

بهینه‌سازی تولید هیدروژن با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های تیتانیا/زئولیت فرآوری شده با به‌کارگیری روش سطح پاسخ براساس طراحی باکس-بنکن

روجیاری اکبری سنه^{۱*}، شهرام شریف نیا^۲ و غلامرضا مرادی^۳

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، r.akbari@uok.ac.ir

۲- استاد، مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، sharif@razi.ac.ir

۳- استاد، مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، gmoradi@razi.ac.ir

*نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۲۲، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۰/۰۳/۱۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۳)

چکیده: در پژوهش حاضر، روش سطح پاسخ براساس طراحی باکس-بنکن با هدف بهینه‌سازی تولید فتوکاتالیستی هیدروژن با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیا-کلینوپتیلولیت فرآوری شده بررسی شد. بدین ترتیب، در ساخت فتوکاتالیست، به‌منظور دستیابی به یک پایه طبیعی مؤثر، همگن و تکرارپذیر، از روش فرآوری ترکیبی تبادل یونی-بازشویی استفاده شد و بارگذاری ۱۰ درصد وزنی فاز فعال TiO_2 بر روی پایه کلینوپتیلولیت فرآوری شده به‌کمک تابش اولتراسوند در طول فرایند سنتز به‌روش SSD انجام گرفت. نتایج آنالیزهای شناسایی نشان از خصوصیات فیزیکی-شیمیایی مناسب فتوکاتالیست سنتز شده دارند که آن را برای واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب مناسب و مؤثر می‌کند. براساس نتایج جدول آنالیز واریانس هر سه متغیر و پارامتر عملیاتی میزان pH محلول، مقدار بارگذاری فتوکاتالیست و مقدار درصد حجمی عامل الکترون‌دهنده بر روی میزان تولید هیدروژن اثرگذارند. در میان این سه متغیر، میزان pH محلول مؤثرترین پارامتر شناخته می‌شود. از بین مدل‌های مورد ارزیابی در روش سطح پاسخ، مدل مرتبه دوم با بالاترین مقدار ضریب همبستگی ($R^2=0/9967$ و $R^2_{adj}=0/9942$) بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. با بررسی نحوه اثرگذاری این پارامترها و تعاملاتشان روی پاسخ، می‌توان دریافت که حداکثر مقدار هیدروژن تولیدی در شرایط بهینه pH بازی برابر با ۱۰، مقدار کاتالیست $1/1 \text{ g L}^{-1}$ و مقدار عامل الکترون‌دهنده $12/5$ درصد حجمی به‌دست می‌آید.

کلیدواژگان: واکنش شکافت آب، تولید هیدروژن، روش سطح پاسخ، طراحی باکس-بنکن، تیتانیا

مقدمه

امروزه یکی از مسائل و نگرانی‌های پیش روی بشر موضوع انرژی است که با رشد بی‌رویه جمعیت، صنعتی شدن جهان، افزایش تقاضا و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، تغییرات اقلیمی و گرمایش جهانی بیش از پیش اهمیت پیدا کرده است. به‌دلیل رویارویی با بحران انرژی و مشکلات زیست‌محیطی جدی، استفاده از سوخت‌های جایگزین پاک و تجدیدپذیر مناسب بسیار حائز اهمیت است [۲،۱]. هیدروژن به‌عنوان ساده‌ترین، سبک‌ترین و فراوان‌ترین عنصر جهان شناخته شده و اخیراً به‌عنوان حامل انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است، چراکه این امر منجر به تغییر از منابع انرژی تجدیدناپذیر محدود به سمت منابع انرژی تجدیدپذیر نامحدود خواهد شد. در حال حاضر، حدود ۹۵٪ هیدروژن تولیدی از طریق سوخت‌های فسیلی به‌دست می‌آید که خود منجر به انتشار مقدار زیادی گازهای گلخانه‌ای می‌شود [۴،۳]. 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. تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از آب به‌دلایل مختلف یکی از مؤثرترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین راه‌های تولید هیدروژن است، چراکه این تکنولوژی بر پایه انرژی فوتون، به‌عنوان یک منبع انرژی پاک، بوده و همچنین آب به‌عنوان خوراک فرایند یک

منبع تجدیدپذیر است. به علاوه، این تکنولوژی، بدون تولید محصولات جانبی نامطلوب و آلاینده، کاملاً سازگار با محیط زیست است. با توجه به 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 به کمک آن‌ها مولکول‌های آب جذب شده روی فتوکاتالیست‌ها را به ترتیب کاهش و اکسایش کند [۵، ۶]. با توجه به فعالیت فتوکاتالیستی قوی، پایداری شیمیایی بالا و عمر طولانی جفت‌های الکترون-حفره، دی‌اکسید تیتانیوم یکی از نیمه‌رساناهایی است که به صورت گسترده، به عنوان فتوکاتالیست شکافت آب، مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، با توجه به 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، به کارگیری TiO_2 در فرایند شکافت آب با محدودیت‌هایی روبه‌رو است [۷، ۸]. یکی از روش‌هایی که می‌توان این محدودیت‌ها را به کمک آن تا حدودی برطرف کرد تثبیت ذرات TiO_2 روی یک پایه متخلخل است [۹، ۱۰].

در میان پایه‌های مختلف، زئولیت‌ها یکی از بهترین گزینه‌ها برای بهبود فعالیت نیمه‌رساناها در فرایندهای فتوکاتالیستی‌اند. زئولیت‌ها دارای خصوصیات ویژه‌ای مانند مساحت سطح بالا، تخلخل یکنواخت و یک‌شکل، سیستم به هم پیوسته حفره-کانال، حجم حفره در دسترس، ظرفیت جذب بالا، قابلیت تعویض یونی و انتخاب‌پذیری شکل و اندازه‌اند که می‌توانند در طراحی فتوکاتالیست‌ها استفاده شوند. 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. با این حال، به دلیل مشکلات زئولیت‌های سنتزی، که اغلب فرایند تهیه آن‌ها پرهزینه، پیچیده و زمان‌بر است، استفاده از زئولیت‌های طبیعی، به دلیل پایداری ساختار، هزینه پایین و فراوانی معادن در دسترس این مواد، به ویژه در کشور ما، بسیار مورد توجه است [۱۱، ۱۲]. در این میان، کلینوپتیلولیت^۲، که دارای معادن زیادی در کشور ماست، یکی از متداول‌ترین زئولیت‌های طبیعی مورد استفاده در کاربردهای کاتالیستی است که به دلیل ساختار خلل و فرج منحصربه‌فرد، ترکیب شیمیایی، خصوصیت تعویض یونی، پایداری حرارتی و شیمیایی، خواص اسیدی، همچنین فراوانی و قیمت پایین بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. 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 به عنوان پایه کاتالیستی را مانند دیگر زئولیت‌های طبیعی با مشکل مواجه می‌کند. فرآوری شیمیایی یکی از راهکارهای مفید و مؤثر، به منظور بهبود خصوصیات زئولیت‌های طبیعی و در نهایت امکان به کارگیری عملی و بهبود کارایی فتوکاتالیستی آن‌هاست [۱۳، ۱۴].

از رایج‌ترین روش‌های فرآوری شیمیایی می‌توان از تعویض یونی، اسیدشویی و بازشویی نام برد. با به کارگیری این روش‌های فرآوری، سوای همگن کردن و برطرف کردن 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 فرایند انتقال جرم و حرارت را نیز تسهیل می‌کند. فرآوری تعویض یونی می‌تواند از طریق حذف کاتیون‌های قابل تعویض عملکرد کاتالیستی زئولیت را تحت تأثیر قرار دهد و منجر به بهبود ساختار حفره و حذف اجزای Al آمورف شود. روش بازشویی نیز از طریق خارج کردن Si از چهارچوب زئولیت‌ها به عنوان یک روش مؤثر برای ایجاد و کنترل مزوحفرات در انواع مختلف آن‌ها شناخته می‌شود. زئولیت حاوی مزوحفرات، امکان انجام واکنش را برای واکنش‌دهنده‌هایی با اندازه‌های بزرگ‌تر از اندازه میکروحفرات فراهم کرده و همچنین انتقال جرم واکنش‌دهنده‌ها و محصولات ریز را نیز که می‌توانند به داخل میکروحفرات وارد شوند بهبود بخشیده و در نتیجه محدودیت‌های نفوذ را کاهش داده و بدین ترتیب عملکرد کاتالیستی را ارتقاء می‌دهد. به علاوه، به وسیله بازشویی، یون‌های Na^+ وارد ساختار کلینوپتیلولیت شده و خاصیت بازی زئولیت افزایش می‌یابد. علاوه بر طبیعت و نوع پایه مورد استفاده، به کارگیری یک روش مناسب برای تثبیت فاز

1. Water splitting reaction
2. Clinoptilolite

فعال روی پایه، بدون اینکه حساسیت نوری TiO_2 و خصوصیات مفید زئولیت نقصان یابد، یک فاکتور کلیدی در سنتز فتوکاتالیست با پایه زئولیتی محسوب می‌شود [۱۶،۱۵].

