

# افزایش تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق بکارگیری تابش التراسوند در طول فرآیند سنتز فتوکاتالیست تیتانیا روی پایه کلینوپتیلولیت

روجیار اکبری سنه، شهرام شریف‌نیا\* و غلامرضا مرادی

مرکز تحقیقات کاتالیست، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۱

## چکیده

در این پژوهش، تولید هیدروژن از طریق فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب روی فتوکاتالیست نانوساختار  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  سنتز شده به روش سونوشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت و اثر بکارگیری تابش التراسوند در طول روش تلقیح به منظور نشان دادن  $\text{TiO}_2$ ، بررسی شد. در این راستا، فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم روی پایه کلینوپتیلولیت حاوی ۱۰٪ وزنی از  $\text{TiO}_2$  با استفاده از روش تلقیح در حضور و عدم حضور تابش التراسوند تهیه شد. نمونه‌ها تحت آنالیزهای XRD، FESEM، BET، EDX، FTIR، PL و UV-vis مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج تست‌های شناسایی نشان می‌دهد که تابش التراسوند، منجر به تولید فتوکاتالیستی با مورفولوژی یکنواخت‌تر، مساحت سطح ویژه بالاتر و توزیع ذرات بهتر خواهد شد. به‌علاوه، آنالیزها بیانگر ایجاد کلوخه‌های کمتر، برهمکنش قوی‌تر بین ذرات تیتانیا و پایه و سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره کمتر می‌باشند. در نمونه فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  تهیه شده به روش التراسوند ( $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$ )، تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. میزان تولید هیدروژن بعد از گذشت زمان ۴ hr برابر با  $502/29 \mu\text{mol/g}_{\text{TiO}_2}$  به دست آمد که تقریباً هفت برابر مقدار آن توسط  $\text{TiO}_2$  خالص می‌باشد. فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  پس از ۵ بار استفاده، کمترین افت فعالیت را داشت که نشان از پایداری و قابلیت استفاده مجدد از این فتوکاتالیست در فرآیند شکافت آب می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** تولید هیدروژن، شکافت آب، فتوکاتالیست، تابش التراسوند، تلقیح.

## مقدمه

مناسب مانند هیدروژن، امری بسیار ضروری به نظر می‌رسد [۱ و ۲]. هیدروژن علاوه بر دارا بودن خصوصیاتی مانند قابلیت ذخیره‌سازی و دوستدار محیط زیست بودن، دارای محتوای انرژی بیشتری نیز نسبت به سوخت‌های فسیلی متداول می‌باشد. در حال حاضر، بیشترین هیدروژن مورد نیاز از طریق فرآیند ریفرمینگ به دست می‌آید که نه

یکی از چالش‌های قرن حاضر، افزایش نیاز به انرژی، کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و مشکلات زیست محیطی جدی است و به دلیل رویارویی با بحران انرژی، استفاده از سوخت‌های جایگزین

پایه‌های مختلف، زئولیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فردی مانند مساحت سطح بالا، ساختار ویژه، حفره‌ها و کانال‌های یکنواخت و خواص شیمیایی قابل تنظیم، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱ و ۲۰]. از این رو، اخیراً تثبیت نیمه‌رساناها روی پایه‌های زئولیتی در واکنش‌های فتوکاتالیستی اهمیت یافته است. زئولیت‌ها می‌توانند به روش‌های مختلف، سنتز شده یا از منابع طبیعی استخراج شوند. با این حال زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با زئولیت‌های سنتزی که فرآیند سنتز پیچیده و زمانبری دارند، ارزانتر و در دسترس‌تر می‌باشند. کلینوپتیلولیت یکی از متداولترین زئولیت‌های طبیعی است که به عنوان پایه مورد استفاده قرار می‌گیرد که این امر به دلیل پایداری شیمیایی بالا، فرآیند استخراج آسان و ارزان، فراوانی و در دسترس بودن این نوع زئولیت می‌باشد [۱۹، ۲۱ و ۲۲].

علاوه بر طبیعت و نوع پایه مورد استفاده، بکارگیری یک روش مناسب جهت تثبیت فاز فعال روی پایه، نقش مهمی در تولید یک فتوکاتالیست فعال دارد. بنابراین روش نشانند  $TiO_2$  روی پایه کلینوپتیلولیت بدون اینکه حساسیت نوری  $TiO_2$  و خصوصیات مفید زئولیت نقصان یابد، یک فاکتور کلیدی در سنتز فتوکاتالیست با پایه زئولیتی محسوب می‌شود [۲۳ و ۲۴]. در این رابطه، روش تلقیح، یکی از روش‌های متداول جهت نشانند ذرات تیتانیا روی پایه می‌باشد [۲۴ و ۲۵]. با این حال، استفاده از این روش منجر به توزیع غیریکنواخت ذرات تیتانیا و ایجاد برهمکنش ضعیف بین فلز و پایه می‌گردد و همچنین در برخی موارد با تشکیل توده‌های اکسید فلزی منجر به انسداد حفره‌ها می‌شود و در نتیجه دسترسی واکنش‌دهنده‌ها را به مناطق داخلی محدود می‌نماید [۲۳ و ۲۶]. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل، انجام برخی اصلاحات در فرآیند سنتز است که از آن جمله می‌توان به استفاده از تابش التراسوند در طول فرآیند تلقیح اشاره کرد. روش

