

تحضير الأنود الضوئي TiO_2/ITO المشوب بالنحاس والفضة للتدرّك الحفزي الكهروضوئي

لأزرق الميثيلين تحت أشعة الشمس

جهاد محمد الصالح المحمد¹ محمد شهير عبدالمجيد هاشم² حنان محمد مضر

الشاغوري³

¹طالب دكتوراه في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق.

ijihad.mohammad@damascusuniversity.edu.sy

²أستاذ دكتور في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق.

Mohammed.shaheer@damascusuniversity.edu.sy

³مدرس في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق.

Hanan.alchaghouri@damascusuniversity.edu.sy

الملخص

خُصرت في هذه الدراسة أنودات ضوئية من TiO_2 المشوب بالنحاس أو الفضة بطريقة Sol-gel (الهلام الغروي) على زجاج أكسيد الإنديوم والقصدير ITO، بطريقة الطلي بالغمر الـ Dip coating. ووصفت الأنودات بصرياً ومورفولوجياً بـ AFM و FTIR و UV-Vis، وحسبت قيم الفجوة الطاقية لها وكانت $E_{g(Ag)}=2.95eV$, $E_{g(Cu)}=3.15eV$ بينما كانت قيمتها للأنود TiO_2 غير المشوب $E_{g(TiO_2)}=3.5eV$. كما فُحص أداء الأنودات بدراسة تدرّك أزرق الميثيلين MB تحت إشعاع ضوء الشمس بتقانة الحفز الكهربائي الضوئي PEC، حيث بينت النتائج أن حركية تدرّك أزرق الميثيلين MB على الأنودات المحضرة تتبع معادلة من الدرجة الأولى. وبلغت نسبة إزالة اللون لـ MB 32.76% و 45.55% و 49.70%، ونسبة الكربون العضوي الكلية %TOC المزالة، 18.92% و 26.16% و 31.22% لكل من أنودات TiO_2 غير المشوب A والمشوب بالنحاس B والمشوب بالفضة C على الترتيب، وبالتالي تشير النتائج أن عملية إشابة TiO_2 بالنحاس والفضة تحسن كفاءة تطبيق تقانة الحفز الكهربائي الضوئي تحت التشعيع بأشعة الشمس.

الكلمات المفتاحية: الحفز الكهروضوئي، تفكيك MB تحت أشعة الشمس، الإشابة، الأنودات الضوئية.

تاريخ الإيداع: 2022/11/22

تاريخ الموافقة: 2023/03/06



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

Preparation of TiO₂/ITO Photo Anode Doped With Silver and Copper for Photo Electro Catalysis degradation of methylene Blue Under Sunlight

Jihad Mohammed Al Saleh Al Mohammed¹ Mohammed Abd Al Majjed Hashem² Hanan Mohammed mudar Al chaghouri³

¹PhD. student jihad Mohammed Al Saleh Al Mohammed, faculty of science. Damascus university jihad.mohammad@damascusuniversity.edu.sy

²Professor Dr Mohammed Abd Almajjed Hashem, faculty of science, Damascus University d.shaheer@damascusuniversity.edu.sy

³Doctor teacher Hanan Mohammed mudar Al chaghouri, faculty of science, Damascus university Hanan.alchaghouri@damascusuniversity.edu.sy

Abstract

In this study, copper or silver doped TiO₂ photoanodes were prepared by Sol-gel method on ITO glass by Dip coating method. The anodes were optically and morphologically characterize by AFM, FTIR, and UV-Vis, and their energy gap values were calculated, $E_{g(Cu)} = 3.15\text{eV}$, $E_{g(Ag)} = 2.95\text{eV}$. While its value for the pure TiO₂ anode was $E_{g(TiO_2)} = 3.5\text{eV}$. The kinetics of MB degradation on the prepared anodes follow a first-order equation, the color removal percentage of MB was 32.76%, 45.55%, 49.70%, and the total organic carbon TOC% removed 18.92%, 26.16%, 31.22%, for each of the pure TiO₂ anodes, copper-doped and silver-doped, respectively, and thus the results indicate that the process of doping TiO₂ with copper or silver improves the efficiency of applying photoelectrocatalytic technology under sunlight irradiation.

Key word: PEC, Degradation of MB under sunlight, doping, Photoanodes.

Received :2022/11/22

Accepted:2023/03/06



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

1. مقدمة:

تعرف عملية الحفز الكهربائي الضوئي PEC بأنها عملية كيميائية كهروضوئية تعتمد على مادة نصف ناقل متوضعة على ركيزة ناقلة للتيار الكهربائي، موصولة بمولد تيار مستمر. يتميز نصف الناقل بوجود فجوة طاقة بين سوية التكافؤ وسوية الناقلية، حيث تتراوح قيمة الفجوة الطاقية في أنصاف النواقل بين (0.5 إلى 3.4eV) [3-1]. يحدث في التحفيز الضوئي، عملية تحول كيميائي تتضمن مساعدة الفوتونات [4]، لأنصاف النواقل فيتم انتقال الإلكترونات إلى مستوى طاقة أعلى، فتتشكل حالة مثارة (نطاق الناقلية) عن طريق إحداث ثقب (h^+)، المؤكسد القوي، والذي استخدم لمعالجة الملوثات العضوية في الماء عبر تفاعلات الأكسدة والارجاع [6,5].

يعتبر TiO₂ نصف ناقل ذو نتائج واعدة لمعالجة المياه الملوثة، فهو آمن بيئياً ومستقر كيميائياً بالإضافة لامتلاكه نشاطاً تحفيزياً مرتفعاً للضوء، وقدرة على تقليل تركيز الكربون العضوي [7]، والملوثات العضوية [8]، والمبيدات الزراعية [9]، والفينولات [10]، والمواد الفعالة سطحياً [11]، في المياه المعالجة. ولكن من ناحية أخرى، تتطلب الفجوة الطاقية الكبيرة لـ TiO₂ إلى استخدام الأشعة فوق البنفسجية (إثارة الإلكترونات) التي تشكل 5% فقط من ضوء الشمس، وبالتالي يعاني TiO₂ من ضعف امتصاص الضوء المرئي وانعكاس قوي على سطحه [12]، مما يشكل قيوداً في استعماله (في المجال المرئي) وارتفاعاً في تكلفة تطبيقه لإعتماده على التشعيع (الإثارة) بالأشعة فوق البنفسجية عالية الثمن.