به‌کارگیری روش‌های متداولی چون تلقیح و روش توزیع حالت جامد^۱ (SSD)، برای نشان دادن ذرات تیتانیا روی پایه، اغلب منجر به توزیع غیریکنواخت ذرات تیتانیا و ایجاد برهمکنش ضعیف بین فلز و پایه می‌شود و همچنین این روش در برخی موارد با تشکیل توده‌های اکسید فلزی منجر به انسداد حفره‌ها می‌شود و در نتیجه دسترسی واکنش‌دهنده‌ها را به نواحی داخلی محدود می‌کند. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل انجام برخی اصلاحات در فرایند سنتز است که از آن جمله می‌توان به استفاده از تابش اولتراسوند در طول فرایند سنتز اشاره کرد. به‌کارگیری فناوری‌های نوین در سنتز فتوکاتالیست‌های TiO_2 بنیان از جمله سونوشیمی می‌تواند به توزیع همگن ذرات فعال در ساختار آن‌ها و جلوگیری از تشکیل کلوخه‌ها کمک شایانی کرده و در نهایت کارایی کاتالیست را تحت تأثیر قرار دهد. روش اولتراسوند منجر به بهبود پراکندگی فازهای فعال و یکنواختی سایز ذرات و کاهش اندازه ذره و در نتیجه افزایش مساحت سطح می‌شود. به‌علاوه، استفاده از امواج اولتراسوند در طول فرایند سنتز می‌تواند به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای زمان آماده‌سازی کاتالیست را کوتاه کند [۱۸،۱۷]. در کنار بهبود فتوکاتالیست و افزایش عملکرد آن، انتخاب شرایط عملیاتی مناسب و بهینه نیز عامل بسیار مؤثری بر بازده فرایند شکافت آب است. پارامترهای عملیاتی مختلفی بر بازده تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب تأثیرگذارند که از جمله آن‌ها می‌توان به زمان واکنش، نوع و شدت تابش، pH محلول و نوع و مقدار الکترون‌دهنده‌ها اشاره کرد.

اکثر روش‌های بهینه‌سازی پیشین به‌جای بررسی هم‌زمان تمامی فاکتورها به بررسی اثر یک فاکتور روی تابع هدف در طول زمان می‌پرداختند. انجام این‌گونه آزمایش‌ها نیازمند صرف زمان و هزینه زیاد بود. همچنین، در صورت وجود تعاملات بین فاکتورهای تأثیرگذار روی پاسخ، مدل پیش‌بینی‌شده فاقد اعتبار کافی بود. در سال‌های اخیر، انواع روش‌های طراحی آزمایش‌ها، به‌منظور بررسی آثار پارامترهای تأثیرگذار و تعاملاتشان بر روی متغیر وابسته (تابع هدف)، به‌واسطه گسترش یک مدل ریاضی، انجام کمترین تعداد ممکن آزمایش‌ها و به‌حداقل رساندن زمان و مقدار مصرفی مواد آزمایشگاهی، گسترش یافته‌اند. روش آماری سطح پاسخ^۲ (RSM)، با داشتن مجموعه‌ای از ویژگی‌های ذکر شده، جایگزینی مناسب برای روش‌های تک‌متغیره به‌نظر می‌رسد. در بین روش‌های سطح پاسخ، نظیر CCD^3 ، FFD^4 و BBD^5 ، روش BBD ، به‌علت نیاز به تعداد آزمایش‌های کمتر با وجود متغیرهای مستقل یکسان، کارآمدتر از سایرین است. طراحی BBD مجموعه‌ای از طراحی‌های کروی مرتبه دو بر مبنای طراحی فاکتوریل است که تنها نیازمند تعریف سه سطح برای هر فاکتور است. این طراحی در شرایط خاصی (برای مثال ۴ یا ۵ فاکتور) دارای بلوک‌های متعامد^۶ است. در واقع، طراحی بلوک‌بندی‌شده یک ویژگی مفید به‌حساب می‌آید، چراکه اجازه بررسی اثر هر یک از متغیرها و تعاملاتشان را به‌صورت مستقل از آثار بلوک می‌دهد [۱۹-۲۱].

در پژوهش حاضر، روش فرآوری ترکیبی تبادل یونی-بازشویی، به‌منظور دستیابی به یک پایه طبیعی مؤثر، همگن و تکرارپذیر، مورد بررسی قرار گرفت و کلینوپتیلولیت فرآوری‌شده به‌عنوان پایه فتوکاتالیست در فرایند شکافت آب استفاده شد. سنتز فتوکاتالیست TiO_2 بر روی پایه کلینوپتیلولیت فرآوری‌شده به‌کمک تابش اولتراسوند در طول فرایند سنتز به‌روش SSD انجام گرفت. همچنین، روش طراحی آزمایش سه فاکتور سه سطح BBD ، به‌منظور بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر ورودی و تعاملاتشان در راستای حداکثرسازی میزان تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب، مورد استفاده قرار گرفت. میزان pH محلول، مقدار بارگذاری فتوکاتالیست و مقدار درصد حجمی عامل الکترون‌دهنده، به‌عنوان متغیرهای ورودی مستقل، انتخاب شدند که سطوح هر کدام متعاقباً در سه سطح کمینه (-۱)، متوسط (۰) و بیشینه (+۱) کدبندی شد. میزان

1. Solid State Dispersion
2. Response Surface Methodology
3. Central Composite Design
4. Full Factorial Design
5. Box-Behnken Design
6. Orthogonal Blocking

تولید هیدروژن به عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شد. در بررسی خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهایی همچون XRD، FESEM، EDX، UV-vis^۴ و PL^۵ استفاده شد. در نهایت، فعالیت فتوکاتالیستی این نمونه در تولید هیدروژن در شرایط عملیاتی بهینه شده توسط مدل مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده به عنوان پایه در این پژوهش از معدن میانه استان آذربایجان شرقی ایران تهیه شد. نیمه رسانای مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست نیز دی‌اکسید تیتانیوم 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. اتانول (Merck) و متانول (Merck) به ترتیب به عنوان عامل توزیع کننده و عامل الکترون دهنده استفاده شدند. به علاوه، نیترات آمونیوم (Merck)، به عنوان عامل تعویض یونی، هیدروکسید سدیم (Merck)، به عنوان عامل بازشویی و همچنین تنظیم pH و اسید نیتریک (Merck)، به منظور تنظیم pH محلول، به کار گرفته شدند. همچنین، آب دوبار تقطیر برای تهیه فتوکاتالیست و آزمایش‌های فتوکاتالیستی تولید هیدروژن استفاده شد.

سنتز فتوکاتالیست

در این بخش، به منظور آماده سازی پایه فرآوری شده به روش ترکیبی تبادل یونی-بازشویی، ابتدا سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده سازی اولیه آسیاب و الک شد. سپس، پودر کلینوپتیلولیت به دست آمده با اندازه ذرات ۴۴-۵۳ میکرومتر پس از چندین مرتبه شست و شو با آب خشک شد. پس از آماده سازی اولیه کلینوپتیلولیت از محلول ۱ مولار نیترات آمونیوم، به عنوان عامل شیمیایی در روش تبادل یونی، استفاده شد و پایه تعویض یونی شده توسط محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم تحت فرآوری بازشویی قرار گرفت. در واقع، سوسپانسیون حاوی کلینوپتیلولیت و محلول عامل با نسبت حجمی 10 mL g^{-1} پس از یک مدت زمان مشخص هم‌زدگی در دمای 80°C ، از صافی عبور داده شده و کلینوپتیلولیت حاصل پس از شست و شو با آب دیونیزه و رسیدن pH محلول زیر صافی به ۷، به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C در آن خشک و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای 500°C در کوره کلسینه شدند. در ادامه، برای تثبیت ۱۰٪ وزنی TiO_2 روی پایه فرآوری شده، روش SSD در حضور تابش امواج فراصوت در شرایط پالسی با توان ۲۰۰ وات، به کار گرفته شد. فتوکاتالیست سنتزی با پایه فرآوری شده به روش تبادل یونی-بازشویی به صورت $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{IB})$ نشان داده می‌شود. در شکل ۱، جزئیات مراحل آماده سازی کلینوپتیلولیت و سنتز فتوکاتالیست آورده شده است.

روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

برای بررسی ساختار کریستالی و شناسایی فازهای فتوکاتالیست از آنالیز XRD استفاده شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه D-5000 Siemens Diffractometer ساخت کشور آلمان در محدوده 2θ بین ۲ تا ۹۰ درجه و با سرعت روبشی $0.2^\circ/\text{s}$ انجام شد. مورفولوژی پایه زئولیتی فرآوری شده و فتوکاتالیست سنتزی توسط آنالیز FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور تجزیه و تحلیل ساختاری و توزیع اجزا بر روی سطح فتوکاتالیست، از آنالیز EDX و دستگاه Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک استفاده شد. طیف جذب UV-vis فتوکاتالیست با استفاده از اسپکتروفتومتر Jasco مدل V-670 به دست آمد. طیف PL فتوکاتالیست توسط اسپکتروفتومتر فلئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی ۲۸۰ nm اندازه گیری شد.

