بررسی خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های NiO/TiO_2 رشد داده شده به‌روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی/ رسوب الکتروفورتیک

سمیرا بساکی[1*]، فرهاد گلستانی‌فرد[1]، رحیم نقی‌زاده[1] و مهدی رشید زاده[2]

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۳/۱۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۹/۱۷)

چکیده – در این پژوهش پوشش‌های کامپوزیتی متخلخل اکسیدتیتانیم/اکسیدنیکل با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی/ رسوب الکتروفورتیک (PEO/EPD) تحت جریان مستقیم طی یک مرحله و زمانی کوتاه ساخته شد. هدف اصلی این پژوهش، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم با استفاده از سطح ویژه بالا و جفت کردن آن با اکسیدنیکل است. تأثیر ولتاژ اعمالی فرایند بر ساختار فازی، ریخت (مورفولوژی) و توان فوتوکاتالیستی پوشش‌ها مطالعه و بررسی‌شد. ساختار فازی و ریخت‌سطحی لایه‌ها به‌ترتیب با استفاده از تحلیل XRD و SEM بررسی شد. قدرت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با اندازه‌گیری ثابت سرعت تجزیه ماده ٤-کلروفنل روی سطح نمونه‌ها تحت تابش امواج فرابنفش مطالعه شد. نتایج نشان داد که لایه‌های ساخته‌شده به‌طور عمده از فاز آناتاز و هم‌چنین اکسیدنیکل تشکیل شده‌اند که با افزایش ولتاژ مقدار این فازها در پوشش افزایش یافت. پوشش‌های کامپوزیتی NiO/TiO_2 توان فوتوکاتالیستی بالاتری از پوشش اکسیدتیتانیم در تجزیه ماده مدل ٤-کلروفنل از خود نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد که یک مقدار بهینه اکسیدنیکل برای حصول بیشینه توان فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم وجود دارد.

واژگان کلیدی: پوشش‌های NiO/TiO_2، روش PEO/EPD، فعالیت فوتوکاتالیستی

Investigation of Photocatalytic Properties of NiO/TiO_2 Layers Grown via PEO/EPD Method

S. Bassaki[1*], F. Golestani Fard[1], R. Naghizadeh[1] and M. Rashidzadeh[2]

1- Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2- Catalysis Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: samira.bassaki@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]

Abstract: ***Titanium dioxide-nickel oxide porous coatings were synthesized by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)/ ElectroPhoretic Deposition (EPD) in one step and within a short time. The main purpose of this research was to increase photocatalytic activity of titanium oxide by increasing surface area and coupling of titanium oxide with nickel oxide. Applied voltage effects on phase structure, surface morphology and photocatalytic efficiency of coatings were studied. Phase structure and surface morphology of the synthesized catalysts were investigated by XRD and SEM, respectively. Photocatalytic efficiency of the samples was studied through measuring the decomposition rate of 4-chlorophenol. The results showed that the coatings mainly consisted of anatase and nickel oxide phases whose amounts in coatings increased with the voltage. There was an enhancement of the photocatalytic efficiency in TiO_2/NiO composite coatings compared with TiO_2 coatings. Besides, there was an optimum amount of NiO to reach maximum photocatalytic efficiently.***

Keywords: ***TiO_2 /NiO coatings; Plasma Electrolytic Oxidation/Electrophoretic Deposition (PEO/EPD) method; photocatalytic activity***

۱- مقدمه

اکسید تیتانیم (TiO_2) یک نیمه‌هادی اکسیدی نوع *n* است. این نیمه‌هادی به‌دلیل خواص نوری و الکترونی خوب، قابلیت اکسیداسیون بالا، قیمت به‌نسبت پایین، غیر سمی بودن و پایداری حرارتی و شیمیایی بالایش، کاربردی‌ترین فوتوکاتالیست محسوب می‌شود که می‌تواند در گستره وسیعی از کاربردهای فوتوکاتالیستی به‌کار رود. فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم تا حد زیادی به خواص سطحی و ساختاری مانند ساختار فازی، اندازه کریستالیت‌ها، شکاف انرژی، سطح ویژه و تخلخل‌های آن وابسته است [۱، ۲]. شکاف انرژی نسبتاً وسیع اکسیدتیتانیم (۳/۲ الکترون- ولت برای آناتاز) و هم‌چنین بازترکیب سریع جفت الکترون – حفره‌های ایجاد شده با نور ، بازده فرایند فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد [۳، ۴].

بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم یکی از موضوعات جذاب برای پژوهشگران در سال‌های اخیر بوده است. یکی از روش‌های ممکن به‌منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم ، آلایش اکسیدتیتانیم با فلزات یا نافلزات از قبیل V [۵] ، Fe [۶] ، Mo [۷] ، Ag [۸] ، Ni [۹] ، N [۱۰] و S [۱۱] است. روش دیگر، ایجاد فوتوکاتالیست‌های کوپل شده در راستای کاهش بازترکیب الکترون- حفره‌های ایجاد شده با نور است. تاکنون اکسیدتیتانیم با نیمه‌هادی‌های مختلفی از قبیل CdS [۱۲]، MoO_3 [۱۳] ، Fe_2O_3 [۱۴] و NiO [۱۵] جفت شده است.

