



تجزیه فوتوکاتالیستی بر روی Disperse Blue با استفاده از الکتروکاتالیستی اصلاح شده نانو TiO_2

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

روش‌های سل زل و روکش دهی غوطه‌وری برای تهیه الکتروکاتالیستی اصلاح شده نانو TiO_2 استفاده شدند، خواص فوتوکاتالیستی و الکتروشیمیایی تحت نور UV و نور خورشید برای تخریب Disperse Blue بررسی شدند. نتایج نشان داد که هم الایس (هم دوپینگ) اثر یون‌های فلزی و غیر فلزی بهتر از الایس یا بی الایس یون فلز واحد بود. هم الایس Y-F بهتر می‌تواند از نور آفتاب برای کاهش فاصله سطوح انرژی نیمه رسانا و برای بهبود استفاده از نور مرئی، استفاده کند، در حالیکه هم الایس Ce-F برای جدا کردن جفت‌های h^+/e^- تولید شده بوسیله نور بکار گرفته شده است که سبب تخریب بهتر رنگزا تحت نور UV شد. اندازه ذرات الکتروکاتالیستی تهیه شده از ۱۵ تا ۲۵ نانومتر بود، و ذرات نانو به صورت یکنواخت و همچنین نزدیک به یکدیگر نظم داده شدند بودند که تایید کننده این است که چسب موثری می‌باشد. اندازه بی رنگ کردن نهایی تحت نور خورشید به ترتیب به $44/43\%$ و تحت نور UV به $96/86\%$ در مدت ۳۰ دقیقه رسید.

مقدمه

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان یکی از محتمل‌ترین مواد فوتوکاتالیستی در محدوده محافظت از محیط زیست، بخصوص در زمینه فوتوکاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود. گفته می‌شود، درک بهتر و بهبود واکنش می‌تواند آن را قادر کند تا به صورت وسیعی در صنعت، از قبیل تکمیل پساب رنگزا بکار گرفته شود. سطح TiO_2 توسط نور UV برای تولید الکترون نوار رسانایی (e^-) و منفذ نوار والانس (h^+) برانگیخته می‌شود. h^+ قابلیت زیادی برای بدست آوردن الکترون و تولید اکسیدپذیری بالا دارد - می‌تواند OH^- و H_2O جذب شده بر روی سطح را به OH اکسید کند؛ ضمناً e^- می‌تواند با O_2 جذب شده برای تشکیل اکسیژن فعال مانند O_2^- نیز واکنش دهد که در ترکیب با OH با هم در واکنش‌های ردوکس شرکت می‌کنند. برتری TiO_2 ، از قبیل سادگی عمل، شرایط واکنش ملایم، بازده تجزیه شدن بالا، ماشینی شدن ساده، بدون آلودگی ثانویه، و غیره بسیار قابل توجه می‌باشند که توجه و علاقه محققان در سال‌های اخیر را بدست آورده است. با این حال، دو اشکال عمده، کاربرد صنعتی این فناوری فوتوکاتالیستی را محدود می‌کند: (۱) فاصله سطوح انرژی بسیار زیاد است ($3/2 eV$) و بنابراین می‌تواند تنها تحت تابش UV که طول موج کمتر از ۳۸۰ نانومتر است، برانگیخته شود، اما تنها ۴٪ نور UV در نور خورشید وجود دارد؛ بنابراین، TiO_2 به صورت ضعیفی به نور خورشید عکس العمل نشان می‌دهد و (۲) طول عمر جفت‌های h^+/e^- به اندازه کافی برای کم کردن کارایی کوانتومی زیاد نمی‌باشد.

بدون فلز می‌باشد. اصلاح نمی‌تواند تنها فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 در تجزیه آلودگی‌های آلی را بهبود بخشد بلکه باید منجر به توسعه حساسیت به نور در ناحیه نور مرئی نیز شود. Marta Mrowetz و همکارانش دریافتند که الایس نیتروژن می‌تواند جذب TiO_2 را به ناحیه نور مرئی گسترش دهد. Michael R. و همکارانش، مطالعه سیستماتیک الایس یون فلزی در TiO_2 در اندازه کوانتومی را انجام دادند و دریافتند که غلظت ماده اضافه شده به مقدار زیادی سطح انرژی را به دلیل عملکرد کمپلکس تحت تاثیر قرار داده است. Riassetto D. و همکارانش به طور موقتی ذرات نانو TiO_2 اضافه شده با Pt برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی تهیه کردند. Felix G. و همکارانش نیز دریافتند که اضافه کردن (الایس) Ce می‌تواند به طور چشمگیری مساحت سطح را افزایش دهد و فاصله سطح انرژی را کاهش دهد.

در این مقاله، روش سل-زل برای تهیه الکتروکاتالیستی اصلاح شده نانو TiO_2 بوسیله الایس یون فلزی تنها و هم الایس یون‌های غیر فلزی و فلزی استفاده شد. خواص الکتروکاتالیستی از طریق تنظیم چندین پارامتر بهینه شدند و محلول Disperse Blue (DB) به عنوان پساب مقاوم برای آزمایش تجزیه استفاده شد و بوسیله الکتروکاتالیستی تهیه شده تحت نور خورشید و هم نور UV بی رنگ شد.

مواد و روش‌ها واکنشگرها

Disperse Blue از Shanghai Dyeing Plant، اتانول آمین (HO^-)، $(CH_3CH_2NH_2)$ ، تترا بوتیل تیتانات (TBTA)، استیل استون ($C_5H_8O_2$)،

راه بهبود بازده فوتوکاتالیستی شامل بهبود از طریق تهیه و اصلاح بوسیله بعضی اجزای دیگر از قبیل فلزات حد واسط، فلز نجیب، فلز پایه، یا حتی



سانتیگراد برای مدت ۱۰ دقیقه در کوره با حرارت غیر مستقیم پس از ۵ بار روکش دهی غوطه وری برای اطمینان از اینکه لایه روکش به طور کامل روکش شده است، حرارت داده شد. فرآیند ۳ بار تکرار شد و آخرین زمان حرارت دهی تا ۹۰ دقیقه برای بدست آوردن الکتروکود TiO_2 آنا تاز اصلاح شده افزایش یافت.

بررسی فوتوکاتالیست

واکنش در راکتور ساخته شده توسط خودمان انجام شد. لامپ UV، ۵۰۰ وات با انتشار اصلی در ۲۵۴ نانومتر به عنوان منبع نوری خارجی بر روی دیواره کناری راکتور آویخته شد و تمام فرآیند تخریب در بشر حاوی محلول DB ۱۰۰ mg/L، ۵۰ mL متصل به لوله متراکم با آب سرد مداوم، انجام شد. الکتروکود فیلمی اصلاح شده TiO_2 به عنوان الکتروکود (working) (واکنش در آن انجام می‌شود) استفاده شد و الکتروکود Pt به عنوان الکتروکود counter (کمکی) عمل کرد، در حالیکه الکتروکود اشباع شده کالومل به عنوان الکتروکود مرجع استفاده شد.

تخریب به ترتیب تحت نور خورشید و نور UV برای مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. اسپکترومتر UV-vis برای پویش در تمام طول موج‌ها استفاده شد و حداکثر طول موج جذب کننده ۵۶۷ نانومتر بود. مقادیر جذب قبل و بعد از واکنش به عنوان A_0 و A ثبت شدند. محاسبه مقدار بی رنگ کردن بر روی DB به صورت زیر می‌باشد:

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

نتایج و بحث

بهبود سازی پارامترهای تهیه الکتروکود اصلاح شده

تأثیر مقدار اضافه کردن $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ بر روی الکتروکود

اضافه کردن عناصر از لاتانیدها می‌تواند الکترون‌ها و منافذ تولید شده نوری به ترتیب بر روی لاتانید و TiO_2 برای جلوگیری از دوباره مخلوط شدن جفت‌ها متمرکز کند. در این مقاله، $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ماده اضافه شده برای غلیظ کردن Ce^{3+} بود. نسبت‌های مولی بین Ti و Ce به ترتیب، ۱۰۰۰۰/۰/۵، ۱۰۰۰/۰/۵، ۱۰۰/۰/۵، و ۱۰۰/۰/۵ بودند.

شکل ۲ الگوهای XRD الکتروکودهای اصلاح شده TiO_2 تحت مقادیر مختلف مخلوط شده Ce^{3+} نشان می‌دهد. این شکار نشان می‌دهد که اضافه کردن Ce، به هیچ وجه فاز آنا تاز TiO_2 را تغییر نداده است و هیچ اکسیدان‌های دیگر حاوی جز Ce شناسایی نشدند. با این حال، شدت پیک فاز آنا تاز (101) TiO_2 ($2\theta=25^\circ$) با مقادیر اضافه شدن Ce^{3+} کاهش یافت. که مربوط به این واقعیت است که Ce^{3+} به صورت یکنواخت در سیستم برای تشکیل سل TiO_2 توزیع شده بود. شعاع Ce^{4+} ۰/۰۹۲ نانومتر بود که بزرگتر از Ti^{4+} ۰/۰۶۸ نانومتر بود.

بنابراین، Ce^{4+} نمی‌تواند به راحتی به بک شبکه TiO_2 دسترسی داشته باشد و تنها می‌تواند با سطح ذرات TiO_2 از طریق اتصالات Ti-O-Ce متصل شود و در نتیجه از رشد بیشتر اندازه ذرات جلوگیری شد. بعلاوه، مدار Ce-4f در حالت کاملاً خالی، نیمه پر، کاملاً پر در حالت بسیار پایدار بودف که این بدان معناست که Ce^{4+} به راحتی می‌تواند به e- دست یابد و Ce^{3+} شود. از اینرو، واکنش زیر ممکن است تحت آنیلینگ اتفاق بیفتد:

ایزو پروپانول ($(CH_3)_2CHOH$)، پلی اتیلن گلایکول (PEG4000)، یتریوم نیترات هگزا هیدرات ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)، سریوم نیترات هگزا هیدرات ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)، سدیم فلئورید (NaF) و غیره، همگی از درجه آزمایشگاهی بودند. ورقه Ti نوع TA1 به عنوان بستر (با ضخامت ۰/۵ میلی متر) از شرکت Shanxi Ti انتخاب شد.

