

تحضير محفّز ضوئي نانوي من TiO_2 وتطعيمه بالفضة على ركيّزة من الستانلس ستيل Ag-TiO₂/SS₃₀₄ وتطبيقه لإزالة الصباغ Acid Red131 بتقانة الحفز الكهروضوئي

نظمية ناظم العثمان¹، محمد شهير عبد المجيد هاشم²، حنان محمد مضر الشاغوري³

¹طالبة ماجستير في جامعة دمشق - معيدة في جامعة البعث nazmiea.oth@damascusuniversity.edu.sy

²استاذ دكتور في قسم الكيمياء جامعة دمشق mohammad.shahcer@damascusuniversity.edu.sy

³دكتورة محاضرة في قسم الكيمياء hanan4.alchaghouri@damascusuniversity.edu.sy

الملخص:

هدفت الجهود البحثية لإيجاد تقانة فعّالة لإزالة الملوثات من المياه، أهمها تقانة الحفز الكهروضوئي (PEC) والتي تعتبر تقانة واعدة لإزالة مجموعة واسعة من الملوثات (العضوية- اللاعضوية- البيولوجية)، كما وتلعب دوراً فعّالاً بخفض تركيز غاز CO₂، وإنتاج الكهرباء، وتوليد الهيدروجين من تغلّك الماء، أنجز في هذا البحث اصطناع محفّزات ضوئية نانوية من TiO₂، وأيضاً محفّزات ضوئية نانوية مطعّمة بالفضة (Ag-TiO₂) بنسب وزنية مئوية مختلفة بطريقة السول جل (Sol-Gel) على الزجاج لخفض قيمة الفجوة الطاقية، ووصفت المحفّزات الضوئية المحضّرة ضوئياً بمطيفية الامتصاص الجزيئي برسم أطيف الامتصاص والانعكاس بال UV، كما وصّفت مورفولوجياً باستعمال مجهر القوة الذرية AFM، واختيرت النسبة الوزنية الأفضل من الفضة، ووصّفت بال FT-IR.

واستخدم الستانلس ستيل SS₃₀₄ كركيّزة لتثبيت المحفّز المحضّر لتحضير كل من الأنود الضوئي غير المطعّم TiO₂/SS₃₀₄، والأنود الضوئي المطعّم Ag-TiO₂/SS₃₀₄، وذلك لوفّره وتكلفته المنخفضة. فُدرت كفاءة الحفز الكهروضوئي للأنود الضوئي المحضّر تحت أشعة ال UV، بدراسة تدرك الصباغ (Acid red 131) كونه ملوث عضوي نموذجي، حيث أعطى الأنود المطعّم نسبة إزالة أعلى مقارنة بالأنود غير المطعّم، وتبين نتائج الدراسة التي أجريناها أن حركة تفاعل التدرك الحفز الكهروضوئي للصباغ المدروس (Acid red 131) بالأنوديين المحضّرين من المرتبة الأولى، فكانت قيمة ثابت سرعة تدرك الصباغ باستخدام الأنود المطعّم أعلى منها باستخدام الأنود غير المطعّم.

الكلمات المفتاحية: محفّزات ضوئية نانوية، سول جل (Sol-Gel)، ستانلس ستيل (SS₃₀₄)، محفّز ضوئي مطعّم، حفز كهروضوئي (PEC).

تاريخ الإيداع: 2024/05/22

تاريخ القبول: 2024/07/15



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

Preparation of a TiO₂ nano photocatalyst, doped with silver on a stainless-steel substrate (Ag-TiO₂/SS₃₀₄), and applying it for degradation of the Acid dye (Red131) using photo electrocatalytic technology.

Nazmiea Nazim Al-Othman¹, MHD Shaheer Abdel Majeed Hashem², Hanan MHD Moder Al-Chaghouri³

¹ Master student at Damascus University-Teaching assistant AL-Baath University nazmiea.oth@damascusuniversity.edu.sy

² Professor, Department of Chemistry, Damascus University mohammad.shaheer@damascusuniversity.edu.sy

³ Lecturer in the Chemistry Department hanan4.alchaghouri@damascusuniversity.edu.sy

Abstract:

Research efforts aimed to find an effective technology for degradation of pollutants from water, the most important one is photo electrocatalytic (PEC) technique, which is considered as a promising technology for removing a wide range of pollutants (organic, inorganic, biological), and also plays an effective role in reducing the concentration of CO₂ gas, in producing electricity, and in the generation of hydrogen from the dissociation of water. In this research, we synthesized a nano-photocatalysts of TiO₂, as well as nano-photocatalysts doped with silver (Ag-TiO₂) with different weight percentages, by using the Sol-Gel method on glass substrate to reduce the value of the energy gap. The prepared photocatalysts were characterized using molecular absorption spectroscopy for UV absorption and reflectance spectra. They were also described morphologically using an atomic force microscope (AFM). The best weight percentage of silver was chosen and characterized by FT-IR.

SS₃₀₄ stainless steel was used as a substrate to stabilize the prepared catalyst for both the undoped (TiO₂/SS₃₀₄) photoanode and the doped photoanode (Ag-TiO₂/SS₃₀₄), due to its abundance and low cost. The photocatalytic efficiency of the photoanode prepared under UV rays was estimated by studying the degradation of the dye (Acid red 131), as it is a typical organic pollutant. The doped anode gave a higher removal rate compared to the undoped anode. In addition, the results of the study showed that the kinetics of the photoelectrocatalytic degradation reaction of the studied dye (Acid red 131) for both the prepared anodes were first-order, where the value of the dye's rate constant using the doped anode was higher than that of using the undoped anode.

key words: Nano photocatalysts, Sol-Gel, Stainless steel (SS₃₀₄), Doped photocatalyst, Photoelectrocatalysis (PEC).

Received: 22/05/2024

Accepted: 15/07/2024



Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

1- المقدمة:

جذبت أنصاف النواقل المصنوعة من أكسيد المعدن ذو البنية النانوية اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة نظراً لخصائصها الإلكترونية الضوئية والكيميائية الاستثنائية ومن أهمها ثنائي أكسيد التيتانيوم ذو البنية النانوية والذي أعطى نتائج واعدة في التطبيقات البيئية المتعلقة بمعالجة الملوثات بالحفز الضوئي والحفز الكهروضوئي وباستشعار الغازات و بطاريات أيونات الليثيوم والخلايا الشمسية، وذلك كونه آمناً بيئياً و متوفراً بكثرة ومستقراً كيميائياً وذا نشاط تحفيزي ضوئي مقبول وذا تكلفة منخفضة وغير سام [6-1]، ولكن أهم قيود استخدامه معدّل إعادة الاتحاد السريع للأزواج (الكترون⁻, ثقب⁺ h) المولدة ضوئياً، وضعف استجابته في المجال المرئي، كونه يمتاز بفجوة طاقية واسعة 3.2ev [2-3]، والتي تحدد نشاطه فقط في المجال UV حيث تمثّل أقل من 5% من إجمالي طاقة الطيف الشمسي [1, 4].

ولإزالة هذا القيد تمّ استخدام العديد من الطرائق لتضييق الفجوة الطاقية وتحسين كفاءة TiO₂ [1,4]، مثل تعديل الشكل (Developing shape) [1,7-9]، التطعيم (Doping) بالمعادن [10,11] أو بالألمعادن [12] والتطعيم المزدوج بأنصاف نواقل أخرى [1, 4]، أو التطعيم بأنواع غير متجانسة (Heterogenization) [1,13,14]، والتعديل باستخدام الغرافين و مشتاقته [4,15,16]، كما تمّ تثبيت TiO₂ على ركائز (معادن، لا معادن) لتسهيل استعادة المحفّز وإعادة استخدامه مما يعطي الطريقة بعداً بيئياً و اقتصادياً [3,17]. فتطعيم المحفّزات الضوئية طريقة فعّالة لتخفيض فجوتها الطاقية مما يؤدي إلى تحسين كفاءة الحفز الضوئي تحت الضوء المرئي [6-18]، وتصنف المواد المطعّمة المستخدمة في تطعيم المحفّزات الضوئية (أنصاف النواقل) بشكل عام إلى كاتيونات معدنية وأنيونات غير معدنية [14]، ومن أهم المواد المستخدمة في التطعيم بالمعادن أيونات المعادن الانتقالية مثل ²⁺Zn, ²⁺Mn, ²⁺Cu, ⁺Ag, ⁵⁺Mo, ³⁺Fe وغيرها [5,10,11,15]، إذ تساعد في تعديل الخصائص الإلكترونية الضوئية لنصف الناقل لقدرتها على احتجاز الإلكترونات بسبب طبيعتها غير المؤكسدة و كمون إرجاعها العالي [19].