تعد التعديلات على بنية TiO₂ طريقة لإزالة القيود المفروضة على استخدامه لتحلل الملوثات العضوية في المجال المرئي [13]. حيث يعد التعديل التحفيزي الضوئي بالتطعيم إحدى أكثر الطرائق لتحسين كفاءة المحفزات الضوئية عن طريق خفض الفجوة الطاقية، فالتطعيم طريقة فعالة لتغيير الخصائص الفيزيائية لمادة نصف الناقل والتي تُوسع مجال تطبيقاتها [14،15]. يمكن استخدام المعادن في تطعيم أنصاف النواقل لاحتجاز الإلكترونات بسبب طبيعتها غير المؤكسدة بالإضافة إلى كمون ارجاعها العالي [16].

أجريت العديد من الدراسات لتعزيز نشاط الحفز الضوئي لـ TiO₂ من خلال ادخال كمية كافية من أكسيد فلز انتقالي مثل Fe و Zn و Ni و Cu و V [17-19]. قللت اشابة أكسيد التيتانيوم بهذه المعادن من الفجوة الطاقية (انزياح الامتصاص نحو المجال المرئي)، وقللت في الوقت نفسه من عملية اعادة اتحاد ثقب إلكترون المتولدة ضوئياً [20].

تتمتع المعادن النبيلة Pt و Pd و Au و Ag بكفاءة تحفيزية ضوئية فائقة وعلى الرغم من تكلفتها العالية، تعتبر الـ Ag الأقل تكلفة، لذلك يمكن استعمالها كمادة إشابة حساسة لتعزيز التحفيز الضوئي [21]. درس Wu وزملاؤه تشكل أنواع Ag و Ag₂O و Ag₂O على سطح أكسيد التيتانيوم [22]، كما ذكرت Liu وزملاؤها تأثير Ag(I) و Ag على عملية اشابة أكسيد التيتانيوم، حيث ساهمت Ag(I) في امتصاص الضوء المرئي، بينما ساهمت Ag في تعزيز فصل الأزواج ثقب إلكترون [23].

في هذا العمل تم تحضير أكسيد التيتانيوم بطريقة الهلام الغروي Sol-gel وتطعيمه بالفضة والنحاس لخفض قيمة الفجوة الطاقية له، وتحضير الأنودات الضوئية Ag-TiO₂/ITO و Cu-TiO₂/ITO وتوصيفها بصرياً ومورفولوجياً وتطبيقها في تقانة PEC تحت الإشعاع الشمسي لمعالجة المياه الملوثة صناعياً بـ MB كملوث مرجعي.

2. مواد البحث وطرائقه:

1.2. المواد الكيميائية:

استخدم صباغ أزرق الميثيلين MB من المصدر التالي: (MB-Color Index Number: C.I.52015) من شركة Scharlau (برشلونة-إسبانيا) بدون أية عمليات تنقية إضافية. كبريتات الصوديوم وتيوسلفات الصوديوم والماء الأوكسجيني و حمض الكبريت وحمض الأزوت من شركة Riedel_de Haen، ونترات الفضة وكبريتات النحاس من شركة Merck (ألمانيا)، كما استعمل رباعي ايزوبروبوكسيد التيتانيوم TTIP من شركة Aldrich (ألمانيا) في تحضير الهلام الغروي، وإيتانول وإيزو بربانول وميثانول

ومونوبروبيلين غليكول من شركة BDH (ألمانيا) وحمض الخل من شركة PRS (إسبانيا). زجاج ناقل ITO Indium tin oxide مقاومته 50 أوم بأبعاد (3-10 cm) وثخانة 0.07cm من شركة Aldrich (ألمانيا). وكاثود من النيكل Aldrich (ألمانيا). استخدم الماء المعد للحقن (WFI) (water for injections) في تحضير العينات والمحاليل.

2.2. الأجهزة والأدوات:

2.2.1. مجهر القوة الذرية (AFM) موديل easy Scan 2 شركة Nano surf سويسرا.

2.2.2. المطيافية الضوئية Varian Carry 5000 UV-VIS-IR.

2.2.3. ميزان إلكتروني حساس بدقة تصل إلى 0.00001g من النوع SHIMADZU.

2.2.4. منظومة الطلي بالغمر Dip coating موديل HO-TH-01.

2.2.5. وحدة توليد تيار مستمر (Direct Current(DC)) محلية الصنع .

2.2.6. جهاز مطيافية FTIR ، IR Spirit .

2.2.7. تحديد محتوى الكربون العضوي الكلي. Phoenix8000 the UV-persulfate TOC Analyzer Belgium, Brussels.

2.3. تحضير الأنودات الضوئية:

تستعمل العديد من التقانات لتحضير الأنودات الضوئية وتتضيد TiO₂ على سطح الحامل، وقد اعتمد في تحضير الأنود الضوئي على طريقة الهلام الغروي Sol-gel والتي تُعد الطريقة الأكثر شيوعاً لتحضير أنودات ضوئية لـ TiO₂ [24]. بالاعتماد على عملية الطلي بالغمر Dip-coating [25]. حضرت شرائح الزجاج الناقل ITO، بغسلها بمحلول منظف منزلي ثم بالماء الوفير ثم بالكحول الإيثيلي وأخيراً بالماء المقطر، جففت بعدئذ في الهواء لحين الاستخدام .