دستگاه‌ها

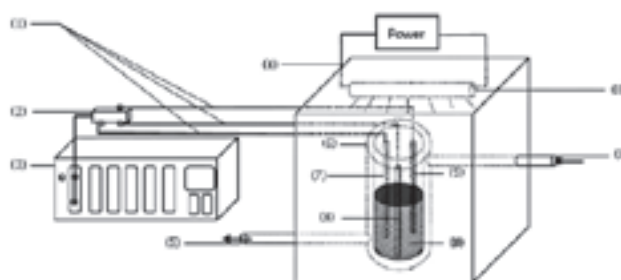
محدوده دستگاه‌های مورد استفاده شامل راکتور فوتوکاتالیستی ساخته شده توسط خودمان (لامپ UV، ۵۰۰ وات) - دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است؛ اسپکتروسکوپی رامان (Renishaw، انگلیس)؛ میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi، ژاپن)؛ AUTOLAB مدل PGSTAT30 (Metrohm سوئیس)؛ پراش سنخ اشعه X (Bruker) D8 ADVANCE، آلمان)؛ اسپکترومتر UV-vis 8453 (Agilent، ایالات متحده آمریکا)؛ بالابر ساخته شده توسط خودمان با سرعت کم، بود.

تهیه الکتروکود فیلمی TiO_2 نانو

در ابتدا، ۵ میلی لیتر ایزوپروپانول به ۱۰ میلی لیتر TBTA اضافه شد، در حالیکه مقدار کم استیل استون به عنوان کند کننده برای آهسته کردن هیدرولیز TBTA استفاده شد. پس از همزدن شدید برای مدت نیم ساعت، جزء A ساخته شد. مقداری آب دی یونیزه به ۲/۵ میلی لیتر ایزوپروپانول اضافه شد که اتانول آمین به عنوان تنظیم کننده برای رسیدن به جزء B مورد استفاده قرار گرفته بود، ۵٪ (wt) PEG که در اینجا برای اجتناب از تجمع ذرات و افزایش آبدوستی بود، با ۲/۵ میلی لیتر ایزوپروپانول برای بدست آوردن جزء C مخلوط شد.

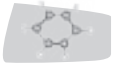
مقادیر نسبی $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و NaF اضافه شدند و در همان زمان به ترتیب در جزء C حل شدند. سپس، B به صورت قطره قطره به C تحت همزدن شدید اضافه شد و A نیز به صورت قطره قطره به ترکیب BC اضافه شد و سپس برای مدت نیم ساعت هم زده شد و تمام شب به همان صورت رها شد و سپس سل TiO_2 زرد نیمه شفاف پایدار و یکنواخت برای استفاده مرحله بعد تهیه شد.

التراسونیک به ترتیب در دترجنت و استون تمیز شد و سپس تحت اسپینگ اسیدی و شستشو با آب مقطر کاملاً تمیز شد. بستر Ti (2×3 cm) تحت اتانول بدون آب قرار گرفت. روش روکش دهی غوطه وری در این مقاله برای تهیه الکتروکود اصلاح شده برای بهینه کردن خصوصیات به دلیل هزینه کم آن و قابل کنترل بودن؛ بکار برده شد. صفحه Ti به صورت عمودی به محلول سل وارد شد و با سرعت کم بالا آورده شد و سپس تحت لامپ مادون قرمز برای مدت ۱۰ دقیقه خشک شد و در دمای ۵۰۰ درجه



(01) Wire, (02) Connector, (03) Anode, (04) Reactor, (05) Condensate outlet, (06) Beaker, (07) SCE, (08) TiO_2 electrode, (09) Pt electrode, (10) DB solution, (11) UV lamp, (12) Condensate inlet

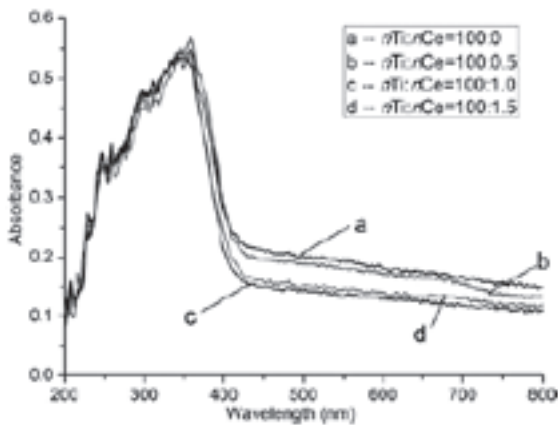
شکل ۱. راکتور فوتوکاتالیستی ساخته شده توسط خودمان



nTi/nCe	100:0	100:0.5	100:1.0	100:1.5
Grain size, nm	19	19	17	14

جدول ۱. اندازه ذرات الکتروود تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Ce و Ti

۱۰۰۰ پدیدار نشد. این ثابت می‌کند که PEG به عنوان غلظت دهنده بکار گرفته شده است و در طول تهیه دیگر مواد آلی به طور کامل تخریب شده، ولتایی شده، و یا به طور کامل به جز TiO₂ سوخته شده است. پتانسیل مدار باز مخلوطی از پتانسیل تمام پتانسیل‌های ردوکس در محلول، در سطح و سطح مشترک بود و روند آن کاملاً تغییرات در سطح الکتروود را نشان می‌داد. در این تحقیق، از اتولب برای مشاهده تغییرات الکتروودهای تهیه شده تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Ce و Ti استفاده شد و رابطه بین OCP و زمان در معرض بودن نور UV نیز بحث شد. اضافه شده، وقتی که الکتروود با نور UV تابیده شد، به عنوان نتیجه‌ای از تولید ناگهانی جفت‌های h⁺/e⁻ تولید شده توسط نور، به مقادیر بسیار منفی کاهش یافت. جزئیات فرآیند می‌تواند به صورت زیر تشریح گردد: لامپ UV در ابتدا به مدت ۵۰ ثانیه خاموش شد و سپس برای ۵۰ ثانیه روشن شد و سرانجام برای مدت ۵۰ ثانیه خاموش شد. مقادیر پتانسیل هم قبل از روش کردن و هم بعد از روشن کردن آن ثبت شد، که این نتایج در شکل ۵ آورده شده است. پس از تابش برای مدت کوتاه، نرخ متعادل بین تولید و تخریب کربهای تولید شده توسط نور بدست آورده شد. مقدار OCP تمایل به پایدار شدن داشت و حالت پایدار واکنش‌های نوری بر روی الکتروودهای فیلمی نانو TiO₂ بدست آورده شد. تحت نسبت مولی اضافه شده nTi/nCe=100:0.5، الکتروودها به بزرگترین OCP در ۰/۶۵۰۸ V رسیدند. این واکنش به لامپ UV بیشتر از انواع دیگر قابل توجه بود؛ با این حال افزایش اضافی Ce می‌تواند منجر به انحراف بیشتر شبکه و تغییرات ثابت



شکل ۳. طیف انعکاس پراکنده UV-Vis تحت نسبت‌های مختلف بین Ce و Ti

جدول ۲. فاصله سطوح انرژی تحت نسبت‌های مختلف بین Ce و Ti

nTi/nCe	100:0	100:0.5	100:1.0	100:1.5
Energy gap, eV	2.78	2.83	2.90	2.88

$$E_g = 1,240/\lambda \quad (2)$$

همانطور که از شکل می‌توان مشاهده کرد، افزایش بیشتر جزء Ce، شکل پیک الگوهای XRD را پهن‌تر می‌کند، که نشان دهنده اندازه کوچکتر نانو ذرات می‌باشد. محاسبات رابطه Scherrer ($D_{hkl} = \kappa \times \lambda / (\beta_{hkl} \times \cos\theta)$) در جدول ۱ مطابق با نتایج بالا بود.

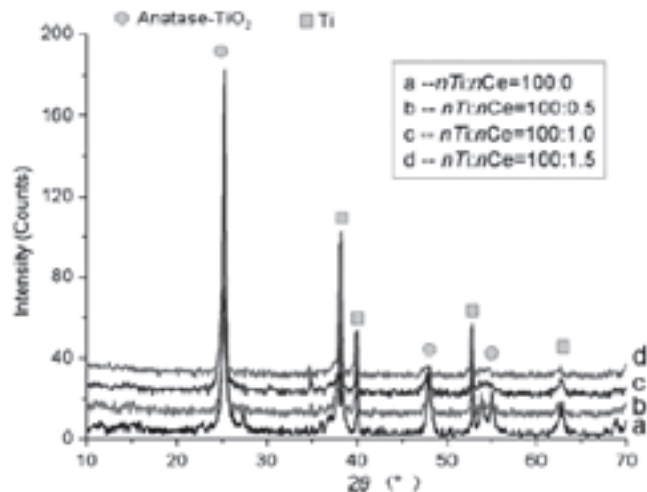
محلول سل تهیه شده تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Ce و Ti برای مدت ۲ ساعت در ابتدا در آونف و سپس آنیلینگ شدن در مای ۵۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۹۰ دقیقه در کوره استرداد خشک شد. پودر TiO₂ بدست آمده با استفاده از بازتاب نامنظم UV-Vis آزمایش شد و فاصله سطوح انرژی نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:



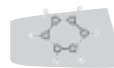
که E_g فاصله سطوح انرژی (eV) و TiO₂ و λ طول موج زاویه جذب (nm) بودند. این شکل در شکل ۳ نشان داده شده است و نتایج در جدول ۲ آورده شده‌اند. اطلاعات و منحنی‌ها نشان می‌دهند که افزایش تنها Ce نمی‌تواند بازدهی حساسیت به نور خورشید را به خوبی بهبود ببخشد و به دلیل فاصله سطوح انرژی کمی بزرگتر، سبب شیفت قرمز می‌شود. پودرهای اصلاح شده نیز تحت آزمون مادون قرمز تبدیل فوری قرار گرفتند و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است.

در طیف FT-IR، ۵۰۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات نامتقارن ارتعاش کششی اتصال Ti-O بودند؛ ۷۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات کششی متقارن اتصال Ti-O-Ti بود؛ ۱۶۰۰ cm⁻¹ ارتعاش خمشی هیدروکسی بود؛ در حالیکه ۳۷۰۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ ارتعاش کششی متقارن هیدروکسی بودند (در این مقاله، از مشتقات الکلی بوتیل از هیدرولیز TBTA بدست آورده شد).

اضافه کردن PEG اتصال بین زنجیر کناری CH₂-O و Ti- را به دلیل سازگاری، دیسپرس شوندگی، پایداری و همچنین ویسکوزیته قادر به تشکیل ساختار شبیه CH₂-O-Ti می‌کند و آن می‌تواند به طور کامل در حرارت ۲۵۰ درجه سانتیگراد تخریب شود. اهمیتی ندارد که چه مقدار Ce اضافه شده است، زیرا هیچ مکان دیگری به عنوان پیک جذب در ۵۰۰ تا ۵۰۰ cm⁻¹



شکل ۴. الگوهای ERD تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Ce و Ti



سلولی شود و در نتیجه واکنش به لامپ کاهش یابد. مقدار OCP در این مقاله دو برابر بزرگتر از آنچه که Li M C انجام داده بود و همچنین ۴ برابر بزرگتر از آنچه Shuhu Xiao بدست آورده بود، می باشد.