1. X-ray Diffraction Spectroscopy
2. Field Emission Scanning Electron Microscope
3. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
4. Ultraviolet Visible Spectrometer
5. Photoluminescence

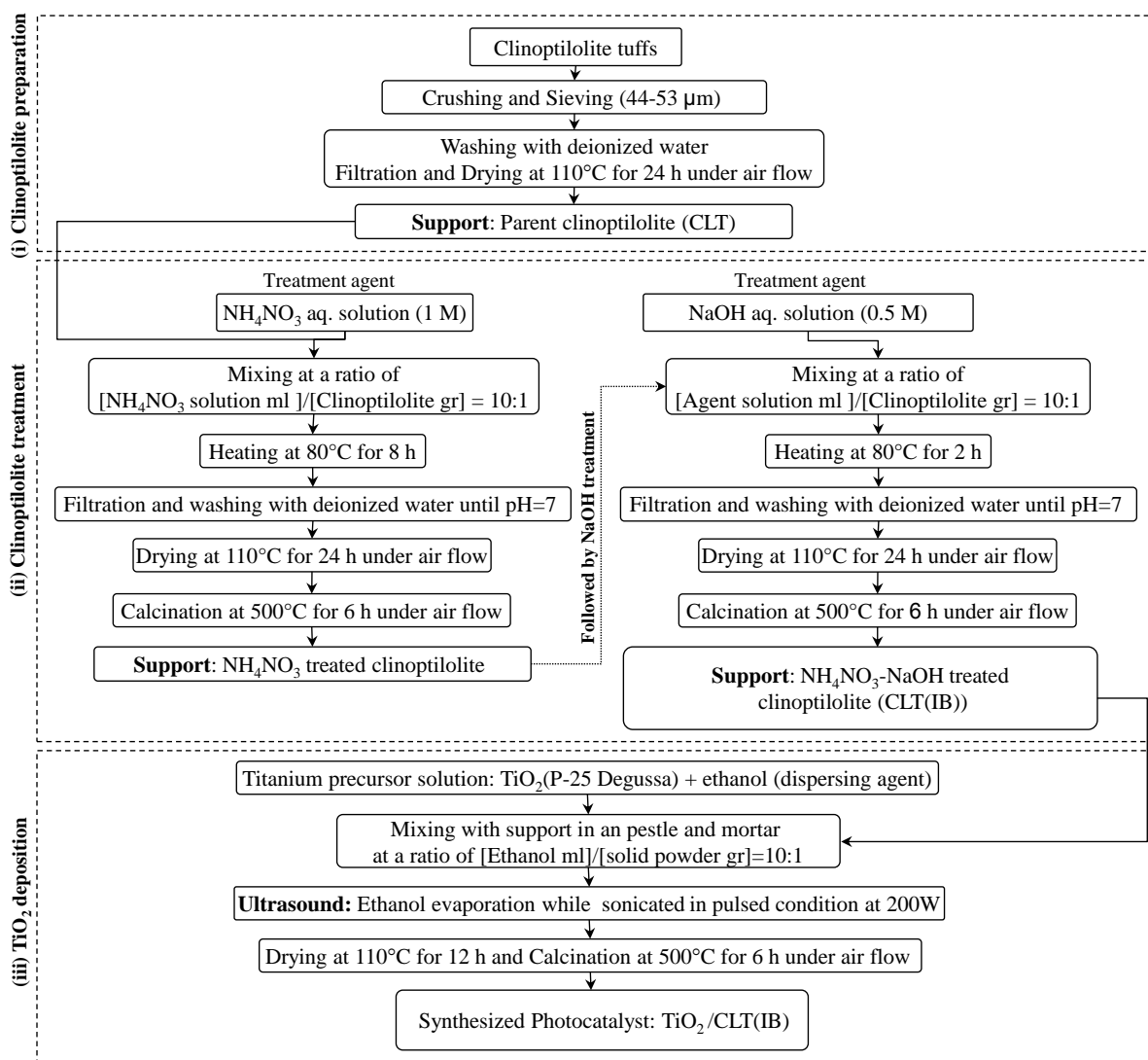


Figure 1- Synthesis steps of $TiO_2/CLT(IB)$ photocatalyst
 شکل ۱- نمودار جریان سنتز فتوکاتالیست $TiO_2/CLT(IB)$

سامانه آزمایش تست راکتوری

میزان تولید هیدروژن در سامانه آزمایش فتوراکتوری طراحی شده با استفاده از فتوکاتالیست سنتزی $TiO_2/CLT(IB)$ و تحت شرایط عملیاتی مختلف (pH، مقدار فتوکاتالیست و مقدار عامل الکترون دهنده) مورد ارزیابی قرار گرفت. طرحواره‌ای از سامانه آزمایشگاهی به کار گرفته شده، به منظور ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب، در شکل ۲ نشان داده شده است. فتوراکتور مورد استفاده شامل یک راکتور استوانه‌ای شکل از جنس کوارتز است که مجهز به یک همزن مغناطیسی برای اختلاط مناسب سوسپانسیون خوراک و فتوکاتالیست و یک سیستم خنک‌کننده برای ثابت نگه‌داشتن محلول داخل راکتور در دمای $25-30^\circ C$ است. منابع تأمین‌کننده نور مورد نیاز سیستم شامل سه لامپ جیوه‌ای ۱۲۵ وات فشار متوسط‌اند که در خارج از فتوراکتور نصب شده‌اند. برای جلوگیری از اتلاف نور تابشی، سیستم فتوراکتوری درون جعبه‌ای با پوشش آلومینیومی مجهز به فن هوا قرار می‌گیرد. پیش از روشن کردن لامپ‌ها، به منظور تخلیه هوای داخل فتوراکتور، جریانی از گاز بی‌اثر هلیوم به مدت ۳۰ دقیقه 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 خنک کننده و منابع تابشی روشن شده و فرایند آغاز می شود. به منظور بررسی عملکرد فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن با توجه به طراحی آزمایش صورت گرفته، فتوکاتالیست سنتزی به صورت ناپیوسته در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه تحت تابش قرار می گیرد و پس از اتمام زمان تابش، جریان خروجی از فتوراکتور توسط اتصالات و سرنگ مخصوص گاز به دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) منتقل شده و در نهایت فعالیت فتوکاتالیستی حداقل با سه بار تکرار و براساس واحد $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ گزارش می شود. مقدار هیدروژن تولیدی نیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) و با استفاده از ستون Molecular Sieve 5 $^{\circ}$ A اندازه گیری شد. انتخاب دمای ۱۵۰ $^{\circ}$ C برای ستون و فشار ۳-۲/۵ اتمسفر برای گاز حامل، تفکیک ترکیبات در کمترین زمان ممکن را میسر می سازد. محصولات تولید شده شامل اکسیژن و هیدروژن است که غلظت آن ها با استفاده از سطح زیرپیک های خروجی از GC و به کمک نمودار واسنجی^۱ تهیه شده برای غلظت های مشخصی از این ترکیبات به دست می آید.

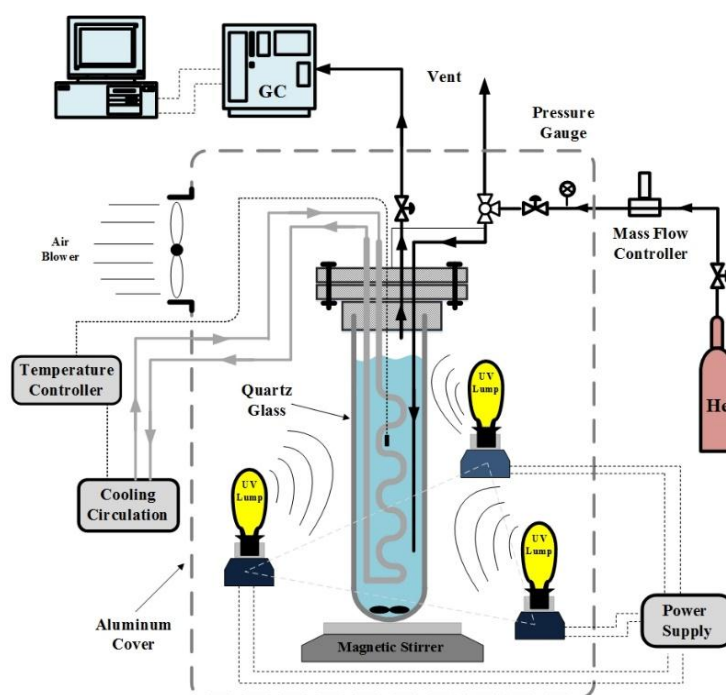


Figure 2- Experimental setup for testing of the photocatalytic performance of synthesized photocatalyst used in water splitting reaction

شکل ۲- طرحواره ای از سامانه ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست سنتزی در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب

طراحی آزمایش ها

طراحی آزمایش ها مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی است که برای تجزیه و تحلیل نتایج تجربی، تخمین برهمکنش ها و در نهایت یافتن بهترین پاسخ ممکن به کار می رود. در این مطالعه، طراحی آزمایش سه فاکتور سه سطح BBD، به منظور بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر ورودی و تعاملاتشان در راستای حداکثر سازی میزان تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق واکنش شکافت آب، مورد استفاده قرار گرفت. میزان pH محلول (A)، مقدار بارگذاری فتوکاتالیست (B) و مقدار درصد حجمی عامل الکترون دهنده (C) به عنوان متغیرهای ورودی مستقل انتخاب شدند که سطوح هر کدام متعاقباً در سه سطح کمینه (۱-)،

1. Thermal Conductivity Detector
2. Calibration

متوسط (۰) و بیشینه (+۱) کدبندی شد. میزان تولید هیدروژن به‌عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شد. متغیرها و سطوحشان در جدول ۱ نمایش داده شده‌اند.

