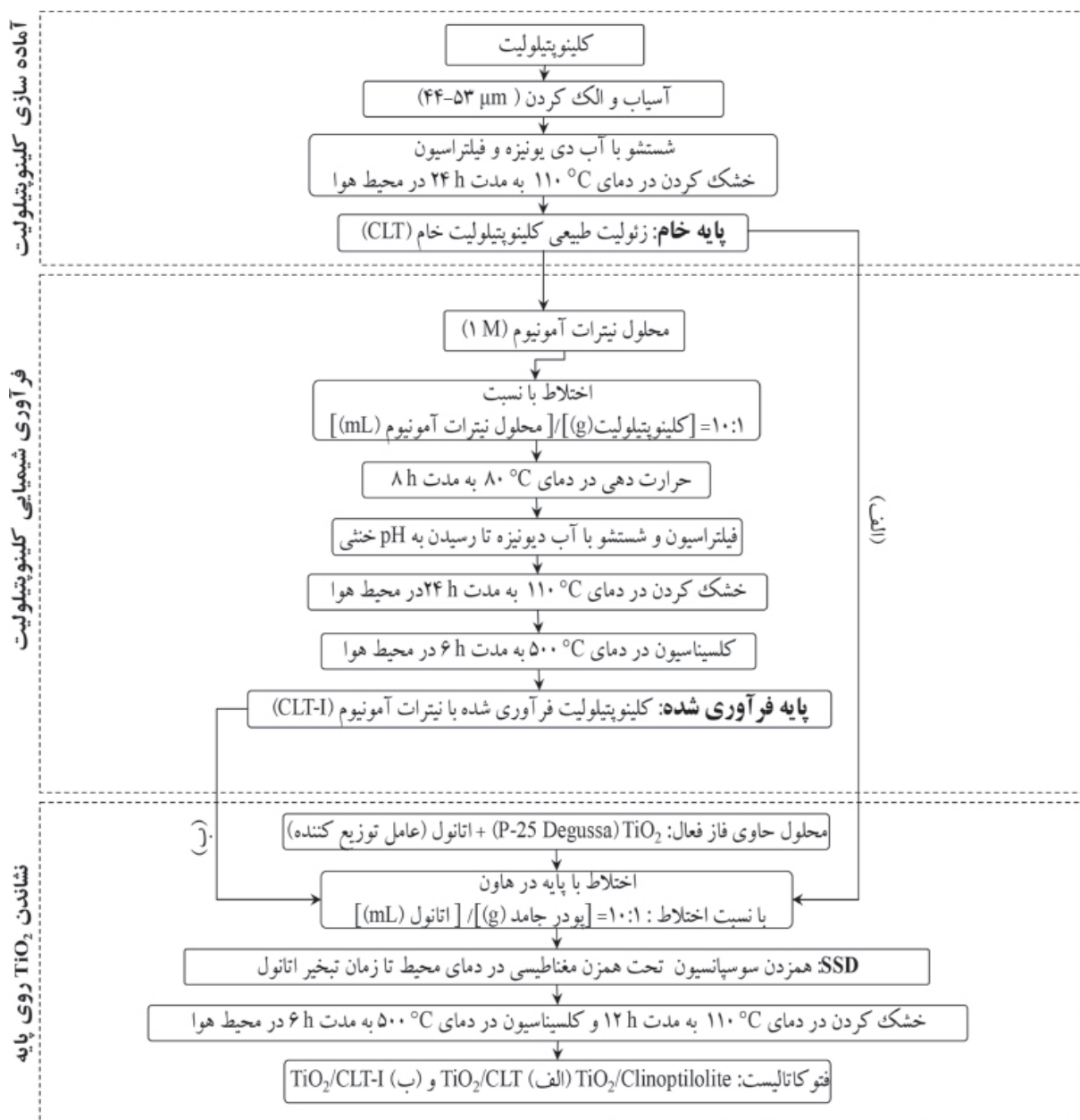
اتانول (Merck) و متانول (Merck) به ترتیب به‌عنوان عامل توزیع‌کننده و عامل الکترون‌دهنده استفاده شدند. به‌علاوه، آمونیوم نیترات (Merck) به‌عنوان عامل تعویض یونی و نیتریک اسید (Merck) و سدیم هیدروکسید (Merck) به منظور تنظیم pH محلول به کار گرفته شدند. همچنین، آب دو بار تقطیر برای تهیه فتوکاتالیست و آزمایش‌های فتوکاتالیستی تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز فتوکاتالیست

در این بخش و به منظور آماده‌سازی پایه، ابتدا سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده‌سازی اولیه آسیاب و الک گردید. سپس، پودر کلینوپتیلولیت به دست آمده با اندازه ذرات 44 – $53\text{ }\mu\text{m}$ پس از چندین مرتبه شستشو با آب، خشک شد. در ادامه، به منظور فرآوری پایه از محلول 1 M آمونیوم نیترات به‌عنوان عامل شیمیایی در روش تبادل یونی استفاده شد. به این ترتیب که سوسپانسیون حاوی کلینوپتیلولیت خام و محلول آمونیوم نیترات به مدت 8 h در دمای 80°C همزده شده و کلینوپتیلولیت حاصل پس از شستشو با آب دیونیزه و رسیدن pH محلول زیر صافی به 7 ، به مدت 24 h در دمای 110°C در آون، خشک و سپس به مدت 4 h در دمای 500°C در کوره تکلیس شد [۱۸، ۲۰ و ۲۱]. در ادامه جهت تثبیت TiO_2 روی پایه فرآوری شده، از روش توزیع حالت جامد (SSD) استفاده شد. به این منظور ابتدا، TiO_2 در حضور اتانول به‌عنوان عامل توزیع‌کننده به همراه کلینوپتیلولیت فرآوری شده به‌عنوان پایه در هاون قرار گرفته و سپس اتانول در حین همزدن، تبخیر گردید. نمونه به دست آمده در دمای 110°C به مدت 12 h خشک و در دمای 500°C به مدت 6 h تکلیس شد. در شکل ۱ جزئیات مراحل آماده‌سازی پایه فرآوری شده و سنتز فتوکاتالیست به همراه نام اختصاری در نظر گرفته شده برای آن ارائه شده است.

تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

ساختار کریستالی و فازهای فتوکاتالیست با استفاده



شکل ۱ نمودار جریان سنتز فتوکاتالیست‌های الف (TiO_2/CLT) و ب ($\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$)

و فرآیند آغاز می‌گردد. در نهایت، میزان هیدروژن تولیدی برای هر فتوکاتالیست در زمان‌های مختلف و به صورت ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار هیدروژن تولیدی توسط کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز TCD و با استفاده از ستون Molecular Sieve 5 \AA اندازه‌گیری شد. در نهایت، فعالیت فتوکاتالیستی حداقل با سه بار تکرار و براساس واحد $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ گزارش گردید.

