

SUVNING PARCHALANISHIDAN VODOROD GAZINI OLIISH UCHUN SEOLIT LTA BILAN TiO_2 NING KOMPOZITSION FOTOKATALITIK BIRIKMASI

Zufarov A.M.

Tayanch doktorant PhD, Samarqand davlat universiteti,

Samarqand, O'zbekiston

E-mail: zufarovasiddin@samdu.uz

ANNOTATSIYA

Vodorod energetikasi toza va barqaror energiya ekanligi sababli yaqin kelajakda eng istiqbolli energiya manbai hisoblanadi. Nano o'lchamdagi fotokatalizatorlar bilan suvni bo'linish oddiygina suvda tarqalgan fotokatalizator kukunidan foydalanadi. Fotokatalitik suvning bo'linish tamoyillari elektronni qo'zg'atish va yig'ish uchun yuqori sirt maydonlarini talab qiladi. Kataliz, adsorbsiya va ajratish sohalarida keng qo'llaniladigan seolitlarning maxsus tuzilishi va xususiyatlari tufayli samarali fotokatalitik faollik ko'rsatishi kutilmoqda. Ushbu sharhda LTA tipidagi seolit fotokatalizatorlarning afzalliklari va seolitlarning fotokatalizda qo'llanilishini o'rganish holati mos ravishda kiritilgan va ta'kidlangan.

Kalit so'zlar: Seolit asosidagi fotokatalizator; Fotokataliz; Vodorod; Suvning bo'linishi; Ko'rinadigan yorug'lik;

PHOTOCATALYTIC COMPOSITE COMPOUND OF TiO_2 WITH ZEOLITE LTA FOR HYDROGEN GAS PRODUCTION FROM WATER SPLITTING

Zufarov A.M.

Doctoral student PhD, Samarkand State University,

Samarkand, Uzbekistan

E-mail: zufarovasiddin@samdu.uz

ABSTRACT

Hydrogen energy is the most promising energy source in the near future because it is a clean and sustainable energy. Water splitting with nanoscale photocatalysts simply uses photocatalyst powder dispersed in water. Photocatalytic water splitting principles require high surface areas for electron excitation and collection. Widely used in the fields of catalysis, adsorption and separation, zeolites are expected to exhibit effective photocatalytic activity due to their special structure and properties. In this

review, the advantages of LTA-type zeolite photocatalysts and the state of research on the application of zeolites in photocatalysis are respectively introduced and highlighted.

Keywords: Seolite-based photocatalyst; Photocatalysis; Hydrogen; Water splitting; Visible light;

KIRISH

Vodorod ishlab chiqarish uchun bir nechta usullar qoʻllanilgan boʻlsa-da, fotokatalitik vodorod hosil boʻlishiga bugungi kunlarda katta eʼtibor qaratildi. Ushbu usul quyosh energiyasini toʻplashni suvning boʻlinishi bilan birlashtiradi, shuning uchun bu suv elektroliz jarayoni bilan solishtirganda tejamkorroq usuldir. Chunki qazib olinadigan yoqilgʻilar yaqin kelajakda tugashi mumkin va koʻplab jiddiy ekologik muammolarni keltirib chiqaradi, vodorod, yangi qayta tiklanadigan va ifloslantiruvchi energiyaning oʻrnini egallash uchun istiqbolli nomzod sifatida qaraladi.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Qaytarilish va oksidlanish reaksiyalari bitta zarracha yuzasida sodir boʻlishi kerak va bir xil reaktor hajmida hosil boʻlgan vodorod va kislorodni darhol keyin ajratish kerak. Geterogen nanofotokatalitik katalizatorlar yordamida vodorod ishlab chiqarish bugungi kunda butun dunyo boʻylab tobora koʻproq tadqiqot nuqtasiga aylanmoqda. Seolitlar aluminosilikatlar boʻlib, ularning kristall tuzilishi qatʼiy muntazam oʻlchamdagi kanallar va kataklarni belgilaydi. Ushbu boʻsh kristalli boʻshliqlar nanometr yoki subnanometr uzunlikdagi shkalada boʻlib, mikroporlar deb ataladi. Qattiq ramka tomonidan yaratilgan bu teshiklarning ichki boʻshliqlarida fotoaktiv mehmonni joylashtirish mumkin. Suvni fotolizi imkoniyati koʻplab tadqiqotchilar tomonidan oʻrganilgan boʻlsada, foydali usul endigina ishlab chiqilmoqda. Suvni parchalash uchun Gibbsning erkin energiyasi 273kJ/mol yoki 1,23 eV boʻlishi kerak. Suv koʻrinadigan yorugʻlik uchun shaffof boʻlgani uchun uni toʻgʻridan-toʻgʻri parchalash mumkin emas, faqat toʻlqin uzunligi 190 nm dan qisqa boʻlgan nurlanish taʼsirida parchalanadi.[1]