جدول ۱- متغیرهای مؤثر در آزمایش و سطوح آن‌ها در طراحی به‌روش باکس-بنکن

Table 1- Factors and their respective levels in the Box-Behnken Design

Factor	Symbol	Level (-1)	Level (0)	Level (1)
pH	A	4	7	10
Photocatalyst dosage (g/L)	B	0.5	1	1.5
Sacrificial agent concentration (vol%)	C	5	10	15

هدفه آزمایش، شامل پنج تکرار، توسط نرم‌افزار Design-expert 7.0.0 طراحی و سپس انجام شد. یک معادله چندجمله‌ای مرتبه دو (معادله (۱)) برای تطبیق با داده‌های آزمایشی و به‌دست‌آوردن جمله‌های موجود در معادله و توصیف بهینه مدل توسط روش تطبیق غیرخطی گسترش داده شد. فرم کلی معادله توصیف‌کننده رفتار مدل به‌صورت زیر است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

که Y متغیر وابسته یا پاسخ فرایند، β_0 جمله ثابت، β_i اثر اصلی یا خطی متغیر x_i ، β_{ii} اثر انحنای غیرخطی بودن فاکتور x_i ، β_{ij} اثر برهمکنش‌های دوتایی متغیرهای x_i و x_j و ε خطای رندم یا تصادفی است. همچنین، در ادامه، کارهای محاسباتی شامل طراحی نقاط آزمایشگاهی، تحلیل واریانس، برازش مدل چندجمله‌ای و نمودارهای گرافیکی توسط نرم‌افزار Design Expert نسخه ۷ انجام شد.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

در بررسی خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهایی همچون XRD، FESEM، EDX، PL و UV-vis استفاده شد. نتایج تست‌های شناسایی XRD و EDX نشان از سنتز و بارگذاری درست فاز فعال TiO_2 بر روی پایه زئولیتی بوده که با توجه به نتایج آن‌ها، عدم وجود هرگونه ناخالصی و آلودگی در ساختار نمونه تأیید می‌شود. به‌علاوه، مطابق نتایج آنالیز XRD مشخص می‌شود که فرآوری تعویض یونی-بازشویی، بلورینگی مواد حاصل را از بین نمی‌برد و این امر به این معنی است که ساختار کریستالی کلینوپتیلولیت پس از فرآوری حفظ می‌شود [۲۳، ۲۲، ۱۶]. آنالیزهای سطحی نیز بیانگر این است که استفاده از پایه فرآوری شده و به‌کارگیری تابش اولتراسوند در فرایند بارگذاری فاز فعال TiO_2 بر روی پایه منجر به تولید فتوکاتالیستی با مورفولوژی یکنواخت، مساحت سطح ویژه بالا و توزیع مناسب ذرات تیتانیا می‌شود. همچنین، تشکیل کلوخه‌های کمتر و برهمکنش قوی بین پایه و فلز، که می‌تواند ناشی از دسترسی بیشتر به میکروکانال‌های زئولیت، به‌واسطه به‌کارگیری پایه فرآوری شده و تابش اولتراسوند، باشد، منجر به افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و بازده جدایش خوب جفت‌های الکترون-حفره می‌شود که این امر توسط نتایج آنالیز PL، که بیانگر سرعت کم بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{IB})$ است، قابل تأیید است [۲۵، ۲۴]. مشاهدات در آنالیز نوری UV-vis نیز نشان از جابه‌جایی آبی^۱ و طول موج جذب کوتاه‌تر در حدود ۳۷۰ nm برای فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با طول موج جذب در حدود ۴۱۰ nm برای نمونه TiO_2 خالص دارد. این جابه‌جایی در ناحیه جذب به‌سمت طول موج کوتاه‌تر برای فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{CLT}(\text{IB})$ نسبت به TiO_2 خالص را می‌توان به اثر تدریجی^۲ مرتبط دانست که می‌تواند به‌دلیل کاهش اندازه خوشه‌های TiO_2 و همچنین کاهش تعداد کلوخه‌ها در طول فرایند توزیع TiO_2 روی سطح زئولیت باشد [۲۷، ۲۶].

1. Blue shift

2. Quantization effect

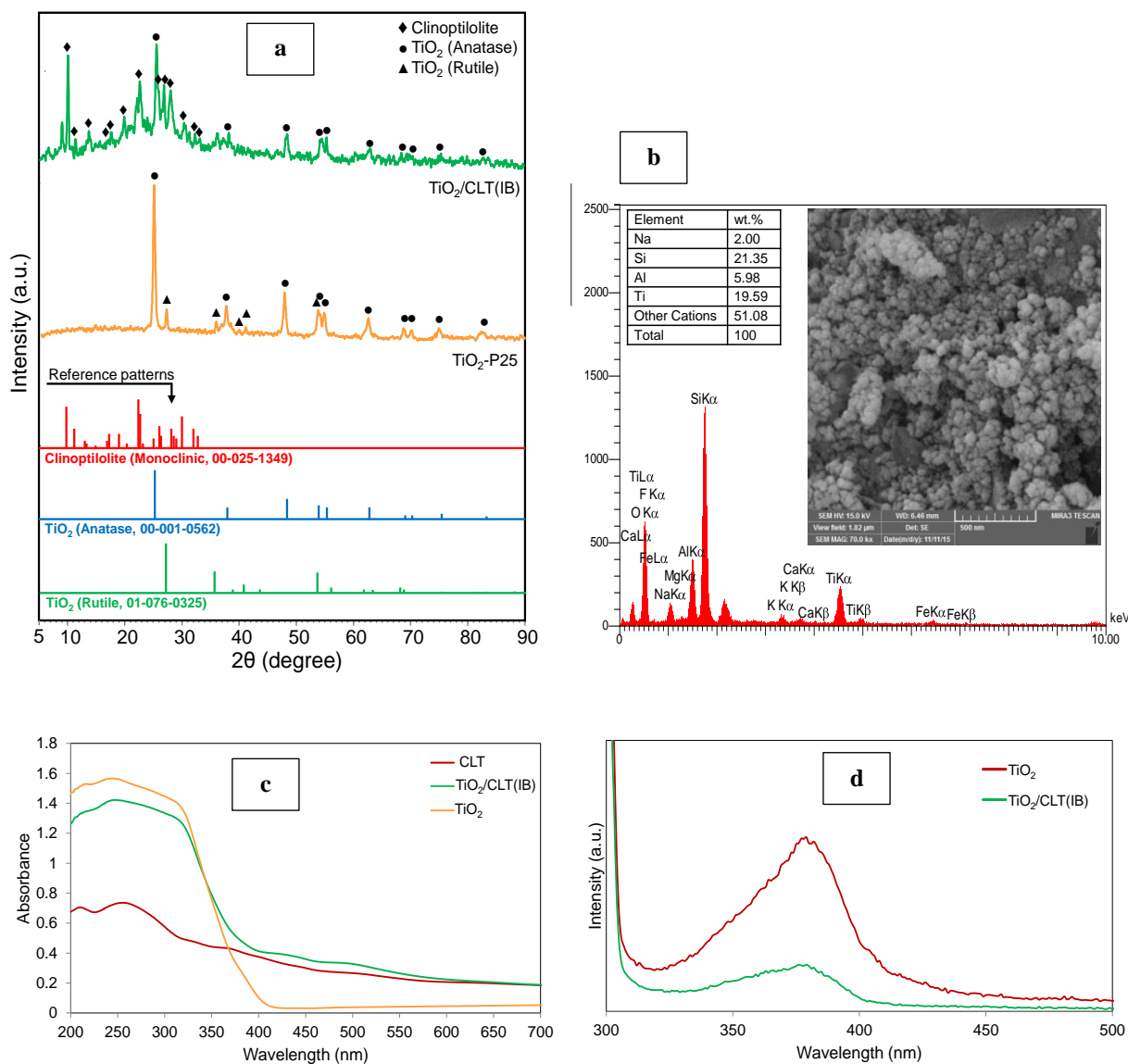


Figure 3- Characterization of TiO₂/CLT(IB) photocatalyst, (a) XRD patterns, (b) FESEM & EDX analyzes, (c) UV-vis Spectra and (d) PL spectra

شکل ۳- آنالیزهای شناسایی فتوکاتالیست (TiO₂/CLT(IB)، الف) الگوهای XRD، (ب) آنالیزهای FESEM و EDX، (ج) طیف UV-vis و (د) طیف PL