تمّ نشر أكثر من 512 بحثاً علمياً تحتوي على TiO₂ المطعّم بالفضة، ونالت اهتماماً كبيراً مقارنة بالمعادن النبيلة الأخرى (Au, Pd, Pt) بسبب تكلفتها المنخفضة وأدائها العالي للتحفيز الضوئي وقدرتها العالية على التعقيم وخاصة في مجال معالجة مياه صرف الصحي والتي تكون غالباً غنيّة بالبكتيريا، كما تعمل الفضة كمصائد الكترونية بسبب تكوين حاجز شوتكي ما بين النصف الناقل والوصلات المعدنية، ممّا يعزّز نقل الشحنة بين الوجهين، ممّا يؤدي إلى تأخر إعادة اتحاد الأزواج (h⁺, e⁻) المولدة ضوئياً وتحويل الاستجابة الضوئية نحو المجال المرئي [4,6, 15,20].

قام J. Alsaleh, M. Hashem, H. Alchaghouri عام 2023 بتصنيع محفّز ضوئي مطعّم ذاتياً من TiO₂/Ti، درست بنيته البلورية بحيود الأشعة السينية XRD، ووصّفت مورفولوجيا بمجهر القوة الذرية AFM، وبالمجهر الإلكتروني الماسح SEM، ووصّفت ضوئياً بمطيافية الامتصاص الجزيئي وحدّدت فجوته الطاقية 2.90ev، ولتحديد كفاءة المحفّز المحضّر في تقانة الحفز الكهروضوئي تمّ استخدامه لتدرّك كل من الصّباغ أزرق ميتلن MB والصّباغ الأحمر Red131 بتركيز 35mg/l تحت أشعة UV وبزمن 240min فبلغت 95.9%، 75.69% على الترتيب [21].

قام C. F. Liu وآخرون عام 2019 بتحضير أنوديين الأول محفّز ضوئي من TiO₂/Ti والثاني أنود من الستانلس ستيل واستخدم كاثوديين من الغرافيت، وحدّدت كفاءة المحفّز المحضّر بدراسة تدرّك صباغ البرتقالي (OG) G بتركيز 0.1mM بتقانة الحفز الكهروضوئي تحت أشعة UV، فكانت كفاءة إزالة اللون خلال 3h (55%) [22].

قام S.Murgolo وآخرون عام 2016 بتصنيع محفّز ضوئي نانوي من TiO₂/SS₃₀₄ باستخدام تقنية ترسيب البخار الكيميائي العضوي المعدني (MOCVD)، وتم تقييم كفاءة الحفز الضوئي للمحفّز الضوئي بتدرّك خليط من المركّبات الصّيدلانية الملوثة، حيث أظهر المحفّز

الصّوئي المحفّز أداء أفضل من TiO₂-P₂₅، وكان معدّل إزالة الوارفارين وثلاثي يتوبريم الذي تمّ الحصول عليه باستخدام المحفّز المحفّز ضعف المعدّل باستخدام TiO₂-P₂₅ [3].

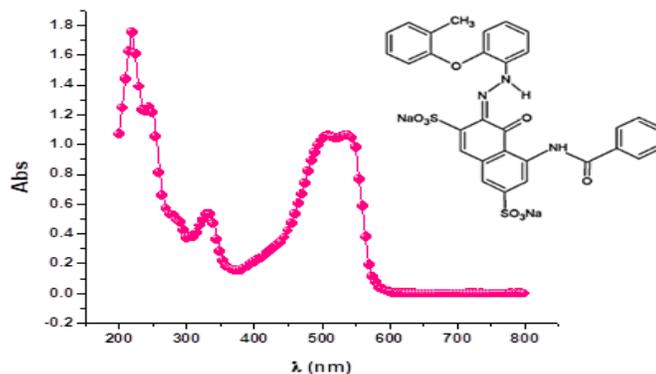
أثار وجود الملوثات في البيئة المائية تحدياً عالمياً كبيراً في القرن الحادي والعشرين، أظهرت الأبحاث التي أجريت على تقنيات معالجة مياه الصّرف الصّحّي أنّ محطات معالجة المياه التّقليديّة تعتمد بشكل أساسي على عمليات فيزيائيّة وكيميائيّة وبيولوجيّة لا تزال بكفاءة مجموعة واسعة من الملوثات [3]، وبناء على ذلك هدفت الجهود البحثيّة لإيجاد تقانات فعّالة لإزالة الملوثات و من أهمها تقانة الحفز الكهروضوئي التي تعتبر تقانة واعدة لإزالة الملوثات، حيث يتم تثبيت المحفّز على ركيزة معدنيّة غير قابلة للصدأ (من مخلفات بعض المنشآت الصناعيّة لزيادة اقتصاديّة العمليّة)، مما يعطي الطّريقة بعداً بيئياً و اقتصادياً كبيراً.

تمّ في هذا البحث تحضير TiO₂ بطريقة السول جل (Sol-gel) وتطعيمه بالفضة لخفض قيمة الفجوة الطّاقية له وزيادة كفاءة الحفز الكهروضوئي، حيث تمّ تحضير محفّزين ضوئيين Ag-TiO₂/S₃₀₄، TiO₂/SS₃₀₄ وتوصيفهما مورفولوجياً وبصرياً وتطبيقها في تقانة الPEC لمعالجة المياه الملوّثة صنعيّاً بالصّباغ Red131 كملوث مرجعي.

2- مواد البحث وطرقه:

1-2 المواد الكيميائيّة:

- تيوسلفات الصّوديوم - شركة Riedel_de Haen AG (ألمانيا).
 - نترات الفضة - شركة Merck (ألمانيا).
 - كبريتات الصّوديوم Na₂SO₄ - شركة Riedel_de Haen (ألمانيا).
 - كما استعمل في تحضير السول جل (Sol-gel) رباعي ايزو بروبووكسيد التيتانيوم (C₁₂H₂₈O₄Ti) TTIP شركة Aldrich (ألمانيا).
 - إيزو بريانول والإيثانول من شركة BDH (ألمانيا) وحمض الخل من شركة PRS (اسبانيا).
 - شرائح زجاجيّة.
 - قطع معدنيّة من ستانلس ستيل SS₃₀₄ أُستخدِمت كركائز من مخلفات بعض المنشآت الصناعيّة (لزيادة اقتصاديّة العمليّة)، قيّمت بأبعاد (10*5cm). أُجريت عمليّة التلميع ميكانيكياً لصفائح SS₃₀₄ لعمل مرآة باستخدام خشونة مختلفة من ورق الصّنفرة mesh (240، 280 و 400 و 600 و 1200)، تمّ غسل العيّات عن طريق الصّوتنة في محلول من الإيثانول لمدة 5min، وتجفيفها في الهواء عند درجة حرارة الغرفة، وحفظها في صناديق بلاستيكيّة جافّة، لحين الاستخدام.
 - كما تمّ استعمال الماء المقطّر في تحضير العيّات والمحاليل.
 - أُستعمل في تحضير المحلول الملوث صنعيّاً المصدر التّالي:
- الصّباغ الحمضي Red131 الشّكل (1) من المصدر (Navacid Red 3BN Acid red131) من INT.International.Inc دون أية عمليّات تنقيّة إضافيّة ($\lambda_{max}=548nm$).



الشكل (1) طيف Uv-vis والصيغة الكيميائية للصبغ الحمضي Red131

2-2 الأجهزة والأدوات:

- مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic force microscope موديل easy Scan 2 شركة Nano surf سويسرا.
- ميزان إلكتروني حساس بدقة تصل إلى 0.00001g من النوع SHIMADZU.
- منظومة الطلي بالغمر Dip coating موديل HO-TH-01 الشكل (2).
- وحدة توليد تيار مستمر (DC) Direct Current محلية الصنع.
- مطيافية الامتصاص المرئي فوق البنفسجي spectrophotometer طراز UV-VIS-SSE 343, Jasco, Japan Variancarry5000.
- جهاز الأمواج فوق الصوتية.
- مطيافية تحت الأحمر لتحويل فورييه (FT-IR) (IR Spirit).