NATIJALAR

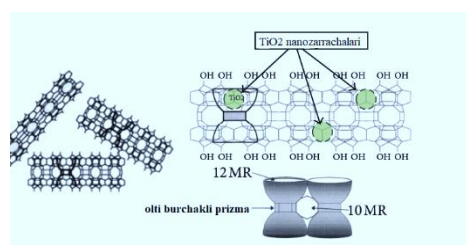
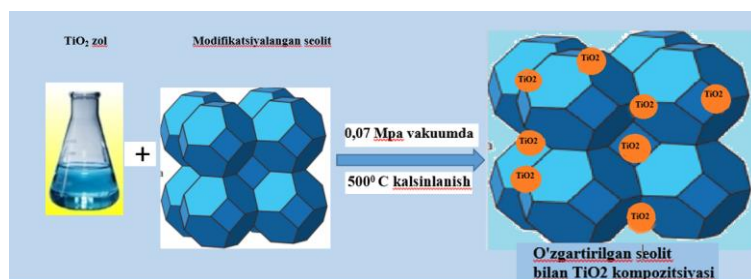
Sintetik seolit olishda SiO_2 manbasi sifatida Na_2SiO_3 tuzining eritmasidan, Al_2O_3 manbasi sifatida esa NaAlO_2 dan foydalanildi. Sintez jarayonida quruq holdagi NaAlO_2 - tuziga NaOH ning 2M eritmasi qoʻshildi hamda 40°C haroratda, 30 daqiqa davomida magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirilib, bir jinsli kolloid suspenziyasi olindi. Olingan kolloid suspenziyaga Na_2SiO_3 ning suvli eritmasi qoʻshildi va eritma termostatga joylashtirilib, 2 soat davomida aralashtirildi. hosil

qilingan gel distillangan suvda bir necha bor yuvildi hamda quritish shkafida 100°C haroratda 4 soat davomida quritildi. Seolit LTA olish uchun eng yaxshi tajriba sharoitlari quyidagilar edi: $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH eritmalari, 3 g natriy aluminat, yadrolanish uchun 3 soat va kristallanish uchun 24 soat davomida amalga oshirildi. Olingan seolitning fizik kimyoviy hossalari o'rganildi[5].

Hozirgi sintezda quyidagi kimyoviy moddalar ishlatilgan; seolit LTA, TiO_2 (kimyoviy toza), titan(IV) oksid (Jiangxi, Xitoy), izopropanol (Jiangxi, Xitoy), etanol (Elxolding). Barcha kimyoviy moddalar keyingi tozalashsiz ishlatilgan.

Ushbu kompozit metallozeolitlarni sintez qilish uchun asosiy material sifatida seolit-LTA ($\text{Si} / \text{Al} = 2,2$) ishlatiladi. Besh gramm sintez qilib olingan seolit-LTA olindi va unga 1,817 g titan(IV) oksid qo'shildi. Bu aralashma bir xil holga keltirildi va 500°C da 1 soat davomida kalsinlandi. Keyin quritilgan kalsinlangan massa sovutilib keyin mikserda bir xil holatga keltirildi.