وقتی یک نیمه هادی نوع *p* (مانند NiO) با یک نیمه هادی نوع *n* (مانند TiO_2) تماس پیدا می‌کند، اتصال *p-n* در فصل مشترک ایجاد می‌شود. حامل‌های الکترون و حفره به‌ترتیب به نیمه‌هادی نوع *p* و *n* نفوذ می‌کنند و میدان الکتریکی داخلی ایجاد شده در فصل مشترک، به‌عنوان سد پتانسیل عمل می‌کند. الکترون و حفرات ایجاد شده تحت میدان الکتریکی داخلی از هم جدا می‌شوند. درنتیجه الکترون‌ها و حفرات به‌طور مؤثری از هم جدا شده، فعالیت فوتوکاتالیستی درنتیجه کاهش سرعت بازترکیب، افزایش می‌یابد [۲، ۴،۱۶، ۱۷].

فیلم اکسید تیتانیم به‌وسیله روش‌های مختلفی از قبیل سل‌ژل [۱۸]، رسوب شیمیایی از فاز بخار [۱۹] ، رسوب فیزیکی از فاز بخار [۲۰] ، فرایند هیدروترمال [۲۱] ، رسوب از فاز مایع [۲۲] و روش های الکتروشیمیایی مانند رسوب الکتروفورتیک [۲۳] ساخته شده است. رسوب الکتروفورتیک (EPD[1])، یک روش پوشش‌دهی کلوئیدی است که در آن، ذرات پودری در یک حلال پراکنده می‌شوند و در آن یک بار سطحی مشخصی را به‌دست می‌آورند. تحت تاثیر میدان الکتریکی اعمالی، این ذرات به‌سمت الکترود با بار مخالف (به‌عنوان زیرلایه) حرکت می‌کنند و در آن‌جا رسوب می‌کنند. رسوب الکترفورتیک یک روش ساده و اقتصادی برای ساخت گستره وسیعی از پوشش‌ها با ریخت (مورفولوژی) و ترکیب شیمیایی متنوع است [۲۴، ۲۵].

اکسیدتیتانیم هم‌چنین می‌تواند بوسیله فرایند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO[2]) ساخته شود. اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، یک روش الکتروشیمیایی برای رشد

[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]
[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]

فیلم‌های اکسیدی متخلخل بر روی فلزاتی مثل تیتانیم، آلومینیم، منیزیم، زیرکنیم و آلیاژهای آن‌هاست. این فرایند در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست لایه گازی پوشاننده اطراف آند انجام می‌شود. تخلیه‌های الکتریکی عامل حفرات ساختاری هستند. از مزایای این روش، امکان کنترل شیمی و ریزساختار سطح با استفاده از کنترل شرایط فرایند است. سرعت تولید بالا، سختی بالا، مقاومت به سایش و چسبندگی عالی به زیر لایه از دیگر مشخصات این فرایند است [۲۶-۲۹].

کو و همکارانش [۱۵] فوتوکاتالیست‌های NiO/TiO_2 مزومتخلخل را با استفاده از روش سل ژل تهیه کردند و نشان دادند که فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری را برای احیای کروم ظرفیت شش (Cr(VI)) در محلول آبی از خود نشان می‌دهند. شیفو و همکارانش [۱۶] نیز فوتوکاتالیست‌های NiO/TiO_2 را به‌روش سل ژل تهیه کردند و توان فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها را در احیای $Cr_2O_7^{-2}$ مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که توان فوتوکاتالیستی بسیار بالاتری نسبت به TiO_2 از خود نشان می‌دهند. چن و همکارانش [۳] فوتوکاتالیست‌های کامپوزیتی NiO/TiO_2 را به‌روش تلقیح (آغشته سازی) مرطوب تهیه کردند و نشان دادند که NiO/TiO_2 ۰/۵%wt دارای بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی در مقایسه با TiO_2 است. آن‌ها اظهار داشتند که فوتوکاتالیست‌های اتصال P-N به‌دلیل ممانعت از بازترکیب الکترون– حفره، فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری را از خود نشان می‌دهند.

در این مطالعه، برای اولین بار از فرایندهای اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) و رسوب الکتروفورتیک (EPD) به‌طور هم‌زمان برای رشد لایه‌های متخلخل NiO/TiO_2 بر روی زیرلایه تیتانیمی طی یک مرحله و زمان کوتاه استفاده شد. در ساخت لایه‌ها به این روش، نیازی به فرایندهای تکمیلی بعدی نیست. تأثیر ولتاژ در غلظت الکترولیت و زمان پوشش‌دهی ثابت بر ترکیب فازی، ریخت سطحی و خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، هدف از ساخت پوشش‌های متخلخل NiO/TiO_2، بهره‌مندی از سطح ویژه بالا و تأثیر جفت کردن نیمه‌هادی‌ها در راستای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم است.