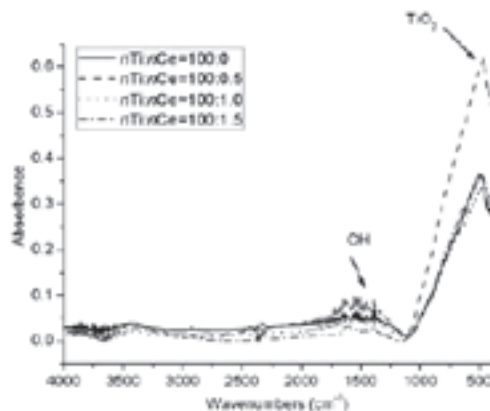
بعلاوه، واکنش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) الکتروود TiO_2 تحت نور خورشید و نور UV در OPC نیز در این تحقیق بکار گرفته شد. تحت نور UV، مقدار الکترون‌های تولید شده توسط نور می‌تواند بیشتر از نور آفتاب باشد. بنابراین، مقاومت می‌تواند کاهش یابد و بنابراین شعاع کمان در طرح نیکوست EIS کاهش می‌یابد. در این مقاله، برای تست EIS به دلیل شعاع نیکوست بهتر که الکتروود تحت این شرایط نشان داد، فرکانس‌های بالا و پایین به ترتیب 1000000 و 1 Hz بودند. این نتایج را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد. اضافه کردن جزء Ce نمی‌تواند مقاومت الکتروود را کاهش دهد، خواه تحت نور خورشید باشد یا تحت نور UV باشد که مطابق با نتایج انعکاس پراکنده UV-Vis بود. با این حال، مقاومت تحت نور UV و وقتی که نسبت مولی $nTi/nCe=100:0.5$ بود، کمتر از دیگر مقادیر اضافه کردن (نسبت‌های دیگر) بود. بنابراین، نسبت مولی $nTi/nCe=100:0.5$ به عنوان نسبت مولی مناسب برای اضافه کردن Ce انتخاب شد.

تاثیر مقدار اضافه کردن $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ بر روی الکتروود

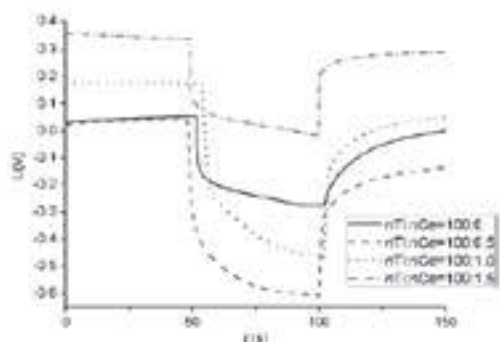
اضافه کردن اجزاء از عنصر واسطه می‌تواند اندازه ذرات نانو TiO_2 را تصحیح کند و به عنوان عاملی بالقوه برای جلوگیری بین منفذ و الکترون تولید شده توسط نور بکار گرفته شود؛ که از انتقال بار بین الکترون‌ها در اوربیتال d جزء اضافه شده و الکترون‌های بر روی باند رسانایی یا والانس TiO_2 حاصل شد. در این پژوهش، $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ برای اضافه کردن Y اضافه شد. نسبت‌های مولی بین Ti و Y به ترتیب $100:0.5$ ، $100:1.0$ ، $100:1.5$ و $100:1.0$ بودند.

تغییرات ساختاری به علت شعاع جزء اضافه شده و بار الکترونیکی آن بود. ماده اضافه شده می‌تواند Ti^{4+} جایگزین کند یا فضای بین گره شبکه را اشغال کند. شکل ۷ الگوهای XRD الکتروودهای TiO_2 اصلاح شده تحت مقادیر مخلوط شده مختلف Y^{3+} نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که اضافه کردن Y به هیچ طریقی فاز آاناتاز TiO_2 را تغییر ندهد است و هیچ اکسید کننده دیگری که حاوی جزء Y باشد، شناسایی نشده است. با اسن حالف شدت پیک فاز آاناتاز ($2\theta=25^\circ$) TiO_2 با افزایش مقادیر اضافه کردن Y^{3+} کاهش یافت. این احتمالاً مربوط به این واقعیت می‌باشد که مقدار کم Y، توزیع یکنواخت در سیستم سل را بدون آنکه توسط XRD شناسایی شود را فراهم کرده است یا بدلیل شعاع Y^{3+} که 0.088 بود، می‌باشد که بزرگتر از Ti^{4+} (0.068) بود. بنابراین، Y^{3+} پر کننده نانو برای تشکیل محلول جامد $Ti-YxOy-TiO_2$ ارائه داد، که بدان معناست که Y^{3+} به شبکه TiO_2 دسترسی پیدا کرده است، بطوریکه منجر به انحراف آن و ضعیف شدن شدت پیک فاز آاناتاز شده است. همچنین، مقدار بیشتر اتصال Y، شکل پیک الگوهای XRD را پهن تر می‌کند. این پدیده از محاسبه اندازه ذرات از نظر معادله شرر که در جدول ۳ نشان داده شده است، تایید شده است که نشان می‌دهد که اتصال بیشتر Y^{3+} ، اندازه ذرات نانو ذرات را کاهش می‌دهد.

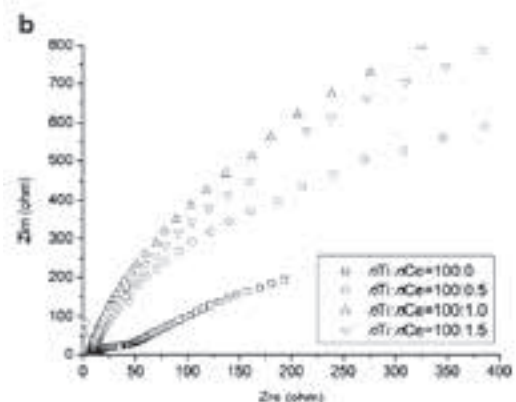
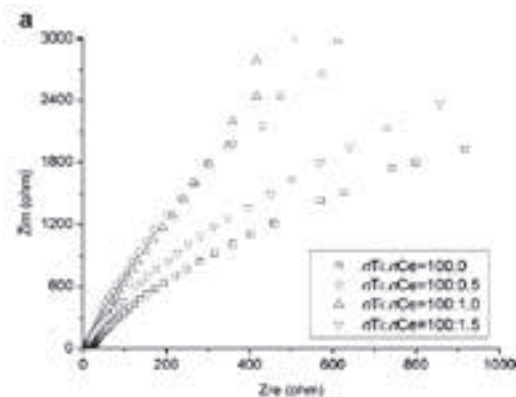
محلول سل تهیه شده تحت نسبت‌های مولی مختلف Ti و Y برای مدت ۲ ساعت ابتدا در آون خشک شدند و سپس در دمای 500 درجه سانتیگراد



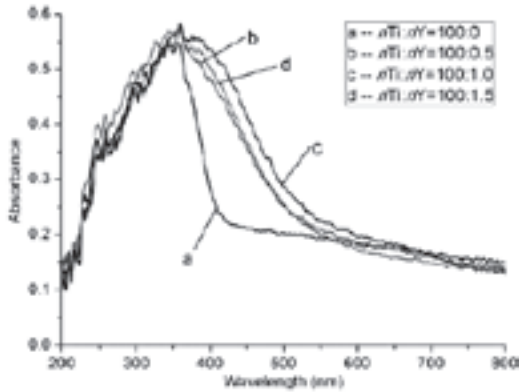
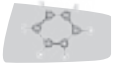
شکل ۴. طیف FT-IR پودرهای TiO_2 آلاینده با Ce



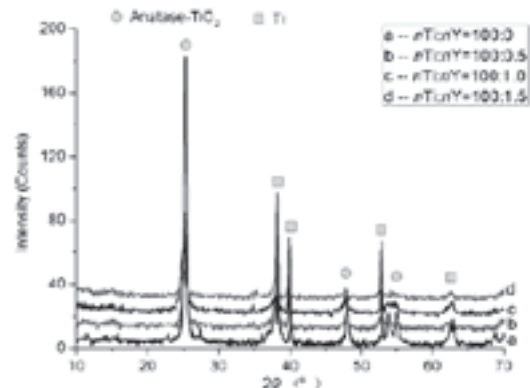
شکل ۵. رابطه نسبت مولی هم آلاینش Ce تحت تابش UV



شکل ۶. EIS الکتروود تحت نسبت‌های مختلف مولی آلاینش Ce



شکل ۸. طیف انعکاس پراکنده UV-vis تحت نسبت مولی مختلف بین Y و Ti



شکل ۹. الگوهای ERD تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Y و Ti

از دیگر نمونه‌ها بود، و افزایش بیشتر Y منجر به تجربه بیشتر بر روی محلول جامد $Ti-YxOx-TiO_2$ می‌شود. الکترون‌های انباشته شده، میدان الکتریکی برای تسخیر حفره‌ها بوجود آوردند که این بدین معنی است که افزایش بیشتر Y مرکز نو ترکیبات جفت‌های h^+/e^- شده است و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

بعلاوه، در این پژوهش واکنش EIS الکتروکود اصلاح شده تحت نور خورشید و نور UV در OCP نیز انجام شد. این نتایج را می‌توان در شکل ۱۱ مشاهده کرد. قوس نیکوئیست یکنواختی دوپینگ را افزایش می‌دهد. افزایش جزء Y، کاهش قوس نیکوئیست برای کاهش مقاومت الکتروکود تحت نور خورشید را مقدور ساخت و مقدار افزایش بهینه به دلیل تصفیه اندازه ذرات و کاهش مقاومت میان ذرات، $nTi/nY=100:1/0$ بود؛ از طرف دیگر، مقاومت الکتروکود تحت نور UV مقداری بزرگتر از نمونه بدون دوپینگ بود، که این بدین معنی است که افزایش Y نمی‌تواند به صورت موثری استفاده از نور UV را افزایش دهد. بنابراین، $nTi/nY=100:1/0$ به عنوان نسبت مولی افزایش Y انتخاب شد.