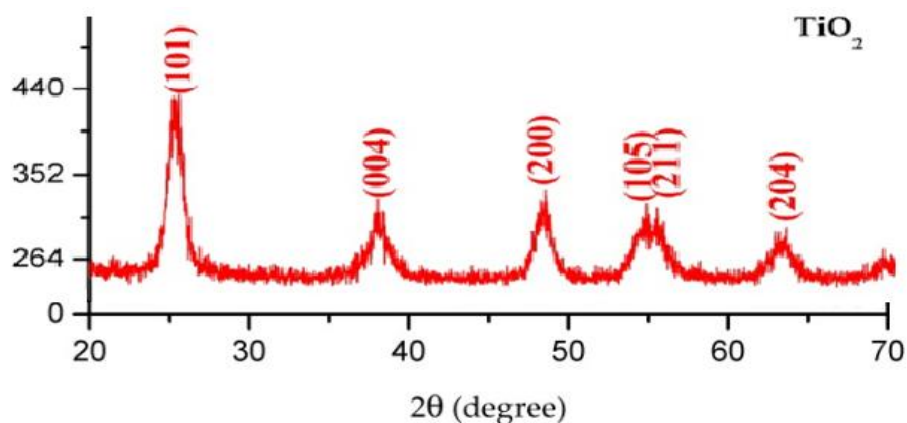
Izopropanolda erigan titan izopropoksid yordamida seolit-LTA asosidagi fotokatalitik material sintezi. Besh gramm sintez qilib olingan seolit-LTA olindi va unga 40 ml izopropanolda erigan 1,817 g titan(IV) oksidning izopropanoldagi eritmasi tomchilab qo'shildi. Bu aralashma gomogen sistema hosil qilish uchun yaxshilab bir xil holatga keltirildi va keyin izopropanol $70-90^{\circ}\text{C}$ da bug'landi. Gomogenlashtirilgan aralashma pechda 500°C da 1 soat davomida kalsinlanadi. Sovutgandan so'ng, kalsinlangan qattiq birikma ikki marta 100 ml distillangan suvda yuvildi va uning $\text{pH}=6,5$ ga keltirildi. Nanozarrachalarni tayyorlash uchun seolitning mikrog'ovak tuzilishiga fotokatalizatorlarni kiritish ularning fotokatalitik faolligini va fotobarqarorligini yaxshilashga urinishdir. Kichik nanozarralar sirt maydoni, sirt morfologiyasi va sirt nuqsonlari paydo bo'lishining o'zgarishi tufayli ommaviy materiallarga nisbatan yuqori fotokatalitik faollikni ko'rsatadi[4]. Ushbu tadqiqotda turli o'lchamdagi TiO_2 nanozarralarini tayyorlash uchun seolitlarning mikrog'ovaklari qolip sifatida ishlatilgan (1-rasm).



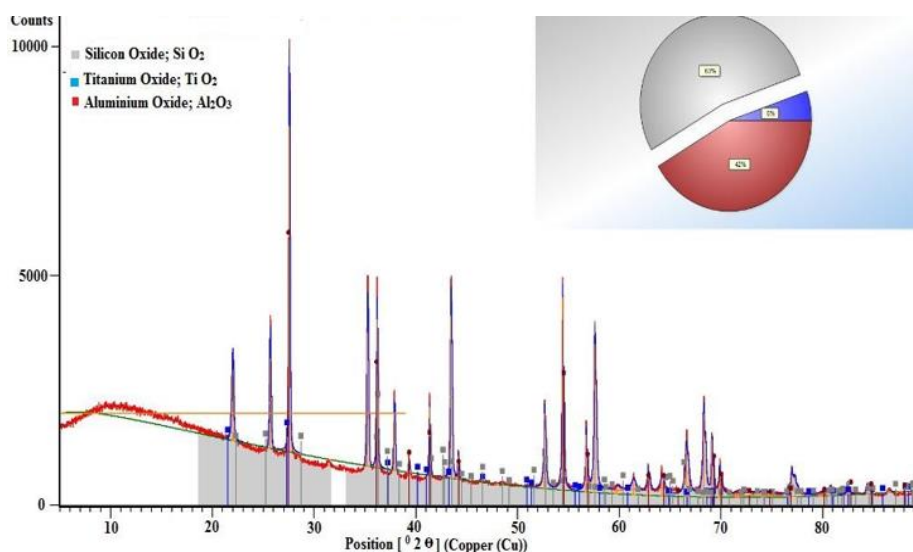
1-rasm. TiO_2 nanozarrachalarning seolit LTA bilan hosil qilgan nanokompozit birikmasi.