يُحضّر المحلول الغروي لـ TiO₂ [26] ، المعدل، عن طريق خلط 14.2ml لرباعي ايزوبروبوكسيد التيتانيوم مع 3ml حمض الخل الثلجي و بالتحرريك المستمر بالأموح فوق الصوتية، ثم التمديد بـ 75ml إيزو بروبانون للحصول على محلول معلق غرواني ثابت، ثم إضافة 2ml مونو بروبيلين غليكول، لتحسين قوة ارتباط الجزيئات بسطح زجاج الـ ITO، ثم إضافة 75ml ماء مقطر و 5ml HNO₃ بالتدرج مع التحريك لمدة 3 ساعات بالأموح فوق الصوتية. كما يُحضّر محلول التطعيم لكل من Ag NO₃ و CuSO₄ بتركيز 0.1mol/L.

لتحضير الأنود A، تغمس شرائح ITO ضمن المحلول الغروي باستخدام جهاز الطلي بالغمر وذلك ببرمجة زمن غمر الشرائح مدة 5 s وسرعة السحب 100 μ.s⁻¹ وتكرار العملية 5 مرات. المعالجة الحرارية، المرحلة الأولى ترفع درجة الحرارة إلى 100°C خلال 60 min، ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة. المرحلة الثانية ترفع درجة الحرارة إلى 350°C بسرعة 10°C/min ثم تثبت درجة الحرارة لمدة 2h عند الدرجة 350°C وتبرد بنفس السرعة السابقة.

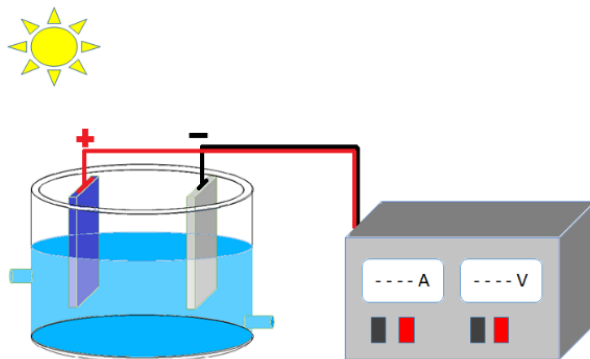
لتحضير الأنودات B و C تغمس شرائح ITO ضمن المحلول الغروي باستخدام جهاز الطلي بالغمر وذلك ببرمجة زمن غمر الشرائح مدة 5 s وسرعة السحب 100 μ.s⁻¹ وتكرار العملية 5 مرات. ترفع درجة الحرارة إلى 100°C خلال 60 min، ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة، ثم تغمس في محلول كبريتات النحاس وتجفف عند الدرجة 100°C وتكرر العملية خمس مرات للحصول على الأنود B، بينما تغمس في محلول نترات الفضة وتجفف عند الدرجة 100°C وتكرر العملية خمس مرات للحصول على الأنود C، ثم ترفع درجة الحرارة للأنودات B و C إلى 350°C بسرعة 10°C/min ثم تثبت درجة الحرارة لمدة 2h عند الدرجة 350°C وتبرد بنفس السرعة السابقة، تحفظ الأنودات عند درجة حرارة الغرفة (بمعزل عن الرطوبة).

2.4. توصيف العينات:

وصفت الأنودات ضوئياً لتعيين الخواص البصرية بتحليل طيف الامتصاصية، والانعكاسية، كما تم حساب قيمة فجوة الطاقة E_g للأنودات الضوئية المحضرة. ورسمت أطياف FTIR لأكسيد التيتانيوم غير المشوب والمشوب بالنحاس والفضة، ووصفت الأنودات مورفولوجياً بواسطة استعمال مجهر القوة الذرية (AFM)، كذلك دُرُس تغير النسبة المئوية للون المزال باستعمال جهاز المطيافية الضوئية وتغير تركيز الكربون العضوي الكلي، لتقييم كفاءة الأنودات في المعالجة.

2.5. وصف تجارب تفكيك MB بتقانة PEC:

استُعملت وحدة المعالجة التي تتألف من وعاء زجاجي سعة 1L كمفاعل، ومولد تيار مستمر (Direct Current) محلي الصنع، بمدخل كمون يبلغ 220 V ومخرج يتراوح بين 0-40 V كما تتضمن محرك مغناطيسي لتأمين المزج المطلوب.



الشكل (1) شكل تخطيطي لوحدة المعالجة PEC

واستُعملت الأنودات المحضرة وفق الطريقة المذكورة في الفقرة 2.3 كأنود واستخدم مسرى من النيكل ككاتود (المسرى المعاكس)، ووضعت الإلكترودين بشكل عمودي ضمن المفاعل الحاوي على الـ MB بحيث كانت المسافة بين الإلكترودين ثابتة 3cm وبمساحة سطحية فعالة 48cm²، أُجريت تجارب المعالجة بتقانة PEC مع مراعاة الشروط الموضحة في الجدول (1). يُوضع المحلول المدروس ضمن المفاعل وتحت أشعة الشمس، ويبدأ تفاعل التفكيك بتشغيل وحدة توليد التيار المستمر، ويتم اعتيان كميات كافية للتخليص من المحلول المدروس أثناء عملية التفكيك كل 15 min، ويُضاف لها كمية من محلول تيوستات الصوديوم (Na₂S₂O₃ 0.1 M) لإيقاف أي فعل مؤكسد، ثم يتم تعيين تراكيز MB المتبقية في المحاليل باستعمال جهاز مطيافية الامتصاص الجزيئي-UV Vis، وجهاز TOC مع مراعاة إجراء عمليات تمديد للمحاليل للحصول على قيم للامتصاصية أصغر من واحد.