3- تحضير المحفّزات الضوئية النانوية TiO₂/Glass والمحفّزات الضوئية النانوية المطعمة بالفضة Ag-TiO₂/Glass

بنسب وزنية مختلفة:

تم تحضير المحفّزات الضوئية المطعمة وغير المطعمة على شرائح من الزجاج أولاً لمعرفة نسبة التطعيم المناسبة من حيث خفض الفجوة الطاقية والبنية النانوية ومن ثم تطبيقها على ركائز ناقلية في تقانة الحفز الكهروضوئي (PEC).

1.3 تنظيف الشرائح:

خُصّرت شرائح الزجاج، بغسلها بمحلول منظف منزلي ثمّ بالماء الوفير، ثمّ بالقلوي (1%) وبالحمضي (1%)، ثمّ بالإيثانول وذلك باستخدام الأمواج فوق الصوتية، وأخيراً بالماء المقطر الوفير، جُفّفت بعدئذٍ عند الدرجة 100°C لمدة 1h لحين الاستخدام.

3.2 تحضير المحلول الغرواني المعلق من TiO₂, Ag-TiO₂:

يُحضّر محلول المعلق الغرواني لـ TiO₂ بطريقة السول جل (Sol-gel) عن طريق خلط 5ml إيزو بروبانول مع 10ml إيثانول ثمّ يضاف 10ml من حمض الخل الثلجي و أخيراً 5ml من رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم وبالتّحريك المستمر، يتم الحجم بالماء المقطر حتّى 250ml مل ويحرّك بمساعدة الأمواج فوق الصوتية لمدة 3h بدرجة حرارة المخبر للحصول على محلول معلق غرواني متجانس، وبنفس الطريقة يجري تحضير المحلول الغرواني المعلق من Ag-TiO₂، حيث تضاف كميات محسوبة من نترات الفضة لتحضير نسب التطعيم (0.5-1-2-3) % [23,24].

3.3. تحضير المحفّزات الضوئية النقية والمطعمّة:

تغمس شرائح الزجاج ضمن المحلول الغرواني المحضّر مسبقاً باستخدام جهاز الطلي بالغمر الشّكل (2) وذلك ببرمجة زمن غمر الشرائح مدّة 5 sec وسرعة السّحب $100 \mu\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$ وتكرار العملية 3 مرات. ثمّ تتم المعالجة الحراريّة عند الدّرجة 500C° ، يحفظ المسرى عند درجة حرارة الغرفة (بمعزل عن الرطوبة).



الشّكل (2) منظومة الطلي بالغمر Dip coating موديل HO-TH-01

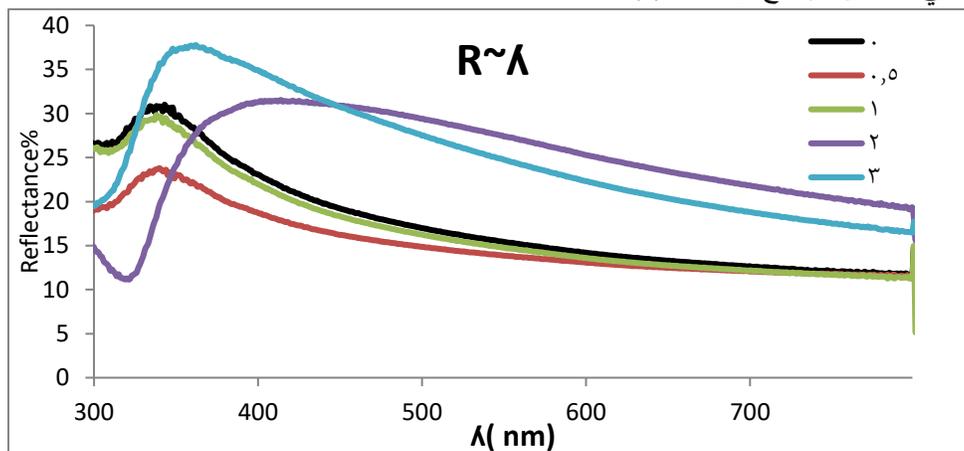
4-توصيف المحفّزات المحضّرة:

وصّفت محفّزات TiO₂ المحضّرة وفق الطّريقة السّابقة (3.3) ضوئياً برسم طيف الامتصاصية والانعكاسية، كما تمّ حساب قيمة فجوة الطّاقية Eg لها، ووصّفت المحفّزات مورفولوجياً بساطة استعمال مجهر القوّة الذّريّة (AFM)، كما وصّفت بال (IR).

4.1-الدّراسة الضوئية للمحفّزات TiO₂ النقيّة والمطعمّة بالفضّة المحضّرة بتقانة السول جل (Sol-gel):

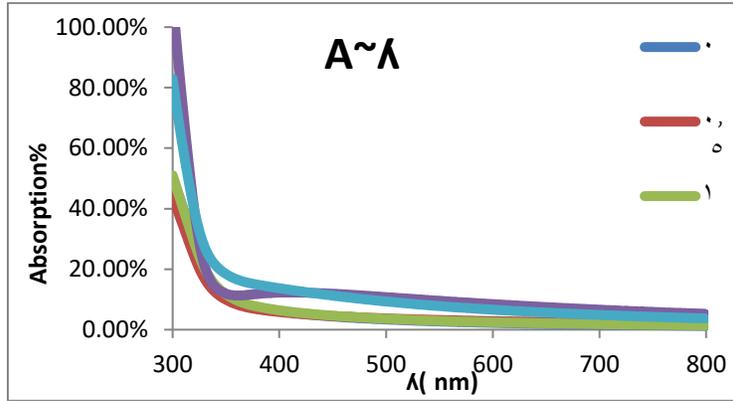
أجريت الدّراسة الضوئية برسم أطياف الانعكاسية والامتصاصية في المجال 300-800nm على محفّزات TiO₂ النقيّة والمطعمّة بالفضّة بنسب وزنيّة % (0.5-1-2-3)، وذلك باستخدام جهاز Spectrophotometer.

تشير النّتائج إلى ازدياد الانعكاسية عند الأطوال الموجيّة المنخفضة، بينما انخفضت عند الأطوال الموجيّة المرتفعة، لكل من المحفّزات المطعمّة والمحفّز النقي كما هو موضح بالشّكل (3).

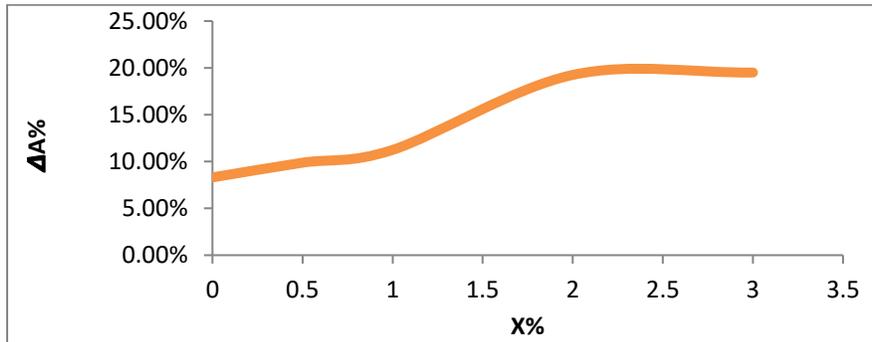


الشّكل (3) أطياف الانعكاسية للمحفّزات المحضّرة النقيّة والمطعمّم

بينما أشارت نتائج الامتصاصية إلى عدم تأثير نسبة التّطعيم بنسبة 0.5% على إحداث اختلاف بالامتصاصية فقد بدى منحنى الامتصاصية للمحفّز غير المطعم (اللون الأزرق) والمحفّز المطعم بنسبة 0.5% (اللون الخمرى) منطبقان على بعضهما البعض تطابقاً تاماً. أدت زيادة نسبة التّطعيم من 1% إلى 3% إلى ارتفاع في قيم الامتصاصية مع انزياحها نحو الأطوال الموجية الأعلى بالمقارنة مع المحفّز غير المطعم كما هو موضح بالشكلين (4-5)، وهذا يشير إلى تحسن الامتصاصية في المجال المرئي.



الشكل (4) أطياف الامتصاصية للمحفّزات المحضّرة النقيّة والمطعمّة



الشكل (5) تغير وسطي الامتصاصية لمحفّزات أكسيد التيتانيوم النقيّة والمطعمّة بالفضة بدلالة تغير نسبة التّطعيم

4.2- قياس سماكة المحفّزات المحضّرة بالطريقة الوزنية:

تعطى السماكة الوسطية للطبقة بالعلاقة:

$$d = \frac{w}{A \cdot P} = \frac{w}{P \cdot X \cdot Y} = \frac{V}{A} \quad (1)$$

$$W = m_2 - m_1 \quad (2)$$

حيث:

W: فرق الكتلة قبل توضع الطبقة الرقيقة على الركيزة الزجاجية و بعدها (g)

m₁: كتلة الركيزة الزجاجية قبل توضع الطبقة الرقيقة (g)

m₂: كتلة الركيزة الزجاجية بعد توضع الطبقة الرقيقة (g)

A: سطح العينة (cm²)

X,Y: أبعاد الغشاء بوحدة (cm)

P: الكتلة الحجمية للمادة المتوضّعة على الركيزة الزجاجية (كثافة المادة) (g/cm³).