تنها وابستگی به سوخت‌های فسیلی را کم نمی‌کند بلکه منجر به تولید و انتشار مقادیر زیادی از گاز دی‌اکسید کربن می‌گردد [۳ و ۴]. یکی از فرآیندهای 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> می‌باشد [۵ و ۶]. ساختار الکترونیکی یک نیمه‌رسانا، نقش کلیدی در خاصیت فتوکاتالیستی آن ایفا می‌کند. زمانی که نیمه‌رساناها از طریق فوتون‌ها برانگیخته می‌شوند، الکترون‌ها انرژی خود را از فوتون‌ها می‌گیرند و اگر مقدار این انرژی بالاتر از انرژی باندگپ باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌روند. بعد از برانگیختگی نوری، حفره‌ها و الکترون‌های برانگیخته شده، جدا شده و به سطح فتوکاتالیست می‌روند. در نهایت مولکول‌های آب به ترتیب توسط الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته، کاهش و اکسایش یافته و هیدروژن و اکسیژن تولید می‌کنند [۷ و ۸]. با توجه به دارا بودن خواص نوری ویژه، پایداری نوری بالا، غیر سمی بودن، دوستدار محیط زیست، هزینه پایین، فراوانی و بی‌اثر بودن از لحاظ شیمیایی، دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) یکی از گزینه‌های مناسب برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن به شمار می‌آید [۹ و ۱۰]. با این حال، استفاده از  $TiO_2$  به عنوان فتوکاتالیست در واکنش شکافت آب، به دلیل باز ترکیب مجدد سریع جفت‌های الکترون-حفره، مساحت سطح پایین فتوکاتالیست و جداسازی دشوار ذرات ریز  $TiO_2$  محدودیت‌های زیادی دارد [۱۱ و ۱۲]. یکی از راه‌های مؤثر به منظور غلبه بر مشکلات فوق‌الذکر، تثبیت ذرات  $TiO_2$  بر روی پایه‌های متخلخل مانند سیلیکا [۱۱ و ۱۳]، رس‌ها [۱۴]، مواد کربنی [۱۲ و ۱۵] و زئولیت‌ها [۸، ۱۱، ۱۶ و ۱۷] می‌باشد. توزیع ذرات  $TiO_2$  روی پایه، منجر به افزایش سایت‌های فعال، افزایش طول عمر حامل‌های بار و بهبود بازیابی ذرات ریز  $TiO_2$  پس از واکنش فتوکاتالیستی می‌گردد [۱۸ و ۱۹]. در میان

این پژوهش از معدن میانه استان آذربایجان شرقی ایران تهیه گردید. تترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم (Sigma-Aldrich, 97%) به عنوان منبع فاز فعال در سنتز فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  مورد استفاده قرار گرفت. سایر ترکیبات به کار رفته در سنتز فتوکاتالیست، شامل ایزوپروپانول (Merck) و متانول (Merck) به ترتیب به عنوان حلال روش تلقیح و عامل الکترون دهنده می باشند. همچنین، آب دو بار تقطیر برای تهیه فتوکاتالیست و همچنین آزمایش‌های فتوکاتالیستی تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت.

#### روش سنتز فتوکاتالیست

فتوکاتالیست‌های  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  با استفاده از روش تلقیح در حضور و عدم حضور تابش التراسوند تهیه شدند. ابتدا بمنظور آماده‌سازی پایه، سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده‌سازی اولیه آسیاب و الک گردید. پودر کلینوپتیلولیت به‌دست آمده با اندازه ذرات  $53-44 \mu\text{m}$  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:  $\text{SiO}_2: 66/85$ ،  $\text{CaO}: 2/73$ ،  $\text{MgO}: 1/17$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3: 1/29$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3: 14/7$ ،  $\text{K}_2\text{O}: 1/12$ ،  $\text{Na}_2\text{O}: 2/08$  و  $\text{TiO}_2: 0/32$ . در روش سنتز تلقیح در حضور التراسوند، ابتدا ایزوپروپوکسید تیتانیوم به سوسپانسیون کلینوپتیلولیت و ایزوپروپانول (با نسبت ۱ g کلینوپتیلولیت در ۱۰ ml ایزوپروپانول) اضافه شده و محلول توسط دستگاه التراسونیک مدل UP400S با فرکانس ۲۴ kHz و توان ورودی W ۲۰۰، به مدت ۱۲۰ min و به‌صورت پالسی تحت تابش التراسوند قرار گرفت که دمای سوسپانسیون به کمک حمام آب در  $50^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته شد. پس از تبخیر حلال ایزوپروپانول در حین التراسوند، نمونه خشک شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۶ hr کلسینه شد.

التراسوند منجر به بهبود پراکندگی فازهای فعال و یکنواختی سایز ذرات و کاهش اندازه ذره و در نتیجه افزایش مساحت سطح می‌گردد. بعلاوه، استفاده از التراسوند در طول سنتز می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای زمان آماده‌سازی کاتالیست را کوتاه نماید [۲۳ و ۲۷]. اثربخشی التراسوند در فرآیند سنتز کاتالیست، به دلیل وقوع پدیده‌ای به نام کاویتاسیون صوتی<sup>۱</sup> است. در طول این پدیده، حباب‌های تشکیل شده در مقیاس نانو در اثر امواج التراسوند تمایل به فروپاشی دارند و حباب‌های فروپاشی شده منجر به تولید میکروجت‌های<sup>۱</sup> حلال با سرعت بالا می‌شوند. این میکروجت‌ها، نانوذرات تشکیل شده را به سطح پایه رانده و قبل از اینکه درون محلول کلوخه تشکیل دهند، آنها را روی سطح تثبیت می‌کنند و منجر به تشکیل فازهای فعال با پراکندگی بالا می‌شوند. [۲۳ و ۲۸]. با این وجود، در زمینه ارزیابی اثر تابش التراسوند در طول فرآیند سنتز فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  در واکنش شکافت آب، تاکنون تحقیقاتی صورت نگرفته است. در پژوهش حاضر، اثر بهبوددهندگی التراسوند در طول فرآیند سنتز فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  بر پایه کلینوپتیلولیت به روش تلقیح در فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب، مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  توسط روش تلقیح در حضور تابش التراسوند تهیه شد و فعالیت فتوکاتالیستی این نمونه با نمونه تهیه شده به روش تلقیح مرسوم مقایسه گردید. به‌علاوه فتوکاتالیست‌های سنتز شده به کمک آنالیزهایی همچون XRD، FESEM، BET، EDX، FTIR، PL و UV-vis مورد شناسایی قرار گرفتند. در نهایت میزان فعالیت فتوکاتالیست‌های سنتزی در تولید هیدروژن در یک محلول آبی حاوی متانول به عنوان عامل الکترون دهنده تحت تابش نور UV بررسی شد.

#### مواد و روش‌ها

کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده به عنوان پایه در

1. Acoustic Cavitation

2. Microjets

### تست فتوکاتالیستی

تولید فتوکاتالیستی هیدروژن در یک فتوراکتور کوآرتز مجهز به یک سیستم 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 می‌باشد. در هر تست راکتوری،  $20\text{ mg}$  فتوکاتالیست در  $200\text{ cc}$  محلول حاوی  $10\%$  حجمی متانول به عنوان عامل الکترون‌دهنده، تحت همزدن مغناطیسی پراکنده شده و به مدت  $4\text{ hr}$  تحت تابش قرار می‌گیرد. سپس فتوراکتور به طور کامل بسته شده و به منظور تخلیه هوای داخل فتوراکتور، جریانی از گاز هلیوم به مدت  $30\text{ min}$  از داخل آن عبور داده می‌شود. مقدار هیدروژن تولیدی توسط کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز TCD و با استفاده از ستون Molecular Sieve  $5\text{ \AA}$  اندازه‌گیری گردید.

