

## بررسی تجربی کارایی $TiO_2$ لایه‌نشانی شده بر روی آلومینیوم متخلخل در حذف آلاینده‌ها: مقایسه روش‌های PEO و آندایزینگ

فرزانه محمدخانی<sup>۱</sup> و سیروس خرم<sup>۱\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۶، ش ص: ۹۵-۱۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۰)

### چکیده

هدف از انجام کار حاضر، تهیه بستر مناسب برای لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک فوتوکاتالیست بر روی آلومینیوم است. به دلیل چسبندگی ضعیف فوتوکاتالیست‌ها بر روی آلومینیوم امکان لایه‌نشانی روی آن وجود ندارد و یا عمر بسیار کمی دارد. به همین دلیل در این مطالعه چسبندگی بین دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) و بستر آلومینیومی با ایجاد منافذ میکرونی بر روی سطح بستر با استفاده از دو روش آندایزینگ و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) افزایش داده شده و نتایج دو روش مقایسه شده‌اند. آزمایش‌هایی به منظور بررسی میزان حذف رنگینه با گذشت زمان با استفاده از محلول آبی رنگ رودامین ۶G و در حضور تابش نور فرابنفش UV انجام شد. همچنین تصاویر SEM از سطح بسترهای آلومینیوم لایه‌نشانی شده با  $TiO_2$  تهیه گردید. نتایج مطالعه نشان داد که تراکم منافذ روی سطح آلومینیوم در روش PEO بیش‌تر از روش آندایزینگ معمول بوده و در نتیجه حذف رنگینه در روش PEO بیش‌تر بوده است. علاوه بر این با این‌که حذف رنگینه در روش PEO نسبت به روش آندایزینگ افزایش یافته است، زمان کل فرآیند و انرژی مصرفی در این روش به خصوص در حالت پالسی کم‌تر از روش آندایزینگ است.

**واژه‌های کلیدی:** اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، آندایزینگ، دی‌اکسید تیتانیوم، رودامین ۶G، لایه‌نشانی.

<sup>۱</sup> - پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: [skhorram@tabrizu.ac.ir](mailto:skhorram@tabrizu.ac.ir)

## پیشگفتار

اکسیداسیون الکترولیتی پلازما<sup>۱</sup> (PEO) یک روش نویدبخش برای ایجاد پوشش سرامیک مانند عمدتاً بر روی فلزات سبک مانند آلیاژهای آلومینیوم، منیزیم و تیتانیوم است که بر پایه آندایزینگ معمول می‌باشد. در این روش پوشش‌ها تحت ولتاژ بالا تشکیل می‌شوند که در این شرایط تخلیه‌های الکتریکی کوتاه مدت در مرز الکترولیت و فلز اتفاق می‌افتد و باعث تبدیل فلز به لایه اکسیدی می‌شود [۱].

مکانیسم تشکیل پوشش‌های PEO به دلیل وقوع واکنش‌های الکتریکی، گرمایی و شیمیایی پیچیده است. پوشش‌ها می‌توانند ضخامتی در حدود چند میکرون داشته باشند که بسته به شرایط تشکیل پوشش، متشکل از گونه‌های مشتق شده از بستر و الکترولیت هستند. ماده پوشش در محل‌های تخلیه الکتریکی روی فلز تولید می‌شود و باعث ایجاد چگالی جریان، فشار و دمای بسیار بالا در محل می‌شود. ماهیت تخلیه الکتریکی در طی فرآیند PEO می‌تواند تغییر کند که منجر به تغییرات بزرگ در مورفولوژی پوشش می‌شود. به دلیل ماهیت رشد پوشش، ماده پوشش شامل منافذ بسیاری است که توسط کانال‌های تخلیه ایجاد و منجر به رشد پوشش می‌شوند. مکانیسم تشکیل ماده پوشش متشکل از چندین فرآیند شامل اکسیداسیون آندی، اکسیداسیون گرمایی، تجزیه شیمیایی در اثر گرما و واکنش گونه‌های الکترولیت و بستر در داخل پلاسمای ایجاد شده بوسیله تخلیه‌های الکتریکی می‌باشد [۲].