تمّ قياس أبعاد الركيزة باستخدام المسطرة، أما الكتلة باستخدام ميزان حسّاس فكانت قيم السماكة بعد حسابها وفق العلاقة (1) كما هو موضّح في الجدول (1) [21].

الجدول (1) سماكة المحفّزات المحضّرة النقيّة والمطعمّة بالطريقة الوزنيّة بـ (nm)

نسبة التّطعيم	0	0.5	1	2	3
d (nm)	26.1767052	58.361146	64.247921	59.8786459	42.57307286

4.3- حساب الفجوة الطّاقية Eg لمحفّزات TiO₂ غير المطعمّة:

تحسب الفجوة الطّاقية للمحفّز غير المطعم بالاعتماد على علاقة تاوس (4)، حيث تقوم بإيجاد قيمة معامل الامتصاص (a) عند كل طول موجي بالاعتماد على جداء مقلوب السماكة بالقيمة السالبة للوغارتم التّفاضليّ عند كل طول موجي من خلال العلاقة (3) [25,26]:

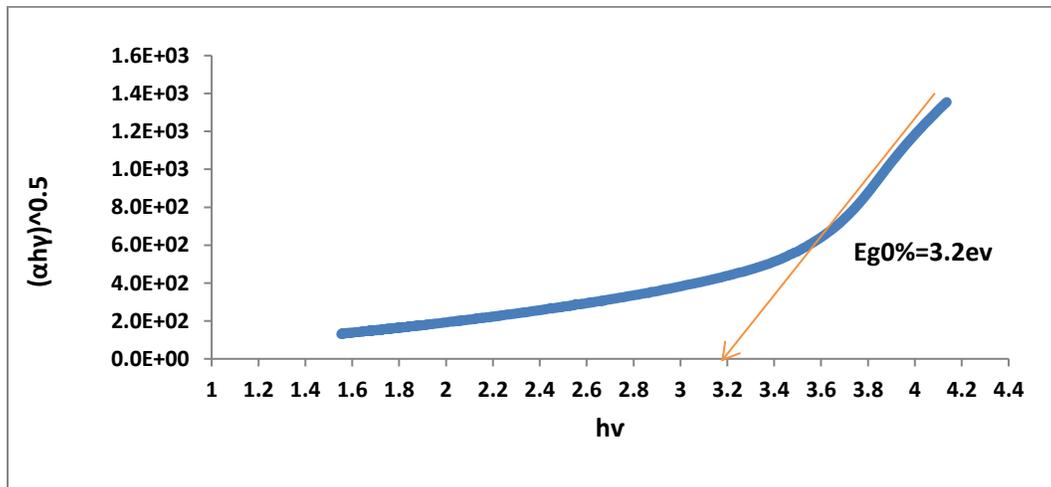
$$a = -\frac{1}{d} \ln T \quad (3)$$

حيث: (d) سماكة طبقة المحفّز، (T) النّفوذية عند كل طول موجي، حُسبت سماكة طبقة المحفّز بالاعتماد على العلاقة (1).

يتم رسم الخط البياني لتغيّرات (ahv)ⁿ بدلالة (hv) بالاعتماد على علاقة تاوس (Taus) الآتية:

$$ahv = A (hv - E_g)^n \quad (4)$$

حيث: (A) ثابت، (n) مقدار يأخذ قيمة 0.5 من أجل الانتقالات المسموحة المباشرة، ويأخذ قيمة 2 من أجل الانتقالات المسموحة غير المباشرة، h ثابت بلانك، ν التّردّد. وبما أن الانتقالات في TiO₂ هي انتقالات مباشرة، رُسمت تغيّرات (ahv)^{0.5} بدلالة (hv) الشكل (6-a)، ثمّ رُسم أفضل خط مستقيم للجزء الخطّي من الخط البياني، وتمّ تعيين فجوة الطّاقة عن طريق تحديد نقطة تقاطع أفضل مستقيم مع المحور الأفقي (hv)، فكانت قيمة الفجوة الطّاقية للمحفّزات غير مطعمّة تساوي Eg0%=3.2eV الشكل (6-a)، تتفق هذه القيمة مع قيمة الفجوة الطّاقية لـ TiO₂ المرجعية من النوع أناتاز Eg=3.2eV [27,28].



الشكل (6-a) المخطّط البياني لـ Eg للمحفّز غير المطعم

4.4- حساب الفجوة الطاقية Eg لمحفّرات TiO₂ المطعّمة:

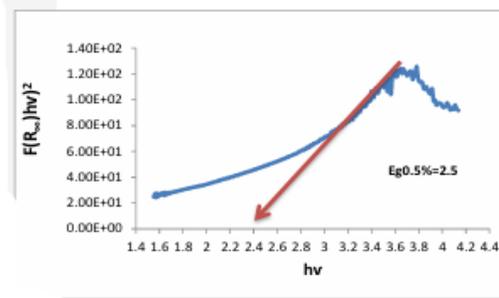
يمكن الحصول على تعيين أكثر دقة للفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم المطعّم بالاعتماد على أطياف الانعكاس المنتشر وفقاً لنظرية Kuleka-Munk، حيث يتم تحويل أطياف الانعكاس إلى أطياف الامتصاص المقابل من خلال علاقة Kuleka-Munk (5) [29,30]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (5)$$

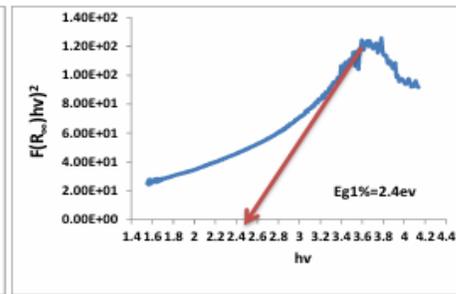
حيث: $R_{\infty} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}}$ ، K و S معاملات الامتصاص والتشتت على الترتيب، تتناسب $F(R_{\infty})$ مع معامل الامتصاص a أي معادلة Taus (4) أصبحت من الشكل:

$$F((R_{\infty})hv)^2 = A (hv - E_g) \quad (6)$$

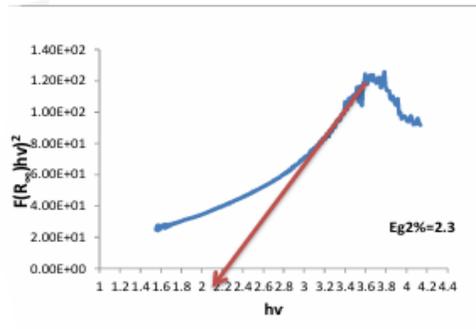
وذلك لحساب الفجوة الطاقية للمحفّرات المطعّمة، حيث رُسمت تغيرات $F((R_{\infty})hv)^2$ بدلالة (hv) الشكل (6-b,c,d,e)، ثم رُسم أفضل خط مستقيم للجزء الخطي من الخط البياني، وتمّ تعيين فجوة الطاقة عن طريق تحديد نقطة تقاطع أفضل مستقيم مع المحور الأفقي (hv) ، أوضحت قيم الفجوات الطاقية للمحفّرات المطعّمة الموضحة بالجدول (2) انخفاض الفجوة الطاقية للمحفّرات المطعّمة بالفضة بازدياد نسبة التّطعيم كما موضّح بالشكل (7)، وهذا يتفق مع الدّراسات المرجعية على قدرة المعادن الانتقالية على خفض الفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم المطعّم بها، مما يحسّن كفاءة الخصائص الضوئية في المجال المرئي [6,31].