جهت جلوگیری از اتلاف نور تابشی، سیستم فتوراکتوری درون جعبه‌ای با پوشش آلومینیومی مجهز به فن هوا قرار می‌گیرد. پیش از روشن نمودن لامپ‌ها، به منظور تخلیه هوای داخل فتوراکتور، جریانی از گاز بی‌اثر هلیوم به مدت ۳۰ min از درون فتوراکتور عبور داده می‌شود. به دنبال آن و پس از اطمینان از تخلیه هوای داخل فتوراکتور، خروجی راکتور بسته شده و سیستم همزن و خنک‌کننده و منابع تابشی روشن شده

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

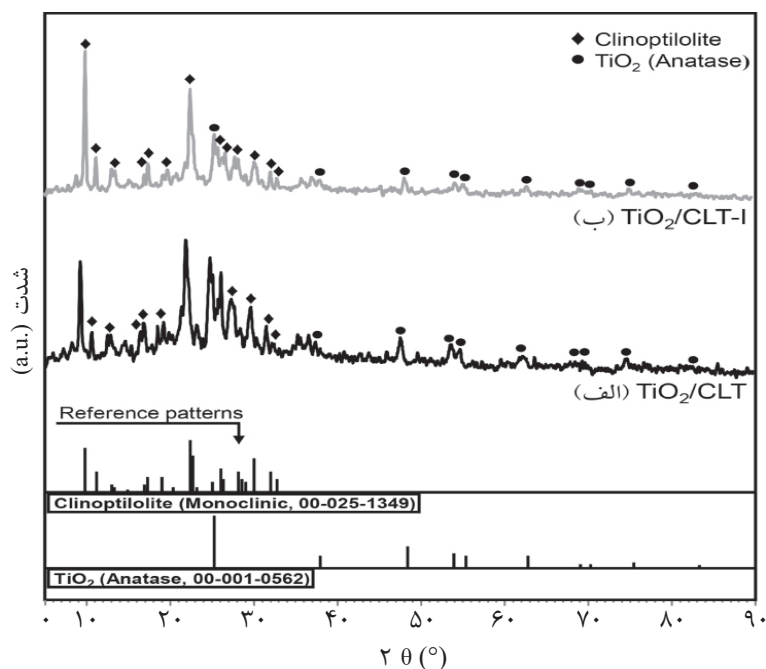
آنالیز XRD

الگوهای XRD فتوکاتالیست‌های TiO_2/CLT قبل و بعد از فرآوری شیمیایی کلینوپتیلولیت در $90^\circ\text{--}5^\circ$ در 2θ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. بررسی کلی الگوی XRD نمونه سنتزی بر پایه فرآوری شده نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های شاخص مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید و کلینوپتیلولیت در این نمونه مشاهده می‌شوند که کاملاً مشابه با پیک‌های شاخص در نمونه مرجع (نمونه TiO_2 بر پایه کلینوپتیلولیت خام) است، بدون اینکه پیک اضافی ظاهر شود. پیک‌های موجود در زوایای 32.0° ، 30.0° ، 28.2° ، 26.1° ، 22.7° ، 22.4° ، 11.2° و 9.8° 2θ مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت (JCPDS: 00-025-1349) در فاز مونوکلینیک می‌باشند [۲۲ و ۲۳]. همچنین پیک‌های ظاهر شده در زوایای 62.7° ، 55.3° ، 53.8° ، 48.3° ، 37.9° ، 25.2° 2θ مؤید حضور فاز آناتاز تیتانیوم دی‌اکسید است [۲۴ و ۲۵]. همان‌طور

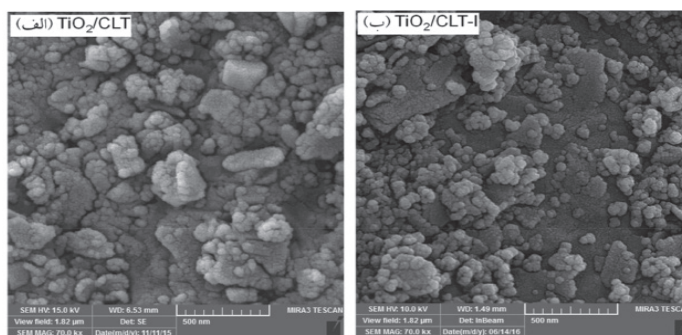
که در شکل مشاهده می‌شود، پس از انجام فرآوری تعویض یونی روی پایه، الگوی XRD فتوکاتالیست بهبودیافته نسبت به نمونه مرجع تقریباً غیرقابل تشخیص است. آنالیز XRD نمونه بهبودیافته $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ نشان می‌دهد که تعویض یونی، بلورینگی مواد حاصل را از بین نمی‌برد و این امر به این معنی است که ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت پس از فرآوری حفظ می‌گردد. به این ترتیب حداقل با توجه به نتایج آنالیز XRD، به نظر می‌رسد که روش فرآوری تعویض یونی به کار گرفته شده منجر به از بین رفتن و تخریب ساختار زئولیتی نمی‌گردد [۱۹-۲۱، ۲۶ و ۲۷].

آنالیز FESEM

تصاویر FESEM فتوکاتالیست TiO_2/CLT و فتوکاتالیست سنتزی بر پایه کلینوپتیلولیت فرآوری شده، در شکل ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ ، یکسری تغییرات ریخت‌شناسی در مقایسه با فتوکاتالیست بر پایه کلینوپتیلولیت خام وجود دارد.



شکل ۲ آنالیز XRD فتوکاتالیست‌های الف- TiO_2/CLT و ب- $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$



شکل ۳ آنالیز FESEM فتوکاتالیست‌های الف) TiO_2/CLT و ب) $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$

که دست‌یابی به یک نمونه همگن و تکرارپذیر است، محقق می‌شود. از طرف دیگر، تصاویر پراکندگی عناصر در آنالیز EDX، نشان از دست‌یابی به توزیع مناسب Ti به‌عنوان فاز فعال با به‌کارگیری پایه کلینوپتیلولیتی فرآوری‌شده است. این مشاهدات به مزیت استفاده از کلینوپتیلولیت فرآوری‌شده در ساختار فتوکاتالیست برمی‌گردد که ناشی از خواص ساختاری بهبود یافته پایه‌های زئولیتی فرآوری‌شده است. با در نظر گرفتن این واقعیت که توزیع بهتر ذرات Ti، نشان‌دهنده سایت‌های فعال بیشتر و برهم‌کنش قوی‌تر بین پایه و فلز است، لذا می‌توان گفت که توزیع ذرات Ti یک فاکتور مهم و اثرگذار بر بازده واکنش شکافت آب است.