الجدول (1) الشروط المطبقة في المعالجة بتقانة PEC

25±5 °C	درجة الحرارة
pH=7	قيمة pH الوسط الابتدائية
C ₀ = 25 mg/L	التركيز الابتدائي
200 ml	حجم المحلول المعالج
4 mA/cm ²	كثافة التيار
200 rpm	التحريك الميكانيكي
3 cm	المسافة بين الإلكترودات
0 – 240 min	الزمن
Na ₂ SO ₄ 0.05M	الكهرليت

يُغسل الكاثود بعد كل تجربة تفكيك أولاً بمحلول (0.1M H₂SO₄)، ثم بالماء المقطر (بمساعدة الأمواج فوق الصوتية)، في حين تُغسل الأنودات بالماء بدايةً، ثم بمحلول ممدد من الماء الأكسجيني بوجود أشعة UV-A لتفكيك آثار الملوثات التي يمكن أن تمتز على سطحه، ثم يُغسل أخيراً بالماء المقطر. تحسب كفاءة عملية الإزالة (Removal Efficiency%) وفق العلاقة:

$$Removal\% = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

حيث تُشير C₀ و C إلى تركيز MB قبل وأثناء عملية المعالجة بالترتيب. كما تحسب نسبة الكربون الكلي المزالة % TOC من العلاقة:

$$TOC\% = \frac{TOC_i - TOC_f}{TOC_i} * 100$$

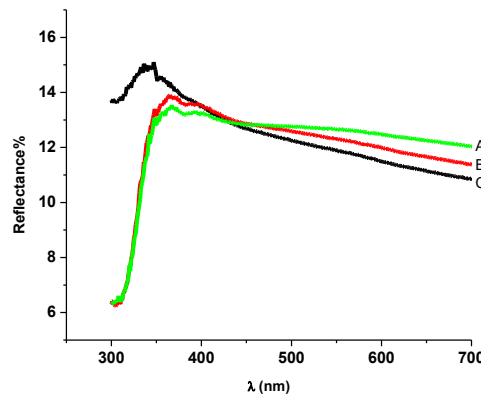
حيث تشير كل من TOC_f و TOC_i إلى نسبة الكربون العضوي الكلي في بداية المعالجة وفي نهاية المعالجة على الترتيب.

3. النتائج والمناقشة:

حُضرت ثلاث أنودات بنتقانة السول جيل، الأنود A (TiO₂/ITO) والأنود المشوب بالنحاس B (TiO₂-Cu/ITO) الأنود الثالث المشوب بالفضة C (TiO₂-Ag /ITO).

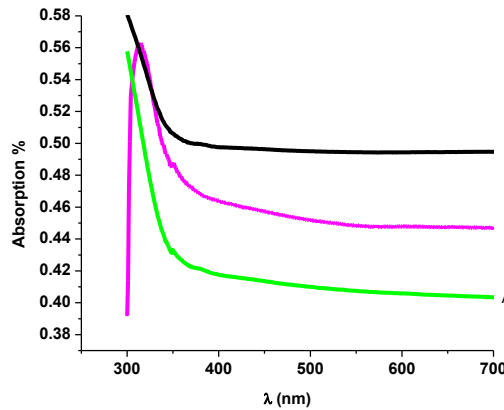
3.1. توصيف الأنودات ضوئياً:

وُصفت الأنودات ضوئياً برسم أطيايف الانعكاسية والإمتصاصية في المجال 300-700nm. تشير النتائج إلى ازدياد الانعكاسية عند الأطوال الموجية المنخفضة، بينما انخفضت عند الأطوال الموجية المرتفعة، كل من الأنودات المشوبة B,C بالمقارنة مع الأنود A الشكل (2).



الشكل (2) طيف الانعكاسية للأنودات المحضرة A,B,C

كذلك ارتفعت قيم الامتصاصية مع انزياحها نحو الأطوال الموجية الأعلى، عند الإضاءة بالنحاس والفضة على الترتيب، بالمقارنة مع أكسيد التيتانيوم غير المشوب الشكل (3)، مما يشير إلى تحسن الامتصاصية في المجال المرئي.



الشكل (3) طيف الامتصاصية للأنودات المحضرة A,B,C

3.2. حساب الفجوة الطاقية Eg:

تعتبر الفجوة الطاقية معياراً مهماً لتحديد مجال عمل الأنود، والذي يُبنى بنوع مصدر الإضاءة المستخدم في تحفيز الأنود، تحسب Eg للأنود A (TiO₂ غير المشوب) بالاعتماد على علاقة Tauc الآتية [25]:

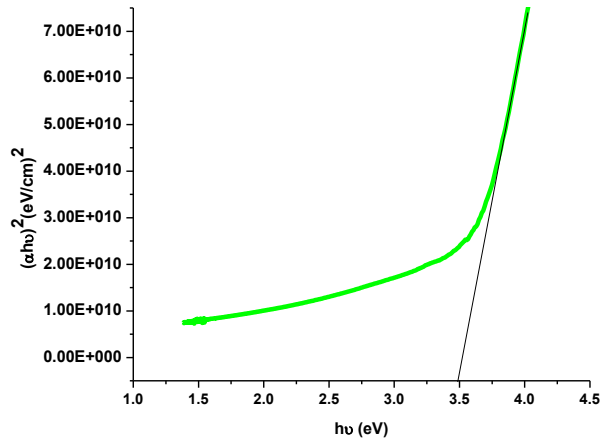
$$ahv = A (hv - E_g)^n$$

حيث أن: (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 التردد. يمكن الحصول على تعيين أكثر دقة للفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم المشوب

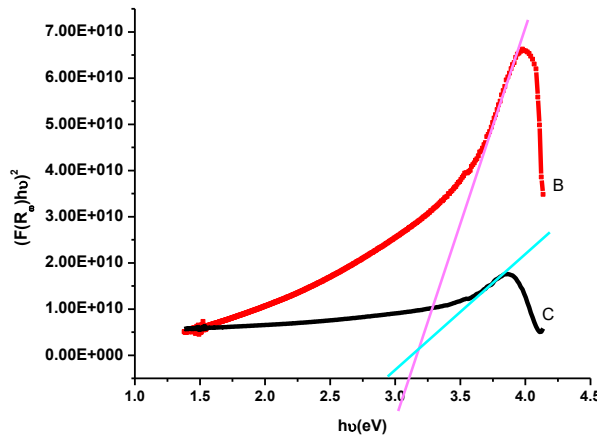
بالاعتماد على أطراف الانعكاس المنتشر وفقاً لنظرية Kuleka-Munk، حيث يتم تحويل أطراف الانعكاس إلى أطراف الامتصاص المقابل من خلال معادلة Kuleka-Munk:

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

حيث $R_{\infty} = \frac{R_{sample}}{R_{standard}}$ ، و S و K معاملات الامتصاص والتشتت على الترتيب، ويتم وضع $F(R_{\infty})$ عوضاً عن α في معادلة Tauc. لحساب الفجوة الطاقية للأنود A، رُسمت تغيرات $(ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ الشكل (4)، بينما رسمت تغيرات $(F(R_{\infty}) h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ الشكل (5) لحساب الفجوة الطاقية للأنود B المشوب بالنحاس، والآنود C المشوب بالفضة، ثم رسم أفضل خط مستقيم للجزء الخطي من الخط البياني، وتم تعيين فجوة الطاقة عن طريق تحديد نقطة تقاطع أفضل مستقيم مع المحور الأفقي $(h\nu)$. كانت قيمة الفجوة الطاقية للأنود A $E_g = 3.50$ eV على الرغم من ابتعاد هذه القيمة عن قيمة الفجوة الطاقية لـ TiO_2 المرجعية من النوع أناتاز $E_g = 3.2$ eV [27]، إلا أنها تتفق مع بعض المرجعيات والتي تفسر أن انزياح قيمة الفجوة الطاقية يعود إلى تأثير كل من حرارة التكليس وسماكة الطبقة المتشكلة [28]. وبالتالي يعزى سبب الانزياح في قيمة الفجوة الطاقية إلى طبيعة المعالجة. وللمقارنة بين الأنودات يجب أن تكون ثخانة الطبقة المتشكلة واحدة في كل الأنودات المدروسة وهذا صعب التطبيق كون أن المعالجة الإضافية بأملاح النحاس والفضة سوف تؤثر على قيمة ثخانة الطبقة، بينت النتائج انخفاض الفجوة الطاقية للأنود B المشوب بالنحاس و الأنود C المشوب بالفضة حيث كانت قيمتها $E_g(Cu) = 3.15$ eV و $E_g(Ag) = 2.95$ eV والتي تتفق مع الدراسات المرجعية على قدرة المعادن الانتقالية على خفض الفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم المشوب بها، مما يحسن كفاءة الخصائص الضوئية في المجال المرئي [29,30].



الشكل (4) المخطط البياني لـ E_g للأنود A



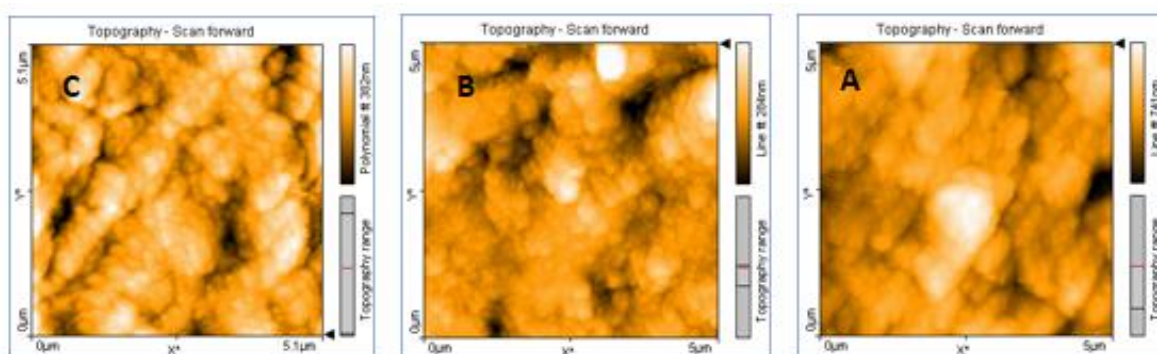
الشكل (5) المخطط البياني لـ E_g للأنودات المشوبة بالنحاس والفضة B و C

3.3. مورفولوجيا السطح (شكل السطح):

توضح الأشكال (6) صوراً ثنائية البعد للأنودات الضوئية A,B,C بواسطة AFM، وبعرض 5µm، وكانت البنية متماسكة مع وجود تكتلات من أكسيد التيتانيوم، التي قلت في كل من الأنودات B,C منها في الأنود A. حيث تقيد الدراسة المورفولوجية في توصيف السطح، لأن ازدياد خشونة تدل على ازدياد المراكز الفعالة للامتزاز على سطح الأنودات وبالتالي كفاءة أعلى للأنود المحضر. يشير الجدول (2) إلى قيم متوسط خشونة السطحية والجذر التربيعي لمتوسط خشونة السطحية لكل من الأنودات، حيث تشير النتائج إلى ازدياد متوسط خشونة السطحية والجذر التربيعي لمتوسط خشونة السطحية من الأنود A إلى الأنود B إلى C بالترتيب، مما يحسن من كفاءة عملية الامتزاز التي تشكل المرحلة الأولى لتدرك الملوثات.

الجدول (2) القيم الوسطية لمعامل خشونة السطحية Sa والجذر التربيعي للخشونة الوسطية Sqrms