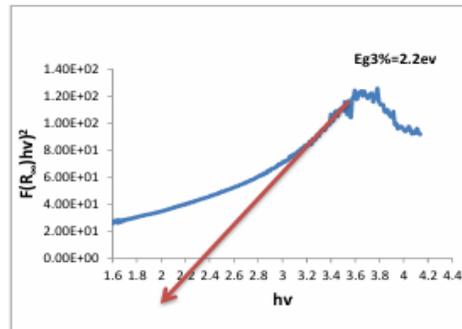
الشكل (6-b)



الشكل (6-c)



الشكل (6-d)

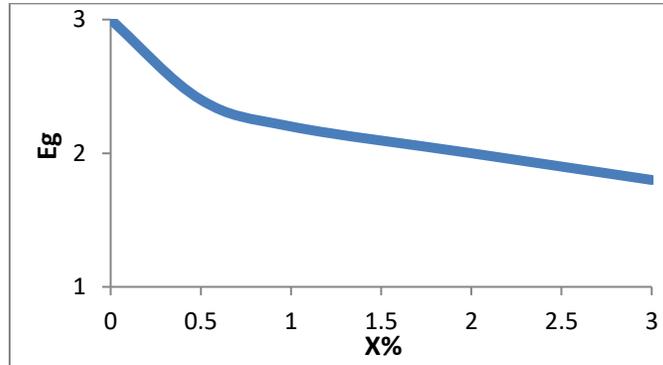


الشكل (6-e)

الأشكال 6 (b,c,d,e) المخططات البيانية لـ E_g للمحفّرات المطعّمة بالنسب % (0.5-1-2-3)

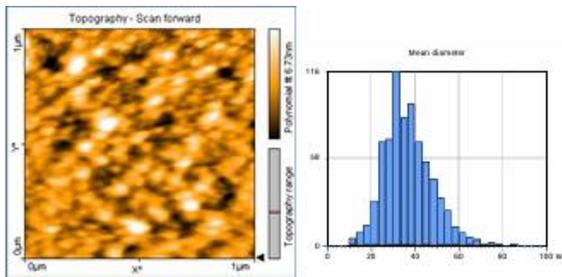
الجدول (2) قيمة الفجوة الطاقية للمحفزات النقية المطعمة

Eg	X%
3.2	0
2.5	0.5
2.4	1
2.3	2
2.2	3

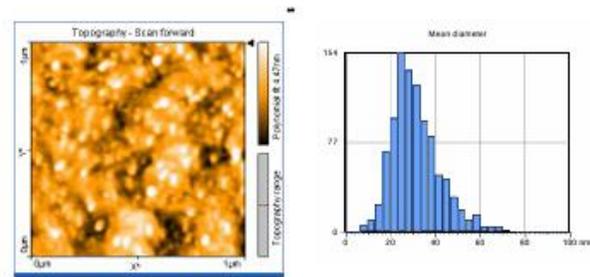


الشكل (7) المخطط البياني للفجوة الطاقية بدلالة نسبة التطعيم

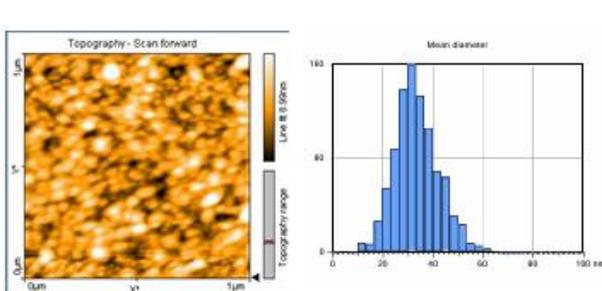
4.6- التوصيف المورفولوجي لسطح المحفزات المحضرة النقية والمطعمة:



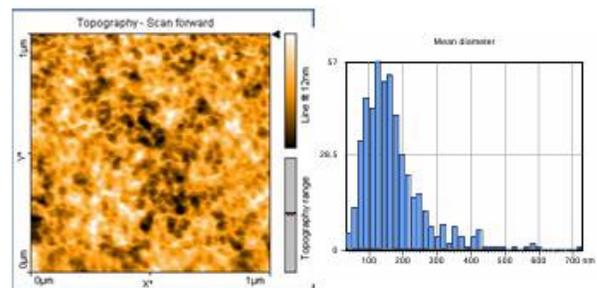
الشكل (8-a) من دون تطعيم



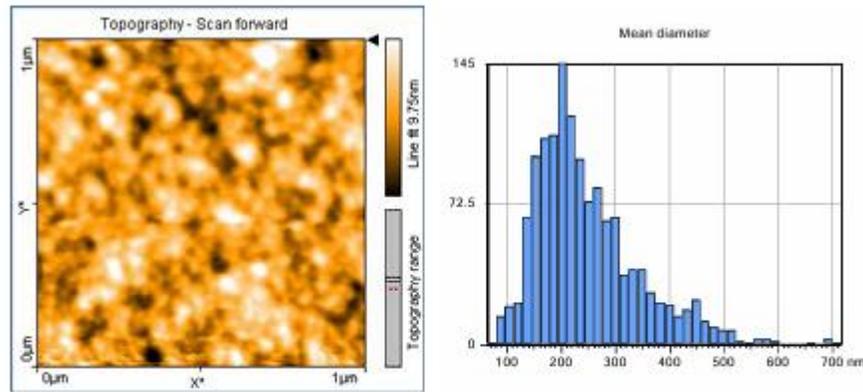
الشكل (8-b) تطعيم 0.5%



الشكل (8-c) تطعيم 1%



الشكل (8-d) تطعيم 2%



الشكل (8-e) تطعيم 3%

الشكل (8) (a,b,c,d,e) صور ثنائية البعد AFM للمحفّزات المحضرة النقية و المطعمة

يوضح الشكل (8) (a,b,c,d,e) صور ثنائية البعد للمحفّزات النقية والمطعمة بواسطة جهاز الـ AFM بعرض 1µm ومنحنيات التوزيع الإحصائي للأقطار الوسطية عند نسب تطعيم مختلفة، يوضح الجدول (3) متوسط حجم الجسيمات للأنودات المحضرة، فبازداد نسبة التطعيم ضمن المجال % (0-0.5-1) نلاحظ ازداد متوسط حجم الجسيمات ازدياداً طفيفاً بلغ حوالي 30nm، ومن ثم ازداد بشدة عند نسبة التطعيم 2% حيث بلغ متوسط حجم الجسيمات 150nm وأكثر من ذلك بالتطعيم بالنسبة 3% فكان متوسط حجم الجسيمات 200nm، ويعود الازدياد الواضح بحجم الجسيمات إلى تكثرت الجسيمات المعدنية نتيجة لازدياد تركيزها.

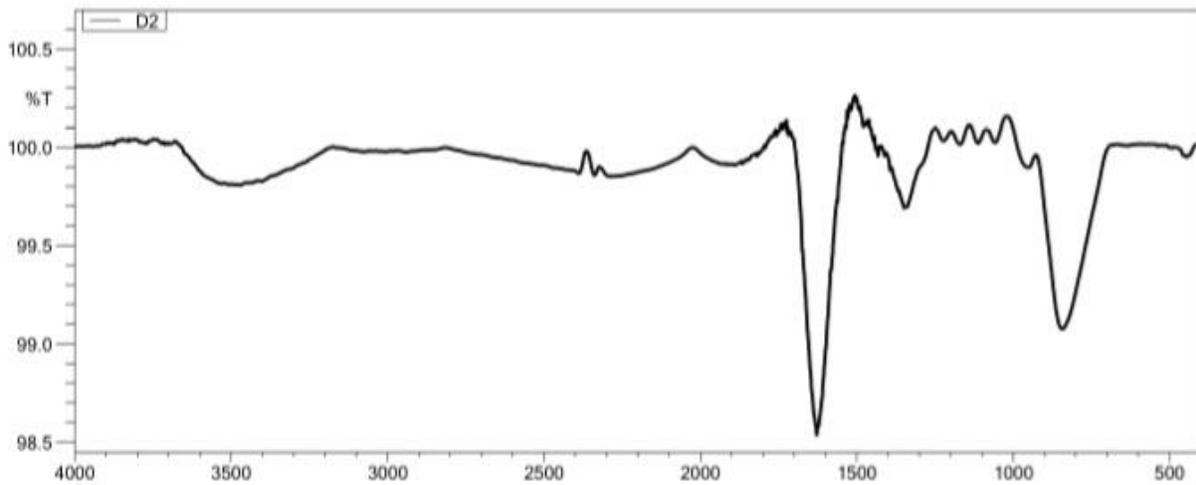
الجدول (3) متوسط حجم الجسيمات للمحفّز المحضرة النقية والمطعمة بنسب تطعيم مختلفة

النسبة الوزنية المئوية للتطعيم	0	0.5	1	2	3
متوسط حجم الجسيمات (nm)	28	30	32	150	200