برخی از مزایای PEO در ادامه آورده شده است. این روش امکان ایجاد پوشش را بر روی سطوحی با هندسه پیچیده و اندازه بزرگ فراهم می‌آورد و نیازمند تجهیزات پیچیده، ایجاد خلا و اتمسفر کنترل شده نیست. همچنین در بیشتر موارد نیازی به فرآیندهای پیش‌اصلاح برای ایجاد پوشش بر روی سطوح فلزی نیست. الکترولیت در حین فرآیند در دمای اتاق قرار دارد و فرآیند در مدت زمان کوتاهی (معمولاً ۵ تا ۳۰ دقیقه) انجام می‌شود. در این روش لایه‌ای از اکسید فلز تحت فرآیند بین بستر فلز و لایه بیرونی تشکیل می‌شود. این لایه اکسیدی دارای خواص محافظتی است و چسبندگی بالایی به فلز دارد.

فناوری PEO چشم‌انداز عملی خوبی برای ایجاد پوشش‌های اکسیدی محافظتی چندجزئی با مشخصات به‌خصوص مانند خاصیت فرومغناطیسی دارد [۳]. پوشش‌های ایجاد شده با روش PEO کاربردهای وسیعی در بخش‌های مختلف صنعتی مانند خودروسازی، هوا فضا، دریایی، نساجی، الکترونیک و ... و همچنین زیست-پزشکی، دندانپزشکی و مواد کاتالیزوری دارند.

فاضلاب‌های نساجی شامل رنگ‌ها، رنگدانه‌ها، محصولات دارویی، مواد شیمیایی صنعتی و ترکیبات آلی مختلف هستند [۴]. تخمین زده می‌شود که هر ساله ۱۲٪ از رنگ‌های نساجی مصنوعی مانند قرمز نیلی، رودامین ب، متیلن آبی، اریکروم سیاه و متیل نارنجی در عملیات تولید و پردازش از دست می‌روند و ۲۰٪ از این رنگ‌های از دست رفته از طریق فاضلاب‌های حاصل از فرایند اصلاح فاضلاب‌های صنعتی، وارد محیط زیست می‌شوند. با افزایش استفاده از رنگ‌های مصنوعی از آنجا که اکثر رنگ‌ها و محصولات حاصل از تخریب آن‌ها ممکن است برای پستانداران سرطان‌زا و سمی باشند حذف رنگ از فاضلاب‌ها به یک حوزه مهم و چالش برانگیز از تحقیقات تبدیل شده است [۵]. رنگ رودامین ۶G ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) که به عنوان یک مدل در این مطالعه برای ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها انتخاب شده است، یک رنگ سمی و مصنوعی است که به طور گسترده به عنوان رنگدانه در صنعت تولید پارچه‌ها استفاده می‌شود و ویژگی سرطان‌زایی این ترکیب از نظر پزشکی اثبات شده است [۶]. بنابراین حذف چنین ترکیبی از پساب خروجی صنایع وابسته قبل از ورود به محیط زیست ضروری و اجتناب‌ناپذیر است، به گونه‌ای که استراتژی‌های مختلفی ارائه شده است [۷-۱۰].

برای حذف رنگ‌ها، روش‌های اصلاح بیولوژیکی و شیمیایی معمول به کار گرفته شده‌اند؛ اما این فرآیندها نسبتاً بی‌اثر هستند. در این زمینه یک راه حل می‌تواند استفاده از روش اصلاح جذبی باشد که روشی ساده و موثر برای حذف مواد سمی از محلول‌های آبی است. در این روش کربن فعال شده به عنوان یک جاذب موثر در حذف یون‌های غیرآلی، فلزات سنگین و ترکیبات آلی از محلول‌های آبی بکار گرفته می‌شود. اصلاح جذبی روی مواد زیست تخریب پذیر [۱۱] نسبت به دیگر جاذب‌های معمول مورد استفاده مانند کربن فعال شده صرفه

<sup>۱</sup> -Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

می‌شود، یکی از اشکالات اصلی آن‌ها حذف بعدی سوسپانسیون  $TiO_2$  است که موجب افزایش قابل توجه مدت و هزینه فرآیند می‌شود. از این رو ایده لایه نشانی (ثابت کردن) کاتالیزور  $TiO_2$  بر روی یک بستر ارزان قیمت مانند آلومینیوم می‌تواند این مشکل را حل کند.