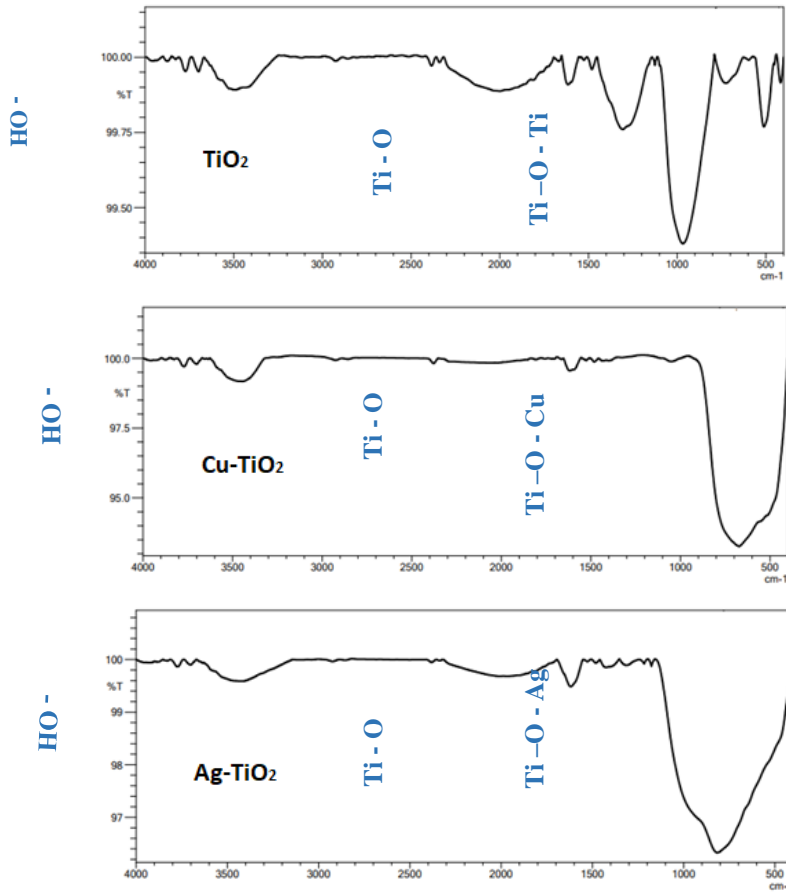
الرمز	الأنود A	الأنود B	الأنود C
Sa	15.654	19.877	21.346
Sqrms	26.233	23.324	29.543



الشكل (6) صورة ثنائية البعد AFM لكل من الأنودات A و B و C

3.4. طيف FTIR للأنودات المحضرة:

تم قياس أطياف FTIR لتحديد تأثير الإشابة على أنماط اهتزاز الشبكة البلورية لكل من الأنود A المحضر بطريقة المحلول الغروي والأنود B المشوب بالنحاس والأنود C المشوب بالفضة على الترتيب في المجال $400-4000\text{cm}^{-1}$. توضح أطياف الأشعة تحت الحمراء للأنود A نطاقات رئيسية في حدود $400-950\text{cm}^{-1}$ ، والتي تشير إلى اهتزاز التمديد للشبكة الجوهريّة Ti-O-Ti غير العضوية [31]، بينما يتوافق النطاق العريض في المجال $400-1000\text{cm}^{-1}$ مع اهتزازات Ti-O-O في الأنود B والأنود C على الترتيب بسبب الإشابة [32]، والذي ينتج عن العيوب التي تحدثها Cu^{+1} و Ag^{+1} في الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم، الذي يمكن تفسيره بأن انزياح التحولات عند 700cm^{-1} بالنسبة للأنود B و عند 800cm^{-1} بالنسبة للأنود C يعود إلى الانزياح غير المتمائل لكل من Ti-O-Ag و Ti-O-Cu بالمقارنة مع طيف الأنود A [33,34] كما هو موضح بالشكل (7). يمثل النطاق العريض عند $3450-3550\text{cm}^{-1}$ نمط تمدد جزيئات H_2O ومجموعات HO، بينما العصابات القوية حول $2370,1630,1400\text{cm}^{-1}$ يتوافق مع وضع الانحناء للمجموعات الوظيفية C=O و O-Ti و C-H على التوالي [35].



الشكل (7) المخطط البياني لـ FTIR للأنودات A,B,C

3.5. تفكيك MB بتقانة PEC تحت أشعة الشمس:

استعمل كل من الأنودات A و B و C في تفكيك MB تحت أشعة الشمس باستعمال وحدة معالجة PEC الموضحة بالشكل (1)، وبتطبيق الشروط الموضحة بالجدول (1). يوضح الجدول (2) النتائج التي تم الحصول عليها، حيث أعطى الأنود C نسب إزالة للون ونسب الكربون العضوي الكلي المزال %TOC أعلى من الأنود B والأنود A، ويعود ذلك إلى قيم الفجوة الطاقية التي تساوي $E_g(\text{TiO}_2)=3.5$ ، $E_g(\text{Ag})=2.95$ و $E_g(\text{Cu})=3.15$ حيث كلما انخفضت الفجوة الطاقية، انخفضت الطاقة اللازمة لتشكيل الثقوب على الأنود وبالتالي إزدادت كفاءة عملية التفكيك.

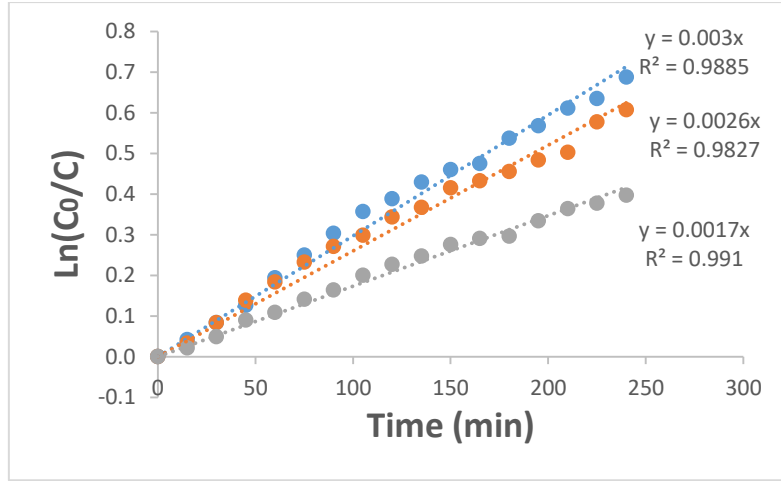
أثبتت نتائج الدراسة التي أجريناها أن تفاعل تفكيك MB تحت التشعيع بأشعة الشمس يتبع معادلة حركية من المرتبة الأولى (First order reaction kinetics)، وذلك في جميع تجارب المعالجة التي تم إجراؤها في هذه الدراسة حيث يحقق تفكيك MB المعادلة التالية:

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

تشير C_0 للتركيز الابتدائي لـ MB (mg/L) عند الزمن t_0 ، وتشير C إلى تركيز الـ MB (mg/L) عند الفاصل الزمني t (min) أثناء عملية المعالجة، وتشير k (Rate constant) (min^{-1}) إلى ثابت سرعة تفكيك MB.