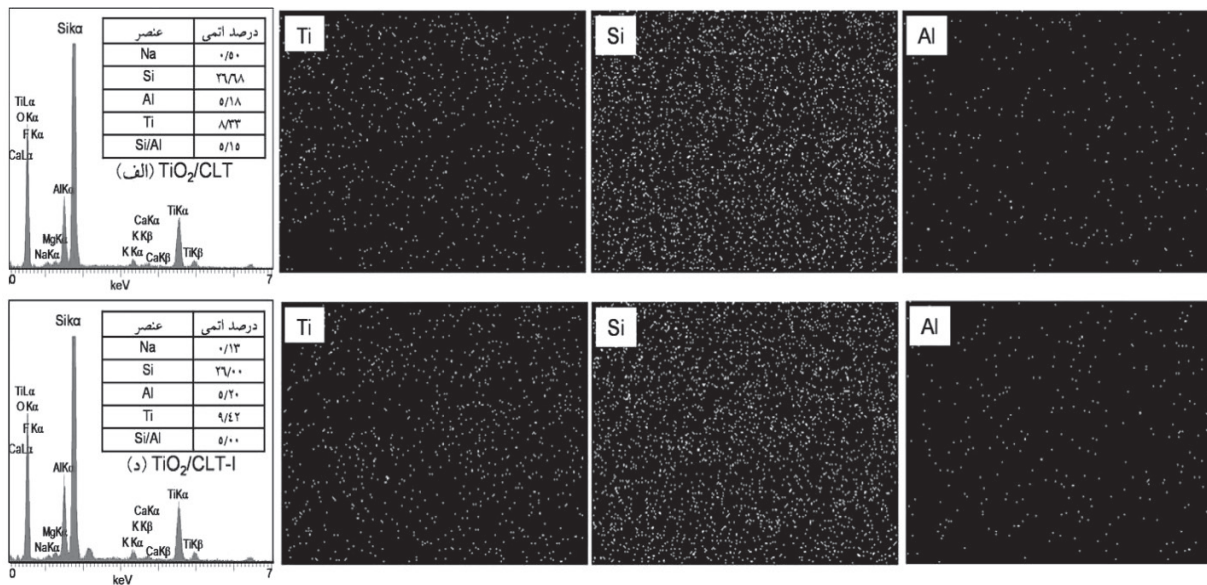
آنالیز سطح ویژه BET

نتایج حاصل از تعیین مساحت سطح ویژه نمونه‌های سنتزی نانوذرات TiO_2 بر پایه زئولیت طبیعی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه TiO_2/CLT بر پایه کلینوپتیلولیت خام کمترین مساحت سطح را دارا است. این امر می‌تواند به دلیل خصوصیات ساختاری نامطلوب کلینوپتیلولیت خام به‌خصوص، سطح ویژه پایین آن باشد. این ویژگی‌های نامطلوب منجر به بروز گرفتگی شدید حفرات و تشکیل کلوخه‌هایی از ذرات سطحی در طول فرآیند بارگذاری می‌شوند. درحالی‌که، فرآوری شیمیایی پایه کلینوپتیلولیت منجر به افزایش دهانه و حجم حفرات شده و در نتیجه آن مساحت سطح افزایش می‌یابد.

بسیار محتمل است که فرآوری تعویض یونی ممکن است منجر به انحلال جزئی و استخراج مواد آمورفی که از ابتدا در میان کریستال‌های زئولیت قرار داشتند، شود و بر این اساس کاهش در میزان تجمع و کلوخه‌شدن ذرات در نمونه بهبودیافته اتفاق می‌افتد. در نمونه فتوکاتالیست بر پایه فرآوری شده، ریخت‌شناسی بسیار یکنواخت‌تر و متخلخل‌تر با توزیع همگنی از کریستال‌ها از لحاظ اندازه و شکل در تصویر FESEM قابل مشاهده است که می‌تواند ناشی از افزایش دسترسی به چهارچوب ساختاری زئولیت باشد که منجر به بزرگ شدن دهانه حفرات زئولیت و ایجاد حفرات جدید بیشتر و در نتیجه، ساختار بسیار متخلخل می‌گردد.

آنالیز EDX

در شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز EDX برای فتوکاتالیست‌های مورد مطالعه نشان داده شده است. طیف‌های EDX نشان می‌دهند که پیک‌های شناسایی‌شده منطبق بر عناصر O، Si، Al، Ti و کاتیون‌های فلزی قرار گرفته بر روی ساختار زئولیت هستند و در نتیجه، حضور همه مواد و عناصر به‌کار رفته در سنتز فتوکاتالیست‌ها و عدم وجود هرگونه ناخالصی و آلودگی در ساختار نمونه‌ها تأیید می‌گردد. براساس آنالیز عنصری می‌توان دریافت که کاتیون‌های برون‌ساختاری پایه زئولیتی از طریق فرآوری تعویض یونی با یون‌های H^+ تعویض می‌شوند و به نظر می‌رسد به‌کمک این روش تا حدود زیادی هدف اصلی از فرآوری زئولیت طبیعی



شکل ۴ آنالیز EDX فتوکاتالیست‌های الف) TiO_2/CLT و ب) $TiO_2/CLT-I$

جدول ۱ آنالیز سطحی فتوکاتالیست‌های سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$

مساحت سطح ویژه* ($m^2 g^{-1}$)	پایه		روش فرآوری پایه	نام نمونه
	حجم حفرات ($cm^3 g^{-1}$)	قطر حفرات (nm)		
۳۰/۷۳ (۲۵/۷۳)	۰/۰۶۷	۱۶/۱۴	خام	TiO_2/CLT
۵۱/۲۵ (۶۰/۲۸)	۰/۰۷۵	۱۶/۸۷	تبادل یونی	$TiO_2/CLT-I$

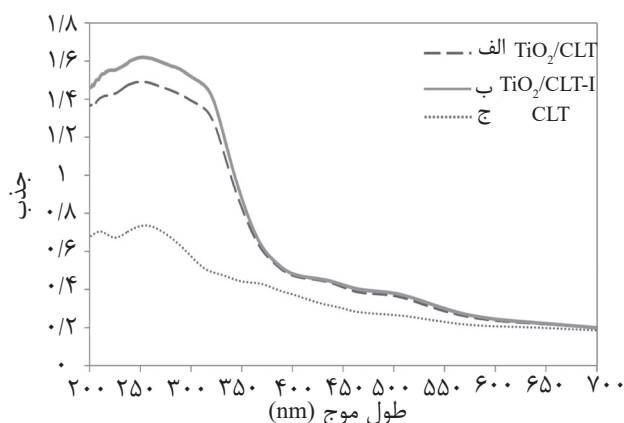
*اعداد داخل پرانتز مربوط به سطح ویژه پایه‌های کلینوپتیلولیتی به کار گرفته شده می‌باشند.