Sintezlangan fotokatalizatorning rentgen nurlari diffraksiyasi tadqiqotlari seolitda TiO_2 fazasining ko'rinishini aniqlash va katalizatorni tayyorlash jarayonida

seolitning kristalliligiga har qanday ta'sirni baholash uchun o'tkazildi. Sintezlangan materiallarning rentgen nurlanishini qayd qilish uchun Pananalytical Empyran rentgen difraktometrida (XRD) o'rganildi. XRD da difraktogrammalarni olish uchun $\text{CuK}\alpha$ – nurlanish (β -filtr, Cu, 1,5406 Å tok rejimi va trubkaga beriladigan kuchlanish mos ravishda 30 mA va 30 kV) va detektorning 0,02° qadam bilan 4 grad/min aylanishning doimiy tezligida (bir-biriga mosligi $\omega/2\theta$) qo'llanildi, skanerlash burchagi esa 0° dan 90° gacha o'zgartirildi. Tajribalarni qayd etishda aylanuvchi kamera qo'llanilgan bo'lib, uning aylanish tezligi 30 ayl/min ni tashkil etdi. Sintezlangan materiallar uchun d-oraliq qiymatlari seolit LTA va TiO_2 ning eng qizg'in cho'qqilarining d-oraliq qiymatlari bilan taqqoslanadi. Bundan tashqari sintez qilingan namunada titan oksidining turli ko'rishdagi anataz va rutil holatlari ham aks etishi aniqlandi. Bu ishda titan oksidlarini aralashmasidan foydanildi. XRD namunasi 2,3-rasmlarda keltirilgan[5].

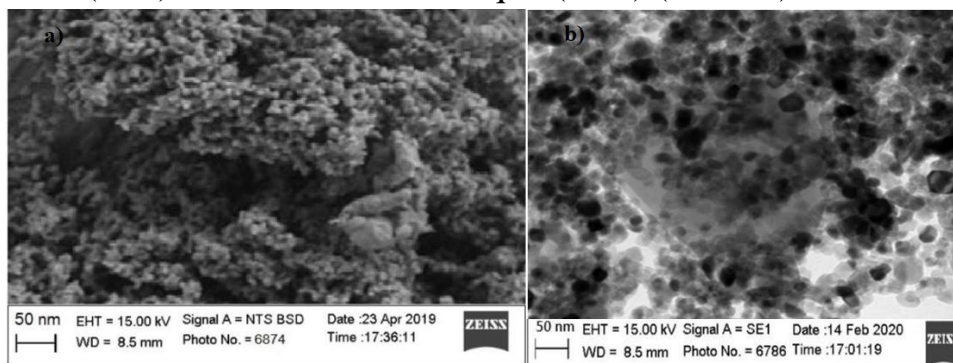


2-rasm. TiO_2 nanozarrachasining fazaviy tarkibi



3-rasm. Seolit LTA ning TiO_2 bilan hosil qilingan nanofotokatalizatorning fazaviy tarkibi