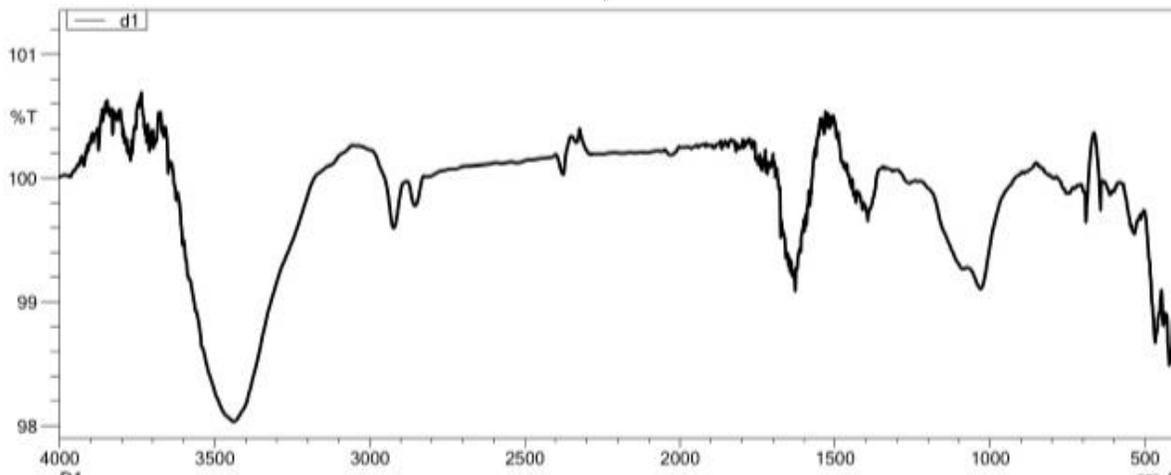
وبما أن متوسط حجم جسيمات المحفّز المطعم بنسبة 1% كان حوالي 30nm وفجوته الطاقية بلغت 2.4eV فتم اعتماده لتحضير أنود ضوئي مطعم بنسبة (1%) من Ag-TiO₂/SS304 وحضّر أيضاً أنود ضوئي غير مطعم مقارنة TiO₂/SS304، واستخدم كلا الأنودين في دراسة تدرك الصباغ Red131 بتقانة الـ PEC.

4.7- طيف FTIR للمحفّز النقي والمطعم بنسبة 1%:

تم فحص أطياف FTIR لكل من المحفّز غير المطعم والمطعم بالفضة (1%) في المجال 400-4000cm⁻¹. يمثل النطاق العريض 3000-3600 cm⁻¹ في الشكلين (9-a-b) اهتزاز تمدد المجموعة -OH، وتمثل العصابة 1636 cm⁻¹ اهتزاز انحناء بسبب جزيئات الماء الممتصة كيميائياً [24-32]، بينما تتوافق العصابات عند 1400, 1650, 2360 cm⁻¹ مع وضع الانحناء للمجموعات الوظيفية (-CO=C, O-Ti, CH₃) على التوالي [32,33]، بينما تشير العصابات 1110-1050 cm⁻¹ إلى المجموعة C-O [33]، بينما يظهر النطاق 800-1250 cm⁻¹ الناتج عن اهتزاز التمدد لـ Ti-O-Ti بصورة غير متناظرة [32,33]، نلاحظ في الشكل (9-b) ظهور عصابات جديدة في المجال الأقل من 800 cm⁻¹ بسبب التطعيم بالفضة عند 410-480-540-600-750 cm⁻¹ [24-32].



الشكل (9-a) المخطط البياني لـ FT-IR للمحفّز غير المطعم

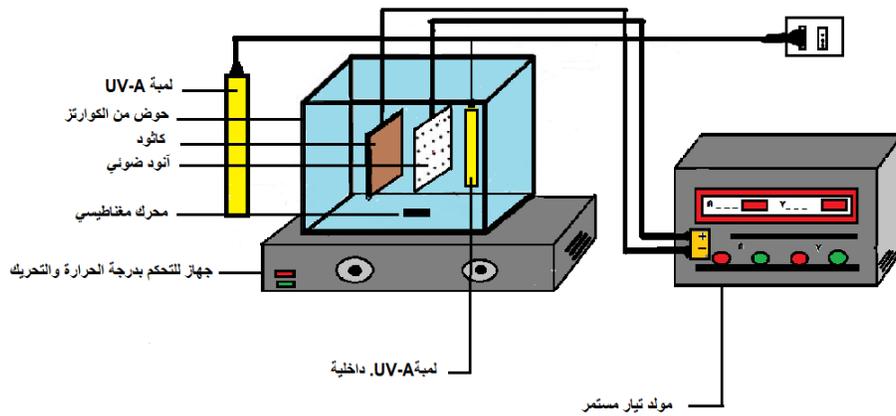


الشكل (9-b) المخطط البياني لـ FT-IR للمحفّز المطعم بالفضة بنسبة 1%

5- تحضير الأنوديين الضوئيين Ag-TiO₂/SS304 ، TiO₂/SS304:

تم في البداية تحضير الركيزة لعملية الطلي، وذلك بتخشين سطحه بمعالجته ميكانيكياً من كلا الجانبين (بورق الصنفرة mesh 240، 280، 400، 600، 1200) للحصول على سطح خشن مبدئي، ثم نقوم بعملية تخشين كيميائي للحامل وذلك بغمسه في حمض الآزوت الممدد 1% لمدة 5min ثم غسله بالماء المقطر، وتكرّر هذه العملية عدد من المرات حتى الحصول على السطح الخشن المطلوب، يغسل بعدها الحامل بالإيتانول، ثم يغسل بالماء المقطر (بمساعدة الأمواج فوق الصوتية)، ثم يجفّف. نقوم بغمس ركائز الستانلس ستيل SS₃₀₄ ضمن المعلق الغرواني لمحلول السول جل المحضر في الفقرة (3.2)، لمدة 5Sec، ثم نقوم بتجفيفه عند الدرجة 100C°، لمدة خمس دقائق، وتكرّر هذه العملية عدد من المرات حتى الحصول على سماكة مناسبة من المحلول الغرواني على كلا الجانبين.

يتم في النهاية إجراء عملية معالجة حرارية للركائز لمدة ساعتين عند الدرجة 500C°، باستعمال فرن ترميد، ثم تترك لتبرد (بمعزل عن الرطوبة الخارجية)، ثم يحفظ الأنوديين الضوئيين المحضرين Ag-TiO₂/SS304، TiO₂/SS304 في درجة حرارة الغرفة.



الشكل (10) شكل تخطيطي لوحدة المعالجة PEC تحت أشعة الـ UV

6- وصف تجارب تدرك الصباغ الحمضي Red131 بتقانة PEC:

استعملت وحدة المعالجة الميينة بالشكل (10) التي تتألف من وعاء زجاجي سعة 1L كمفاعل، ومن وحدة توليد تيار مستمر (Direct Current DC) محلية الصنع، بمدخل كمن يبلغ 220 V ومخرج يتراوح بين 0-40V. واستعمل كل من الأنوديين المحضرين غير المطعم TiO₂/SS₃₀₄ والمطعم Ag-TiO₂/SS₃₀₄ (1%) كل على حدا كمحفّز ضوئي، واستخدم إلكترود من النيكل ككاثود (المسرى المعاكس)، ووضعت الإلكترودين بشكل عمودي ضمن المفاعل بحيث كانت المسافة بين الإلكترودين ثابتة 3cm وبمساحة سطحية فعالة 80cm²، استخدم كهربيّة من كبريتات الصوديوم بتركيز 0.05M حيث وجود الكهربيّة ضمن منظومة المعالجة الكهركيميائية يزيد من القوة الأيونية ومن ناقلية المحلول، الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض في الكمن المطبق عند قيم كثافات تيار ثابتة وبالتالي يخفض من استهلاك الطاقة الكهربيائية. زودت الوحدة بمصباحين UV-A، ووضعت فوق المفاعل بشكل مواز للإلكتروديين، طوله كل منهما 20cm، أُجريت تجارب المعالجة بتقانة PEC مع مراعاة الشروط الموضحة في الجدول (4).