### نتایج و بحث

#### تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

##### آنالیز XRD

نمودارهای XRD فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2$  Clinoptilolite در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی اجمالی الگوهای XRD نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  و کلینوپتیلولیت در هر دو نمونه سنتزی مشاهده می‌شود و انرژی تراسوند بر روی تشکیل فازهای اصلی اثری نداشته است. پیک‌های موجود در زوایای  $28.2^{\circ}$ ،  $30.1^{\circ}$ ،  $32.0^{\circ}$ ،  $37.8^{\circ}$ ،  $39.1^{\circ}$ ،  $41.1^{\circ}$ ،  $42.7^{\circ}$ ،  $42.7^{\circ}$ ،  $46.1^{\circ}$ ،  $48.1^{\circ}$ ،  $48.1^{\circ}$ ،  $51.3^{\circ}$ ،  $53.8^{\circ}$ ،  $55.3^{\circ}$ ،  $62.7^{\circ}$  در زوایای  $2\theta = 28.2^{\circ}$ ،  $37.8^{\circ}$ ،  $48.1^{\circ}$ ،  $48.1^{\circ}$ ،  $51.3^{\circ}$ ،  $53.8^{\circ}$ ،  $55.3^{\circ}$ ،  $62.7^{\circ}$  مؤید حضور فاز آاناتاز<sup>۱</sup> دی اکسید تیتانیوم می‌باشد [۲۹ و ۳۰]. با مقایسه الگوهای XRD دو نمونه، می‌توان دریافت که نمونه

نمونه سنتز شده به روش تلقیح نیز بطور مشابه و بدون حضور تراسوند آماده شد. به این ترتیب که در این روش سوسپانسیون به دست آمده بر روی هیتر همزن‌دار مغناطیسی در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت  $120\text{ min}$  قرار داده شد تا حلال ایزوپروپانول تبخیر گردد و سپس نمونه به دست آمده پس از خشک شدن، مشابه با نمونه دیگر در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت  $6\text{ hr}$  کلسینه شد. در هر دو فرآیند سنتز، محلول پیش ماده به گونه‌ای تهیه شد که فتوکاتالیست‌های سنتزی نهایی حاوی  $10\%$  وزنی  $\text{TiO}_2$  باشند.

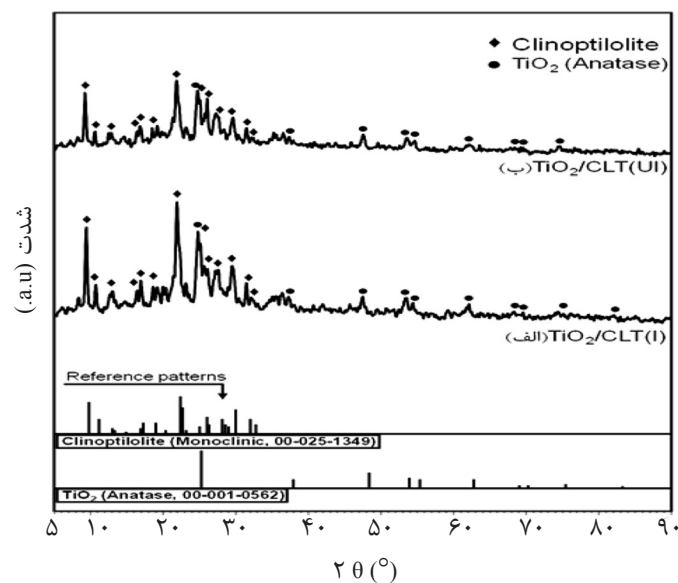
#### روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی خواص ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه D-5000 Siemens Diffractometer ساخت کشور آلمان در محدوده  $2^{\circ}$  تا  $90^{\circ}$  درجه و با سرعت روبشی  $0.2^{\circ}/\text{s}$  استفاده گردید. مورفولوژی فتوکاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیز FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر سطح ویژه فتوکاتالیست‌ها به کمک آنالیز BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 ساخت کشور آمریکا به دست آمد. آنالیز EDX جهت تعیین عناصر موجود و میزان پراکندگی آنها بر روی سطح فتوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از دستگاه Scan MV2300 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. گروه‌های عاملی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و با استفاده از طیف‌سنج Unicam 4600 مدل Mattson1000 در محدوده طیفی  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  تعیین و شناسایی شدند. طیف‌های جذب UV-vis فتوکاتالیست‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر Jasco مدل V-670 به دست آمد. طیف PL فتوکاتالیست‌ها توسط اسپکتروفتومتر فلئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی  $280\text{ nm}$  اندازه‌گیری شد.

1. Anatase

همان پیک‌ها در نمونه‌ای با بیشترین بلورینگی نسبی به دست می‌آید. به این ترتیب بلورینگی نسبی نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{I})$  نسبت به هر دو مرجع برابر ۱۰۰٪ در نظر گرفته شده و بلورینگی نسبی نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  نسبت به آن سنجیده می‌شود. بکارگیری التراسوند در حضور یک پایه منجر به تولید میکروجهت‌های حاصل از فروپاشی حباب‌ها در نزدیکی سطح جامد می‌شود که هسته‌های تشکیل شده در محلول را به سمت پایه جامد رانده و پیش از کلوخه شدن در محلول آنها روی سطح پراکنده و تثبیت می‌نمایند. این پدیده منجر به پراکندگی بالای ذرات  $\text{TiO}_2$  و افزایش دسترسی خوراک به سایت‌های فعال و در نهایت بهبود تولید هیدروژن می‌گردد.

سنتز شده به کمک تابش التراسوند  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  بلورینگی<sup>۱</sup> کمتری نسبت به نمونه سنتز شده به روش مرسوم دارد (جدول ۱)، که نشان‌دهنده پراکندگی بهتر ذرات  $\text{TiO}_2$  روی ساختار پایه در نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  می‌باشد. این ادعا توسط آنالیزهای FESEM و EDX نیز مورد تأیید است. بلورینگی نسبی از طریق شدت نسبی پیک‌های شاخص یک ماده مرجع تخمین زده می‌شود. در تحقیق حاضر بلورینگی نسبی فتوکاتالیست‌های مورد مطالعه یک بار نسبت به پیک شاخص  $\text{TiO}_2$  ( $\theta = 25/2^\circ$ ) به عنوان ماده مرجع و یک بار نسبت به پیک‌های شاخص کلینوپتیلولیت ( $\theta = 11/2^\circ, 22/4^\circ, 30/0^\circ$ ) به عنوان ماده مرجع به دست می‌آیند. بدین منظور، بلورینگی نسبی هر نمونه از تقسیم مجموع شدت پیک‌های شاخص آن بر مجموع شدت



شکل ۱- آنالیز XRD فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .

جدول ۱ آنالیز شیمیایی و سطحی فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .

باند گپ (eV)	بلورینگی نسبی		مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	درصد وزنی $\text{TiO}_2$	روش سنتز	نام نمونه
	$\text{TiO}_2$	Clinoptilolite				
۳/۵۳	۱۰۰	۱۰۰	۲۶/۶۱	۱۰	تلقیح	$\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{I})$
۳/۴۹	۷۱/۰۲	۶۲/۳۳	۳۳/۴۸	۱۰	التراسوند-تلقیح	$\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$

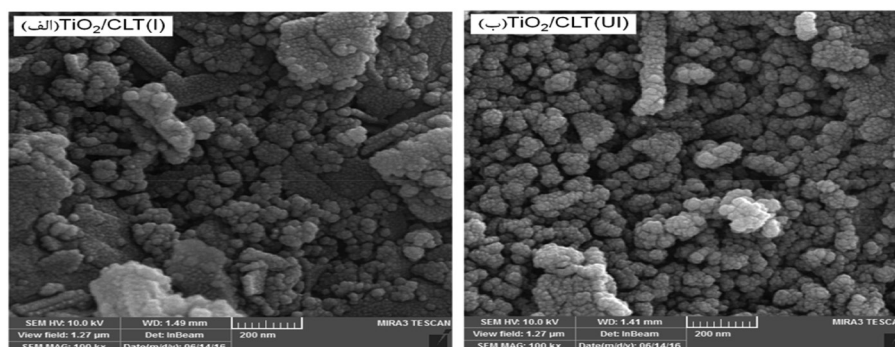
## آنالیز FESEM

کاویتاسیون صوتی توضیح داد که باعث راندن ذرات کلوخه شده به سطح خارجی، نفوذ به داخل حفره‌ها و تشکیل ذرات کوچک پس از به‌کارگیری انرژی التراسوند می‌شود [۲۳]. به این ترتیب، می‌توان انتظار داشت که نمونه  $TiO_2/CLT(UI)$  با مورفولوژی بسیار همسان، عملکرد بهتری در فرآیند شکافت آب داشته باشد.

## آنالیز EDX

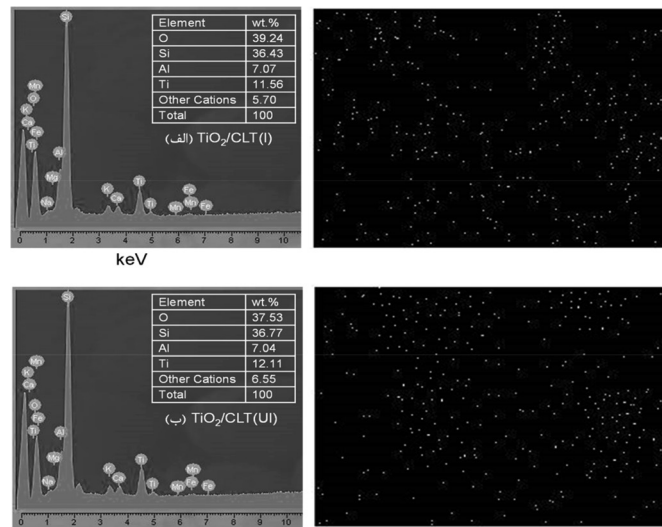
به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده و نیز میزان توزیع ذرات تیتانیا به عنوان فاز فعال در فتوکاتالیست‌های سنتزی، از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های سنتزی، حضور تمامی عناصر مورد استفاده در سنتز و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد. علاوه بر ترکیب درصد وزنی سطحی Ti بر روی پایه کلینوپتیلولیت با مقدار اسمی  $Ti^1$  مورد استفاده در سنتز نزدیک بوده که در کنار مشاهدات بالا بنحوی صحت سنتز را تأیید می‌نماید. مقایسه تصاویر مربوط به پراکندگی ذرات تیتانیوم در نمونه‌های سنتزی، نشان از پراکندگی بهتر در نمونه  $TiO_2/CLT(UI)$  می‌باشد که بر عملکرد فتوکاتالیستی مؤثر خواهد بود. این امر را می‌توان به تابش التراسوند مرتبط دانست که در جلوگیری از تشکیل کلوخه‌ها و توزیع نانوذراتی با اندازه محدود تأثیرگذار است. نتایج به‌دست آمده با نتایج آنالیزهای XRD و FESEM تطابق دارد.

مورفولوژی سطح فتوکاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیز FESEM مطالعه شده و تصاویر مربوط به آنها در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به تصاویر، مشاهده می‌شود که همه نمونه‌ها دارای ذراتی در مقیاس نانو هستند. نانوذرات، سایت‌های فعال بیشتری را فراهم نموده و منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها به منظور تولید هیدروژن می‌شوند. نمونه  $TiO_2/CLT(I)$  تهیه شده به روش مرسوم تلقیح در مقایسه با نمونه سنتز شده به کمک تابش التراسوند، ساختار فشرده با درصد بالایی از حضور کلوخه‌ها در سطح را نشان می‌دهد. در روش تلقیح، تجمع می‌تواند به سرعت بعد از مراحل هسته‌زایی و رشد اتفاق بیفتد. بنابراین، در نمونه  $TiO_2/CLT(I)$  ذرات بزرگ و نامنظم ظاهر خواهد شد. با ارزیابی مقایسه‌ای می‌توان دریافت که فتوکاتالیست  $TiO_2/CLT(UI)$  که در حضور تابش التراسوند سنتز شده است، مورفولوژی بسیار یکنواخت‌تری را از خود نشان می‌دهد. این مشاهده، ناشی از اثر کمکی قابل ملاحظه تابش التراسوند روی مورفولوژی سطح است که محیطی همگن را برای هسته‌زایی و رشد ذرات  $TiO_2$  فراهم می‌نماید. استفاده از تابش التراسوند، نانوذرات کوچک با پراکندگی یکنواخت ایجاد می‌نماید که منجر به کاهش کلوخه‌ها در سطح فتوکاتالیست و افزایش تعداد سایت‌های در دسترس برای واکنش‌دهنده‌ها می‌شود [۳۱] و [۳۲]. اثربخشی التراسوند را می‌توان از طریق پدیده



شکل ۲ آنالیز FESEM فتوکاتالیست‌های سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$





شکل ۳ آنالیز EDX فتوکاتالیست‌های سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$ .