تاثیر هم‌آلایش (دوپینگ) بر روی الکتروکود اصلاح شده

محققان اثبات کردند که افزایش تنها یون فلزی بازده فوتوکاتالیستی را می‌تواند بهبود بخشد اما حساسیت به نور ناحیه مرئی نور را افزایش نمی‌دهند، با این حال افزایش غیر فلزات می‌تواند قادر سازند تا ماده فوتوکاتالیستی TiO_2 به نور مرئی واکنش دهد و در نتیجه از نور خورشید به صورت موثر استفاده کند. بعلاوه، هم‌آلایش اجزای فلزی و غیر فلزی می‌تواند اثر مشترکی را ایجاد کند. از یک طرف، جزء غیر فلزی به عنوان بازدارنده جفت‌های تولید شده توسط نور h^+/e^- عمل می‌کند و از طرف دیگر جزء فلزی در توسعه محدوده حساسیت به نور نقش ایفا می‌کند. اسناد همچنین نشان می‌دهند که افزایش F^- می‌تواند اسید لوئیس را شکا دهد و اسیدیته سطحی را افزایش دهد. اسیدهای تشکیل شده می‌توانند با ترکیبات آروماتیک باردار π^- برای تشکیل مکان‌های فعال جدید واکنش دهند و بازده فوتوکاتالیستی TiO_2 را بهبود بخشند. همچنین، فوتوکاتالیزور

برای مدت ۹۰ دقیقه در کوره استردار (کوره با حرارت غیر مستقیم) حرارت داده شدند. پودر TiO_2 بدست آمده برای انعکاس پراکنده UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸) و اطلاعات فاصله سطوح انرژی نیز در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

شکل نشان می‌دهد که Y به عنوان یک عنصر واسطه، می‌تواند به صورت موثری حساسیت به نور TiO_2 را در محدوده مرئی طیف افزایش دهد و محدوده پاسخ تا ۵۰۰ نانومتر در مقایسه با قبل که ۳۴۵ نانومتر بود، افزایش یافت. که این امر به این علت بود که Y محدوده بزرگتری از محدوده جذب نور داشت و اضافه کردن Y، منجر شد تا TiO_2 اصلی حساس به نور شود و سطح انرژی جدید برای جذب موثر نور خورشید را تشکیل دهد. انحراف شبکه از دوپینگ، انرژی کرنش را به منظور جبران این انرژی شکل می‌دهد. اتم‌های اکسیژن از سطح TiO_2 مسیر جدیدی را برای خروج از شبکه پیدا می‌کنند و بنابراین مانند تله h^+ عمل می‌کند، نو ترکیب جفت‌های h^+/e^- را کم می‌کند، و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. اگر چه اضافه کردن Y^- می‌تواند کارایی نور خورشید را بهبود ببخشد، اما باز هم مقدار اتصال بهینه وجود داشت، زیرا افزایش اضافی منجر به انحراف بیشتر شبکه و کاهش حساسیت به نور می‌شود. داده‌های آورده شده در جدول ۴ نیز توضیح می‌دهد که فاصله سطوح انرژی TiO_2 می‌تواند کمترین مقدار در $nTi/nY=100:1/0$ شود.

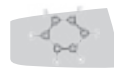
تست FT-IR و نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. هیچ اهمیتی ندارد که چه مقدار Y اضافه شده است، در هیچ موقعیت دیگری جز در 500 cm^{-1} و 1000 cm^{-1} پیک جذب نبود. این شکل تایید کرد که PEG به عنوان ضخیم کننده بکار رفته است و در طول تهیه مواد آلی دیگر به طور کامل تخریب شده، ولتانیزه شده یا به طور کامل بجز TiO_2 سوخته است. تست OCP نیز در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر پتانسیل هم قبل از روشن کردن و هم بعد از خاموش کردن نور ثبت شدند و از هم کم شدند، که نتایج در شکل ۱۰ آورده شده‌اند. شکل نشان می‌دهد که تحت نسبت مولی افزایش $nTi/nY=100:1/0$ الکتروکود به بزرگترین OCP در 0.651 V می‌رسد. واکنش این نمونه به لامپ UV نیز بیشتر

جدول ۴. فاصله سطوح انرژی تحت نسبت مولی مختلف بین Y و Ti

nTi/nY	100:0	100:0.5	100:1.0	100:1.5
Energy gap, eV	2.78	2.11	2.09	2.13

جدول ۳. اندازه ذرات الکتروکود تحت نسبت‌های مولی مختلف بین Y و Ti

nTi/nY	100:0	100:0.5	100:1.0	100:1.5
Grain size, nm	19	19	15	11



همکاری بین اکسیداسیون مستقیم و غیر مستقیم بود. فلئور دار شدن سطحی نه تنها می تواند نو ترکیبی h^+/e^- را کاهش دهد بلکه انتقال جرم بین مواد آلی در محلول را افزایش می دهد و بنابراین آنها را در داخل مواد واسطه و سپس محصولات نهایی تخریب می کند. در نتیجه، هم آلیش Ce-F و Y-F در این مقاله برای اصلاح الکتروود TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت.

تاثیر هم آلیش مقدار $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و NaF بر الکتروود

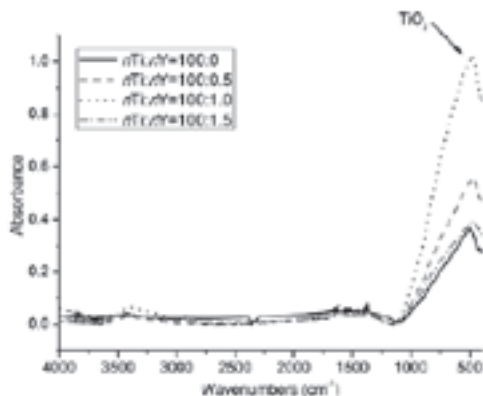
نسبت های مولی اضافه کردن بین Ti و F به ترتیب $nTi/nF = 1:0.1$ ، $1:0.5$ ، $1:1$ و $1:1.5$ بودند. پس از یک شب به حال خود قرار دادن، فقط نمونه $nTi/nF = 1:0.1$ پایدار بود در حالیکه بقیه نمونه رسوب سفید شکل داده بودند. نمونه پایدار برای روکش دهس غوطه وری در 500 درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار گرفت و برای مدت 90 دقیقه آنیلینگ شد و سپس الکتروود اصلاح شده تهیه شد.

الگوهای XRD الکتروود در شکل ۱۲ نشان داده شده است. هم آلیش Ce-F فاز آنازاس TiO_2 را تغییر نداد اما شدت پیک را ضعیف کرد، که این بدین معنی است که Ce و F به طور یکنواخت در مجموعه سل پراکنده شده بودند. همچنین محاسبه اندازه ذرات در جدول ۵ آورده شده است، که بدین معنی است که هم آلیش نمی تواند تاثیر تصفیه ای اندازه ذرات را نشان دهد.

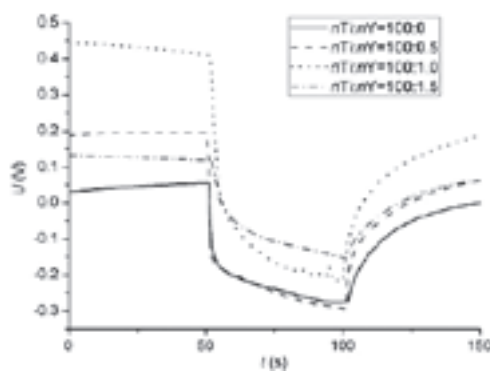
تست Ft-IR نیز در اسن پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۳ نشان داده شده اند. پیک جذب از 500 تا 1000 cm^{-1} مربوط به TiO_2 می باشد. محدوده طول موج از 3200 تا 3600 cm^{-1} وجود کم هیدروکسیل مشتق شده از هیدرولیز TBTA را اثبات می کند. حضور هیدروکسیل سطحی برای بهبود اکسیداسیون فوتوکاتالیستی مناسب بود. هیچ پیک جذبی دیگری در اینجا مشاهده نمی شود.

پودر اصلاح شده نیز تحت بازتاب نامنظم UV-Vis مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در شکل ۱۴ نشان داده شده است. در حالیکه مقادیر سطوح انرژی در جدول ۶ لیست شده است. طیف جذبی اندکی تا محدوده نور مرئی گسترش یافت و فاصله سطوح انرژی کمتر از نمونه آلیش واحد یا بدون آلیش بود. هم آلیش Ce-F در تولید بیشتر جفت های تولید شده توسط نور h^+/e^- موثر بود.

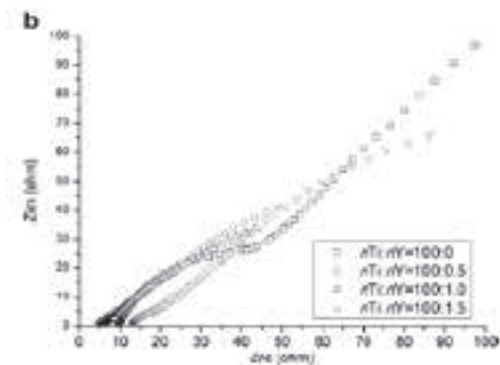
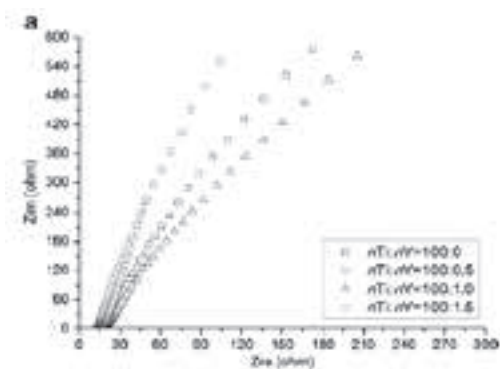
تست EIS تحت نور خورشید و نور UV انجام شد و نتایج در شکل ۱۵



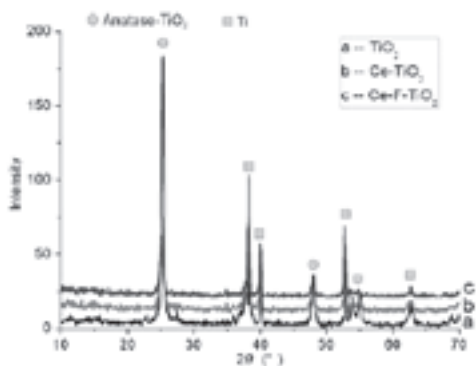
شکل ۹. طیف FT-IR پودرهای TiO_2 آلییده با Y