الجدول (4) الشروط المطبقة في تجارب تدرك الصباغ الحمضي Red131 بتقانة PEC

0±5 °C	درجة الحرارة
pH=6.8	قيمة pH الوسط الابتدائية
C0 = 35mg/L	التركيز الابتدائي
500ml	حجم المحلول المعالج
1mA/cm ²	كثافة التيار
UV-A λ=365, 12 T5 6W, OSRAM, made in Italy. UV-A λ=365, T8, 8W, Hitachi, made in Japan	مصدر الإضاءة
80cm ²	المساحة السطحية الفعالة
3cm	المسافة بين الكترودات
240 min	الزمن الكلي
Na ₂ SO ₄ 0.05M	الكهربيّة

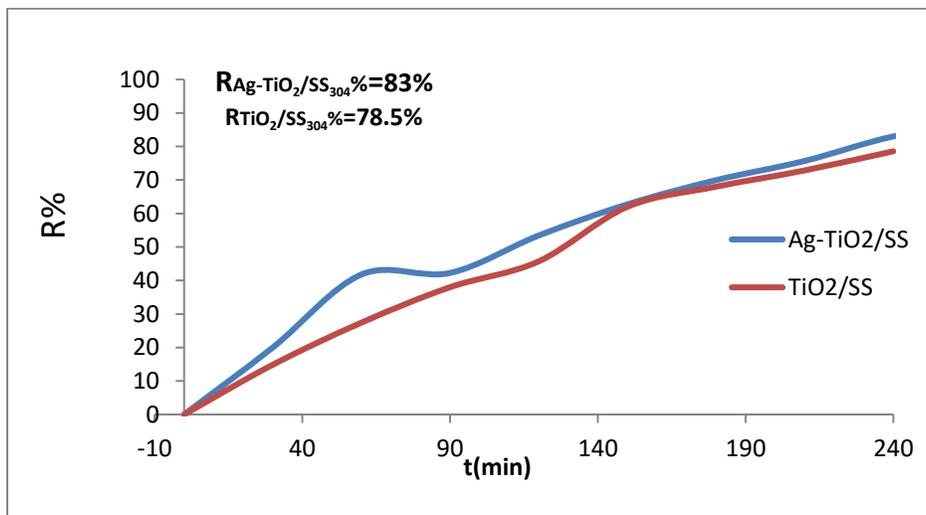
يُوضع المحلول المدروس ضمن المفاعل، ويبدأ تفاعل التدرّك بتشغيل وحدة توليد التيار المستمر ومصباحي الـ UV-A ويتم اعتيان كميات كافية للتحليل من المحلول المدروس أثناء عملية التدرّك كل 30 min، ويُضاف لها كمية من محلول تيوستات الصوديوم (Na₂S₂O₃ 0.1M) لإيقاف أي فعل مؤكسد، ثم يتم تعيين تراكيز الصباغ Red131 المتبقية في المحاليل باستعمال جهاز مطيافية الامتصاص الجزيئي UV-Vis، عند طول الموجة الأعظمي 548nm.

تحتسب كفاءة عملية الإزالة (Removal Efficiency%) وفق العلاقة (7):

$$\text{Removal Efficiency}\% = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (7)$$

حيث تُشير C₀ (mg/L) و C إلى تركيز Red131 قبل وأثناء عملية المعالجة بالترتيب.

7- دراسة كفاءة الأنوديين الضوئيين Ag-TiO₂/SS₃₀₄ , TiO₂/SS₃₀₄ في تدرّك الصباغ Red131 بتقانة الـ PEC:



الشكل (11) مخطط بياني لتغير نسبة الإزالة بدلالة الزمن باستعمال الأنوديين المحضرين النقي والمطعم بنسبة (1%)

تبين النتائج الموضحة بالشكل (11) إلى أن كفاءة تقانة الحفز الكهروضوئي في إزالة الصباغ باستخدام الأنود غير مطعم كانت 78.57%، بينما باستخدام الأنود المطعم كانت 83%، ويمكن أن يفسر ذلك بأن الفجوة الطاقية للمحفّز غير المطعم تفوق الفجوة الطاقية للمحفّز المطعم $E_{gTiO_2} > E_{gAg-TiO_2}$ ، فكلما انخفضت الفجوة الطاقية للمحفّز المستخدم انخفضت الطاقة اللازمة لتشكيل الثقوب على المحفّز وبالتالي ازدادت كفاءة عملية التدرّك، ويعزى ذلك إلى أن جسيمات الفضة تلعب كمصائد إلكترونية بسبب تولّد كمون حاجز شوتكي مابين النصف الناقل والمعدن مما يعزز نقل الشحنة و تأخر إعادة اتحاد الأزواج المولدة ضوئياً وهذا يتفق مع المرجعيات [6,31].

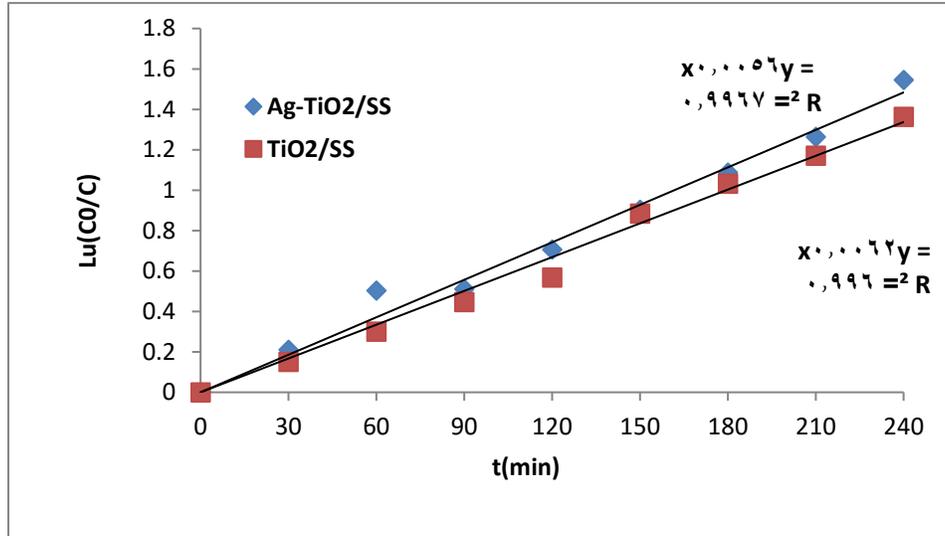
8- حركية تفاعل تدرّك الصباغ Acid Red131:

تبين نتائج الدراسة التي أجريناها أن تفاعل التدرّك الحفزي الكهربي الضوئي للصباغ المدروس (red Acid 131) بالأنوديين المحضرين المطعم (1%) وغير المطعم يتبع حركية التفاعل من المرتبة الأولى (First order reaction kinetics)، حيث أن تفاعل التدرّك يحقق المعادلة (8):

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k \cdot t \quad (8)$$

يشير C₀ إلى التركيز الابتدائي للصباغ (mg/L) عند الزمن t₀، ويشير C إلى تركيز الصباغ (mg/L) عند الفاصل الزمني t (min) أثناء عملية المعالجة، ويشير k (Rate constant) (min⁻¹) إلى ثابت سرعة تدرّك الصباغ. عُين ثابت سرعة التفاعل من ميل المستقيم

المنشأ بين $\ln(C_0/C)$ بدلالة زمن عملية المعالجة t ، ويوضح الشكل (12) حركية تفاعل التفكك الحفزي الكهربائي الضوئي للصبغ المدروس وفقاً لشرط التشغيل الموضحة في الجدول (4)، ويتبين من الشكل أن المستقيم الممثل لمعادلة الحركة يتصف بخطية جيدة ($R^2=0.99$)، وإن قيمة ثابت سرعة تفاعل تدرج الصبغ باستخدام المحفز المطعم أكبر منها أثناء استخدام المحفز غير المطعم K_{Ag} حيث بلغت بالنسبة للمحفز غير مطعم 0.0056min^{-1} وباستخدام المحفز المطعم كانت قيمة ثابت سرعة التفاعل 0.0062min^{-1} مما يؤكد زيادة كفاءة الحفز الكهروضوئي في حال التطعيم، وهذا يتفق مع المرجعيات التي تعنى بدراسة التدرج الحفزي الكهربائي الضوئي [21,34,35].