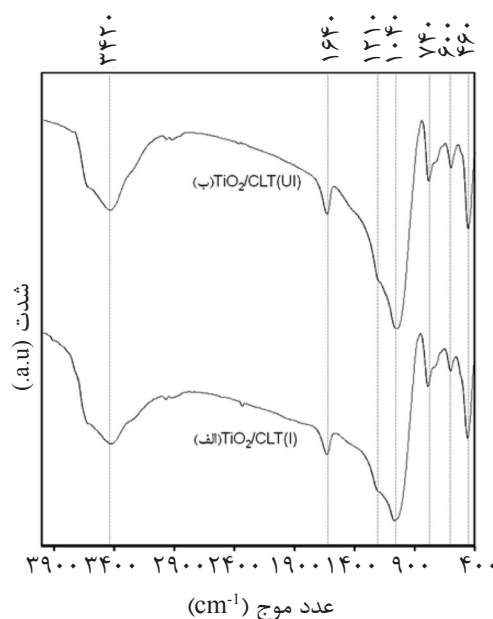
طول موج  $3420 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده نمود [۳۵]. حضور پیک‌هایی در فرکانس‌های پایین (زیر  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) بیانگر ارتعاش پیوندهای  $Ti-O-Ti$  کششی است [۳۶] و [۳۷]. هر دو نمونه پیک‌های ارتعاشی مشخصه زئولیت‌ها را نشان می‌دهند. پیک‌های ظاهر شده در محدوده  $720 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1040 \text{ cm}^{-1}$  و  $600-460 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به کشش نامتقارن، کشش متقارن و تغییر شکل پیوند O-T-O می‌باشند [۱۸ و ۳۷]. این ارتعاشات ناشی از پیوندهای داخلی ساختار چهاروجهی  $TO_4$  (Al) یا  $Si=T$  شبکه‌های زئولیت می‌باشند. به علاوه، ارتعاشات ناحیه بین  $460$  و  $600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای خارجی ساختار چهاروجهی  $TO_4$  می‌باشند. این پیوندها، حاکی از آن است که حلقه‌های دوتایی آنها که شامل پنج اتم می‌باشند را همچنان می‌توان مشاهده کرد [۱۸ و ۲۱]. به علاوه حضور پیک‌های مشابه در هر دو نمونه سنتزی نشان از سنتز درست فتوکاتالیست موردنظر در حضور التراسوند بدون وجود ناخالصی می‌باشد. ظهور ارتعاشات ساختاری زئولیت در نمونه‌های فتوکاتالیست سنتزی، مؤید این مطلب است که پس از بارگذاری  $TiO_2$ ، ساختار کلینوپتیلولیت تخریب نشده و به‌طور کامل حفظ می‌شود که این امر با نتایج حاصل از آنالیز XRD مطابقت دارد.

#### آنالیز سطح ویژه BET

نتایج حاصل از تعیین مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست‌های سنتزی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه سنتز شده بدون حضور التراسوند، مساحت سطح کمتری را دارا می‌باشد. این امر می‌تواند به دلیل مسدود شدن حفره‌ها و کلوخه شدن ذرات سطحی باشد که در طول فرآیند تلقیح اتفاق می‌افتد. التراسوند می‌تواند این مشکلات را تا حدودی برطرف نماید. تابش التراسوند منجر به تشکیل نانوذرات هم شکل با پراکندگی مناسب و همچنین کاهش کلوخه‌ها می‌گردد که نتایج آنالیزهای FESEM و EDX نیز مؤید همین مطلب است. این ویژگی‌ها منجر به مساحت سطح بیشتر در نمونه  $TiO_2/CLT(UI)$  می‌گردد (جدول ۱).

#### آنالیز FTIR

شکل ۴ نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، فتوکاتالیست‌های سنتزی  $TiO_2/Clinoptilolite$  در محدوده طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. پیک‌های  $1400$  و  $1640 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده در طیف IR هر دو نمونه مربوط به پیوندی ناشی از آب جذب شده بصورت فیزیکی می‌باشد [۳۳ و ۳۴]. به علاوه ارتعاش نشان‌دهنده O-H کششی را می‌توان در حدود



شکل ۴ آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$

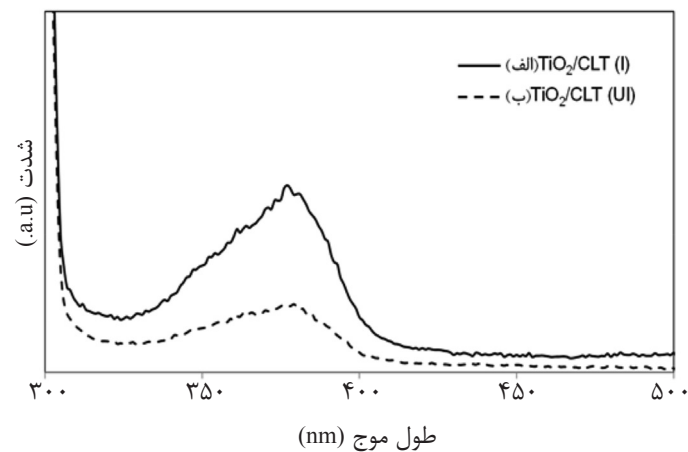
#### آنالیزهای نوری

به‌طور یکنواخت توزیع می‌گردند. در نتیجه، حضور التراسوند دلیل تشکیل نانوذرات کوچک با پراکندگی یکنواخت خواهد بود [۳۹ و ۴۰]. به این ترتیب وجود  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  پیک PL با شدت کمتر در نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  نشان از توزیع بهتر ذرات  $\text{TiO}_2$  است که در تطابق با آنالیزهای EDX و XRD نیز می‌باشد و همچنین ناشی از برهمکنش عالی بین پایه و فلز است. به دست آمده نشان می‌دهد که فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  به وضوح بازده جدایی جفت‌های الکترون-حفره را بهبود بخشیده و در نتیجه میزان تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد. طیف‌های جذب UV-vis، کلینوپتیلولیت خالص و فتوکاتالیست‌ها، در شکل ۶ نشان داده شده است. در هر دو نمونه، افزایش در لبه جذب منطبق با  $\text{TiO}_2$  مشاهده می‌شود. این امر نشان‌دهنده تشکیل کامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$  است که با گزارش‌های موجود در مراجع مطابقت دارد. همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه، شدت پیک جذب افزایش می‌یابد که دلیلی بر تشکیل کریستال‌های تیتانیا روی سطح کلینوپتیلولیت می‌باشد [۱۶، ۲۰ و ۴۱]. میزان باندگپ (Eg) نمونه‌ها