نتایج تست‌های راکتوری و ارزیابی پارامترهای عملیاتی فرایند

نتایج آنالیز سطح پاسخ-روش باکس-بنکن

به‌منظور ارزیابی اثر پارامترهای عملیاتی PH، مقدار فتوکاتالیست بارگذاری شده درون فتوراکتور و مقدار عامل الکترون‌دهنده، بر بازده فرایند شکافت فتوکاتالیستی آب و بهینه‌سازی این پارامترها با هدف رسیدن به حداکثر مقدار تولید هیدروژن تست‌های راکتوری توسط فتوکاتالیست سنتزی TiO₂/CLT(IB) براساس آزمایش‌های طراحی‌شده توسط نرم‌افزار انجام و نتایج حاصل از آن در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- طراحی آزمایشات باکس-بنکن برای متغیرهای ورودی و پاسخ

Table 2- Box-Behnken experimental design showing the factors and the response

Run	pH	Photocatalyst dosage (g/L)	Sacrificial agent concentration (vol%)	Hydrogen production ($\mu\text{mol/g.h}$)
1	7	1.5	5	581.83
2	4	1.5	10	410.70
3	7	1.5	15	697.96
4	10	1	15	1719.20
5	7	1	10	871.25
6	7	1	10	842.21
7	10	0.5	10	1336.87
8	7	1	10	813.17
9	4	1	5	369.56
10	7	0.5	15	543.38
11	7	1	10	785.13
12	4	0.5	10	275.16
13	7	0.5	5	462.04
14	10	1.5	10	1550.76
15	7	1	10	900.29
16	10	1	5	1360.32
17	4	1	15	383.90

چهار مدل مختلف، از جمله مدل‌های خطی، تعامل دو فاکتوری^۱ (2FI)، مرتبه دو و مرتبه سه، برای منطبق شدن با داده‌های آزمایشگاهی انتخاب شدند. تشخیص کارآمدترین مدل برای به دست آوردن معادله، تطبیق در سه بخش با عنوان‌های مجموع مربعات مدل‌های متوالی^۲، آزمون‌های عدم وجود سازگاری^۳ و مشخصات آماری (سرشماری) خلاصه مدل^۴ بررسی شد. مورد توجه‌ترین پارامتر در هر بخش به همراه مقادیرش برای هر چهار مدل در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- بررسی مدل‌های مختلف منطبق شده بر داده‌های آزمایشگاهی

Table 3- Different models fitted to experimental data

Model	Sequential Sum of Squares	Lack of Fit Tests	Summary Statistics		
	p-value	p-value	R^2_{adj}	R^2_{pred}	
Linear	< 0.0001	0.0094	0.8797	0.8080	
2FI	0.9009	0.0052	0.8521	0.5771	
Quadratic	< 0.0001	0.9563	0.9932	0.9923	Suggested
Cubic	0.9563	-	0.9889	-	

چندجمله‌ای با بالاترین مرتبه که در ستون مربوط به مجموع مربعات مدل‌های متوالی دارای مقدار $p < 0.05$ کمتر از 0.05 ، در ستون مربوط به آزمون‌های عدم وجود سازگاری دارای مقدار p بیشتر از 0.1 ($p\text{-value} > 0.1$) و در ستون‌های مربوط به مشخصات آماری (سرشماری) خلاصه مدل دارای بالاترین مقادیر R^2_{adj} و R^2_{pred} باشد، کارآمدترین مدل و مدل انتخابی و پیشنهادی نرم‌افزار خواهد بود که با توجه به جدول ۳، مدل مرتبه دو با دارا بودن تمام ویژگی‌های ذکر شده برای منطبق شدن با داده‌های آزمایشگاهی مربوط به میزان تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست (TiO₂/CLT/IB) انتخاب شد.

آنالیز واریانس پاسخ

معادله پیش‌بینی‌کننده پاسخ میزان تولید هیدروژن براساس مدل انتخابی درجه دوم و برحسب متغیرهای مورد آزمایش بر مبنای فاکتورهای کدگذاری شده و کدگذاری نشده به ترتیب به صورت‌های نشان داده شده در معادلات (۲) و (۳) به دست آمدند.

1. 2 Factorial Interaction
2. Sequential Model Sum of Square
3. Lack of Fit Tests
4. Model Summary Statistics

$$\begin{aligned} & (\text{Hydrogen Production})^{0.5} \\ & = 29.02 + 9.83A + 1.53B + 1.13C + 1.05AC + 2.32A^2 - 3.14B^2 - 2.04C^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & (\text{Hydrogen Production})^{0.5} \\ & = -2.416781 - 1.03325(\text{pH}) + 28.14107(\text{Photocatalyst dose}) \\ & + 1.37036(\text{Sacrificial agent}) + 0.070188(\text{pH} * \text{Sacrificial agent}) \\ & + 0.25765(\text{pH})^2 - 12.54195(\text{Photocatalyst dose})^2 \\ & - 0.081755(\text{Sacrificial agent})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

آنالیز واریانس^۱ به منظور بررسی بیشتر توانایی مدل پیشنهادی در توصیف داده‌های آزمایشگاهی انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ قابل مشاهده است. با توجه به مقدار بالای F مدل و مقدار کم p مدل ($p < 0.0001$)، آنالیز واریانس مدل رگرسیون اهمیت آماری مدل و همچنین توانایی آن را در بیان آثار واقعی متغیرها روی پاسخ فرایند توصیف می‌کند. بی‌اهمیت بودن مقدار عدم سازگاری ($p\text{-value lack of fit} = 0.9738 > 0.1$) نشان‌دهنده توضیح کافی پاسخ توسط معادله رگرسیون است. بررسی ضریب تعیین (R^2) معیاری از میزان سازگاری مدل را ارائه می‌دهد. در طراحی آزمایش‌ها، R^2 به‌عنوان مقدار کاهش انحراف از پاسخ تعریف می‌شود که با استفاده از متغیرهای غیرمستقل در مدل به‌دست می‌آید. مقدار R^2 همواره با اضافه کردن متغیرهای مدل افزایش می‌یابد، حتی اگر متغیرهای اضافه شده از نظر آماری مهم نباشند. یعنی، ممکن است مدل دارای R^2 بزرگ باشد، اما پیش‌بینی ضعیفی از پاسخ را داشته باشد. به همین دلیل مقدار ضریب تعیین تنظیم شده مدل R^2_{adj} ^۲ ترجیح داده می‌شود. به‌طور کلی R^2_{adj} همیشه با افزایش تعداد عبارات به معادله افزایش نمی‌یابد. در واقع، اگر عبارات غیرضروری اضافه شوند، مقدار R^2_{adj} کاهش می‌یابد. در این سیستم مقدار $R^2 = 0.9967$ و مقدار $R^2_{\text{adj}} = 0.9942$ حاکی از اهمیت بالای مدل و برازش قابل قبول داده‌های آزمایشگاهی توسط مدل ارائه شده است. همچنین، مقدار ضریب تعیین پیش‌بینی شده مدل^۳ $R^2_{\text{pred}} = 0.9930$ است که به مقدار R^2_{adj} بسیار نزدیک است. مقدار پایین درصد ضریب واریانس^۴ ($C.V.\% = 2/0.5$) نیز بیان‌کننده پراکندگی کم داده‌ها در اطراف مقدار متوسط و همچنین دقت بالا و تکرارپذیری خوب آزمایش‌های انجام شده است. پارامتر دقت کافی^۵ نسبت مقدار سیگنال به نویز یا، به عبارت دیگر، نسبت مقادیر پیش‌بینی شده در یک سطح ثابت به متوسط خطای پیش‌بینی شده است که مقادیر بیشتر از ۴ برای آن مطلوب است و مقدار بهره‌وری و مقبولیت نتایج به‌دست آمده از مدل را تأیید می‌کند. مقدار محاسبه شده این پارامتر در این سیستم برابر با $62/839$ بود که از آنجایی که این عدد بزرگ‌تر از ۴ است، نشان‌دهنده رضایت بخشی نتایج است.

جدول ۴- آنالیز واریانس مدل منطبق شده (ANOVA)

Table 4- Analysis of variance (ANOVA) for the fitted model

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F value	p-value Prob>F	Significant
Model	885.46	7	126.49	392.87	< 0.0001	Significant
A-pH	772.59	1	772.59	2399.54	< 0.0001	
B-Catalyst dose	18.69	1	18.69	58.06	< 0.0001	
C-Electron donor	10.27	1	10.27	31.89	0.0003	
AC	4.43	1	4.43	13.77	0.0048	
A ²	22.64	1	22.64	70.32	< 0.0001	
B ²	41.39	1	41.39	128.57	< 0.0001	
C ²	17.59	1	17.59	54.63	< 0.0001	
Residual	2.90	9	0.32			
Lack of Fit	0.43	5	0.085	0.14	0.9738	Not significant
Pure Error	2.47	4	0.62			

1. Analysis Of Variance (ANOVA)
2. Adjusted Determination Coefficient Value (R2adj)
3. Predicted Determination Coefficient Value (R2pred)
4. Coefficient Of Variance (C.V.)
5. Adequate precision

بدین ترتیب و با توجه به نتایج جدول ۴، هر سه متغیر انتخابی PH، مقدار کاتالیست بارگذاری شده و مقدار عامل الکترون دهنده، هر کدام به تنهایی با سطح اطمینان بالای ۹۹٪ و همچنین برهمکنش بین pH و مقدار عامل الکترون دهنده با سطح اطمینان بالای ۹۹٪ تاثیر معناداری بر فعالیت فتوکاتالیست داشته‌اند. سایر متغیرهایی که تأثیری کمتر از ۹۵٪ داشته‌اند از جدول مذکور حذف شده‌اند.