۲- روش پژوهش

۲-۱- آماده‌سازی کاتالیست‌ها

در این پژوهش از زیرلایه‌های تیتانیمی خالص تجاری گرید ۲ (ابعاد ۵ × ۱۵×۳۰ میلی‌مترمکعب) به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. به‌منظور آماده‌سازی سطح زیرلایه‌های مصرفی، فرایند تمیزکاری در چهار مرحله و به‌شرح زیر انجام گرفت:

ابتدا سطح ورق‌های تیتانیمی با استفاده از کاغذ سنباده شماره ۶۰۰ تحت جریان آب ساییده شد. سپس عملیات قلیاشویی با روش غوطه‌وری (محلول ۶۰ درصد هیدروکسید سدیم و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد) به‌مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. سپس زیرلایه‌ها به‌مدت ۳۰ ثانیه تحت عملیات حکاکی شیمیایی (محلول ۵ درصد اسیدفلئوریدریک) قرار گرفتند. درنهایت نمونه‌ها به‌مدت ۱۵ دقیقه در محلول استون و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک، تمیزکاری شدند. لازم به‌ذکر است که بین مراحل یاد شده، زیرلایه‌ها با آب مقطر شسته می‌شدند. زیرلایه با یک کاتد استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن نوع ۳۱۶ احاطه شد که به قطب منفی دستگاه متصل می‌شد تا یک میدان الکتریکی یکنواخت بین آند و کاتد فراهم شود.

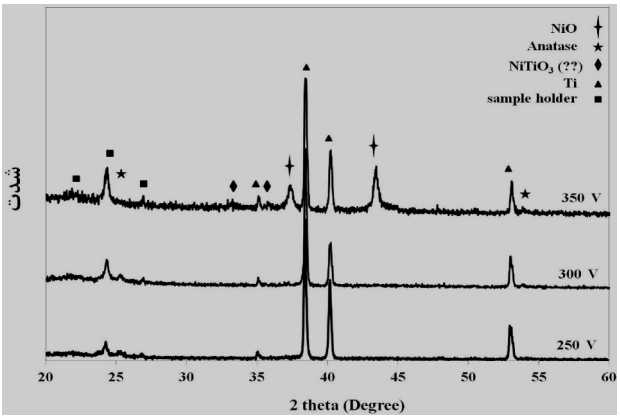
الکترولیت، محلول آبی حاوی نمک فسفات‌سدیم ($Na_3PO_4.12H_2O$, Panreac) با غلظت ۱۰ گرم در لیتر و ۵ گرم در لیتر ذرات اکسید نیکل در سایز میکرون (Merck) بود. الکترولیت تهیه شده، توسط هم‌زن مغناطیسی (با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه) به‌مدت ۴ ساعت و اولتراسونیک به‌مدت یک ساعت در دمای محیط هم‌زده شد تا سوسپانسیون یکنواخت و پایداری حاصل شود. pH الکترولیت با استفاده از نمک فسفات سدیم مورد استفاده، روی ۱۲ تنظیم شد. هدف از رسیدن به‌چنین pH بالایی، القای بار الکتریکی سطحی منفی به ذرات اکسید نیکل مصرفی در الکترولیت بود تا حرکت آن‌ها به‌سمت آند تسهیل شود. دمای الکترولیت با استفاده از یک

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]

سیستم گردش آب در ۳±۷۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. فرایند پوشش‌دهی در سوسپانسیون آماده شده تحت ولتاژهای مختلف (جریان مستقیم) و زمان رشد ۵ دقیقه انجام شد. ریخت سطحی لایه‌های رشد داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN,VegaII) مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه پراش‌سنجی اشعه ایکس (Philips, PW3710) تحت تابش Cu Kα (λ=1.54178Å) برای مطالعه ساختار فازی لایه‌های رشد داده شده استفاده شد .

۲-۲- فعالیت فوتوکاتالیستی

خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های ساخته‌شده با استفاده از اندازه‌گیری سرعت تجزیه محلول آبی ۴-کلروفنل (4CP) در دمای محیط بررسی شد. برای انجام تست فوتوکاتالیستی، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۴-کلروفنل (غلظت ۲×۱۰^{-۴} مولار) درون بشر ریخته شد. نمونه ساخته شده در ابعاد ۱ × ۱ سانتی‌مترمربع برش خورد و درون آن غوطه‌ور شد. در طول آزمایش نمونه‌ها در معرض تابش امواج فرابنفش قرار داده شد تا زوج‌های الکترون- حفره ایجاد شوند. برای تأمین امواج فرابنفش از یک لامپ فرابنفش ۲۵ واتی (طول موج ۳۶۵ نانومتر) استفاده شد. فاصله بین لامپ و ظرف آزمایش در همه آزمایش‌ها برابر ۱۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. در هر آزمایش قبل از تابش فرابنفش، نمونه غوطه‌ور در محلول به‌منظور جذب کامل ۴-کلروفنل بر روی سطح نمونه، به‌مدت ۳۰ دقیقه در محیطی کاملاً تاریک قرار داده می‌شد تا تعادل جذب/ واجذب برقرار شود. سپس محلول تحت تابش فرابنفش قرار گرفت. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (مدل Hitachi U3010) و بر اساس قانون بیر- لامبرت، تغییر در غلظت ماده مدل (۴-کلروفنل) اندازه‌گیری شد. هر ۲۰ دقیقه مقدار ثابتی از این محلول در یک سل کوارتزی ریخته شد و جذب آن در طول موج ۲۳۰ نانومتر اندازه‌گیری و سپس غلظت ماده مدل بر اساس رابطه $A = \varepsilon \times c \times b$ محاسبه شد. در این رابطه A میزان جذب نور در نمونه (بدون بعد)، b طول مسیر



شکل ۱- طیف‌های پراش اشعه ایکس لایه‌های رشد داده شده در مدت زمان ۵ دقیقه در الکترولیت با غلظت ثابت (۱۰ گرم در لیتر فسفات سدیم و ۵ گرم در لیتر اکسیدنیکل) و ولتاژهای مختلف