عُين ثابت سرعة التفاعل من ميل المستقيم المنشأ بين $\ln(C_0/C)$ بدلالة زمن عملية المعالجة t، ويوضح الشكل (8) حركية تفاعل تفكيك MB والتي أُجريت وفقاً للشروط الموضحة في الجدول (1). وتبين من الشكل أن المستقيم الممثل لمعادلة الحركية يتصف بخطية جيدة، بالإضافة إلى إزداد قيمة ثابت سرعة التفكك عند الانتقال من الأنود A إلى الأنودات B و C بالترتيب كما هو

موضح بالجدول (2)، تتفق نتائجنا مع المرجعيات التي تُعنى بدراسة التفكيك الحفزي الضوئي [37,36] والتفكيك الحفزي الكهربائي الضوئي [38]، والتي تذكر أن تفاعلات التفكيك الضوئي للملوثات العضوية تتبع حركية من المرتبة الأولى [39,40].



الشكل (8) حركية تفاعل تفكك MB بتقانة PEC باستعمال الأنودات A و B و C

الجدول (2) مقارنة بين الأنودات A و B و C

	الأنود A	الأنود B	الأنود C
E _g	3.5	3.15	2.95
السماعة	400nm	350nm	377nm
نسبة الإزالة	32.76%	45.55%	49.7%
TOC%	18.92%	26.16%	31.22%
k ثابت سرعة التفاعل	17*10 ⁻⁴ min ⁻¹	26*10 ⁻⁴ min ⁻¹	30*10 ⁻⁴ min ⁻¹
الإشابة	لا يوجد	Cu	Ag

4. الاستنتاجات:

حضر عدد من الأنودات الضوئية بطريقة المحلول الغروي Sol-gel، حيث الأنود A من أكسيد التيتانيوم والأنود B من أكسيد التيتانيوم المشوب بالنحاس و الأنود C من أكسيد التيتانيوم المشوب بالفضة. تم توصيف هذه الأنودات بصرياً برسم منحنيات الامتصاصية والانعكاسية، وباستخدام مطيافية FTIR وصفت مورفولوجياً بـ AFM، تشير النتائج أن إشابة أكسيد التيتانيوم بالنحاس خفضت الفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم من E_g(TiO₂)=3.5eV إلى E_g(Cu)=3.15eV، بينما الإشابة بالفضة خفضت الفجوة الطاقية إلى E_g(Ag)=2.95eV استخدمت هذه الأنودات في تفكيك أزرق الميثيلين بتقانة الحفز الكهربائي الضوئي تحت أشعة الشمس. تشير النتائج أن عملية الإشابة حسنت من كفاءة العملية تحت أشعة الشمس، حيث تحسنت نسبة إزالة اللون من 32.76% عند استعمال الأنود A إلى 45.55% عند استعمال الأنود B، ولكن عند استعمال الأنود C أكسيد التيتانيوم المشوب بالفضة تم الحصول على أعلى نسبة إزالة لون والتي بلغت 49.70%، من جهة أخرى بلغت نسبة الكربون العضوي الكلي المزالة TOC% 18.92% و 26.16% و 31.22% لكل من الأنودات A و B و C على الترتيب، مما يضيف على تقانة الحفز الكهربائي الضوئي صفة الاستدامة لإعتماده على طاقة الشمس في عملية التحفيز، ينصح بتعميق الأبحاث التي تدرس عمليات تحضير الأنودات الضوئية المشوبة، ودراسة امكانية استعمال مواد أخرى في الإشابة، لتحسين الخصائص البصرية والمورفولوجية وزيادة نسبة التفكيك للملوثات وتطبيقها في معالجة ملوثات أخرى، بالإضافة إلى إيجاد تطبيقات أخرى لها.

Reference:

- [1] Maulidiyah M, Azis T, Lindayani L, Wibowo D, Salim L O A, Aladin A and Nurdin M, (2019). Sol-gel TiO₂/Carbon Paste Electrode Nanocomposites for Electrochemical-assisted Sensing of Fipronil Pesticide J. Electrochem. Sci. Technol. 10, 394-401.
- [2] Mazloum-ardakani M, Rajabi H, Beitollahi H, Bi B and Mirjalili F, (2010). Voltammetric Determination of Dopamine at the Surface of TiO₂ Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. Int. J. Electrochem. Sci., 5, 147 – 157.
- [3] Ensafi A A, Bahrami H, Rezaei B and Karimi-Maleh H, (2013). Application of ionic liquid-TiO₂nanoparticle modified carbon paste electrode for the voltammetric determination of benserazide in biological samples Mater. Sci. Eng. C33 831–5.
- [4] Kim T-H, Rodríguez-González V, Gyawali G, Cho S-H, Sekino T and Lee S-W (2013). Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method Catal. Today212 75–80.
- [5] Liu D, Tian R, Wang J, Nie E, Piao X, Li X and Sun Z .(2017) Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation. J.Chemosphere185 574–81.
- [6] Wibowo D, Ruslan, Maulidiyah and Nurdin M, (2017). Determination of COD based on Photoelectrocatalysis of FeTiO₃.TiO₂/Ti Electrode IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.267
- [7] Garcia-Segura S and Brillas E, (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.31 1–35.
- [8] Arham Z, Nurdin M and Buchari B, (2016). Photoelectrocatalysis performance of La₂O₃ doped TiO₂/Ti electrode in degradation of rhodamine B organic compound Int. J. ChemTech Res.9 113–20
- [9] Azis T, Nurwahidah A T, Wibowo D and Nurdin M, (2017). Photoelectrocatalyst of Fe co-doped N-TiO₂/Ti nanotubes: Pesticide degradation of thiamethoxam under UV–visible lights Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.8 103–11
- [10] Natsir M, Maulidiyah M, Ansharullah A, Arham Z, Wibowo D and Nurdin M, (2018). Natural Bio pesticide Preparation as Antimicrobial Material Based on Lignin Photodegradation Using Mineral Ilmenite (FeO.TiO₂) Int. Res. J. Pharm.9 170–4.
- [11] Nurdin M, Ramadhan L O A N, Darmawati D, Maulidiyah M and Wibowo D, (2018). Synthesis of Ni, N co-doped TiO₂ using microwave-assisted method for sodium lauryl sulfate degradation by photocatalyst J. Coatings Technol. Res.15 395–402.
- [12] Chen X, Sun H, Zhang J, Guo Y and Kuo D-H. (2019). Cationic S-doped TiO₂/SiO₂ visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation J. Mol. Liq.273 50–7.
- [13] Nurdin M, Azis T, Maulidiyah M, Aladin A, Hafid N A, Salim L O A and Wibowo D, (2018). Photocurrent Responses of Metanil Yellow and Remazol Red B Organic Dyes by Using TiO₂/Ti Electrode IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.367.
- [14] Hikmawati, Watoni A H, Wibowo D, Maulidiyah and Nurdin M, (2017). Synthesis of Nano-Ilmenite (FeTiO₃) doped TiO₂/Ti Electrode for Photoelectrocatalytic System IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.267.
- [15] Shen, S., Chen, J., Wang, M., Sheng, X., Chen, X., Feng, X., & Mao, S. S. (2018). Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. Progress in Materials Science, 98, 299-385.
- [16] Wibowo D, Maulidiyah, Ruslan, Azis T and Nurdin M, (2018). A high-performance electrochemical sensor based on FeTiO₃ synthesis coated on conductive substrates Anal. Bioanal. Electrochem.10.
- [17] S. Penner, (2006) Steps toward the hydrogen economy, Energy 31 33–43.
- [18] Tahir, M., Tasleem, S., & Tahir, B. (2020). Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 45(32), 15985-16038.
- [19] L.S. Yoong, F.K. Chong, B.K. Dutta, (2009).Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light, Energy 34 (10) 1652–1661.
- [20] C.E. Domini, M. Hidalgo, F. Marken, A. Canals, Anal. (2006).Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation. Chim. Acta 561, 210–217.

- [21] Chen JJ, Wu JCS, Wu PC, Tsai DP. (2011). Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting. *J Phys Chem C*; 115:210e6. <https://doi.org/10.1021/jp1074048>.
- [22] Wu MC, Lin TH, Hsu KH, Hsu JF. (2019). Photo-induced disinfection property and photocatalytic activity based on the synergistic catalytic technique of Ag doped TiO₂ nanofibers. *Appl Surf Sci*; 484:326e34.
- [23] Liu R, Wang P, Wang X, Yu H, Yu J. (2012). UV- and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped Ag/Ag (I)-TiO₂ photocatalyst. *J Phys Chem C*; 116:17721e8.
- [24] J. Marugán, P. Christensen, T. Egerton, H. Purnama, (2009). Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 273–283.
- [25] Philippidis, N., Sotiropoulos, S., Efstathiou, A., & Poullos, I. (2009). Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO₂/Ti 178 electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 204(2), 129- 136.
- [26] J. Marugán, P. Christensen, T. Egerton, H. Purnama, Synthesis, (2009). Characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes, *Appl. Catal. B: Environ.* 89, 273–283.
- [27] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst, *Catalysts* 3, 36–73.
- [28] M Ben Karoui, Z Kaddachi, aR Gharbi” (2015). Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films” *Journal of Physics: Conference Series.* 596, 012012.
- [29] Ge MZ, Cao CY, Li SH, Tang YX, Wang LN, Qi N, et al. (2016). In situ plasmonic Ag nanoparticle anchored TiO₂ nanotube arrays as visible-light-driven photocatalysts for enhanced water splitting. *Nanoscale*; 8:5226e34
- [30] Duan Y, Zhang M, Wang L, Wang F, Yang L, Li X, et al. (2017). Plasmonic Ag-TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: the role of oxygen vacancies. *Appl Catal B Environ*; 204:67e77.
- [31] Dao, T.B.T.; Ha, T.T.L.; Do Nguyen, T.; Le, H.N.; Ha-Thuc, C.N.; Nguyen, T.M.L.; Perre, P.; Nguyen, D.M. (2021). Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation. *Chemosphere*, 280, 130802.
- [32] Ananpattarachai J, Kajitvichyanukul P.(2015) Photocatalytic degradation of p,p0 -DDT under UV and visible light using interstitial N-doped TiO₂. *J Environ Sci Health Part B Pestic Food Contam Agric Wastes.* 50:247e60.
- [33] Gogoi D et al., (2019). Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.11,127](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.11.127).
- [34] M.H. Razali, M.N. Ahmad-Fauzi, A.R. Mohamed, S. Sreekantan, (2013) Morphological, Structural and Optical Properties Study of Transition Metal Ions Doped TiO₂ Nanotubes Prepared by Hydrothermal Method. *Int. J. Mater. Mech. Manuf.* 1 314–318.
- [35] Durdu, S.; Cihan, G.; Yalcin, E.; Altinkok, A. (2021). Characterization and mechanical properties of TiO₂ nanotubes formed on titanium by anodic oxidation. *Ceramics International*, 47, 10972–10979.
- [36] Al-Ghouti, M.A.; Da’ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.* 393, 122383.
- [37] Li, Z., Wang, S., Wu, J., & Zhou, W. (2022). Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156, 111980.
- [38] Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Zhang, X., Shen, F., Deng, S., Xiao, H., Yang, X., Yang, G. & Peng, H. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: an overview. *Chemosphere*, 88(2), 145-154.
- [39] Paździor, K., Bilińska, L., & Ledakowicz, S. (2019). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120597.
- [40] Zainal, Z., Lee, C. Y., Hussein, M. Z., Kassim, A., & Yusof, N. A. (2007). Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO₂ thin films. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 73-80.