نمودار احتمال نرمال^۱ نشان می‌دهد که مقادیر باقی‌مانده چگونه از یک توزیع نرمال پیروی می‌کنند. توزیع نرمال یکی از مهم‌ترین فرضیات در آنالیزهای آماری برای داده‌های آزمایشگاهی است و معنای آن در به‌دست‌آوردن یک خط مستقیم از نمودار است. مقادیر باقی‌مانده نشان‌دهنده اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی‌شده از مدل و مقادیر واقعی (داده‌های آزمایشگاهی) است. نمودار احتمال نرمال برای مدل انتخابی و به‌منظور اطمینان از نرمال بودن باقی‌مانده‌ها در شکل ۴-الف به تصویر کشیده شده است. با توجه به نمودار، تمام نقاط به‌صورت نرمال و بدون انحراف معناداری روی یک خط مستقیم پراکنده شده‌اند که حاکی از توزیع نرمال مقادیر باقی‌مانده‌هاست. یکی دیگر از نمودارهایی که برای اطمینان از صحت مدل پیش‌بینی‌شده مورد ارزیابی قرار می‌گیرد نمودار مقادیر واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی‌شده است. رابطه بین مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌شده میزان تولید هیدروژن در شکل ۴-ب ارائه شده است. با توجه به شکل، تمام نقاط آزمایشگاهی با انحراف خیلی کم در اطراف خط ۴۵° پراکنده شده‌اند که نشان‌دهنده توافق رضایت‌بخش بین مقادیر پیش‌بینی‌شده و آزمایشگاهی و در نتیجه توانایی بالای مدل ارائه‌شده در پیش‌بینی پاسخ فرایند است.

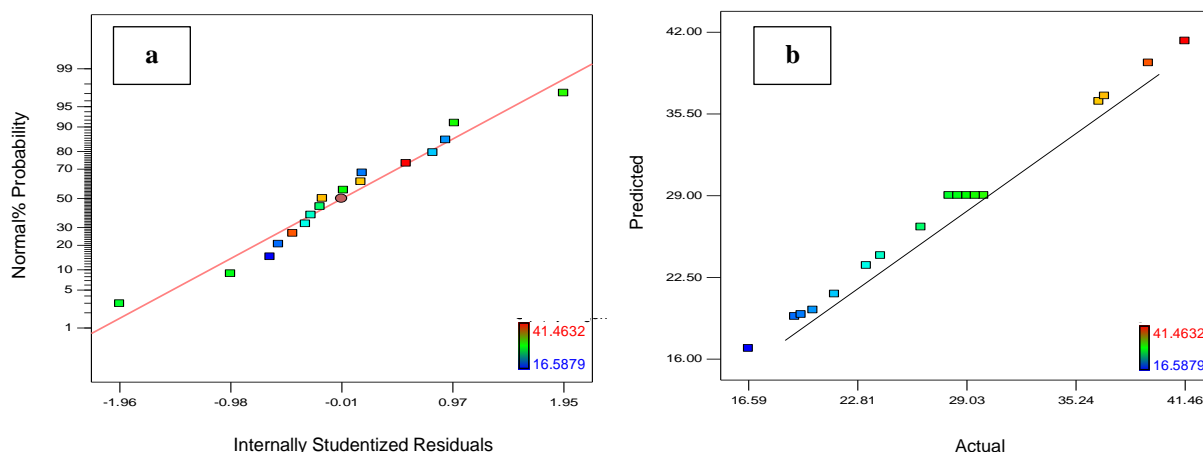


Figure 4- (a) Normal Plot of Residuals, (b) Plot of Predicted vs. Actual Response

شکل ۴- الف) نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها و ب) نمودار مقادیر پاسخ پیش‌بینی‌شده در برابر مقادیر واقعی

تحلیل نمودارهای پاسخ سطحی تولید هیدروژن

حساسیت پاسخ یا اثر متقابل دو متغیر با استفاده از شکل‌های دویبعدی و سه‌بعدی و با ثابت‌نگه‌داشتن سایر متغیرها در مقادیر مرکزی مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر متقابل پارامترهای pH، مقدار کاتالیست بارگذاری شده و مقدار عامل الکترون دهنده با توجه به مدل پیش‌بینی‌شده بر روی میزان تولید هیدروژن آنالیز شد و نتایج آن به‌صورت نمودارهای دویبعدی و سه‌بعدی در شکل‌های ۵ تا ۷ نشان داده شد و همان‌طور که در بخش‌های قبل هم توضیح داده شد، pH و مقدار عامل الکترون دهنده دو پارامتری بودند که بیشترین اثر متقابل را داشتند.

1. Normal Probability Plot

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در مقدار عامل الکترون‌دهنده ثابت ۱۰٪ حجمی، میزان تولید هیدروژن با افزایش مقدار pH افزایش یافته است، در حالی که افزایش مقدار کاتالیست بارگذاری شده تا حد مشخصی باعث افزایش میزان هیدروژن می‌شود و افزایش بیشتر آن منجر به کاهش مقدار هیدروژن می‌شود و بدین ترتیب برای داشتن بیشترین میزان هیدروژن تولیدی باید میزان بهینه‌ای برای مقدار کاتالیست به دست آید. کمترین میزان تولید هیدروژن در کمترین مقدار pH (۴) و کمترین مقدار کاتالیست ($0/5 \text{ g L}^{-1}$) و بیشترین مقدار آن در بیشینه مقدار pH (۱۰) و مقدار کاتالیست در محدوده ۱ تا $1/25 \text{ g L}^{-1}$ به دست آمد. کاهش مقدار هیدروژن تولیدی در مقادیر pH های اسیدی می‌تواند به دلیل پروتونه شدن ماده الکترون‌دهنده باشد که منجر به غیرفعال‌سازی عملکرد این ماده می‌شود. از طرفی، بهبود میزان تولید هیدروژن در pH های بازی ممکن است به دلیل افزایش غلظت گروه‌های OH⁻ در محیط بازی باشد که در فرایندهای به دام انداختن حفره‌ها و واکنش‌های انتقال بار بین نیمه‌رسانا و محلول الکترولیت شرکت می‌کنند. از طرف دیگر، تعیین مقدار بهینه فتوکاتالیست یکی از پارامترهای مهم در سیستم‌های فتوکاتالیستی است، چراکه این عامل بر روی بازده تولید هیدروژن و هزینه‌های فرایند تأثیر مستقیم می‌گذارد. 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 می‌شود، 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 تجمع‌یافته فتوکاتالیست منجر به کاهش مساحت سطح و تعداد سایت‌های فعال فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش فعالیت فتوکاتالیست می‌شود.

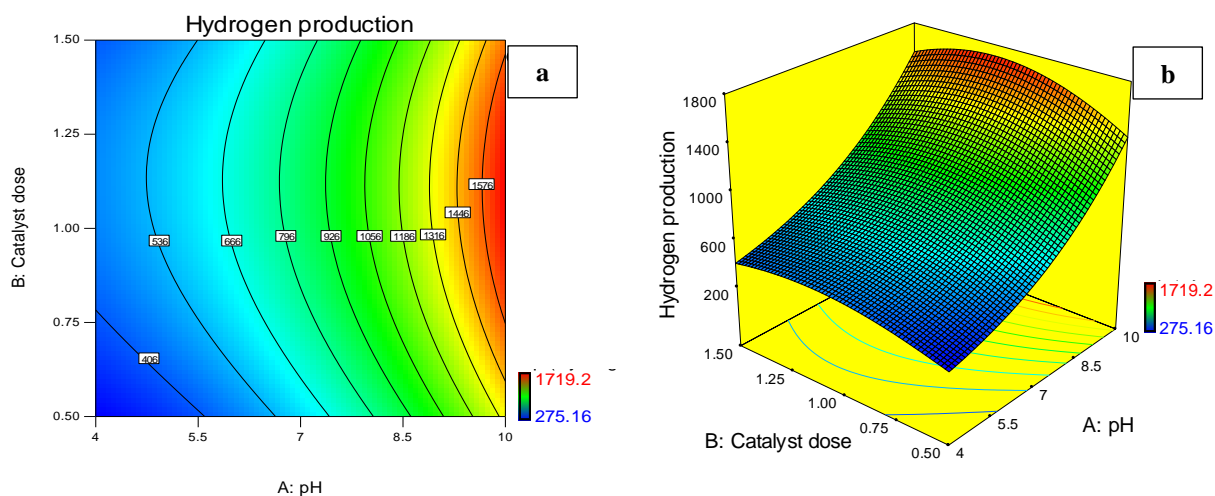


Figure 5- (a) Contour and (b) Surface plots showing the interaction effect of pH and photocatalyst dosage on the rate of hydrogen production

شکل ۵- نمودارهای الف) کانتور و ب) سه‌بعدی اثر برهمکنش pH و مقدار فتوکاتالیست بر روی میزان تولید هیدروژن

با توجه به شکل ۶، مشاهده می‌شود که در مقدار pH ثابت ۷ برای محلول میزان تولید هیدروژن، با افزایش مقدار کاتالیست و مقدار عامل الکترون‌دهنده، تا حدی افزایش می‌یابد و این حد برای هر یک از این عوامل مشخصی دارد و افزایش بیشتر آن‌ها منجر به کاهش مقدار هیدروژن می‌شود و بدین ترتیب برای داشتن بیشترین میزان هیدروژن تولیدی باید حدود بهینه‌ای برای مقدار کاتالیست و مقدار عامل الکترون‌دهنده به دست آید. کمترین میزان تولید هیدروژن در کمترین مقدار

کاتالیست ($0/5 \text{ g L}^{-1}$) و کمترین مقدار عامل الکترون دهنده (5% حجمی) و بیشترین مقدار آن در مقدار کاتالیست در محدوده 1 تا $1/25 \text{ g L}^{-1}$ و مقدار عامل الکترون دهنده در محدوده 10 تا 13% حجمی به دست آمد.