الشكل(12) حركية تفاعل تدرج Red131 بتقانة الـ PEC باستعمال الأنوديين الضوئيين النقي والمطعم (1%)

9- الاستنتاجات:

حضرت محفزات ضوئية نانوية من TiO₂ النقي وأخرى مطعمة بالفضة بنسب وزنية مئوية مختلفة (0-0.5-1-2-3%) بطريقة السول جل (Sol-gel) على الزجاج، ونتيجة هذه الدراسة توصلنا إلى:

1. انخفضت قيمة الفجوة الطاقية للمحفزات المحضرة بازياد نسبة التطعيم على التوالي حيث بلغت (3.2-2.5-2.4-2.3-2.2)ev
2. وصفت مورفولوجياً باستخدام الـ AFM وضوئياً بمطيافية الامتصاص الجزيئي، وأدى ازدياد نسب التطعيم فوق 1% إلى ازدياد متوسط حجم الجسيمات قد تجاوز 150nm بعدما كانت 30nm عند التركيز 1%، ويعود هذا إلى تكثف الجسيمات المعدنية لازدياد تركيزها
3. وبناء على ذلك اختيرت النسبة الوزنية الأفضل (1%) من حيث قيمة فجوتها الطاقية 2.4ev وحجم جسيماتها النانوية 30nm
4. فوصفت بالـ IR واستخدمت في تحضير أنود ضوئي مطعم (1%) من Ag-TiO₂/SS304 وحضر أيضاً أنود ضوئي غير مطعم مقارنة TiO₂/SS304، واستخدم كلا الأنودين في دراسة تدرج الصبغ Red131 بتقانة الـ PEC
5. حيث أعطى الأنود المطعم نسبة إزالة (83%) أعلى مقارنة بالأنود غير المطعم (78%)
6. وكانت قيمة ثابت سرعة تدرج الصبغ باستخدام الأنود المطعم (0.0062min^{-1}) أعلى منها باستخدام الأنود غير مطعم (0.0056min^{-1}).

المراجع:

- [1] C. Zhao, D. chuan Zhu, X. yao Cheng, and S. xiu Cao, "Highly ordered Ag-TiO₂ nanocomposited arrays with high visible-light photocatalytic activity," *Front. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 241–249, 2017, doi: 10.1007/s11706-017-0386-8.
- [2] S. K. H. K. Z. Hubicka, "Enhanced photocatalytic activity of silver-doped nanoparticulate TiO₂ thin films with respect to the method of doping," *Res. Chem. Intermed.*, 2022, doi: 10.1007/s11164-015-2022-5.
- [3] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, et al, A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern, publication in *Chemical Engineering Journal*, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>
- [4] H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari, A. el kacem Qaiss, and R. Bouhfid, "Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 33, pp. 44638–44666, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-14996-y.
- [5] A. Abbasi and M. A. Golsefidi, "Grafting of silver particles on FeTiO₃/TiO₂/Ag: synthesis and characterization of FeTiO₃/TiO₂ nanoparticles in presence of CTAB and their application as photocatalyst," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 12, pp. 10583–10592, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9122-0.
- [6] Wu MC, Lin TH, Hsu KH, Hsu JF. Photo-induced disinfection property and photocatalytic activity based on the synergistic catalytic technique of Ag doped TiO₂ nanofibers ,(2019), *Appl Surf Sci*; 484:326e34.
- [7] Raj AM, Balachandran M Coal-based fluorescent zero-dimensional carbon nanomaterials: a shortreview. *Energy Fuels* 34:13291–13306. 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02619>
- [8] Samadi M, Zirak M, Naseri A et al Design and tailoring of one-dimensional ZnOnanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. *Res Chem Intermed*45:2019,7–2254. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-03729-53> Design and Synthesis of Nanostructured .
- [9] Zhao Y, Zhang S, Shi R et al Two-dimensional photocatalyst design: a critical review of recent experimental and computational advances. *Mater Today*, (2020) 34:7891. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.022>
- [10] Benjwal P, De B, Kar KK 1-D and 2-D morphology of metal cation codoped (Zn, Mn) TiO₂ and investigation of their photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* 427:262–272. (2018),<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.226>
- [11] X. Liu and Y. Fu, "Studies on the structures and optical properties of TiO₂ doped with transition metals," 8th Pacific Rim Int. Congr. Adv. Mater. Process. 2013, PRICM 8, vol. 1, pp. 295–305, 2013, doi: 10.1007/978-3-319-48764-9_37.
- [12] Mittal A, Mari B, Sharma S et al Non-metal modified TiO₂: a step towards visible light photocatalysis. *J Mater Sci Mater Electron* , (2019),30:3186–3207 doi.org/10.1007/s10854-018-00651-9.
- [13] He R, Xu D, Cheng B et al Review on nanoscale Bi-based photocatalysts. *Nanoscale Horizons* , (2018) ,3:464–504. <https://doi.org/10.1039/C8NH00062J>
- [14] Liu G, Wang L, Yang HG et al Titania-based photocatalysts—crystal growth, dopingand heterostructuring. *J Mater Chem*, (2010), 20:831–843. <https://doi.org/10.1039/B909930A>
- [15] O. M. Ama, K. Khoele, and S. S. Ray, "TiO₂ /Ag₂O-Exfoliated Graphite as Visible Light-Responsive Nanostructure for Improved Photoelectrochemical Degradation of BPA," vol. 17, no. 1, pp. 1–10, 2021.
- [16] Chakhtouna H, Zari N, Benzeid H et al Hybrid nanocomposites based on graphene and titanium dioxide for wastewater treatment, (2021), pp 213–238
- [17] L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, and H. Sun, "Preparation and performances of mesoporous TiO₂ film photocatalyst supported on stainless steel," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, no. 4, pp. 287–292, 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00154-6.
- [18] Yu Z, Chen X-Q, Kang X et al Noninvasively modifying band structures of wide-bandgap metal oxides to boost photocatalytic activity. *Adv Mater* 30:1706259. (2018),<https://doi.org/10.1002/adma.201706259>
- [19] Wibowo D, Maulidiyah, Ruslan, Azis T and Nurdin M A high-performance electrochemical sensor based on FeTiO₃ synthesis coated on conductive substrates *Anal*, (2018), *Bioanal. Electrochem*.10.
- [20] Zhang X, Liu Z, Shen W, Gurunathan S Silver nanoparticles :synthesis , characterization , properties , applications , and therapeutic approaches. *Int J Mol Sci* 17. (2016), <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>

- [21] G.Saleh, M.hashem, H.shaghoury, Development of photoelectrocatalysis in the visible field to remove water pollutants, Chapter Five, PhD thesis, Department of Chemistry, University of Damascus (2023).
- [22] C. F. Liu, C. P. Huang, C. C. Hu, and C. Huang, "A dual TiO₂/Ti-stainless steel anode for the degradation of orange G in a coupling photoelectrochemical and photo-electro-Fenton system," *Sci. Total Environ.*, vol. 659, pp. 221–229, (2019), doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.224.
- [23] K. M. Rahulan, N. Padmanathan, L. D. Stephen, and C. Christopher, "Structural features and existence of three photon absorption in Ag doped TiO₂ nanoparticles, synthesized by sol – gel technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 554, pp. 432–437, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.152.
- [24] Ni.M. Alian, Si. T. Kafi, Na. Eissa. Synthesis of Titanium Dioxide TiO₂ and Silver Doped TiO₂ for Antimicrobial Applications. Thesis Submitted for the fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Physics (Materials Science) "Al-Neelain University, (2020).
- [25] A. Pandikumar, S. Murugesan, R. Ramaraj, Functionalized silicate Sol-gel-supported TiO₂-Au core-shell nanomaterials and their photoelectrocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interface* 2 (2010) 1912–1917.
- [26] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfe, N. Selmi "Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration" *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 35, No.1 (2018) 016801.
- [27] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? –Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.* 4 (2015) 4043–4050.
- [28] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst, *Catalysts* 3 (2013) 36–73.
- [29] A. M. Pennington, "INCREASED VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ VIA BAND GAP MANIPULATION," vol. XXXIII, no. 2, pp. 81–87, 2015.
- [30] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [31] J. Singh, B. Satpati, and S. Mohapatra, "Structural, Optical and Plasmonic Properties of Ag-TiO₂ Hybrid Plasmonic Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Activity," *Plasmonics*, vol. 12, no. 3, pp. 877–888, 2017, doi: 10.1007/s11468-016-0339-6.
- [32] S. S. Hamdi, Synthesis of Ag –TiO₂ Thin Films by Spin Coating process, *Eng. &Tech.Journal*, Vol.34,Part (A), No.13,2016
- [33] Abbad S, Guergouri K, Gazaout S, Djebabra S, Zertal A, Barille R,Zaabat M, , "Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route", *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2020),doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103718>
- [34] Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Zhang, X., Shen, F., Deng, S., Xiao, H., Yang, X., Yang, G. & Peng, H. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: an overview. *Chemosphere*, 88(2), 145-154, (2012).
- [35] E.Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* 166, 603e643,(2015).