لبه جذب در حدود طول موج ۴۰۰ nm مشاهده می‌شود که مطابق با لبه جذب TiO_2 بوده و با نتایج گزارش شده در مراجع مطابقت دارد [۱۴، ۳۰ و ۳۱]. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه بر پایه فرآوری شده $TiO_2/CLT-I$ ، طیف جذب مشابهی با نمونه مرجع TiO_2/CLT داشته و خصوصیات نوری و الکترونیکی مناسبی را جهت تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از خود نشان می‌دهد که ناشی از حفظ ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت پس از انجام فرآوری تبادل یونی است. میزان شکاف انرژی (Eg) نمونه‌ها براساس تابع کوبلکا-مانک، محاسبه می‌شود [۱، ۳۲]، که برای نمونه بهبودیافته نیز تقریباً برابر با ۳/۴ eV است. بنابراین به نظر می‌رسد که با انجام فرآوری تعویض یونی روی کلینوپتیلولیت، ساختار نوری و فتوکاتالیستی کامپوزیت $TiO_2/Clinoptilolite$ تغییری نکرده است.

این امر می‌تواند از جایگزینی پروتون در ساختار زئولیت به واسطه تعویض یونی و حجم کم اشغالی توسط این پروتون‌ها که از حذف مواد آمورفی که از ابتدا در حفره‌های زئولیت طبیعی وجود داشته‌اند، ناشی شود [۲۰-۲۱، ۲۸ و ۲۹]. همچنین دسترسی بیشتر به میکروکانال‌ها و انتقال جرم بهتر که منجر به کاهش مقاومت نفوذ شده از دیگر نتایج بهبود سیستم حفرات است که منجر به افزایش توانایی جذب سطحی و توزیع می‌گردد. نتایج به دست آمده در تطابق با نتایج آنالیزهای FESEM و EDX است.

آنالیزهای نوری

طیف‌های جذب UV-vis، فتوکاتالیست‌های سنتزی بر پایه کلینوپتیلولیت خام و فرآوری شده، در شکل ۵ نشان داده شده است. در هر دو نمونه افزایش در



شکل ۵ آنالیز UV-vis کلینوپتیلولیت و فتوکاتالیست‌های سنتزی $TiO_2/Clinoptilolite$

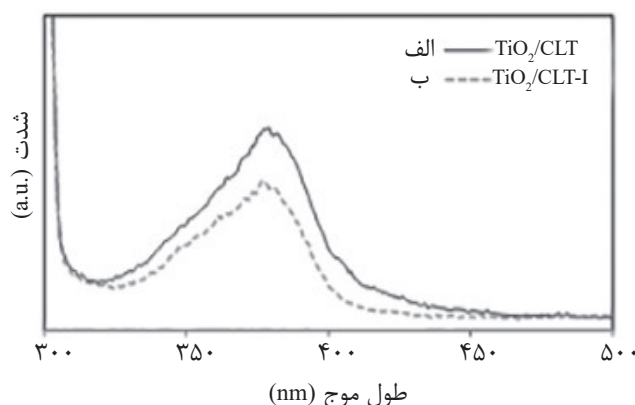
نسبت به زمان تابش نور UV در pH محلول برابر با ۷ و مقدار فتوکاتالیست ۰/۵ g/L برای هر دو فتوکاتالیست سنتزی بر پایه کلینوپتیلولیت فرآوری شده و خام در شکل ۷ ارائه شده است. پیش از شروع آزمایش، هر یک از فتوکاتالیست‌ها به مدت ۱ h در شرایط آزمایشگاهی اما بدون حضور نور قرار می‌گیرند. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شود، آنالیز نمونه خروجی از راکتور توسط دستگاه GC، هیچ‌گونه اثری از تولید گاز هیدروژن را نشان نمی‌دهد که بیانگر عدم تولید گاز هیدروژن در محیط تاریک و بدون حضور نور می‌باشد. همان‌طور که از نمودار مشاهده می‌شود، در هر دو نمونه، تحت تابش نور UV میزان تولید هیدروژن با گذشت زمان افزایش می‌یابد تا زمانی که میزان تولید هیدروژن تقریباً ثابت شود. رسیدن به مقدار ثابت تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست‌ها به معنی برقراری تعادل بین واکنش اصلی و واکنش عکس آن یعنی تولید آب می‌باشد [۳۴]. براساس نتایج، مشاهده می‌شود که نمونه بهبودیافته $TiO_2/CLT-I$ عملکرد فتوکاتالیستی بهتری را در مقایسه با نمونه مرجع TiO_2/CLT از خود نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که روش فرآوری شیمیایی تبادل یونی در افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نانوکاتالیست سنتزی، بسیار مؤثر بوده است.

شکل ۶ طیف‌های PL فتوکاتالیست‌های سنتزی 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 سطحی و عیوب TiO_2 ، نتیجه می‌شوند [۳۳]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود شدت سیگنال PL در فتوکاتالیست TiO_2/CLT بسیار بیشتر از نمونه بهبود یافته $TiO_2/CLT-I$ می‌باشد و به این معناست که فرآوری تبادل یونی، سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره را کاهش می‌دهد. شدت بیشتر سیگنال PL در نمونه سنتزی بر پایه کلینوپتیلولیت خام را می‌توان ناشی از خصوصیات فیزیکی-شیمیایی نامطلوب زئولیت خام به خصوص سطح ویژه پایین آن دانست. این ویژگی‌های نامطلوب منجر به انسداد حفرات و تشکیل کلوخه‌ها روی سطح در طول فرآیند بارگذاری می‌گردد. همان‌طور که انتظار می‌رود، فرآوری شیمیایی کلینوپتیلولیت منجر به افزایش حجم حفرات و در نتیجه افزایش مساحت سطح می‌شود. شدت پایین سیگنال PL در نمونه $TiO_2/CLT-I$ ، می‌تواند به دلیل توزیع خوب ذرات TiO_2 روی پایه در این ترکیب باشد که نتایج آنالیزهای FESEM و EDX نیز مؤید همین مطلب است.