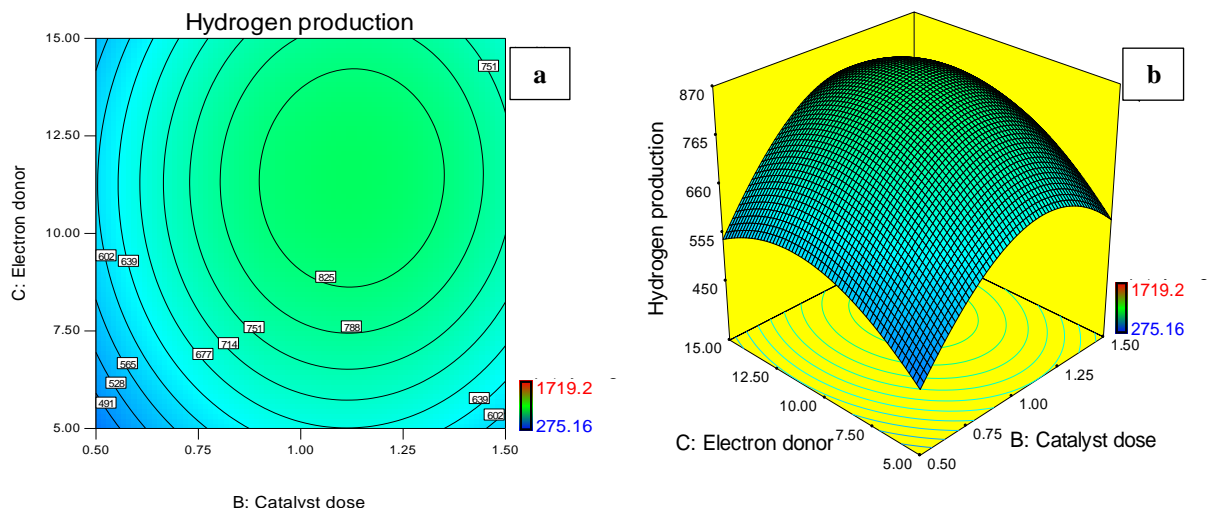


Figure 6- (a) Contour and (b) Surface plots showing the interaction effect of photocatalyst dosage and sacrificial agent concentration on the rate of hydrogen production

شکل ۶- نمودارهای الف) کانتور و ب) سه بعدی اثر برهمکنش مقدار فتوکاتالیست و عامل الکترون دهنده بر میزان تولید هیدروژن

شکل ۷ مقدار هیدروژن تولیدی را به صورت تابعی از مقدار pH و مقدار عامل الکترون دهنده در مقدار ثابت فتوکاتالیست 1 g L^{-1} نشان می دهد. با توجه به شکل، مشاهده می شود که افزایش مقدار pH و مقدار عامل الکترون دهنده، هر دو منجر به افزایش میزان تولید هیدروژن می شوند، اما با افزایش مقدار pH، تأثیر میزان عامل الکترون دهنده روی بازده تولید هیدروژن کاهش می یابد. بدین ترتیب، به نظر می رسد که کمترین میزان تولید هیدروژن در کمینه مقدار pH ($\text{pH}=4$) و کمینه مقدار عامل الکترون دهنده (5% حجمی) و بیشترین مقدار آن در بیشینه مقدار pH ($\text{pH}=10$) و در حدود بیشترین مقدار عامل الکترون دهنده (10 تا 14% حجمی) به دست آمد.

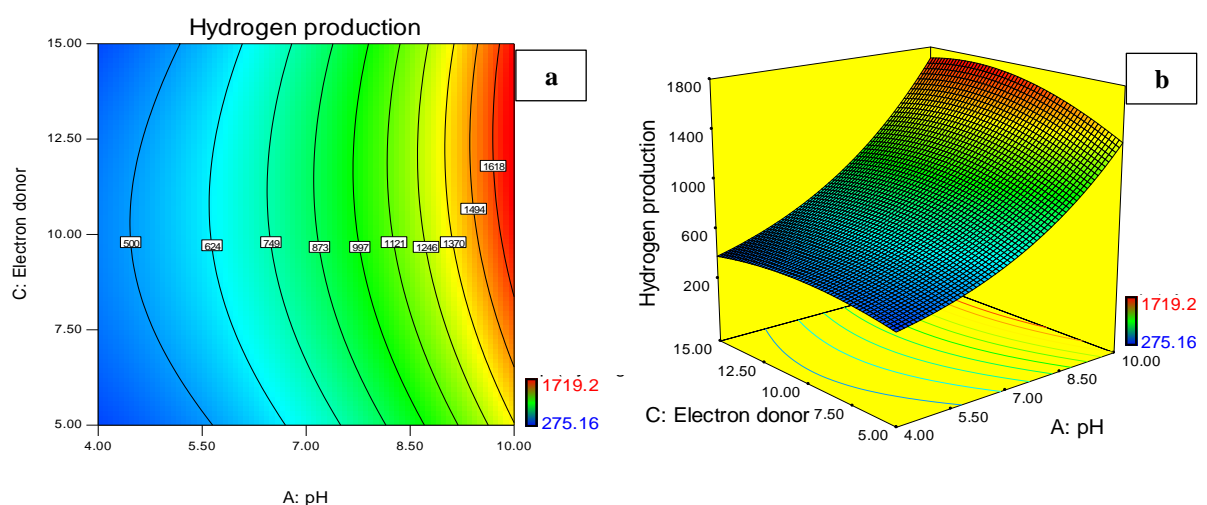


Figure 7- (a) Contour and (b) Surface plots showing the interaction effect of pH and sacrificial agent concentration on the rate of hydrogen production

شکل ۷- نمودارهای الف) کانتور و ب) سه بعدی اثر برهمکنش pH و مقدار عامل الکترون دهنده بر روی میزان تولید هیدروژن

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای دستیابی به بیشترین میزان تولید هیدروژن

عملیات بهینه‌سازی پاسخ برای بهینه‌سازی سه متغیر مستقل pH، مقدار کاتالیست بارگذاری شده و مقدار عامل الکترون‌دهنده، برای دستیابی به حداکثر میزان تولید هیدروژن در محدوده عملیاتی هر متغیر در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. مقدار بهینه پیش‌بینی شده برای این سه متغیر مؤثر در جدول ۵ و شکل ۸ ارائه شده است. برای اطمینان از اعتبار مقادیر بهینه پیش‌بینی شده برای پارامترها، یک آزمایش اطمینان در شرایط پیش‌بینی شده انجام گرفت. نتیجه این آزمایش بیانگر میزان تولید هیدروژن برابر با ۱۷۸۸/۲۵ بود که در توافق قابل قبول با مقدار پیش‌بینی شده آن در شرایط مشابه است. این امر نشان می‌دهد که بهینه‌سازی شرایط عملکردی برای حداکثر شدن میزان تولید هیدروژن به درستی صورت گرفته و موفقیت‌آمیز بوده است.

جدول ۵- شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بیشترین مقدار تولید هیدروژن.

Table 5- The optimum conditions for maximum photocatalytic hydrogen production.