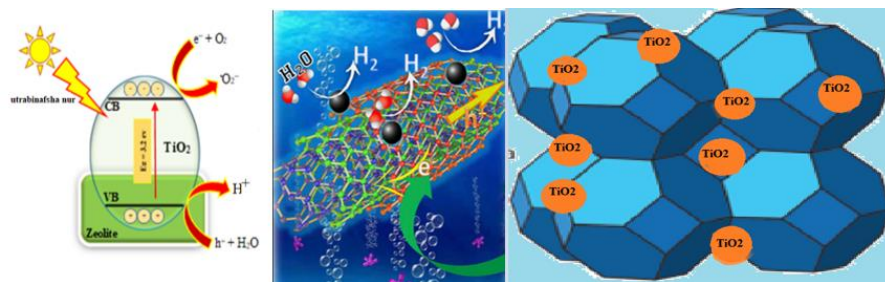
SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss) skanerlovchi elektron mikroskopida energodispers rentgen spektrometr bilan jihozlangan (EDS Aztec Energya Adyanted X-Act, Oxford Instruments) qurilma yordamida, skanerlovchi elektron mikroskopiya usulida o'rganildi; kuchlanish 1 kV gacha oshirildi (x 200 000 gacha oshirilish), aks ettiruvchi detektor (SE2) va teskari elektron oqim (ESB) (4- rasm).



4-rasm. a) seolit LTA, b) seolit LTA bilan TiO_2 hosil qilgan kompozision birikmasining SEM da olingan tasviri.

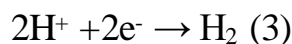
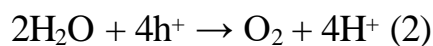
MUHOKAMALAR

Seolitlarda zaryad o'tkazish (CT) va eT energiyani saqlash uchun zaryadni ajratishdan foydalangan holda real foydalanish, shuningdek, ushbu toifadagi reaksiyalarga asosiy qiziqish tufayli katta e'tiborni jalb qildi. Seolitlar energiyani isrof qiluvchi orqaga elektron uzatishni (BeT) oldini olish, shuningdek, fotokimyoviy ravishda hosil bo'lgan oksidlanish-qaytarilish turlarini tinchlantirish orqali zaryadni ajratishga yordam berishda isbotlangan foydali xususiyatlarga ega[13]. Nanozarrachalarni tayyorlash uchun seolitning mikrog'ovak tuzilishiga fotokatalizatorlarni kiritish ularning fotokatalitik faolligini va fotobarqarorligining o'zgarishiga olib keldi. Kichik nanozarralar sirt maydoni, sirt morfologiyasi va sirt nuqsonlari paydo bo'lishining o'zgarishi tufayli seolit bilan hosil qilmagan kompozision materiallarga nisbatan yuqori fotokatalitik faollikni ko'rsatdi[4]. Nanofotokatalizator sifatida CdS bilan seolit-LTA ning kompozision birikmalarining fotokatalitik faolligini tekshirilganda vodorodni ajralish tezligi yuqoriligi, lekin fotokorroziyaga barqarorligi kamligi aniqlandi. Shuning uchun kompozision birikma uchun TiO_2 dan foydanildi. Chunki titan oksidining fotokatalitik barqarorligi yuqori ekanligi aniqlangan. Ushbu tadqiqotda turli o'lchamdagi TiO_2 nanozarralarini tayyorlash uchun seolitlarning mikrog'ovaklari qolip sifatida ishlatildi. Seolitning sirt fazasidagi TiO_2 nanozarralar suvning fotokatalitik parchalanishi uchun katalizator vazifasini bajardi. Suvning fotolizi bu parchalanish reaksiyasini engillashtirish uchun yorug'lik energiyasi (sun'iy yoki quyosh) va ba'zi turdagi fotokatalizatorlar yordamida suvning H_2 va O_2 ga to'g'ridan-to'g'ri parchalanishini anglatadi [10] (5-rasm).