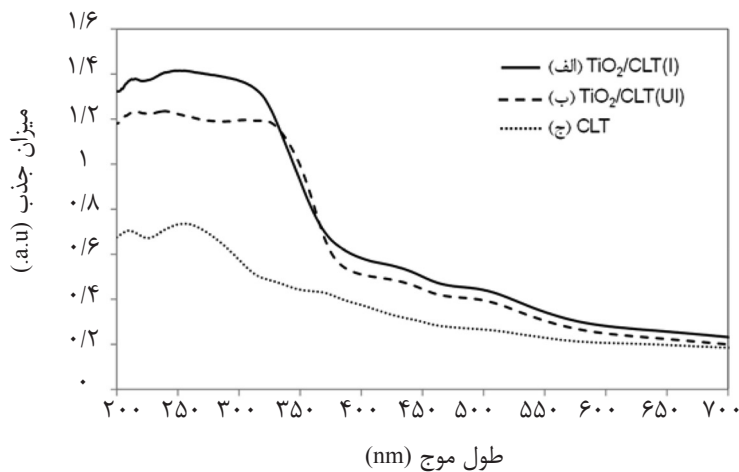
طیف‌های نشر فتولومینسانس<sup>۱</sup> (PL)، به‌منظور ارزیابی میزان بازترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره تولید شده در مواد نیمه رسانا، مورد استفاده قرار می‌گیرد. شدت کمتر در آنالیز PL نشان‌دهنده کاهش بازترکیب الکترون-حفره و در نتیجه افزایش بازده جدایش حامل‌های بار تولید شده، می‌باشد [۱۵ و ۱۸]. شکل ۵ طیف‌های 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<sup>۲</sup> سطحی و عیوب  $\text{TiO}_2$ ، نتیجه می‌شود [۳۸]. همانگونه که مشاهده می‌شود سیگنال PL در نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  بسیار ضعیف‌تر از سیگنال مشاهده شده در نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{I})$  می‌باشد. شدت کمتر سیگنال PL در فتوکاتالیست سنتز شده در حضور التراسوند، می‌تواند در نتیجه توزیع بهتر ذرات  $\text{TiO}_2$  روی سطح کلینوپتیلولیت در این نمونه باشد. استفاده از التراسوند، پدید کاویتاسیون صوتی را موجب می‌شود که در نتیجه آن میکروجت‌ها تولید شده و نانوذرات

1. Photoluminescence  
2. Oxygen vacancies





شکل ۵ آنالیز PL، فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .



شکل ۶ آنالیز UV-vis، فتوکاتالیست‌های سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ .

تولید گاز هیدروژن در محیط تاریک می‌باشد. به این ترتیب می‌توان دریافت که فتوکاتالیست‌ها، تنها در حضور نور فعال می‌گردند. همان‌طور که از نمودار شکل ۷ مشاهده می‌شود، در هر سه نمونه، میزان تولید هیدروژن با گذشت زمان افزایش می‌یابد تا زمانی که به حالت اشباع رسیده و میزان تولید هیدروژن تقریباً ثابت شود. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی در هر دو نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{I})$  و  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  خالص، بهبود یافته است. این امر می‌تواند به دلیل، افزایش بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره، توزیع بهتر ذرات  $\text{TiO}_2$  و انباشتگی کمتر ذرات  $\text{TiO}_2$  در فتوکاتالیست‌های سنتزی باشد. به‌علاوه براساس نتایج، واضح است که عملکرد فتوکاتالیستی به میزان زیادی به روش سنتز وابسته است.

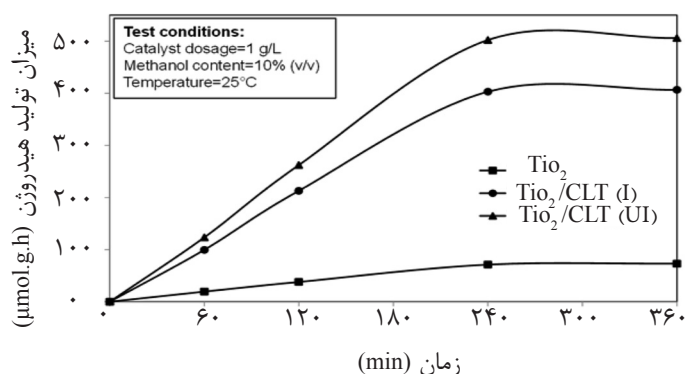
براساس نمودار تاوک<sup>۱</sup> و تابع کوبلکا-مانک<sup>۲</sup> در مقابل انرژی فوتون، محاسبه می‌شود [۵ و ۳۹]. باندگپ محاسبه شده برای  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{I})$  و  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  به ترتیب برابر با  $3/53 \text{ eV}$  و  $3/49 \text{ eV}$  است (جدول ۱).

#### ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تولید هیدروژن

میزان فعالیت در تولید هیدروژن نسبت به زمان واکنش توسط فتوکاتالیست‌های سنتزی و همچنین نمونه  $\text{TiO}_2$  خالص به عنوان نمونه مرجع، در فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب در شکل ۷ نشان داده شده است. پیش از شروع آزمایش و انجام تست راکتوری تحت تابش نور UV، هر یک از فتوکاتالیست‌ها به مدت ۱ hr در شرایط آزمایشگاهی اما بدون حضور نور قرار می‌گیرند. همان‌طور که انتظار می‌رود، آنالیز نمونه خروجی از راکتور توسط دستگاه GC، هیچگونه اثری از تولید گاز هیدروژن را نشان نمی‌دهد که بیانگر عدم

1. Tauc plot

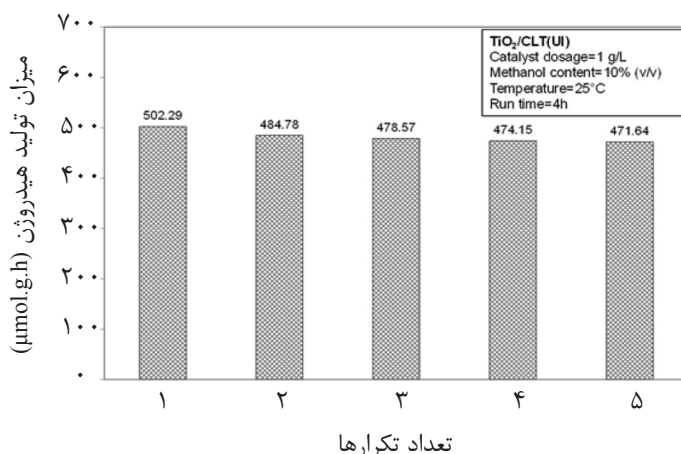
2. Kubelka-Munk function



شکل ۷ میزان تولید هیدروژن نسبت به زمان توسط نمونه‌های TiO<sub>2</sub> خالص و فتوکاتالیست‌های سنتزی TiO<sub>2</sub>/Clinoptilolite.