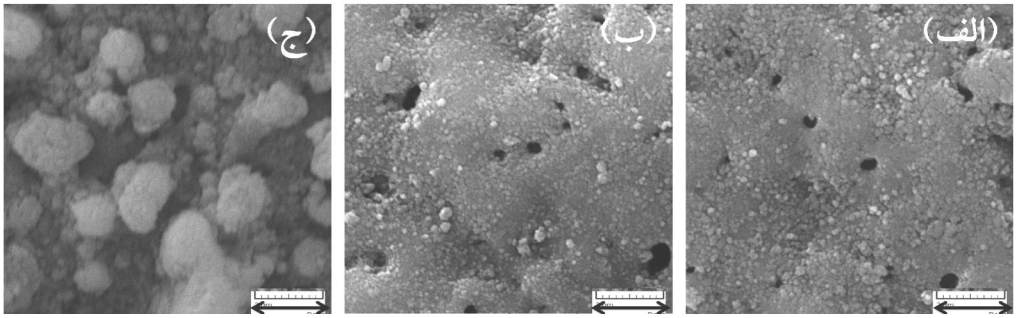
(سانتی‌متر)، c غلظت گونه جاذب در ماده (مول در لیتر) و ε ضریب جذب مولی ماده جاذب (لیتر/سانتی‌متر. مول) هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه ساختار فازی

نتایج الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های تهیه شده در الکترولیت با غلظت‌های۱۰ گرم در لیتر فسفات سدیم و ۵ گرم در لیتر اکسیدنیکل و ولتاژهای مختلف در شکل ۱ آورده شده است. در ولتاژهای پایین ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح زیرلایه تیتانیمی کم است. در شرایط ثابت با افزایش ولتاژ اعمالی به سل، جریان عبوری از مدار افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش جریان الکتریکی عبوری از مدار، تعداد الکترون‌های بیش‌تری به آند می‌رسد و در نتیجه واکنش‌های آندی زیرلایه تیتانیمی تسریع می‌شود که منجر به افزایش لایه اکسیدی روی سطح می‌شود. درنتیجه با افزایش ولتاژ، شدت پیک مربوط به فاز آناتاز افزایش می‌یابد. پیک‌های مربوط به زیرلایه تیتانیمی در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها دیده می‌شود. وجود پیک‌های مربوط به زیرلایه تیتانیمی به‌دلیل ضخامت کم و متخلخل بودن پوشش‌های ایجاد شده و عمق

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از لایه‌های رشد داده شده در مدت زمان ۵ دقیقه در الکترولیت با غلظت ثابت (۱۰ گرم در لیتر فسفات سدیم و ۵ گرم در لیتر اکسیدنیکل) و ولتاژهای الف) ۲۵۰، ب) ۳۰۰ و ج) ۳۵۰ ولت

نفوذ بالای اشعه ایکس و نفوذ آن به زیرلایه است. مشاهده می‌شود که در ولتاژهای پایین پیک مربوط به اکسید نیکل مشاهده نشد. این امر می‌تواند به‌دلیل کم بودن درصد ذرات اکسید نیکل رسوب کرده در پوشش و هم‌چنین ضخامت کم پوشش باشد که منجر به محدودیت XRD در شناسایی فازی آن می‌شود.

با افزایش بیش‌تر ولتاژ، در ولتاژ ۳۵۰ ولت، پیک مربوط به اکسید نیکل مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده مشارکت بیشتر ذرات اکسیدنیکل در ساخت پوشش می‌باشد که مقدار آن قابل شناسایی توسط XRD شده است. در واقع با افزایش ولتاژ اعمالی، مقدار ذراتی که روی سطح پوشش رسوب می‌کنند افزایش می‌یابند. ذرات اکسیدی موجود در الکترولیت به‌دلیل pH بالای الکترولیت (pH =۱۲) دارای بار سطحی منفی هستند [۲۵، ۳۰]. ولتاژ اعمالی نیروی محرکه انتقال ذرات به‌سمت آند است. با افزایش ولتاژ، نیروی محرکه بیش‌تری به ذرات NiO موجود در الکترولیت وارد می‌شود. از طرفی جرقه های قوی‌تر حاصله در ولتاژهای بالاتر توانایی بیش‌تری برای حمل و حبس کردن ذرات موجود در الکترولیت به‌داخل پوشش را خواهند داشت. لذا تعداد ذراتی که به‌سمت آند کشیده و در پوشش حبس می‌شوند، افزایش می‌یابد.