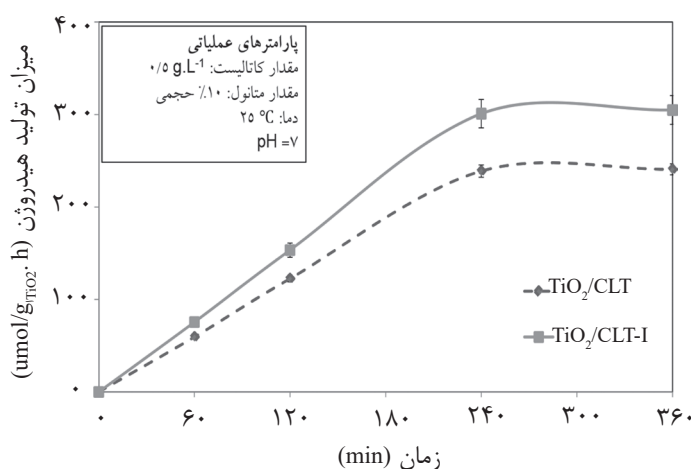
ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تولید هیدروژن

اثر فرآوری پایه و زمان واکنش

نتایج مربوط به میزان هیدروژن تولیدی برحسب



شکل ۶ آنالیز PL فتوکاتالیست‌های سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$



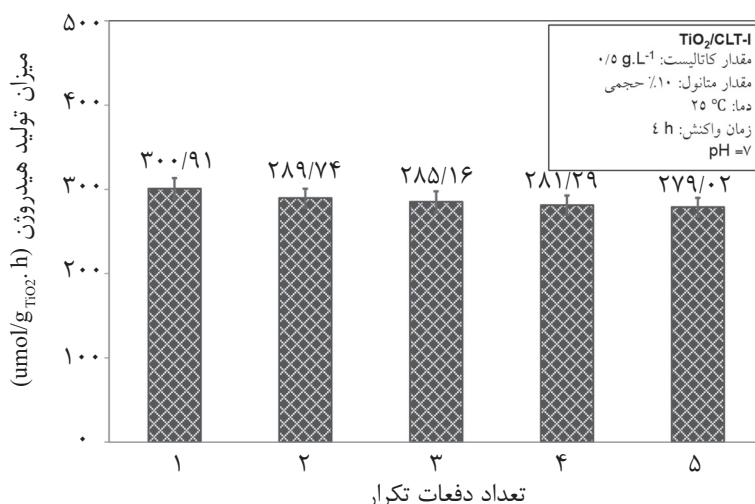
شکل ۷ میزان تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست‌های سنتزی

۸ ارائه شده است. توانایی واکنش شکافت آب به منظور تولید هیدروژن بدون مشاهده کاهش قابل ملاحظه‌ای در میزان هیدروژن تولیدی، پس از پنج بار تکرار تست فتوکاتالیستی، نشان از قابلیت استفاده مجدد مناسب و مطلوب فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ برای تولید هیدروژن دارد. این مشاهدات را می‌توان ناشی از اثرگذاری قابل توجه مساحت سطح بالا، توزیع بهتر نانوذرات TiO_2 و سرعت کم باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نمونه سنتزی بر پایه کلینوپتیلولیت فرآوری شده به‌روشنی تبادل یونی دانست که این نتیجه در تطابق کامل با آنالیزهای BET، EDX و PL می‌باشد.

اثر پارامترهای عملیاتی

یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند فتوکاتالیستی تولید هیدروژن مقدار کاتالیست مورد استفاده است چرا که این عامل بر روی بازده تولید هیدروژن و هزینه‌های فرآیند، تأثیر مستقیم می‌گذارد.

این افزایش عملکرد فتوکاتالیستی را می‌توان از طریق توزیع بهتر ذرات TiO_2 ، برهم‌کنش قوی‌تر بین پایه و فلز و دسترسی بیشتر به میکروکانال‌ها در نمونه بهبودیافته $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ توضیح داد که توسط نتایج آنالیزهای EDX، FESEM و BET نیز تأیید شدند. مقدار هیدروژن تولیدی برای این نمونه به $300/9 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ می‌رسد که تقریباً $1/3$ برابر این میزان در نمونه مرجع TiO_2/CLT ($238/82 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) می‌باشد. با توجه به موارد مذکور می‌توان نتیجه گرفت که کلینوپتیلولیت فرآوری شده به‌روشنی تبادل یونی با دارا بودن سایت‌های فعال همگن، ساختار مزوحفره با مساحت سطح بالا و توانایی توزیع یکنواخت، یک پایه بسیار مناسب جهت بهبود عملکرد فتوکاتالیست‌های TiO_2 بنیان در تولید فتوکاتالیستی هیدروژن می‌باشد. قابلیت استفاده مجدد نمونه $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ تحت شرایط مشابه با تست راکتوری، مورد ارزیابی قرار گرفت و این مراحل در پنج سیکل، تکرار و نتایج آن در شکل

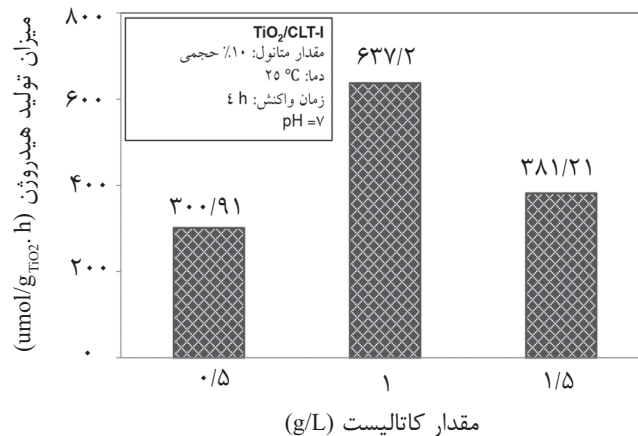


شکل ۸ قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست TiO₂/CLT-I در واکنش شکافت آب

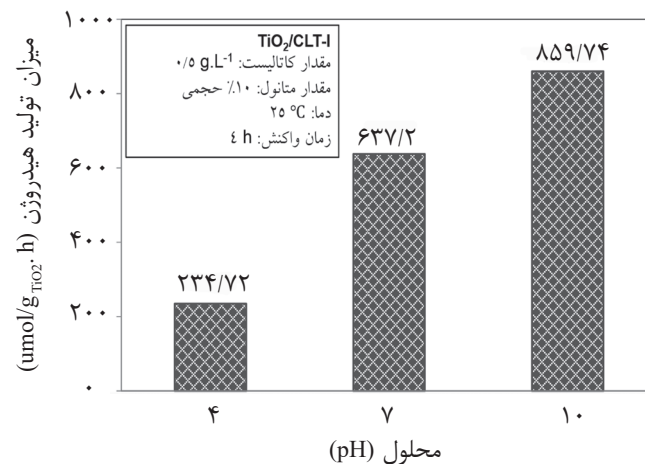
فعال و در نتیجه، کاهش فعالیت فتوکاتالیست می‌گردد [۳۱، ۳۵-۳۷]. بنابراین به منظور رسیدن به بیشترین بازده و اطمینان از جذب تمامی نور تابشی، تعیین مقدار بهینه از فتوکاتالیست، امری ضروری به نظر می‌رسد.