Optimum conditions			Optimum value for hydrogen production ($\mu\text{mol/g.h}$)	
pH	Photocatalyst dosage (g/L)	Sacrificial agent concentration (vol%)	Experimental	Predicted
9.95	1.13	12.58	1788	1739

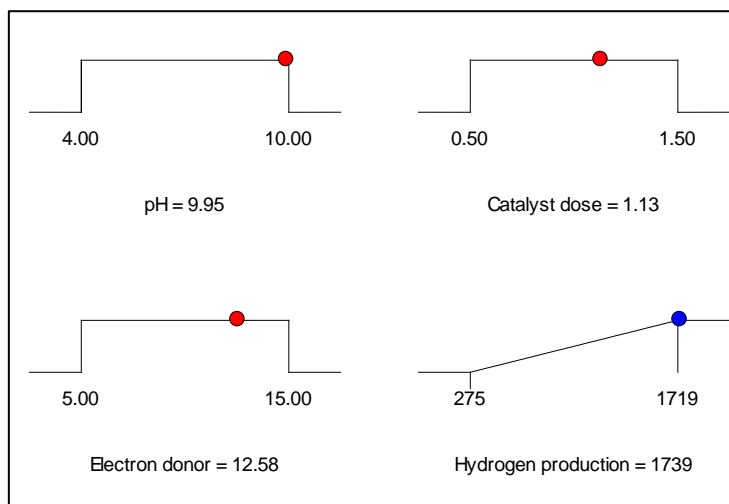


Figure 8- The optimum conditions for maximum photocatalytic hydrogen production

شکل ۸- نمودار شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بیشترین مقدار تولید هیدروژن

نتیجه‌گیری

براساس نتایج به دست آمده، می‌توان گفت که به کارگیری پایه کلینوپتیلولیت فرآوری شده به روش ترکیبی تبادل یونی-بازشویی، منجر به همگن کردن و برطرف کردن مشکل تکرارپذیری تولید نمونه زئولیت طبیعی از سنگ معدن آن می‌شود. به علاوه، استفاده از روش سونوشیمیایی برای بارگذاری TiO_2 روی پایه، به دلیل افزایش دسترسی به میکروکانال‌های زئولیت، کاهش کلوخه‌های سطحی و افزایش برهمکنش بین تیتانیا و پایه را به دنبال خواهد داشت که در نهایت منجر به بهبود عملکرد فتوکاتالیست تیتانیا بر پایه کلینوپتیلولیت در فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب می‌شود. این افزایش عملکرد فتوکاتالیستی را همچنین می‌توان از طریق توزیع یکنواخت سایت‌های فعال و بازده بالای جدایش حامل‌های بار در نمونه به وضوح مشاهده کرد و نتایج آنالیزهای XRD، FESEM، EDX و PL نیز گواه همین مطلب‌اند. فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب در شرایط عملیاتی بهینه دارای بیشترین بازده در تولید هیدروژن است. براساس طراحی آزمایش به روش سه فاکتور سه سطح BBD و با

استفاده از نتایج جدول ANOVA، اثرگذاری پارامترهای عملیاتی زمان، pH محلول واکنش و مقدار فتوکاتالیست بارگذاری شده بر بازده تولید هیدروژن اثبات می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که از بین مدل‌های مورد ارزیابی در روش سطح پاسخ، مدل مرتبه دوم با بالاترین مقدار ضریب همبستگی ($R^2=0/9967$ و $R^2_{adj}=0/9942$) بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. با بررسی نحوه اثرگذاری این پارامترها و تعاملاتشان روی پاسخ، می‌توان دریافت که حداکثر مقدار هیدروژن تولیدی ($1788 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) در شرایط بهینه pH بازی برابر با ۱۰، مقدار کاتالیست $1/1 \text{ g L}^{-1}$ و مقدار عامل الکترون‌دهنده $12/5$ درصد حجمی به دست می‌آید.

تشکر و قدردانی

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

منابع

1. H. Li and X. Cui, "A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution," *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014, pp. 19877-19886.
2. S. Sharma, M. R. Pai, G. Kaur, Divya, V. R. Satsangi, S. Dass and R. Shrivastav, "Efficient hydrogen generation on CuO core/AgTiO₂ shell nano-hetero-structures by photocatalytic splitting of water," *Renewable Energy*, 136, 2019, pp. 1202-1216.
3. S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai and D. Sun, "Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation from water," *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2010, pp. 5254-5261.
4. L. Long, J. Li, L. Wu and X. Li, "Enhanced photocatalytic performance of platinumized CdS/TiO₂ by optimizing calcination temperature of TiO₂ nanotubes," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 2014, pp. 107-111.
5. A. A. Ismail and D. W. Bahnemann, "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 2014, pp. 85-101.
6. R. M. Navarro, M. C. Sanchez, M. C. Alvarez-Galvan, F. Valle and J. L. G. Fierro, "Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities," *Energy & Environmental Science*, 2, 2009, pp. 35-54.
7. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. A. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 2007, pp. 401-425.
8. M. Solakidou, A. Giannakas, Y. Georgiou, N. Boukos, M. Louludi and Y. Deligiannakis, "Efficient photocatalytic water-splitting performance by ternary CdS/Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N,F-TiO₂: Interplay between CdS photo corrosion and TiO₂-dopping," *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 2019, pp. 194-205.
9. C. Jiang, K. Y. Lee, C. M. A. Parlett, M. K. Bayazit, C. C. Lau, Q. Ruan, S. J. A. Moniz, A. F. Lee and J. Tang, "Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production," *Applied Catalysis A: General*, 521, 2016, pp. 133-139.
10. Q. Sun, X. Hu, S. Zheng, Z. Sun, S. Liu and H. Li, "Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite," *Powder Technology*, 274, 2015, pp. 88-97.
11. H. Enzweiler, P. H. Yassue-Cordeiro, M. Schwaab, E. Barbosa-Coutinho, S. Olse and N. R. C. Fernandes, "Evaluation of Pd-TiO₂/ZSM-5 catalysts composition effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 2018, pp. 6515-6525.
12. H. Enzweiler, P. H. Yassue-Cordeiro, M. Schwaab, E. Barbosa-Coutinho, S. Olse and N. R. C. Fernandes, "Catalyst concentration, ethanol content and initial pH effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388, 2020, pp. 112051.
13. C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, *HEU, in Atlas of Zeolite Framework Types*, Amsterdam, Elsevier, 2001, pp. 146-147.
14. R. Akbari Sene, G. R. Moradi and S. Sharifnia, "Sono-dispersion of TiO₂ nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods," *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 2017, pp. 490-501.
15. F. Rahmani, M. Haghighi and M. Amini, "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 2015, pp. 142-155.
16. A. Ates and C. Hardacre, "The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments," *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, 2012, pp. 130-140.
17. F. Rahmani, M. Haghighi and S. Mahboob, "CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability," *Ultrasonics Sonochemistry*, 33, 2016, pp. 150-63.

18. F. Rahmani and M. Haghghi, "Sono-dispersion of Cr over nanostructured LaAPSO-34 used in CO₂ assisted dehydrogenation of ethane: Effects of Si/Al ratio and La incorporation," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, 2015, pp. 1684-701.
19. B. Shahrooie, L. Rajabi, A. A. Derakhshan and M. Keyhani, "Fabrication, characterization and statistical investigation of a new starch-based hydrogel nanocomposite for ammonium adsorption," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 2015, pp. 201-215.
20. S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandão, E. G. P. da Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza and W. N. L. dos Santos, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Analytica Chimica Acta*, 597, 2007, pp. 179-186.
21. S. Ray, J.A. Lalman and N. Biswas, "Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, 150, 2009, pp. 15-24.
22. H. Lin, Q. L. Liu, Y. Dong, Y. H. He and L. Wang, "Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH," *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 2015, pp. 174-179.
23. A. Rivera, T. Farias, L. Menorval, G. Autie-Castro, H. Yee-Madeira, J. L. Contreras and M. Autie-Perez, "Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins," *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 2011, pp. 220-226.
24. Y. Garcia-Basabe, I. Rodriguez-Iznaga, L. C. de Menorval, P. Liewellyn, G. Maurin, D. W. Lewis, R. Binions, M. Autie and A. R. Ruiz-Salvador, "Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization," *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 2010, pp. 187-196.
25. M. Akgül and A. Karabakan, "Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, 145, 2011, pp. 157-164.
26. A. H. Alwash, A. Z. Abdullah and N. Ismail, "Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water," *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 2012, pp. 184-93.
27. H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe and H. Yamaura, "Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites," *Catalysis Today*, 120, 2007, pp. 158-62.

English Abstract

Optimization of Hydrogen Production over TiO₂/Treated Zeolite Nanophotocatalyst using Response Surface Box-Behnken Design

Rojiar Akbari Sene^{1*}, Shahram Sharifnia² and Gholamreza Moradi³

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran, r.akbari@uok.ac.ir

2- Catalyst Research Center, Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran, sharif@razi.ac.ir

3- Catalyst Research Center, Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran, gmoradi@razi.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2021.02.11, Received in revised form: 2021.06.08, Accepted: 2021.07.04)

In present study, the optimization of hydrogen production by water splitting over TiO₂/treated clinoptilolite photocatalyst was investigated using Box-Behnken design (BBD) combined with response surface methodology (RSM). In the photocatalyst preparation, the combined ion exchange-alkaline treatment was used to achieve a chemical homogenous, reproducible and effective natural support. Moreover, 10 wt.% of TiO₂ nanoparticles was loaded over zeolitic supports using facile and cost effective solid state dispersion (SSD) method in the presence of ultrasound irradiation. The characterization results indicated suitable optical and physico-chemical properties of the as-synthesized photocatalyst which making it effective in the water splitting reaction. The operational variables considered in Box-Behnken method included pH solution, photocatalyst dosage and sacrificial agent concentration. Based on the ANOVA results, all three process variables affect the hydrogen production. Among them, the most significant effect is attributed to pH solution. The application of the RSM resulted in the formulation of several models out which the quadratic model with the highest value of the determined R² coefficients (R²=0.9967 and R²_{adj}=0.9942) was adjudged to adequately fit the experimental data. By examining how the process variables and their interactions affect the response, it can be found that the maximum efficiency of hydrogen production was obtained at optimum conditions of alkaline solution pH of 10, catalyst dosage of 1.1 g/L and sacrificial agent concentration of 12.5 vol.%.

Keywords: Water Splitting Reaction, Hydrogen Production, Response Surface Methodology, Box-Behnken Design, Titania