توزیع همگن حاصل از حضور تابش التراسوند منجر به کاهش تعداد کلوخه‌ها و در نتیجه آن برهمکنش قوی بین پایه و فلز می‌گردد. این برهمکنش قوی، منجر به کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و افزایش سایت‌های فعال در دسترس و در نهایت افزایش تولید هیدروژن می‌شود. قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست سنتزی TiO<sub>2</sub>/CLT(UI) تحت شرایط مشابه و با استفاده از فتوکاتالیست استفاده شده مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۸ ارائه 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 TiO<sub>2</sub>/CLT(UI) برای تولید هیدروژن دارد. این امر می‌تواند به دلیل افزایش برهمکنش بین پایه و فلز و توزیع یکنواخت ذرات TiO<sub>2</sub> باشد که آنالیزهای EDX و PL نیز مؤید همین مطلب است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه سنتز شده به کمک التراسوند، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را در تولید هیدروژن از خود نشان می‌دهد. این امر را می‌توان به خصوصیات ساختاری و سطحی بهبودیافته مانند مورفولوژی یکنواخت، پراکندگی عالی سایت‌های فعال و برهمکنش قوی بین فلز و پایه مرتبط دانست که با نتایج آنالیزهای FESEM، EDX و PL نیز همخوانی دارد. در یک بررسی مقایسه‌ای میزان تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>/CLT(UI) تقریباً هفت برابر نمونه خالص TiO<sub>2</sub> به عنوان نمونه مرجع می‌باشد. این فعالیت بالا را می‌توان به دلیل اندازه کوچکتر خوشه‌های TiO<sub>2</sub> و تشکیل کلوخه‌های کمتر روی ماتریس زئولیت، توزیع باریک اندازه ذرات، برهمکنش قوی بین پایه و فلز، توزیع یکنواخت سایت‌های فعال و بازده بالای جدایش جفت‌های الکترون-حفره دانست که توسط آنالیزهای EDX، FESEM، XRD و PL نیز تأیید شد.



شکل ۸ ارزیابی قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست سنتزی TiO<sub>2</sub>/CLT(UI) در تولید هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب.

بار در نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$  به وضوح قابل مشاهده است و نتایج آنالیزهای XRD، FESEM، EDX و PL نیز گواه همین مطلب است. همچنین، کاهش ناچیز عملکرد حاصل از استفاده چند باره از ترکیب فتوکاتالیست سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{UI})$ ، بیانگر آن است که این نوع ساختار می تواند بعنوان گزینه بسیار خوبی برای واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب و تولید هیدروژن در نظر گرفته شود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه رازی و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

### نتیجه گیری

براساس نتایج به دست آمده، روش سونوشیمیایی، یک روش بسیار مؤثر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیست های  $\text{TiO}_2/\text{CLT}$  به منظور تولید هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب است. تابش التراسوند می تواند مورفولوژی، توزیع اندازه ذرات و پراکندگی سایت های فلزی را بهبود بخشد. در نتیجه، استفاده از تابش التراسوند در طول فرآیند سنتز، منجر به تشکیل کلوخه های سطحی کمتر، برهمکنش قوی تر بین تیتانیا و پایه و سرعت بازترکیب کمتر جفت های الکترون-حفره شده و نهایتاً فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می دهد. توزیع یکنواخت سایت های فعال و بازده بالای جدایش حامل های

### مراجع

- [1]. Sun T., Liu E., Fan J., Hu X., Wu F. and Hou W., "High photocatalytic activity of hydrogen production from water over Fe doped and Ag deposited anatase  $\text{TiO}_2$  catalyst synthesized by solvothermal method", Chemical Engineering Journal, Vol. 228, No. 1, pp. 896-906, 2013.
- [2]. Xu S., Ng J., Du A.J., Liu J. and Sun D. D., "Highly efficient  $\text{TiO}_2$  nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 11, pp. 6538-6545, 2011.
- [3]. Long L., Li J., Wu L. and Li X., "Enhanced photocatalytic performance of platinumized  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  by optimizing calcination temperature of  $\text{TiO}_2$  nanotubes", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 26, No. 1, pp. 107-111, 2014.
- [4]. Dubey N., Rayalu S. S., Labhsetwar N. K. and Devotta S., "Visible light active zeolite-based photocatalysts for hydrogen evolution from water", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, No. 21, pp. 5958-5966, 2008.
- [5]. Yoong L. S., Chong F. K. and Dutta B. K., "Development of copper-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for hydrogen production under visible light", Energy, Vol. 34, No. 10, pp. 1652-1656, 2009.
- [6]. Obregón S., Muñoz-Batista M. J., Fernández-García M., Kubacka A. and Colón G., "Cu- $\text{TiO}_2$  systems for the photocatalytic  $\text{H}_2$  production: Influence of structural and surface support features", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 179, No. 1, pp. 468-478, 2015.
- [7]. Ni M., Leung M. KH., Leung DYC. and Sumathy K., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 11, No. 3, pp. 401-425, 2007.
- [8]. Taheri Najafabadi A. and Taghipour F., "Physicochemical impact of zeolites as the support for photocatalytic hydrogen production using solar-activated  $\text{TiO}_2$ -based nanoparticles", Energy Conversion and Management, Vol.

82, No. 1, pp. 106-113, 2014.

[9]. Wang C., Shi H. and Li Y., "Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts", Applied Surface Science, Vol. 257, No. 15, pp. 6873-6877, 2011.

[10]. Romão J., Salata R., Park S. Y. and Mul G., "Photocatalytic methanol assisted production of hydrogen with simultaneous degradation of methyl orange", Applied Catalysis A: General, Vol. 518, No. 1, pp. 206-212, 2016.