مقدار pH محلول واکنش، یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار در میزان هیدروژن تولیدی در واکنش شکافت آب است، چراکه واکنش‌های فتوکاتالیستی در محیط‌هایی با pH مختلف دارای عملکردی متفاوت می‌باشند، زیرا pH محلول بر ساختار فتوکاتالیست و ترکیبات موجود در محیط محلول و محصولات تولید شده تأثیرگذار است. به منظور مطالعه اثر pH محلول بر میزان تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست بهبود یافته TiO₂/CLT-I، سایر شرایط واکنش ثابت در نظر گرفته شد و pH محلول واکنش به کمک محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم بر روی مقادیر مختلف ۴، ۷ و ۱۰ تنظیم شد و نتایج به دست آمده برای میزان تولید هیدروژن در شکل ۱۰ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که pH محلول واکنش اثر قابل توجهی بر روی تولید هیدروژن دارد و بیشترین میزان تولید هیدروژن در pH بازی ۱۰ به دست می‌آید. مقدار سرعت تولید هیدروژن در pH‌های برابر با ۴، ۷ و ۱۰ به ترتیب برابر با ۲۳۴/۷۲، ۶۳۷/۲۰ و ۸۵۹/۷۴ μmol g⁻¹ h⁻¹ می‌باشد.

به منظور تعیین مقدار بهینه فتوکاتالیست استفاده شده در واکنش، آزمایش‌هایی با مقادیر متفاوت از فتوکاتالیست بهینه TiO₂/CLT-I در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ g/L در شرایطی که سایر پارامترهای عملیاتی واکنش ثابت است، انجام گرفت. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار فتوکاتالیست تا مقدار ۱ g/L، میزان تولید هیدروژن افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر مقدار فتوکاتالیست، این مقدار کاهش می‌یابد. واضح است که با افزایش مقدار فتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب نور و انجام واکنش، افزایش می‌یابد و در نتیجه مقدار هیدروژن تولیدی نیز افزایش پیدا می‌کند، اما افزایش بیش از اندازه مقدار فتوکاتالیست، منجر به کاهش مقدار تولید هیدروژن می‌گردد زیرا در این حالت، نور تابیده شده، توسط مقادیر زیاد فتوکاتالیست موجود در محلول، دچار ممانعت شده و نمی‌تواند به خوبی در محیط واکنش منتشر شود و در نتیجه آن از شدت فوتون در دسترس برای انجام واکنش، کاسته شده و بازده واکنش کاهش می‌یابد. به علاوه، در حضور مقادیر زیاد فتوکاتالیست، تجمع و ته‌نشینی ذرات فتوکاتالیست و همچنین، برخورد نامطلوب بین مولکول‌های فعال و مولکول‌های تجمع یافته فتوکاتالیست، منجر به کاهش تعداد سایت‌های



شکل ۹ اثر مقدار کاتالیست بر میزان هیدروژن تولیدی توسط فتوکاتالیست بهبود یافته $TiO_2/CLT-I$



شکل ۱۰ اثر pH محلول واکنش بر میزان هیدروژن تولیدی توسط فتوکاتالیست بهبود یافته $TiO_2/CLT-I$

به‌خوبی از هم جدا شوند و توسط سایت‌های مناسبی به دام بیفتند، می‌توان از بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری نمود. با توجه به این توضیحات، واضح است که حضور یون‌های OH^- ، از بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری نموده و به الکترون‌ها اجازه می‌دهد که به سایت‌های فعال دسترسی پیدا کنند [۳۸-۴۰]. به این ترتیب مقادیر بالاتر pH محلول منجر به افزایش غلظت یون‌های OH^- شده و در نتیجه آن میزان تولید هیدروژن از طریق واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به‌دست آمده کاملاً پیداست که شرایط زمان واکنش ۴ h، pH بازی برابر با ۱۰ و دوز کاتالیست ۱ g/L شرایط عملیاتی بهینه بوده که در این شرایط، بیشترین میزان تولید هیدروژن ($859/74 \mu mol g^{-1} h^{-1}$) به‌دست آمد که این میزان

زمانی که مقدار pH به کمتر از ۷ می‌رسد، تولید هیدروژن به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد، کاهش مقدار هیدروژن تولیدی در pH‌های اسیدی، می‌تواند به دلیل پروتونه شدن ماده الکترون‌دهنده متانول باشد که منجر به غیرفعال‌سازی عملکرد این ماده می‌گردد. از طرفی بهبود میزان تولید هیدروژن در pH‌های بازی، ممکن است به دلیل افزایش غلظت گروه‌های OH^- در محیط بازی باشد که در فرآیندهای به دام انداختن حفره‌ها و واکنش‌های انتقال بار بین نیمه‌رسانا و محلول الکترولیت شرکت می‌نمایند. همان‌طور که می‌دانیم، اولین مرحله در فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب، تولید جفت‌های الکترون-حفره در نیمه‌رسانا است. این حامل‌های بار ممکن است در شبکه نیمه‌رسانا بازترکیب شوند یا به سطح فتوکاتالیست انتقال یابند، اما اگر حامل‌های بار

TiO₂ بیشتری بوده و با تقویت کننده پالادیوم بهبود یافته و همچنین، بر پایه زئولیت سنتزی ZSM-5 قرار گرفته است. واضح است که حضور تقویت کننده های فلزی نجیب و گران قیمتی چون پالادیوم، پلاتین، نقره و همچنین پایه های سنتزی چون زئولیت ZSM-5 و استفاده از روش های بارگذاری پیچیده تر و پرهزینه تر چون روش سونوشیمیایی می تواند فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش دهد اما در کنار آن منجر به افزایش قابل توجه قیمت فتوکاتالیست نهایی خواهد شد. در حالی که با در نظر گرفتن قیمت پایین، فراوانی و در دسترس بودن زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان پایه فتوکاتالیست و به کارگیری روش آسان و ارزان توزیع حالت جامد به منظور بارگذاری نانوذرات تیتانیا روی پایه، نتایج به دست آمده در کار حاضر اهمیت بیشتری می یابد.