۳-۲- بررسی ریخت سطحی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی (SEM) از پوشش‌های رشد داده شده در الکترولیت حاوی ذرات اکسیدنیکل با غلظت ۵ گرم در لیتر و ولتاژ اعمالی مختلف و زمان رشد ۵ دقیقه در شکل ۲ نشان داده شده است. ولتاژ ۲۵۰ ولت برابر یا بیشتر از ولتاژ جرقه زنی لایه اکسیدی و گازی است و از این‌رو پوشش رشد داده شده متخلخل است. این جرقه‌های موضعی در مواضعی از پوشش که مقاومت الکتریکی لایه‌گازی و لایه اکسیدی ایجاد شده روی سطح ضعیف باشد، تشکیل می‌شوند. با افزایش ولتاژ از ۲۵۰ تا ۳۵۰ ولت، مشاهده می‌شود که اندازه حفرات موجود در پوشش افزایش می‌یابد. تخلیه‌های الکتریکی عامل ایجاد حفرات ساختاری اند. با افزایش ولتاژ اعمالی، جریان عبوری از مدار افزایش می‌یابد که منجر به ایجاد جرقه‌های قوی‌تر بر روی سطح آند و درنتیجه ایجاد حفرات درشت‌تر می‌شود. هم‌چنین مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ اعمالی، مقدار ذرات اکسید نیکل رسوب کرده روی سطح افزایش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، سطح ذرات داخل الکترولیت، به‌مقدار جزئی دارای بار منفی است. پودرهای اکسیدی پراکنده‌شده در الکترولیت به‌دلیل وجود میدان الکتریکی بین آند و کاتد، به‌سمت الکترود با بار مخالف (آند) منتقل می‌شوند که در آن جا در نهایت با استفاده از فرایند PEO رسوب می‌کنند. با افزایش ولتاژ اعمالی و در نتیجه افزایش میدان الکتریکی بین آند و کاتد، نیروی بیش‌تری به‌ذرات موجود در الکترولیت وارد می‌شود و منجر به افزایش درصد ذرات اکسیدی رسوب کرده روی سطح می‌شود.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]

هم‌چنین در ولتاژهای بالاتر (۳۵۰ ولت)، تمایل به کلوخه‌ای شدن ذرات روی سطح مشاهده می‌شود. دو احتمال برای علت این پدیده وجود دارد. اول این‌که با افزایش ولتاژ اعمالی، تعداد ذرات بیش‌تری روی سطح پوشش قرار می‌گیرند. افزایش ولتاژ، جرقه‌های قوی‌تری در پوشش ایجاد می‌کند که سبب افزایش دمای آند می‌شود که می‌تواند به تف‌جوشی ذرات مجاور هم رسوب کرده روی سطح پوشش کمک کند. بنابراین این ذرات مجاور هم در اثر دمای بالای ناشی از تخلیه‌های الکتریکی قوی، در اثر تف‌جوشی و به‌هم پیوستن، به‌صورت کلوخه‌ای روی سطح نمایان می‌شوند. احتمال دوم این است که ذرات از ابتدا به‌صورت کلوخه شده در الکترولیت حضور دارند و در اثر ولتاژ اعمالی بالاتر که نیروی محرکه بیش‌تری را به سطح ذرات موجود در الکترولیت وارد می‌کند، ذرات بزرگ‌تر نیز به‌سمت آند کشیده می‌شوند و روی سطح رسوب می‌کنند.

۳-۳- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌ها

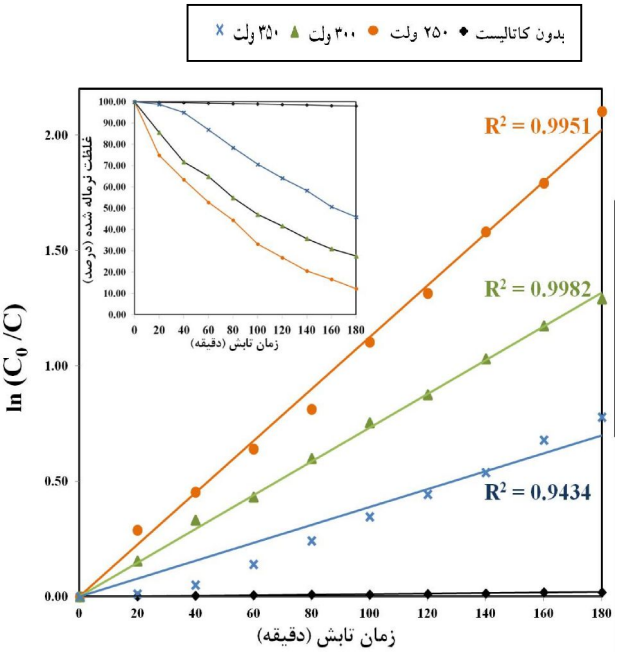
برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های رشد داده شده و هم‌چنین بررسی اثر ولتاژ اعمالی در قدرت فوتوکاتالیستی آن‌ها، لایه‌های ساخته شد مورد بررسی فوتوکاتالیستی قرار گرفت. ثابت سرعت واکنش تجزیه ماده مدل (۴-کلروفنل) بر روی سطح آن‌ها در حضور امواج فرابنفش، به‌عنوان معیاری برای مطالعه قدرت فوتوکاتالیستی آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های فوتوکاتالیستی انجام شده بر روی لایه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌است. این شکل تغییرات پارامتر $\ln(C_0/C)$ و هم‌چنین تغییرات غلظت نرماله شده ماده ۴-کلروفنل را نسبت به‌زمان تابش امواج فرابنفش نشان می‌دهد.

همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، در همه آزمایش‌های انجام شده با افزایش زمان تابش امواج فرابنفش، غلظت ۴-کلروفنل کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد ۴-کلروفنل تجزیه شده است. سرعت کاهش غلظت ۴-کلروفنل در اثر تابش امواج فرابنفش در آزمایش‌های بدون حضور کاتالیست، بسیار پایین‌تر از آزمایش‌های انجام شده به‌همراه کاتالیست بوده است. از آن‌جا که این مواد آلی معمولاً تحت تابش فرابنفش کمی تجزیه می‌شوند، محلول ۴-کلروفنل به‌مدت ۱۸۰ دقیقه تحت تابش فرابنفش قرار گرفت تا مقدار تجزیه آن بدون حضور کاتالیست بررسی شود. این مقدار اندک کاهش غلظت در آزمایش‌های بدون حضور کاتالیست، به تجزیه مولکول‌های ۴-کلروفنل در اثر تابش امواج فرابنفش مربوط می‌شود. بنابراین تخریب ۴-کلروفنل در حضور کاتالیست و تابش امواج فرابنفش عمدتاً به تخریب فوتوکاتالیستی آن توسط لایه‌های رشد داده شده، نسبت داده می‌شود.

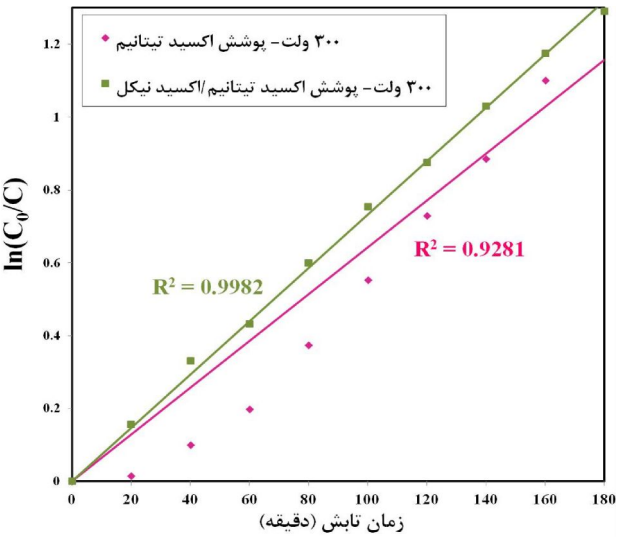
همان‌طور که از نتایج مشخص است پوشش ساخته‌شده در ولتاژ ۲۵۰ ولت فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی از خود نشان داده است (حدود ۹۰ درصد تخریب ماده مدل در مدت زمان تابش)، اما با افزایش ولتاژ اعمالی، توان فوتوکاتالیستی لایه‌ها کاهش یافته است. همان‌طور که از ریخت این پوشش‌ها مشخص است (شکل ۲)، در ولتاژ ۲۵۰ ولت مقدار قابل توجهی از ذرات اکسید نیکل روی پوشش رسوب کرده است. ذرات رسوب‌کرده روی سطح پوشش، در تصاویر مشخص هستند. با افزایش ولتاژ اعمالی، مقدار این ذرات به‌مقدار زیادی افزایش یافته است به‌طوری‌که در ولتاژ ۳۵۰ ولت این ذرات به‌صورت کلوخه‌ای روی سطح قرار گرفته‌اند و سطح اکسید تیتانیم را به‌کلی پوشانده‌اند (ظهور پیک بلند و تیز اکسید نیکل در الگوی XRD پوشش ساخته شده در ۳۵۰ ولت). چنین حدس زده می‌شود که عمدتاً پوشانندگی اکسیدتیتانیم توسط ذرات اکسیدنیکل رسوب کرده روی سطح منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌است. لازم به‌ذکر است که در پوشش ساخته‌شده در ۳۵۰ ولت، سطح مؤثر پوشش نیز به‌دلیل کلوخه‌ای شدن ذرات اکسیدنیکل رسوب کرده و کاهش مقدار تخلخل‌ها، کم شده است که می‌تواند به‌نوبه خود منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی شود.

برای مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های کامپوزیتی ساخته شده با لایه اکسیدتیتانیم خالص، پوشش اکسیدتیتانیم در

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]



شکل ۳- تغییرات $\ln (C_0/C)$ با زمان تابش امواج فرابنفش برای لایه‌های کامپوزیتی رشد داده شده در مدت زمان ۵ دقیقه، تحت ولتاژهای مختلف در الکترولیت با غلظت ۱۰ گرم در لیتر فسفات سدیم و ۵ گرم در لیتر اکسیدنیکل



شکل ۴- تغییرات $\ln (C_0/C)$ با زمان تابش امواج فرابنفش برای لایه‌های رشد داده شده در مدت زمان ۵ دقیقه، تحت ولتاژ ۳۰۰ ولت در الکترولیت حاوی و فاقد اکسید نیکل

الکترولیت حاوی فسفات سدیم با غلظت ۱۰ گرم در لیتر و ولتاژ ۳۰۰ ولت (ولتاژ میانی مرحله قبل) در مدت زمان ۵ دقیقه ساخته و میزان تخریب محلول ۴-کلروفنل روی سطح این لایه‌ها تحت تابش فرابنفش مشابه نمونه‌های قبلی اندازه گیری شد. شکل ۴، تغییرات غلظت نرماله شده ماده ۴-کلروفنل را نسبت به زمان تابش امواج فرابنفش برای نمونه‌ها نشان می‌دهد.