[11]. Jiang C., Lee K. Y., Parlett C. M. A., Bayazit M. K., Lau C. C. and Ruan Q., "Size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production" Applied Catalysis A: General, Vol. 521, No. 1, pp. 133-139, 2016.

[12]. Parayil S. K., Kibombo H. S. and Koodali R. T., "Naphthalene derivatized TiO<sub>2</sub>-carbon hybrid materials for efficient photocatalytic splitting of water", Catalysis Today, Vol. 199, No. 1, pp. 8-14, 2013.

[13] Xu Y., Zheng W. and Liu W., "Enhanced photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub>: dispersing effect of SiO<sub>2</sub>", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 122, No. 1, pp. 57-60, 1999.

[14]. Shen S. and Guo L., "Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting", Catalysis Today, Vol. 129, No. 3-4, pp. 414-420, 2007.

[15]. Cheng P., Yang Z., Wang H., Cheng W., Chen M. and Shangguan W., "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 3, pp. 2224-2230, 2012.

[16]. Mohamed R. M., Ismail A. A., Othman I. and Ibrahim I. A., "Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 238, No. 1-2, pp. 151-157, 2005.

[17]. Takeuchi M., Kimura T., Hidaka M., Rakhmawaty D. and Anpo M., "Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites", Journal of Catalysis, Vol. 246, No. 2, pp. 235-240, 2007.

[18]. Yener H. B., Yılmaz M., Deliismail Ö., Özkan S. F. and Helvacı Ş. Ş., "Clinoptilolite supported rutile TiO<sub>2</sub> composites: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity on the degradation of terephthalic acid", Separation and Purification Technology, Vol. 173, No. 1, pp. 17-26, 2017.

[19]. Khodadoust S., Sheini A. and Armand N., "Photocatalytic degradation of monoethanolamine in wastewater using nanosized TiO<sub>2</sub> loaded on clinoptilolite", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 92, No. 1, pp. 91-95, 2012.

[20] Wang C., Shi H. and Li Y., "Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts", Applied Surface Science, Vol. 258, No. 10, pp. 4328-4333, 2012.

[21] Taheri Najafabadi A. and Taghipour F., "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", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 248, No. 1, pp. 1-7, 2012.

[22] Rahmani F., Haghighi M. and Amini M., "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/c clinoptilolite nanocatalyst used in CO<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", Journal of Industrial and

- Engineering Chemistry, Vol. 31, No. 1, pp. 142-155, 2015.
- [23]. Rahmani F., Haghghi M. and Mahboob S., "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", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 33, No. 1, pp. 150-163, 2016.
- [24]. Durgakumari V., Subrahmanyam M., Subba Rao K. V., Ratnamala A., Noorjahan M. and Tanaka K., "An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub>+HZSM-5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 234, No. 1-2, pp. 155-165, 2002.
- [25]. Dubey N., Labhsetwar N. K., Devotta S. and Rayalu S. S., "Hydrogen evolution by water splitting using novel composite zeolite-based photocatalyst", *Catalysis Today*, Vol. 129, No. 3-4, pp. 428-434, 2007.
- [26]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Allahyari S. and Jafari M. F., "Syngas production from reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst", *Energy Conversion and Management*, Vol. 84, No. 1, pp. 50-59, 2014.
- [27]. Rahmani F. and Haghghi M., "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", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 27, Part 3, No. 1, pp. 1684-1701, 2015.
- [28]. Hosseini T., Haghghi M. and Ajamein H., "Fuel cell-grade hydrogen production from methanol over sonochemical coprecipitated copper based nanocatalyst: Influence of irradiation power and time on catalytic properties and performance", *Energy Conversion and Management*, Vol. 126, No. 1, pp. 595-607, 2016.
- [29]. Nezamzadeh Ejhieh A. and Zabihi-Mobarakeh H., "Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 4, pp. 1421-1431, 2014.
- [30]. Park M., Kwak B. S., Jo S. W. and Kang M., "Effective CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub> photoreduction using TiO<sub>2</sub>/x mol% Cu-TiO<sub>2</sub> double-layered films", *Energy Conversion and Management*, Vol. 103, No. 1, pp. 431-438, 2015.
- [31]. Yahyavi S. R., Haghghi M., Shafiei S., Abdollahifar M. and Rahmani F., "Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming", *Energy Conversion and Management*, Vol. 97, No. 1, pp. 273-281, 2015.
- [32]. Estifae P., Haghghi M., Mohammadi N. and Rahmani F., "CO oxidation over sonochemically synthesized Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst used in hydrogen purification: Effect of Pd loading and ultrasound irradiation time", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 21, No. 3, pp. 1155-1165, 2014.
- [33]. Allahyari S., Haghghi M., Ebadi A. and Hosseinzadeh S., "Ultrasound assisted co-precipitation of nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HZSM-5: Effect of precursor and irradiation power on nanocatalyst properties and catalytic performance for direct syngas to DME", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 21, No. 2, pp. 663-673, 2014.
- [34]. Rahmani F., Haghghi M., Vafaeian Y. and Estifae P., "Hydrogen production via CO<sub>2</sub> reforming of methane over ZrO<sub>2</sub>-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method", *Journal of Power Sources*, Vol. 272, No. 1, pp. 816-827, 2014.
- [35]. Guo G., Hu Y., Jiang S. and Wei C., "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", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 223-224, No.

1, pp. 39-45, 2012.

[36]. Li H. and Cui X., "A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 35, pp. 19877-19886, 2014.

[37]. Dubey P. K., Tripathi P., Tiwari R. S., Sinha A. S. K. and Srivastava O. N., "Synthesis of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 29, pp. 16282-16292, 2014.

[38]. Zabihi Mobarakeh H. and Nezamzadeh Ejhieh A., "Application of supported TiO<sub>2</sub> onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 26, No. 1, pp. 315-321, 2015.

[39]. Shirsath S. R., Pinjari D. V., Gogate P. R., Sonawane S. H. and Pandit A. B., "Ultrasound assisted synthesis of doped TiO<sub>2</sub> nano-particles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent", Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 20, No. 1, pp. 277-286, 2013.

[40]. Wang C. and Li Y., "Preparation and characterisation of S doped TiO<sub>2</sub>/natural zeolite with photocatalytic and adsorption activities", Materials Technology, Vol. 29, No. 4, pp. 204-209, 2014.

[41]. Lee J. Y. and Jo W. K., "Application of ultrasound-aided method for the synthesis of CdS-incorporated three-dimensional TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced performance", Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 35, Part A, No. 1, pp. 440-448, 2017.