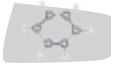
شکل ۱۰. رابطه نسبت مولی آلیش Y تحت تابش UV



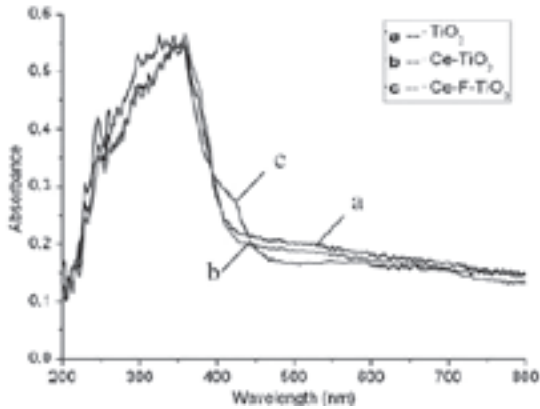
شکل ۱۱. EIS الکتروود تحت نسبت مولی مختلف آلیش Y



شکل ۱۲. الگوهای XRD الکتروودهای دی اکسید تیتانیوم، TiO_2 آلییده با Ce و TiO_2 هم آلییده با Ce-F



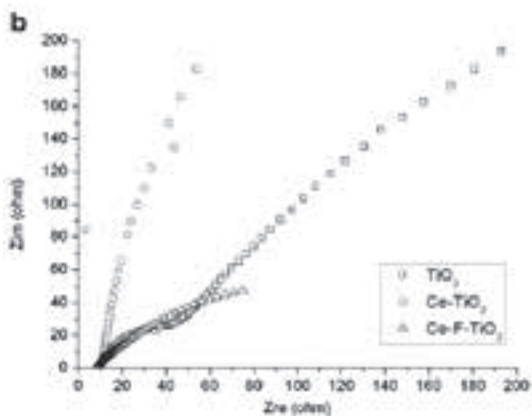
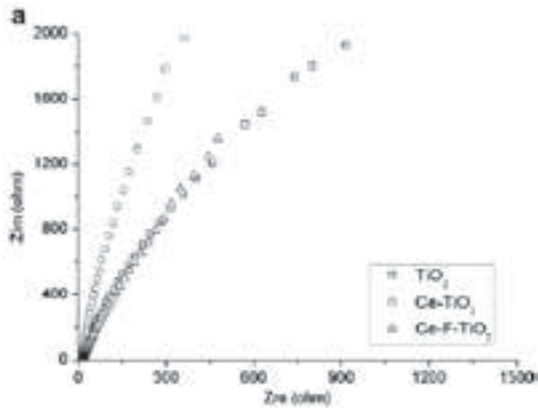
مشاهده نشد که نشان دهد که Ce^{3+} به شبکه TiO_2 وار شده است. بنابراین نسبت مولی مناسب الکتروود اصلاح شده با هم آلیش F و Ce باید $nTi/nCe = 5/100$ و $nTi/nF = 1/1$ باشد.



شکل ۱۴. طیف FT-IR تحت هم آلیش مختلف $Ce-F$ و Ce

جدول ۶. فاصله سطوح انرژی تحت هم آلیش $Ce-F$ و Ce

Electrode	TiO_2	$Ce-TiO_2$	$Ce-F-TiO_2$
Energy gap, eV	2.78	2.83	2.55



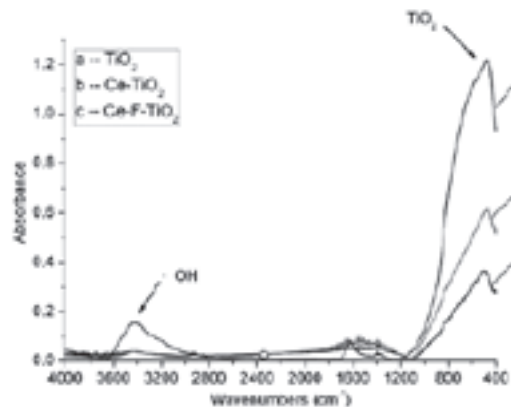
شکل ۱۵. EIS الکتروود تحت هم آلیش $Ce-F$ و Ce

جدول ۵. اندازه ذرات الکتروودهای TiO_2 ، TiO_2 آلییده با Ce و TiO_2 هم آلییده با $Ce-F$

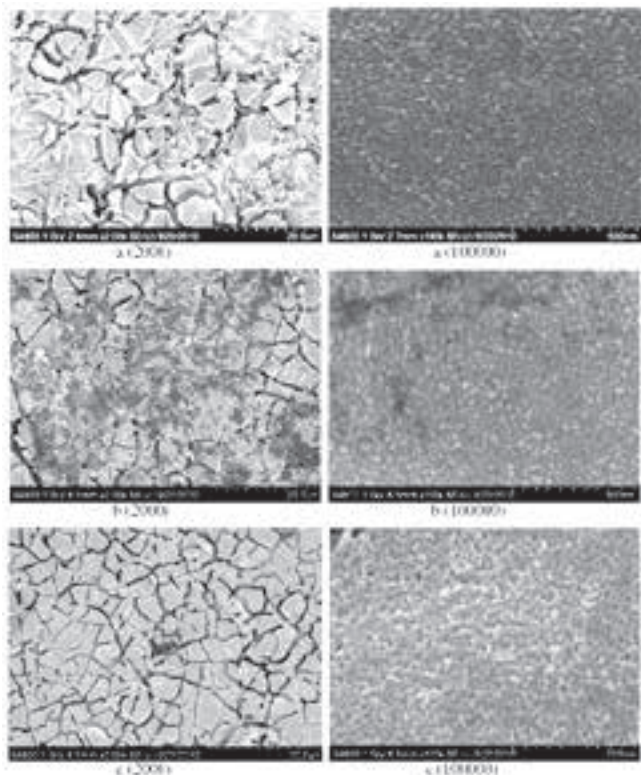
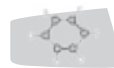
Electrode	TiO_2	$Ce-doping TiO_2$	$Ce-F co-doping TiO_2$
Grain size, nm	19	19	20

نشان داده است. هم آلیش $Ce-F$ بهبود قابل توجه در زیر نور خورشید نشان نداد؛ مقاومت الکتروود هم آلیش باز هم زیاد بود. با این حال، تحت نور UV، مقاومت الکتروود هم آلیش قطعا کمتر از نمونه‌های در شرایط دیگر بود، که با نتایج انعکاس پراکنده UV-Vis همخوانی داشت. OCP نیز در این پژوهش تحت نور UV بررسی شد و نتایج در شکل ۱۶ نشان داده شد. شکل نشان می‌دهد که بیشترین مقدار OCP در $0.7193 V$ تحت هم آلیش شدن بدست آورده شده است. پاسخ آن به لامپ UV نیز به طور قابل توجهی بیشتر از آلیش واحد یا بدون آلیش بود که اثبات می‌کند که F می‌تواند بر جدایی جفت‌های تولید شده توسط نور $h\nu/e^-$ تاثیر داشته باشد و بنابراین حساسیت به نور الکتروود را بهبود می‌بخشد. ولت سنجی روبش خطی (LSV) نیز برای بررسی خواص الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج را می‌توان در شکل ۱۷ مشاهده کرد. هم آلیش $Ce-F$ برتری در زیر نور خورشید بعلاوه آنکه تغییر چشمگیری بین جریان‌ها با افزایش ولتاژ وجود نداشت، نشان نمی‌دهد، اما عملکرد قابل توجهی در زیر تابش نور UV نشان می‌دهد که بدین معنی است که هم آلیش $Ce-F$ می‌تواند به صورت موثری بازده فوتو کوانتوم را بهبود بخشد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی در این مقاله استفاده شد، و تصاویر در شکل ۱۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تحت بزرگنمایی $2000 \times$ ، سطح الکتروود آلیش شده تنها با Ce بسیار صاف‌تر بود و کمتر از هم آلیش شده $Ce-F$ یا بدون آلیش ترک خورده است، در صورتیکه الکتروود هم آلیش شده یا بدون آلیش شکاف خاصی شبیه جزیره نشان داد؛ تحت بزرگنمایی $10000 \times$ ، اندازه ذرات الکتروود آلیش شده تنها با Ce یکنواخت‌تر بود و از ۱۵ تا ۲۰ نانومتر بود، در حالیکه هم آلیش $Ce-F$ انحراف شبکه بسیار بیشتر را نشان داد و بنابراین اندازه ذرات کمی بزرگتر بوجود آورد. با این حال، آرایش ذرات باز هم فشرده و یکنواخت بود و سبب افزایش مکان‌های فعال و مساحت سطح مخصوص شد؛ در مقابل اندازه ذرات الکتروود بدون آلیش یکنواخت نبود و ترک‌های بیشتری نیز قابل مشاهده بود. بعلاوه، انهدا دگ اکسید Fe_2O_3 ، سطح الکتروودها



شکل ۱۳. طیف‌های FT-IR الکتروود تحت آلیش و هم آلیش $Ce-F$ و Ce



شکل ۱۸. تصویر SEM الکترودهای اصلاح شده TiO_2 ، Ce و Ce-F

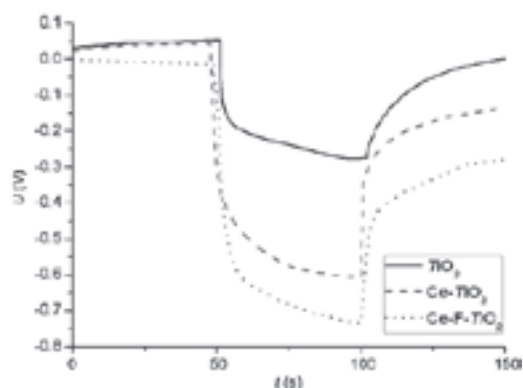
جدول ۷ لیست شده است که بدین معنی است که آلیش نمی‌تواند مزیت تصفیه اندازه ذرات را داشته باشد.

تست FT-IR نیز در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲۰ نشان داده شده است. پیک جذبی از 500 تا 1000 cm^{-1} مربوط به TiO_2 بود. محدوده عدد موج از 3200 تا 3600 cm^{-1} ، وجود ضعیف هیدروکسی مشتق شده از هیدرولیز TBTA را ثابت کرد. حضور هیدروکسی سطحی برای بهبود اکسیداسیون فوتوکاتالیستی خوب بود. هیچ پیک جذبی دیگری در اینجا مشاهده نشد.