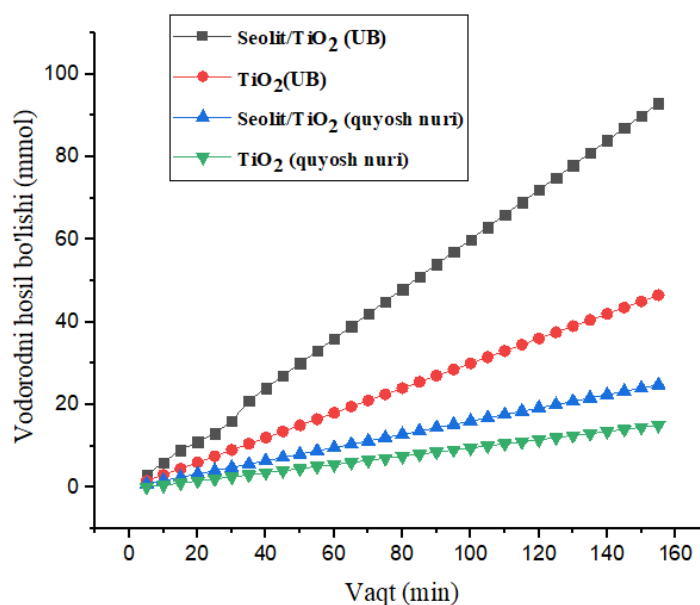


5-rasm. Seolit LTA bilan TiO_2 kompozitsion hosil qilgan fotokatalizator yuzasida suvning fotokatalitik parchalanish mexanizmi.

Suvni bo'lish uchun Gibbsning erkin energiyasi 273kJ/mol yoki $1,23\text{ eV}$ bo'lishi kerak. Reaksiya quyidagicha ifodalanadi:



Seolit A asosida TiO_2 bilan sintez qilingan fotokatalizatorni vaqt birligi ichida suvning parchalanishidan vodorod hosil bo'lish tezligi, TiO_2 katalizatoriga nisbatan samaraliroq ekanligi aniqlandi. Vodorodning ajralish tezligi ultrabinafsha nurning intensivligiga ham bog'liqligi kuzatildi. Ko'rinadigan nurda olib borilganda vodorodning ajralish tezligi kamaydi. Seolit LTA bilan muvofiqlashtirishga ega bo'lgan bu katalizatorlar singdirish usuli bilan tayyorlangan titan oksidi katalizatorlari, shuningdek, katta hajmdagi TiO_2 kukunli katalizatorlari bilan solishtirganda yuqori, xarakterli fotokatalitik reaktivlikni ko'rsatdi (6-rasm).



6-rasm. Seolit A asosida TiO_2 bilan sintez qilingan fotokatalizator bilan TiO_2 fotokatalizatorining vodorodni hosil bo'lish tezligi.

XULOSA

Tajribalarda TiO_2 seolit A ga yuklangan nanozarrachalar eng yuqori samaradorlikni namoyish etdi. Katta o'ziga xos sirt maydoni tufayli tabiiy seolit LTA TiO_2 uchun optimal tashuvchidir. TiO_2 zarralari seolit LTA yuzasida nanomiqyosda bir xil tarqaldi. Natijalar zeolitlarda qo'llab-quvvatlanganda shunga o'xshash TiO_2 fazalarining fotoaktivligining sezilarli o'zgarishini ta'kidlaydi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, July 1972.
2. Fang W., Liu D., Lu Q., Sun X., Asiri A.M. Nickel promoted cobalt disulfide nanowire array supported on carbon cloth: An efficient and stable bifunctional electrocatalyst for full water splitting. *Electrochem. Commun.* 2016;63:60–64. doi: 10.1016/j.elecom.2015.10.010. [CrossRef] [Google Scholar] [Ref list].
3. Wang Q., Huang J., Sun H., Ng YH, Zhang KQ, Lai Y. MoS_2 Quantum Dots. TiO_2 Nanotube Arrays: An Extended Spectrum Based Photocatalyst for Solar Hydrogen Evolution. *Chemistry*. 2018; 11 :1708–1721. doi: 10.1002/cssc.201800379.
4. M. A. Fox and T. L. Pettit, "Photoactivity of seolite-supported cadmium sulfide: hydrogen evolution in the presence of sacrificial donors," *Langmuir*, vol. 5, no. 4, pp. 1056–1061, 1989.
5. Uzokov J.R., Mukhamadiyev N.Q., Zufarov A.M. Based on sol-gel technology, sorbents from tetraethoxysilane and some metal oxides, Samarkand State University Scientific Bulletin.-2020.. No. 5 (123). Pages 4-9.
6. Antonio Chica. Seolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. Hindawi Publishing Corporation ISRN Chemical Engineering Volume 2013, Article ID 907425, 19 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/907425>.
7. Nidhi Dubey, Nitin K. Labhsetwar, Sukumar Devotta, Sadhana S. Rayalu * Hydrogen evolution by water splitting using novel composite seolite-based photocatalyst. *Catalysis Today* 129 (2007) 428–434 Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute (NEERI), Nagpur 440020, India.
8. Andrew Frame, F., Carroll, E.C., Larsen, D.S., Sarahan, M., Browning, N.D. & Osterloh, F.E. 2008. First demonstration of CdSe as a photocatalyst for hydrogen evolution from water under UV and visible light. *Chemical communications* (Cambridge, England). (19):2206–2208. DOI: 10.1039/b718796c.
10. Ilyaas Abdullah. A dissertation submitted in partial fulfilment for the degree of Master of Science in Chemical "CdSe based Nanowires for the Photocatalytic