با در نظر گرفتن ثابت سرعت واکنش به‌عنوان معیاری از قدرت فوتوکاتالیستی لایه‌ها، مشاهده می‌شود که در ولتاژ ۳۰۰ ولت، لایه‌های ترکیبی $NiO\text{-}TiO_2$ توان فوتوکاتالیستی بالاتری از لایه اکسیدتیتانیم خالص دارند. در واقع با وجود کاهش توان فوتوکاتالیستی لایه‌های $NiO\text{-}TiO_2$ در ولتاژ ۳۰۰ ولت (شکل ۳)، توان فوتوکاتالیستی آنها هنوز حدود ده درصد از لایه‌های TiO_2 خالص بالاتر است. احتمالاً یک مقدار بهینه برای اکسید نیکل برای حصول ماکزیمم فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم وجود دارد که در این غلظت الکترولیت استفاده شده (الکترولیت حاوی ۵ گرم در لیتر اکسید نیکل) در ولتاژ ۲۵۰ ولت این مقدار بهینه از ذرات اکسید نیکل روی پوشش به‌دست آمده است. با افزایش بیش‌تر ولتاژ که منجر به افزایش میزان ذرات اکسید نیکل رسوب کرده در پوشش می‌شود، مقدار اکسید نیکل از این مقدار بهینه فراتر رفته که منجر به افت فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌است. پژوهشگران دیگر نیز به نتایج مشابهی دست یافته‌اند [۳، ۱۶]. بنابراین با جفت کردن اکسیدتیتانیم با اکسید نیکل، می‌توان در یک ولتاژ اعمالی پایین‌تر (۲۵۰ ولت) به توان فوتوکاتالیستی بالایی دست یافت که پیش از هر مزیت دیگری صرفه اقتصادی دارد. این در حالی است که نتایج کار سایر پژوهشگران نشان می‌دهد که اگر پوشش اکسید تیتانیم خالص باشد، برای حصول توان فوتوکاتالیستی قابل‌توجه لازم است که از ولتاژهای اعمالی بالایی استفاده کرد [۳۱]. این بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌تواند درنتیجه جفت کردن اکسیدتیتانیم که یک نیمه‌هادی نوع n است، با نیمه هادی نوع p مثل NiO باشد که با ایجاد

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]

میدان الکتریکی داخلی در فصل مشترک این دو نیمه‌هادی، الکترون و حفرات ایجاد شده با نور از هم جدا می‌شوند. درنتیجه بازترکیب الکترون و حفرات ایجاد شده کاهش می‌یابد که منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های متخلخل کامپوزیتی اکسیدتیتانیم/اکسیدنیکل (TiO_2/NiO) با استفاده از روش ترکیبی اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی/ رسوب الکتروفورتیک (PEO/EPD) تحت جریان مستقیم طی یک مرحله و زمانی کوتاه ساخته شدند. نتایج نشان داد که:

- مقدار ذرات اکسیدنیکل رسوب کرده در پوشش با افزایش ولتاژ اعمالی افزایش می‌یابد.
- افزودن اکسید نیکل به اکسید تیتانیم سبب افزایش توان فوتوکاتالیستی آن می‌شود اما یک مقدار بهینه برای نیمه‌هادی اکسید نیکل برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی اکسیدتیتانیم وجود دارد که فعالیت فوتوکاتالیستی در آن بیشینه است.

واژه‌نامه

1. electrophoretic deposition
2. plasma electrolytic oxidation

منابع

1. Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G. and Beenackers, A.A.C.M., "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications– A Review", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 77, pp. 102-116, 2002.
2. Mital, G.S. and Manoj, T., "A Review of TiO_2 Nanoparticles", *chinese science bulletin*, Vol. 56, pp. 1639-1657, 2011.
3. Chen, C.J., Liao, C.H, Hsu, K.C., Wu, Y.T. and Wu, J.C.S., "P-N Junction Mechanism on Improved NiO/TiO_2 Photocatalyst", *Catalysis Communications*, Vol. 12, pp. 1307-1310, 2011.
4. Shifu, C., Yunguang, Y. and Wei, L., "Preparation, Characterization and Activity Evaluation of $TiN/F-TiO_2$ Photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 1560-1567, 2010.
5. Bayati, M.R., Molaei, R., Zargar, H.R. , Kajbafvala, A. and Zanganeh, S., "A Facile Method to Grow V-Doped TiO_2 Hydrophilic Layers with Nano-Sheet Morphology", *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 2498-2501, 2010.
6. Farhangi, N., Chowdhury, R.R., Medina-Gonzalez, Y., Ray, M.B. and Charpentier, P.A., "Visible Light Active Fe Doped TiO_2 Nanowires Grown on Graphene Using Supercritical CO_2", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 110, pp. 25-32, 2011.
7. Khan, M., Xu, J., Chen, N. and Cao, W., "Electronic and Optical Properties of Pure and Mo Doped Anatase TiO_2 Using GGA and GGA+U Calculations", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 407, pp. 3610-3616, 2012.
8. Salami, N., Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. and Zargar, H.R., "UV and Visible Photodecomposition of Organic Pollutants over Micro Arc Oxidized Ag-Activated TiO_2 Nanocrystalline Layers", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 1080-1088, 2012.
9. Yao, Z., Jia, F., Tian, S., Li, C., Jiang, Z. and Bai, X., "Microporous Ni-Doped TiO_2 Film Photocatalyst by Plasma Electrolytic Oxidation", *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2, pp. 2617-2622, 2010.
10. Lai, Y.K., Huangc, J.Y., Zhanga, H.F., Subramaniamb, V.P., Tangb, Y.X., Gongb, D.G., Sundarb, L., Suna, L., Chenb, Z. and Lina, C.J., "Nitrogen-Doped TiO_2 Nanotube Array films with Enhanced Photocatalytic Activity under Various Light Sources", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184, pp. 855-863, 2010.
11. Liu, Y., Liu, J., Lin, Y., Zhang, Y. and Wei, Y., "Simple Fabrication and Photocatalytic Activity of S-Doped TiO_2 under Low Power LED Visible Light Irradiation", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 3061-3065, 2009.
12. Gao, P., Liu, J., Zhang, T., Sun, D.D. and Ng, W., "Hierarchical TiO_2/CdS Spindle-Like Composite with High Photodegradation and Antibacterial Capability under Visible Light Irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 229-230, pp. 209-216, 2012.
13. Mohamed, M.M., "Effect of Ceria-Doped Titania on the Structure and Acidic Properties of MoO_3/TiO_2 Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 267, pp. 135-142, 2004.
14. Liu, H., Shon, H.K, Sun, X., Vigneswaran, S. and