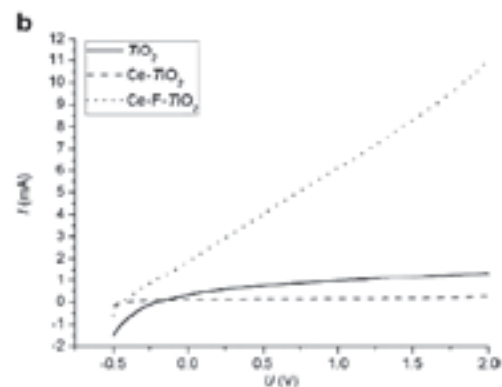
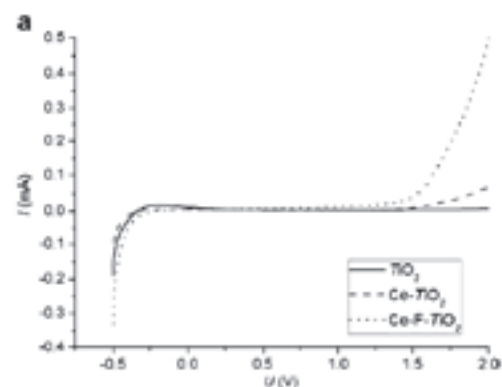
پودرهای اصلاح شده نیز تحت انعکاس پراکنده UV-Vis مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در شکل ۲۱ نشان داده شده است، در حالیکه مقادیر فاصله سطوح انرژی در جدول ۸ لیست شده است. طیف جذبی الکترودهم آلیش تا ناحیه نور مرئی گسترش یافت ام کمتر از الکترودهم آلیش شده تنها با Y بود، بنابراین مشابه داده‌های بدست آمده در فاصله سطوح انرژی بود، که نشان می‌دهد که افزایش F نمی‌تواند حساسیت به نور خورشید را بهبود دهد، که مطابق با مقالات منتشر شده بود.

تست EIS در زیر نور خورشید و نور UV انجام شد و نتایج در شکل ۲۲ نشان داده شده است. هم آلیش Y-F و آلیش (دوپینگ، افزایش) Y بهبود در زیر نور خورشید نسبت به بدون آلیش نشان دادند. دلیل این امر این بود که Y می‌تواند حساسیت به نور مرئی را بهبود ببخشد در حالیکه F مزیت جداسازی جفت‌های h^+/e^- را دارد، با این حال، در زیر نور UV، مقاومت الکترودهم آلیش بزرگتر از الکترودهم‌های در شرایط دیگر بود، که نشان داد که هم آلیش منجر به پاسخ به نور UV نشده بود اما پاسخ به نور خورشید را افزایش داد.

OCP نیز در این پژوهش تحت نور UV مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲۳ نشان داده شده است. شکل نشان می‌دهد که OCP به بیشترین



۱۶. ارتباط بین OCP و آلیش Ce یا هم آلیش Ce-F

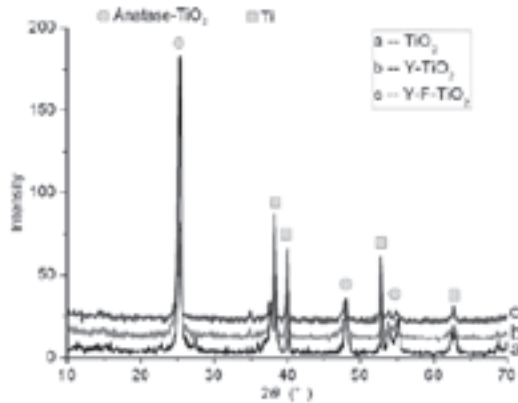
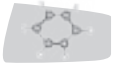


شکل ۱۷. LSV الکترودهم تحت هم آلیش Ce و Ce-F

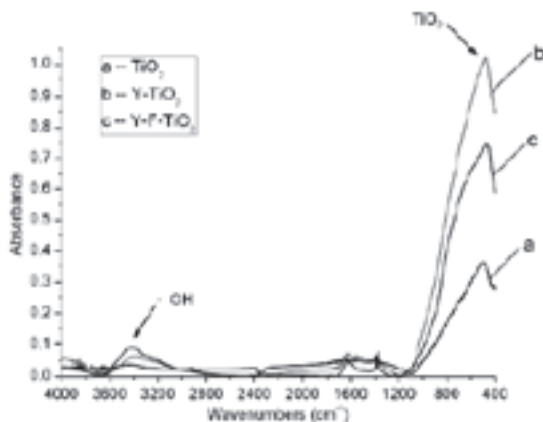
تاثیر مقدار هم آلیش $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaF بر الکترودهم

نسبت‌های مولی افزایش بین Ti و F به ترتیب $n\text{Ti}/n\text{F} = 1/1$ ، $1/5$ ، $1/10$ بودند. عملیات‌های دیگر برای تهیه مجموعه سل کاملاً شبیه به آنچه که قبلاً توضیح داده شده است بودند. پس از یک شب به حال خود قرار دادن، فقط نمونه $n\text{Ti}/n\text{F} = 1/1$ پایدار بود در حالیکه بقیه رسوب‌های سفید شکل داده بودند. نمونه پایدار برای روکش دهی غوطه وری با دمای 500 درجه سانتیگراد آنیلینگ برای مدت 90 دقیقه استفاده شد و الکترودهم اصلاح شده تهیه شد.

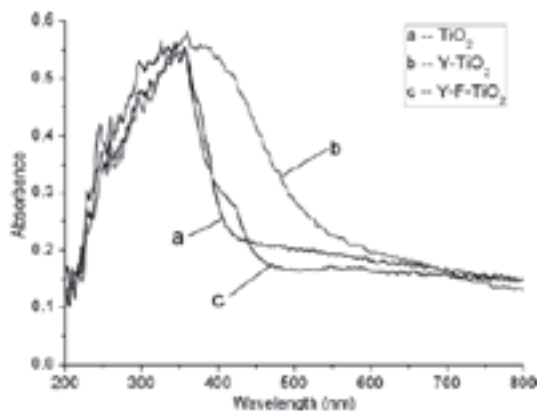
الگوهای XRD الکترودهم در شکل ۱۹ نشان داده شده‌اند. هم آلیش Y-F فاز TiO_2 را تغییر نداد اما شدت پیک را ضعیف کرد، که توزیع یکنواخت Y و F در مجموعه سل را اثبات می‌کند. همچنین، محاسبه اندازه ذرات در



شکل ۱۹. الگوهای XRD الکترودهای TiO_2 ، TiO_2 آلیبده با Y و TiO_2 هم آلیبده با Y-F



شکل ۲۰. طیف‌های FT-IR الکترودهای تحت آلیش و هم آلیش Y و Y-F



شکل ۲۱. طیف UV-vis تحت هم آلیش مختلف Y و Y-F

جدول ۷. اندازه ذرات الکترودهای TiO_2 ، TiO_2 آلیبده با Y و TiO_2 هم آلیبده با Y-F

Electrode	TiO_2	Y-doping TiO_2	Y-F co-doping TiO_2
Grain size, nm	19	15	19

مقدار در 0.7325 V تحت هم آلیش دست می‌یابد. پاسخ آن در زیر لامپ UV نیز به طور قابل توجهی بیشتر از آلیش تنها و بدون آلیش بود، که ثابت می‌کند که F بر روی جداسازی جفت‌های تولید شده نوری h^+/e^- تاثیر دارد و بنابراین حساسیت به نور الکترودها را بهبود می‌دهد.

LSV نیز برای بررسی خواص الکتروشیمیایی استفاده شد. نتایج همانگونه در زیر بحث شده است می‌توان مشاهده کرد (شکل ۲۴). هم آلیش Y-F و آلیش Y در زیر نور خورشید برتری خود را نشان دادند که پتانسیل بایاس به دلیل بهبود حساسیت به نور کمتر از 0.75 V بود؛ در زیر نور UV، جریان نوری هم آلیش با توجه به اثر جداسازی جفت‌های h^+/e^- کمی بیشتر از دو الکترودهای دیگر بود.

SEM به منظور بررسی مورفولوژی مورد استفاده قرار گرفت و تصاویر در شکل ۲۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در بزرگنمایی $\times 2000$ ، سطح الکترودها آلیش شده تنها با Y صاف‌تر می‌باشد و کمتر از هم آلیش شده Y-F یا بدون آلیش ترک برداشته است، که الکترودها هم آلیش و بدون آلیش با شکاف خاص ساختار جزیره‌ای پدیدار شدند؛ در زیر بزرگنمایی $\times 10000$ ، اندازه ذرات الکترودها آلیش شده تنها با Y، ذرات یکنواخت‌تر با اندازه ۱۵ تا ۲۰ نانومتر نشان داد، در حالیکه هم آلیش Y-F انحراف شبکه بسیار شدیدتر ایجاد کرد و بنابراین اندازه ذرات کمی بزرگتر بودند.

با این حال، آرایش ذرات هنوز هم فشرده و یکنواخت بود منجر به افزایش مکان‌های فعال و مساحت سطح مخصوص شد؛ در مقابل، اندازه ذرات الکترودها بدون آلیش یکنواخت نبود ترک‌های بیشتری مشاهده شد. به دلیل آنکه هیچ اکسید دیگری بر روی سطح الکترودها مشاهده نشد، ثابت شد که Y نیز به شبکه ساختار TiO_2 متصل شده و Ti^{4+} را جایگزین کرده است. بنابراین، نسبت مولی مناسب الکترودها اصلاح شده با هم آلیشی Y و F باید $n\text{Ti}/n\text{F}=1:0/1$ و $n\text{Ti}/n\text{Y}=100:1/0$ باشد.

تخریب محلول Disperse Blue تحت الکترودها اصلاح شده

چین یکی از بزرگترین کشورهای تولید کننده‌های رنگزا و مصرف کننده رنگزا در دنیا می‌باشد.

رنگزای دیسپرس به طور وسیعی در بین رنگزای دیگر استفاده می‌شود. رنگزای دیسپرس باند آزو ($-\text{N}=\text{N}-$) دارد و می‌تواند به بیش از ۲۰ نوع آمین آروماتیک سرطان‌زا برای آسیب به انسان و محیط تخریب شود. تخریب رنگزای آزو، فرآیند شکستن پیوند آزو و تولید محصولات واسطه و تخریب بیشتر به محصولات نهایی می‌باشد.