Production of Hydrogen Gas” Associate Professor Pieter Levecque Department of Chemical Engineering University of Cape Town. 08.04.2018.

11. Alireza Nezamzadeh-Ejhi; Zohreh Banan (2011). A comparison between the efficiency of CdS nanoparticles/seolite A and CdO/seolite A as catalysts in photodecolorization of crystal violet. , 279(1-3), 146–151. doi:10.1016/j.desal.2011.06.006.

REFERENCES

1. A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, July 1972.
2. Fang W., Liu D., Lu Q., Sun X., Asiri A.M. Nickel promoted cobalt disulfide nanowire array supported on carbon cloth: An efficient and stable bifunctional electrocatalyst for full water splitting. *Electrochem. Commun.* 2016;63:60–64. doi: 10.1016/j.elecom.2015.10.010. [CrossRef] [Google Scholar] [Ref list].
3. Wang Q., Huang J., Sun H., Ng YH, Zhang KQ, Lai Y. MoS₂ Quantum Dots.TiO₂ Nanotube Arrays: An Extended Spectrum Based Photocatalyst for Solar Hydrogen Evolution. *Chemistry*. 2018; 11 :1708–1721. doi: 10.1002/cssc.201800379.
4. M. A. Fox and T. L. Pettit, “Photoactivity of seolite-supported cadmium sulfide: hydrogen evolution in the presence of sacrificial donors,” *Langmuir*, vol. 5, no. 4, pp. 1056–1061, 1989.
5. Uzokov J.R., Mukhamadiyev N.Q., Zufarov A.M. Based on sol-gel technology, sorbents from tetraethoxysilane and some metal oxides, Samarkand State University Scientific Bulletin.-2020.. No. 5 (123). Pages 4-9.
6. Antonio Chica. Seolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. Hindawi Publishing Corporation ISRN Chemical Engineering Volume 2013, Article ID 907425, 19 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/907425>.
7. Nidhi Dubey, Nitin K. Labhsetwar, Sukumar Devotta, Sadhana S. Rayalu * Hydrogen evolution by water splitting using novel composite seolite-based photocatalyst. *Catalysis Today* 129 (2007) 428–434 Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute (NEERI), Nagpur 440020, India.
8. Andrew Frame, F., Carroll, E.C., Larsen, D.S., Sarahan, M., Browning, N.D. & Osterloh, F.E. 2008. First demonstration of CdSe as a photocatalyst for hydrogen evolution from water under UV and visible light. *Chemical communications* (Cambridge, England). (19):2206–2208. DOI: 10.1039/b718796c.
10. Ilyas Abdullah. A dissertation submitted in partial fulfillment for the degree of Master of Science in Chemical “CdSe based Nanowires for the Photocatalytic Production of Hydrogen Gas” Associate Professor Pieter Levecque Department of Chemical Engineering University of Cape Town. 08.04.2018.
11. Alireza Nezamzadeh-Ejhi; Zohreh Banan (2011). A comparison between the efficiency of CdS nanoparticles/seolite A and CdO/seolite A as catalysts in photodecolorization of crystal violet. , 279(1-3), 146–151. doi:10.1016/j.desal.2011.06.006.