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]

[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]

Nan, H., "Preparation and Characterization of Visible Light Responsive Fe_2O_3-TiO_2 Composites", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 5813-5819, 2011.
15. Ku, Y., Lin, C.N. and Hou, W.M., "Characterization of Coupled NiO/TiO_2 Photocatalyst for the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solution", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 349, pp. 20-27, 2011.
16. Shifu, C., Sujuan, Z., Wei, L. and Wei, Z., "Preparation and Activity Evaluation of P-N Junction Photocatalyst NiO/TiO_2", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, pp. 320-326, 2008.
17. Bayati, M.R., Gupta, P., Molaei, R., Narayan, R.J. and Narayan, J., "Phase Tuning, Thin Film Epitaxy, Interfacial Modeling, and Properties of YSZ-Buffered TiO_2 on Si(001) Substrate" ,*Crystal Growth & Design*, Vol. 12, pp. 4535-4544, 2013.
18. Hu, H., Xiao, W.J., Yuan, J., Shi, J.W., Chen, M.X. and Shang Guan, W.F., "Preparations of TiO_2 Film Coated on Foam Nickel Substrate by Sol-Gel Processes and its Photocatalytic Activity for Degradation of Acetaldehyde", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 19, pp. 80-85, 2007.
19. Lee, H., Park, S.H., Kim, S.J., Kim, B.H., Yoon, H.S., Kim, J.S. and Jung, S.C., "The Effect of Combined Processes for Advanced Oxidation of Organic Dye Using CVD TiO_2 Film Photo-Catalysts", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, pp. 758-763, 2012.
20. Tavares, C.J., Marques, S.M., Rebouta, L., Lanceros-Mandez, S., Sencadas, V., Costa, C.M., Alves, E. and Fernandes, A.J., "PVD-Grown Photocatalytic TiO_2 Thin Films on PVDF Substrates for Sensors and Actuators Applications", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 1161-1166, 2008.
21. Grandcolasa, M. and Yeb, A.J., "N-doped Titania-Based Nanofiber Thin Films Synthesized via a Hydrothermal Route and Their Photo-Induced Properties under Visible Light", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 13, pp. 65-70, 2012.
22. Begum, N., Farveez Ahmed, H.M. and Gunashekar, K.R., "Effects of Ni Doping on Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition Technique", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 31, pp. 747-751, 2008.
23. Xue, L., Kajiyoshi, K. and Yan, Y., "Preparation of Highly Oriented Titania Nanosheet Thin Films by Electrophoretic Deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 10-15, 2009.
24. Schneider, O., Grobe-Brauckmann, J. and Argirusis, C., "Impedance Study of the Electrophoretic Deposition of Yttrium Silicate from a Polymeric Precursor Sol", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 1089-1096, 2010.
25. Ciou, S.J., Fung, K.Z. and Chiang, K.W., "The Mathematical Expression for Kinetics of Electrophoretic Deposition and the Effects of Applied Voltage", *Journal of Power Sources*, Vol. 172, pp. 358-362, 2007.
26. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. and Dowey, S.J., "Plasma Electrolysis for Surface Engineering (Review)", *Surface and Coating Technology*, Vol. 122, pp.73–93, 1999.
27. Samanipour, F., Bayati, M.R., Golestani-Fard, F., Zargar, H.R., Mirhabibi, A.R., Shoaei-Rad, V. and Abbasi, S. "Innovative Fabrication of ZrO_2-Hap-TiO_2 Nano/Micro-Structured Composites through MAO/EPD Combined Method", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 926-928, 2011.
28. Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. and Moshfegh, A.Z., "The Effect of Growth Parameters on Photo-Catalytic Performance of the MAO-Synthesized TiO_2 Nano-Porous Layers", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 120, pp. 582-589, 2010.
29. Wan, L., Li, J.F., Feng, J.Y., Sun, W. and Mao, Z.Q., "Photocatalysts of Cr Doped TiO_2 Film Prepared by Micro Arc Oxidation", *Chinese Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, pp. 487-492, 2008.
30. De. D. and Nicholson, P.S., "Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 3031-3036, 1999.
31. Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. and Moshfegh, A.Z., "How Photocatalytic Activity of the MAO-Grown TiO_2 Nano/Micro-Porous Films is Influenced by Growth Parameters?", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 4253-4259, 2010.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.8.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.87]