در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید تجاری (P-25) Degussa به عنوان نمونه مرجع، حدوداً افزایش دوازده برابری دارد. به منظور ارزیابی بهتر فتوکاتالیست سنتزی و اطمینان از عملکرد آن، میزان تولید هیدروژن فتوکاتالیست پژوهش حاضر با مقادیر تولیدی توسط فتوکاتالیست های مختلف گزارش شده در مراجع مقایسه شد. همان طور که از جدول ۲ مشخص است، فتوکاتالیست های TiO₂ بنیان مختلفی در فرآیند شکافت آب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. با توجه به جدول می توان دریافت که مقدار تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست پژوهش حاضر نسبت به مقادیر به دست آمده از مراجع، بیشتر و یا در حدود همان مقادیر است. در این میان، بیشترین میزان تولید هیدروژن مربوط به فتوکاتالیست 1.5%Pd-28%TiO₂/ZSM-5 می باشد که دارای مقدار

جدول ۲ مقایسه عملکرد فتوکاتالیست های TiO₂ بنیان مختلف برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب

مرجع	مقدار هیدروژن تولیدی (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	شرایط واکنش			فتوکاتالیست
		نوع تابش (زمان تابش)	مقدار فتوکاتالیست (g/L)	عامل الکترون دهنده	
پژوهش حاضر	۸۵۹/۷۴	UV-375W (۴ h)	۱	متانول	TiO ₂ (10wt%)/CLT-I
[۴۱]	۱۸۰	UV-450W (۶ h)	۳/۳۳	متانول	CuO core/Ag(1wt%)-TiO ₂
[۴۲]	۲۹۴	UV-300W (۱۲ h)	۰/۵	تری اتانول آمین	Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂
[۴۳]	۶۳۹	UV-125W (۱۲ h)	۰/۲	-	0.5CdS/Pt-N-TiO ₂
[۴۴]	۵۶۹/۸۸	UV-375W (۴ h)	۱	متانول	TiO ₂ /Clinoptilolite (Ultrasound assisted)
[۴۵]	۱۱۴۸	UV (۲ h)	۱	اتانول	1.5%Pd-28%TiO ₂ /ZSM-5
[۴۶]	۹۲۰	UV (-)	۰/۷	گلیسرول	1%Bi ₂ O ₃ -TiO ₂
[۴۷]	۷۹۱	UV (-)	۱/۵	متانول	Pd-TiO ₂ /ZSM-5

نتیجه گیری

هیدروژن اثبات می‌شود. با بررسی نحوه اثرگذاری این پارامترها، می‌توان دریافت که حداکثر مقدار هیدروژن در شرایط بهینه زمان واکنش ۴ h، pH بازی برابر با ۱۰ و مقدار کاتالیست 1 g L^{-1} به دست آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه کردستان، رازی و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

علائم و نشانه‌ها

X-Ray Diffraction :XRD

Field Emmission Scanning Electron Micros- :FESEM
copy

Energy Dispersive X-Ray :EDX

Brunauer, Emmett, and Teller :BET

Photoluminescence :PL

Ultra Violet-Visible :UV-vis

Solid State Dispersion :SSD

بر اساس نتایج به دست آمده، می‌توان گفت که فرآوری کلینوپتیلولیت به روش تبادل یونی، علاوه بر همگن نمودن و برطرف نمودن مشکل تکرارپذیری تولید نمونه زئولیت طبیعی از سنگ معدن آن، به دلیل افزایش دسترسی به میکروکانال‌های زئولیت، منجر به بهبود عملکرد فتوکاتالیست تیتانیا بر پایه کلینوپتیلولیت در فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب می‌شود. این افزایش عملکرد فتوکاتالیستی را همچنین می‌توان از طریق توزیع بهتر ذرات TiO_2 ، برهم‌کنش قوی‌تر بین پایه و فلز و دسترسی بیشتر به میکروکانال‌ها در نمونه بهبود یافته که توسط نتایج آنالیزهای تصاویر پراکندگی EDX، FESEM و BET نیز تأیید شدند، توضیح داد. فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب با به کارگیری فتوکاتالیست بهینه $\text{TiO}_2/\text{CLT-I}$ در شرایط عملیاتی بهینه دارای بیشترین بازده در تولید هیدروژن می‌باشد. با انجام تست‌های راکتوری در شرایط عملیاتی مختلف تعیین شده، اثرگذاری پارامترهای عملیاتی زمان، pH محلول واکنش و مقدار فتوکاتالیست بارگذاری شده بر بازده تولید

مراجع

- [1]. Yoong L.S., Chong F. K. and Dutta B. K., "Development of copper-doped TiO_2 photocatalyst for hydrogen production under visible light," Energy, Vol. 34, No. 10, pp. 1652-1661, 2009.
- [2]. Li H. and Cui X., "A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/ TiO_2 nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 35, pp. 19877-19886, 2014.
- [3]. Xu S., Ng J., Du A., Liu J. and Sun D., "Highly efficient TiO_2 nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water," Int. J. Hydrogen Energy., Vol. 36, No. 11, pp. 6538-6545, 2011.
- [4]. Xu S., Ng J., Zhang X., Bai H. and Sun D., "Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation from water," Int. J. Hydrogen Energy., Vol. 35, No. 11, pp. 5254-5261, 2010.
- [5]. Long L., Li J. Wu L. and Li X., "Enhanced photocatalytic performance of platinized CdS/TiO_2 by optimizing calcination temperature of TiO_2 nanotubes," Mat. Sci. Semicon. Proc., Vol. 26, pp. 107-111, 2014.
- [6]. Dubey N., Rayalu S., Labhsetwar N. K. and Decotta S., "Visible light active zeolite-based photocatalysts for