در این پژوهش، ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگزای Disperse Blue 165-1، ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان آلوده کننده هدف انتخاب شد، زیرا نسبت نیاز زیستی به اکسیژن به نیاز شیمیایی به اکسیژن تا حدی آهسته می‌باشد، که این بدین معنی است که تخریب زیستی آن دشوار می‌باشد. در طول تخریب، pH تنظیم نشده بود و pH رنگزای محلول ۶/۲ بود. غلظت الکترودها حمایت کننده NaCl، ۰/۱ مول بر لیتر بود، و زمان بی رنگ کردن ۳۰ دقیقه طول کشید، در حالیکه فاصله زمانی ۵ دقیقه تنظیم شده بود. بنابراین، ما درباره الکترودها بهینه برای مقدار بی رنگ کردن نهایی از الکترودهای آلیش شده مختلف بحث می‌کنیم.

تاثیر آلیش واحد بر روی تخریب فوتوکاتالیستی DB



جدول ۸. فاصله سطوح انرژی تحت هم آلیش Y و Y-F

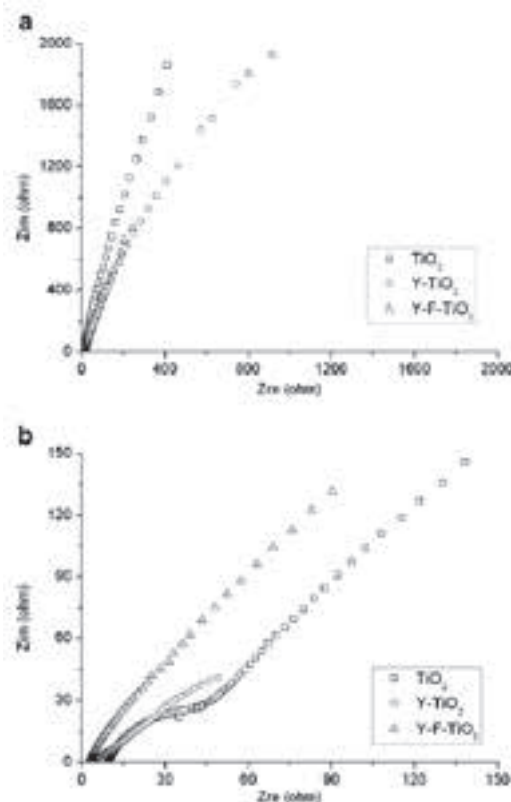
Electrode	TiO ₂	Y-TiO ₂	Y-F-TiO ₂
Energy gap, eV	2.78	2.09	2.65

که آلیش Ce اندازه ذرات را یکنواخت کرده است و بنابراین مکان‌های فعال افزایش می‌یابد و جریان نوری زیاد می‌شود. این نتایج با نتایج بررسی خواص که اخیراً توضیح داده شد، همخوانی دارد.

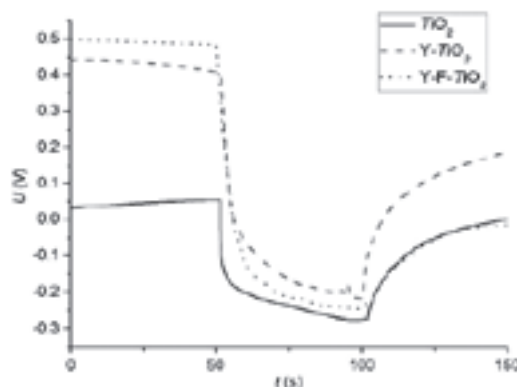
تاثیر هم آلیش بر روی تخریب فوتوکاتالیستی DB

الکترودهای تهیه شده تحت هم آلیش Y، Ce، F و آلیش واحد و همچنین بدون آلیش در تخریب DB تحت نور خورشید و نور UV تحت شرایط مشابه برای اجتناب از خطاهای تفاوت عملیات و محیطی مورد بررسی قرار گرفتند. تغییرات رابطه بین غلظت DB و زمان در شکل ۲۷ رسم شده است.

شکل نشان می‌دهد که در ۵ و ۱۰ دقیقه اول، غلظت DB به صورت چشمگیری تحت تخریب الکترودهای مختلف کاهش یافته است، که بدین معنی است که بی رنگ کردن DB در طول این مدت سریع بوده است. با گذشت زمان، غلظت DB صافتر تغییر کرد. تحت نور خورشید، الکترودهای آلیش شده Y و هم آلیش شده Y-F اثر بهتری به ترتیب نسبت به الکترودهای آلیش شده Ce و هم آلیش شده Ce-F نشان دادند و حتی اثر هم آلیش Y-F قابل توجه تر از آلیش واحد بود. مقدار بی رنگ کردن نهایی پس از ۳۰ دقیقه ۴۴/۴۳٪ بود. که ۳۰٪ بزرگتر از بدون آلیش بود که بهبود آن در افزایش حساسیت به نور به علت وسیع بودن حساسیت به نور Y^{3+} و اثر جداسازی F^- را تایید کرد. اثر مشترک برتری مشهودی نسبت به الکترودهای دیگر نشان داد



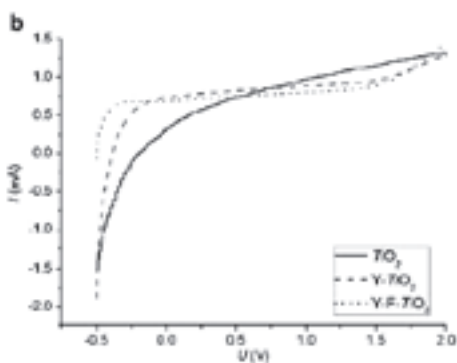
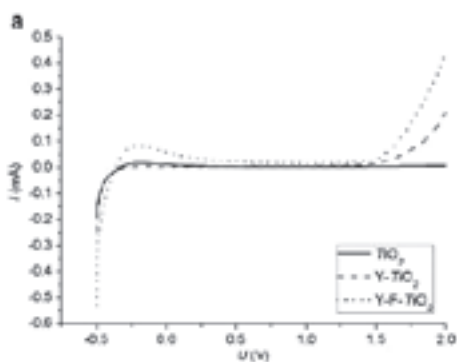
شکل ۲۲. EIS الکترودها تحت هم آلیش Y و Y-F



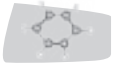
شکل ۲۳. رابطه بین OCP و آلیش Y یا هم آلیش Y-F

تخریب DB بوسیله الکترودها با آلیش واحد Y و آلیش واحد Ce تحت نور خورشید و نور UV مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۲۶ نشان داده شده است. تحت نور خورشید، کمترین تجمع پس از تخریب متعلق به الکترودهای آلیش شده با Y با نسبت مولی ۱/۰:۱۰۰ nTi/nY بود. غلظت مانده نهایی DB ۹۹/۳۸ میلی گرم بر لیتر بود، که بدین معنی است که مقدار بی رنگ کردن ۱۱/۶۲ بود. این ناشی از افزایش حساسیت به نور ناحیه روشنایی مرئی، فاصله سطوح انرژی کمتر، کاهش مقاومت الکترودها و همچنین پاسخ بیشتر OCP بود، در حالیکه در زیر نور UV، نتایج از نتایج تحت نور خورشید متفاوت بودند. آلیش Ce با نسبت مولی ۱/۰:۱۰۰ nTi/nCe اثر بهینه برای تخریب را نشان داد.

غلظت باقیمانده تنها پس از ۳۰ دقیقه ۰/۸۷ میلی گرم بر لیتر بود و مقدار بی رنگ کردن بیشتر از ۹۹٪ بود. که این مربوط به این واقعیت می‌باشد



شکل ۲۴. LSV الکترودها تحت هم آلیش Y و Y-F



رحالیکه تحت نور UV، الکترودهای هم آلیش Ce-F بهترین عملکرد را در تخریب DB نشان دادند و مقدار بی رنگ کردن نهایی پس از ۳۰ دقیقه ۹۶/۸۶٪ بود. این ناشی از انحراف شبکه و شرکت آن در کمتر کزدن فاصله سطوح انرژی و مقاومت بود و بنابراین تعداد زیادی مکان‌های فعال برای تخریب کردن محلول رنگزای آلی تولید می‌شود.

مدل سینتیکی برای تخریب فوتوکاتالیستی DB

مدل لانگمیر-هینشلوود مدل اصلی سینتیک برای تخریب فوتوکاتالیستی می‌باشد. این مدل، به شکل زیر بیان می‌شود:

$$r = -dC/dt = k_{obs} \times k_1 \times C / (1 + k_1 \times C) \quad (4)$$

که در اینجا r سرعت واکنش [(mg)/(L min)] می‌باشد، C غلظت DB در هر زمان (mg/L) می‌باشد، t زمان واکنش (min) می‌باشد، K_{obs} ثابت ظاهری سرعت واکنش [(mg)/(L min)] می‌باشد، و k_1 ثابت سرعت جذب (L/mg) می‌باشد. از انتگرال‌گیری واکنش ۳ با توجه به زمان (t)، ما داریم:

$$\ln(C_0/C) / (C_0 - C) = k_{obs} \times k_1 \times [t / (C_0 - C)] - k_1 \quad (5)$$

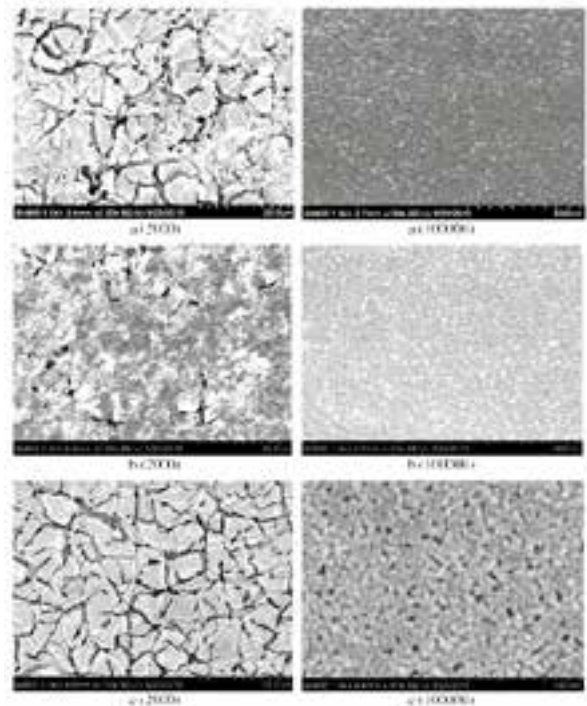
که C_0 غلظت اولیه DB (mg/L) می‌باشد.