- hydrogen evolution from water*," Int J Hydrogen Energy., Vol. 33, No. 21, pp. 5958-5966, 2008.
- [7]. Kudo A. and Miseki Y., "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," Chem. Soc. Rev., Vol. 38, No. 1, pp. 253-278, 2009.
- [8]. Ismail A. A. and Bahnemann D. W., "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review," Sol. Energ Mat. Sol. C., Vol. 128, pp. 85-101, 2014.
- [9]. Kitano M. and Hara M., "Heterogeneous photocatalytic cleavage of water," J. Mater Chem., Vol. 20, No. 4, pp. 627-641, 2010.
- [10]. Navarro R. M., Sanchez M. C., Alvarez-Galvan M. C., Valle F. and Fierro J. L. G., "Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities," Energy Environ Sci., Vol. 2, No. 1, pp. 35-54, 2009.
- [11]. Ni M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C. and Sumathy K., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production," Renew Sustain. Energ. Rev., Vol. 11, No. 3, pp. 401-425, 2007.
- [12]. Dubey N., Nitin K. L., Sukumar D. and Sadhana S. R., "Hydrogen evolution by water splitting using novel composite zeolite-based photocatalyst," Catal. Today., Vol. 129, No. 3-4, pp. 428-434, 2007.
- [13]. Jiang C., Lee K. Y., Parlett C. M. A., Bayazit M. K., Lau C. C., Ruan Q., Moniz S. J. A., Lee A. F. and Tang J., "Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production," Appl. Catal. A: Gen., Vol. 521, pp. 133-139, 2016.
- [14]. Wang C., Shi, H. and Li Y., "Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts," Appl. Surf Sci., Vol. 258, No. 10, pp. 4328-4333, 2012.
- [15]. Sun Q., Hu X., Zheng S., Sun Z., Liu S. and Li H., "Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite," Powder Technol., Vol. 274, pp. 88-97, 2015.
- [16]. Chica A., "Zeolites: promised materials for the sustainable production of hydrogen," ISRN Chem. Eng., Vol. 2013, p. 19, 2013.
- [17]. Baerlocher C., Meier W. M. and Olson D. H., "HEU, in Atlas of Zeolite Framework Types," Elsevier: Amsterdam. pp. 146-147, 2001.
- [18]. Rahmani F., Haghghi M. and Amini M., "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., Vol. 31, pp. 142-155, 2015.
- [19]. Ates A. and Hardacre C., "The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments," J. Colloid Interface Sci., Vol. 372, No. 1, pp. 130-140, 2012.
- [20]. Erdoğan Alver B., "A comparative adsorption study of C₂H₄ and SO₂ on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment," J. Hazard Mater, Vol. 262, pp. 627-633, 2013.
- [21]. Lin H., Liu Q. L., Dong Y., He Y. H. and Wang L., "Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH," Micropor Mesopor Mat., Vol. 218, pp. 174-179, 2015.
- [22]. Rahmani F., Haghghi M. and Mahboob S., "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.*, Vol. 33, pp. 150-163, 2016.
- [23]. Nezamzadeh Ejhieh A. and Zabihi Mobarakeh H., "Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite," *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, No. 4, pp. 1421-1431, 2014.
- [24]. Park M., Kwak B. S., Jo S. W. and Kang M., "Effective CH_4 production from CO_2 photoreduction using $\text{TiO}_2/x \text{ mol\% Cu-TiO}_2$ double-layered films," *Energ Convers Manage.*, Vol. 103, pp. 431-438, 2015.
- [25]. Wang C., Shi H. and Li Y., "Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe^{+3} - TiO_2 photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 15, pp. 6873-6877, 2011.
- [26]. Rivera A., Farias T., Menorval L., Autie-Castro G., Yee-Madeira H., Contreras J. L. and Autie Perez M., "Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 360, No. 1, pp. 220-226, 2011.
- [27]. Li J., Li X., Zhou G., Wang W., Wang C., Komarneni S. and Wang Y., "Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions," *Appl. Surf Sci.*, Vol. 470, pp. 115-122, 2014.
- [28]. Garcia Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L. C., Liewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M. and Ruiz Salvador A. R., "Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization," *Micropor Mesopor Mat.*, Vol. 135, No. 1-3, pp. 187-196, 2010.
- [29]. Akgül M. and Karabakan A., "Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite," *Micropor Mesopor Mat.*, Vol. 145, No. 1-3, pp. 157-164, 2011.
- [30]. Mohamed R. M., Ismail A. A., Othman I. and Ibrahim I. A., "Preparation of TiO_2 -ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 238, No. 1-2, pp. 151-157, 2005.
- [31]. Zabihi Mobarakeh H. and Nezamzadeh Ejhieh A., "Application of supported TiO_2 onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 26, pp. 315-321, 2015.
- [32]. Shirsath S. R., Pinjari D. V., Gogate P. R., Sonawane S. H. and Pandit A. B., "Ultrasound assisted synthesis of doped TiO_2 nano-particles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent," *Ultrason Sonochem.*, Vol. 20, No. 1, pp. 277-286, 2013.
- [33]. Wang C. and Li Y., "Preparation and characterisation of S doped TiO_2 /natural zeolite with photocatalytic and adsorption activities," *Mater. Technol.*, Vol. 29, No. 4, pp. 204-209, 2014.
- [34]. Wu N. L. and Lee M. S., "Enhanced TiO_2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution," *Int. J. Hydrogen Energy.*, Vol. 29, No. 15, pp. 1601-1605, 2004.
- [35]. Badawy M. I., Ghaly M. Y. and Ali M. E. M., "Photocatalytic hydrogen production over nanostructured mesoporous titania from olive mill wastewater," *Desalination*, Vol. 267, No. 2-3, pp. 250-255, 2011.
- [36]. Mahalakshmi M., Vishnu P. S., Arabindoo B., Palanichamy M. and Murugesan V., "Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO_2 and H β zeolite-supported TiO_2 ," *J. Hazard Mater*, Vol. 161, No. 1, pp. 336-343, 2009.
- [37]. Sreethawong T., Junbua C. and Chavadej S., "Photocatalytic H_2 production from water splitting under visi

- ble light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst," J. Power Sources, Vol. 190, No. 2, pp. 513-524, 2009.
- [38]. Yan Z., Yu X., Zhang Y., Jia H., Sun Z. and Du P., "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., Vol. 160-161, pp. 173-178, 2014.
- [39]. Patsoura A., Kondarides D. I. and Verykios X. E., "Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes," Appl. Catal. B: Environ., Vol. 64, No. 3-4, pp. 171-179, 2006.
- [40]. Patsoura A., Kondarides D. I. and Verykios X. E., "Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen," Catal. Today, Vol. 124, No. 3-4, pp. 94-102, 2007.
- [41]. Sharma S., Pai M. R., Kaur G., Divya Satsangi V. R., Dass S. and Shrivastav R., "Efficient hydrogen generation on CuO core/AgTiO₂ shell nano-hetero-structures by photocatalytic splitting of water," Renew Energ., Vol. 36, pp. 1202-1216, 2019.
- [42]. Wei X., Shao C., Li X., Lu N. Wang K., Zhang Z. and Liu Y., "Facile in situ synthesis of plasmonic nanoparticles-decorated g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction nanofibers and comparison study of their photosynergistic effects for efficient photocatalytic H₂ evolution," Nanoscale, Vol. 8, No. 21, pp. 11034-11043, 2016.
- [43]. Solakidou M., Giannakas A., Georgiou Y., Boukos N., Louloudi M. and Deligiannakis Y., "Efficient photocatalytic water-splitting performance by ternary CdS/Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N,F-TiO₂: Interplay between CdS photo corrosion and TiO₂-doping," Appl. Catal. B: Environ., Vol. 254, pp. 194-205, 2019.
- [44]. Akbari Sene R., Moradi G. R. and Sharifnia S., "Sono-dispersion of TiO₂ nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods," Ultrason Sonochem., Vol. 37, pp. 490-501, 2017.
- [45]. Enzweiler H., Yassue Cordeiro P. H., Schwaab M., Barbosa Coutinho E., Olse S. and Fernandes N. R. C., "Evaluation of Pd-TiO₂/ZSM-5 catalysts composition effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, No. 13, pp. 6515-6525, 2018.
- [46]. Xu D., Hai Y., Zhang X., Zhang S. and He R., "Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂," Appl. Surf. Sci., Vol. 400, pp. 530-536, 2017.
- [47]. Enzweiler H., Yassue Cordeiro P. H., Schwaab M., Barbosa Coutinho E., Olsen S. and Fernandes N. R. C., "Catalyst concentration, ethanol content and initial pH effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting," J. Photoch Photobio A., Vol. 388, pp. 112051, 2020.