مدل‌های سینتیکی تحت نور خورشید برای تخریب

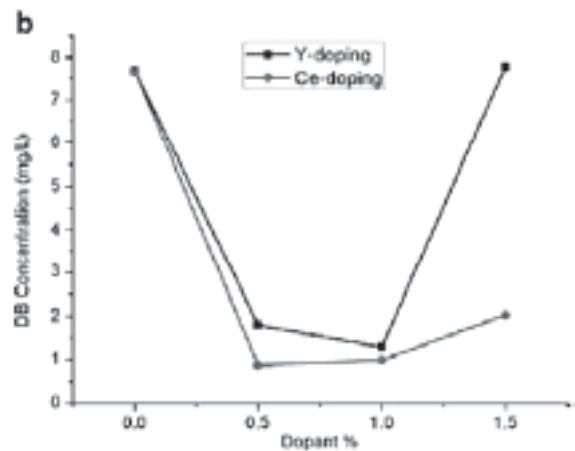
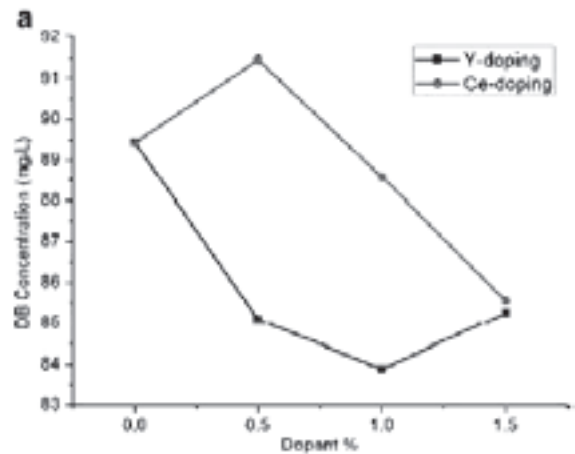
از ترسیم بین $\ln(C_0/C)/(C_0-C)$ و $t/(C_0-C)$ و روش حداقل مربعات برای برآزش پارامترهای سینتیکی استفاده شد، که نتایج پارامترها در جدول ۹ نشان داده شده است، داده K_{obs} نشان داد که، بیشترین مقدار تحت هم آلیش Y-F می‌تواند بدست آید که بدین معنی است که سرعت واکنش تحت این شرایط در زیر نور خورشید سریعترین بوده است. همچنین، اصلاح بر K_1 تاثیر داشت، مقدار آن نیز به بیشترین مقدار تحت هم آلیش Y-F رسید. در نتیجه، هم آلیش Y-F به عنوان بهترین الکترودهای تخریب در زیر نور خورشید انتخاب شد. مقایسه بین برآزش تئوری منحنی تخریب مشتق شده از K_1 و K_{obs} بدست آمده و داده‌های تخریب تجربی نیز در شکل ۲۸ نشان داده شده است. معلوم شد که پارامترهای سینتیکی به خوبی بر تخریب واقعی منطبق است.

مدل سینتیکی تحت نور UV برای تخریب

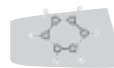
همچنین، از ترسیم بین $\ln(C_0/C)/(C_0-C)$ و $t/(C_0-C)$ و روش حداقل مربعات برای برآزش استفاده شد که داده‌ها در جدول ۱۰ نشان داده شده است. نتایج K_{obs} نشان داد که بیشترین مقدار تحت هم آلیش Ce-F بدست می‌آید، که بدین معنی است که سرعت واکنش تحت این شرایط سریعترین می‌باشد. اصلاح اثر کمی بر روی K_1 داشت. تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین الکترودهای مختلف مشاهده نشد. در نتیجه، هم آلیش Ce-F به عنوان بهترین الکترودهای تخریب تحت نور UV انتخاب شد. مقایسه بین برآزش تئوری منحنی تخریب مشتق شده از K_1 و K_{obs} بدست آمده و داده‌های تخریب تجربی نیز در شکل ۲۹ نشان داده شده است. معلوم شد که پارامترهای سینتیکی کاملاً بر تخریب واقعی منطبق است.



شکل ۲۵. تصویر SEM آلیش Y و الکترودهای هم آلیش Y-F

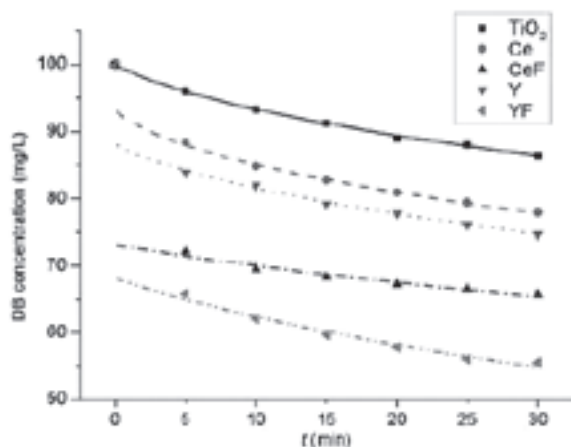


شکل ۲۶. تخریب الکترودهای آلیش واحد بر روی DB



جدول ۹. پارامترهای سینتیکی تحت الکترودهای آلیش مختلف در زیر نور خورشید

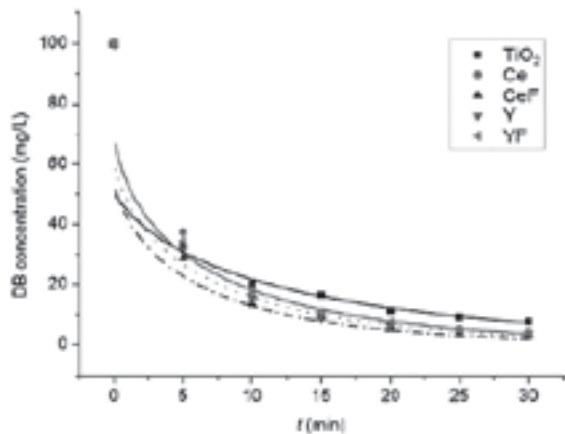
Doping electrode	k_1 L/mg	k_{obs} mg/(L.min)	R^2
TiO ₂ /TiO ₂	0.0095	0.0577	0.9722
Ce-doping	0.0103	0.0675	0.9932
Ce-F co-doping	0.0116	0.0618	0.9554
Y-doping	0.0106	0.0694	0.9910
Y-F co-doping	0.0120	0.1578	0.9652



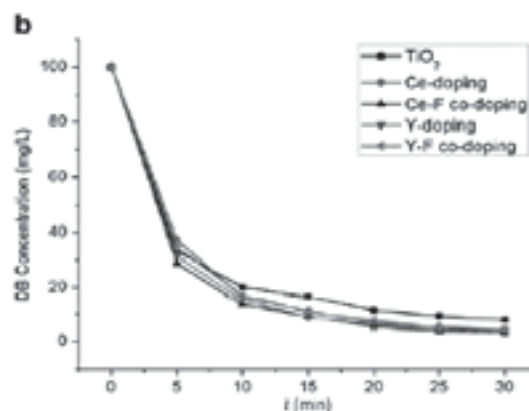
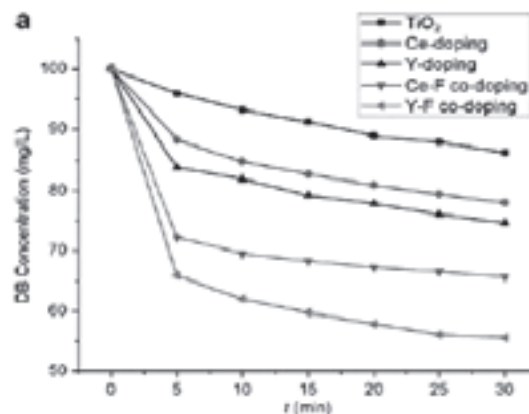
شکل ۲۸. مقایسه بین تخریب تئوری و واقعی تحت الکترودهای مختلف در زیر نور خورشید

جدول ۱۰. پارامترهای سینتیکی تحت الکترودهای آلیش مختلف در زیر نور UV

Doping electrode	k_1 L/mg	k_{obs} mg/(L.min)	R^2
TiO ₂	0.0138	5.2464	0.9973
Ce-doping	0.0119	6.0939	0.9531
Ce-F co-doping	0.0135	6.4674	0.9717
Y-doping	0.0127	6.0652	0.9701
Y-F co-doping	0.0119	6.0971	0.9779



شکل ۲۹. مقایسه بین تخریب تئوری و واقعی تحت الکترودهای مختلف در زیر نور UV



شکل ۲۷. تخریب الکترود هم آلیش بر روی DB

نتیجه گیری

از اینرو نتایج زیر از این مطالعه بدست می آید:

۱. روش سل-ژل می تواند برای تهیه الکترود فیلمی نانو TiO₂ با اندازه ذرات نانو و فعالیت فوتوکاتالیستی بالا استفاده شود. سریم و ایتیریم می توانند اندازه ذرات را یکنواخت کنند و بر روی افزایش حساسیت نوری به ناحیه مرئی نور اثر داشته باشند در حالیکه عنصر غیر فلزی فلوئور برای جداسازی بهینه جفت های تولید شده نوری h⁺/e⁻ استفاده می شود و بنابراین مقدار بی رنگ کردن نهایی را بهبود می بخشد.

۲. تحت تست های SEM، Autolab، XRD، FT-IR و غیره، نسبت مولی مناسب برای هم آلیش Ce-F تحت نور UV ۱۰۰:۵/nTi/nCe می باشد، در حالیکه نسبت مولی مناسب برای هم آلیش Y-F تحت نور خورشید ۱۰۰:۱/nTi/nY و ۱۰:۱/nTi/nF می باشد.

۳. الکترودهای هم آلیش اصلاح شده برای تخریب محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر DB مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار بی رنگ کردن بهینه نهایی پس از ۳۰ دقیقه تحت نور خورشید، همانطور الکترود هم آلیش Y-F بررسی شد، ۴۴/۴۳٪ می باشد، و تحت نور UV همانطور که الکترود هم آلیش Ce-F بررسی شد، ۹۶/۸۶٪ می باشد.

۴. مدل سینتیکی تخریب به خوبی مطابق با مدل اصلی لانگمیر-هینشلوود می باشد. K_{obs} و K₁ بزرگتر می باشند، واکنش و سرعت جذب سریعتر می باشند. در این مقاله، K_{obs} در هم آلیش Ce-F تحت نور UV به حداکثر مقدار می رسد، در حالیکه در زیر نور خورشید برای هم آلیش Y-F به حداکثر مقدار می رسد. منحنی تخریب تئوری مشتق شده از پارامترهای سینتیکی نیز به خوبی با تخریب واقعی همخوانی داشت.