در کنار بسیاری از مزایای آلیاژهای آلومینیومی، ضعف آن‌ها در خواص مکانیکی و تریبولوژیکی واضح است. با توجه به افزایش تقاضا برای استفاده از آلومینیوم در صنعت، یکی از راه‌های بهبود خواص تریبولوژیکی آن، اصلاح سطح آن با استفاده از پوشش‌های مناسب است. برای این منظور، روش‌های مختلف اصلاح سطح از جمله روش PEO برای تهیه این پوشش‌ها روی بسترهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱-۲۳]. سرعت رشد بالای پوشش، مقاومت چسبندگی عالی، سختی بالا و ویژگی‌های تریبولوژیکی عالی، برخی از مزایای روش PEO است که پتانسیل این روش را برای حل ضعف‌های تریبولوژیکی بسترهای آلومینیومی نشان می‌دهد [۲۴].

از طرفی آلومینا (آلومینیوم اکسید) به دلیل ساختار به خوبی توسعه یافته‌ی مزومتخلخل و ماکرومتخلخل به طور گسترده‌ای به عنوان تکیه‌گاه (پشتیبان) برای کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. بهرامیان<sup>۳</sup> و همکاران [۲۵] به بررسی ویژگی‌های پوشش نانوکامپوزیت  $Al_2O_3/TiO_2$  تولید شده توسط روش PEO پرداختند و نشان دادند که پوشش‌های کامپوزیت PEO رفتارهای خوردگی و خواص مکانیکی مانند سختی و سفتی بهتری نسبت به پوشش‌های بدون کامپوزیتی PEO دارند. آلومینای تشکیل شده توسط فرآیند PEO روی فلز آلومینیوم می‌تواند بستر مناسبی برای چسبیدن نانو ذرات  $TiO_2$  باشد.

بنابراین در کار حاضر به منظور صرفه‌جویی در زمان و هزینه و حذف مرحله‌ی جداسازی ذرات تیتانیوم، از بستر آلومینیوم برای لایه‌نشانی نانو ذرات  $TiO_2$  استفاده شده است. دی‌اکسید تیتانیوم ثابت شده بر روی بستر آلومینیوم بعداً به راحتی می‌تواند از مخلوط واکنش جدا شود. یکی از مشکلات لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیوم، چسبندگی آن به بستر آلومینیومی است. برای حل این مشکل با ایجاد منافذ میکرونی و با استفاده از دو روش

اقتصادی بیشتری دارد [۱۲]. همچنین اگر جذب منجر به حذف رنگ از فاصلاب شود زمانی که ماده جاذب اشباع شده به زمین منتقل می‌شود، دوباره هوا و خاک آلوده می‌شود و باعث ایجاد آلودگی ثانویه می‌شود. یکی از راه‌های از بین بردن آلاینده‌ها بدون تولید مواد سمی ثانویه استفاده از فوتوکاتالیست‌ها است.

دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) فوتوکاتالیستی است که به طور گسترده در تکنولوژی تصفیه آب استفاده می‌شود [۱۳-۱۶] و به دلیل خواص اپتیکی و الکتریکی ذاتی و پایداری شیمیایی از نظر تجاری قابل قبول‌ترین فوتوکاتالیست است [۱۷]. همچنین دی‌اکسید تیتانیوم یک ماده فراوان و بی‌خطر برای محیط زیست است که دارای خواص الکتروشیمیایی مطلوب برای تعداد زیادی از کاربردها از جمله سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیوم یونی، بایوسنسورها و تفکیک آب الکتروشیمیایی است.

فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  مربوط به پارامترهای ذاتی آن مانند ساختار، مرکز باز ترکیب<sup>۱</sup>، هیدروکسیل-های سطحی، بلورینگی و ... [۱۸] و پارامترهای خارجی مانند غلظت آلاینده، طبیعت آلاینده، PH، حضور نمک-های معدنی و ... است [۱۹].

بیش‌تر تحقیقات مربوط به تجزیه فوتوکالیستی آلاینده‌های آلی روی سیستم‌های  $TiO_2$  مایع انجام شده است. در این سیستم‌ها از سوسپانسیون آبی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده می‌شود. استوجادینوویچ<sup>۲</sup> و همکاران [۲۰] به بررسی مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی و فازی پوشش‌های  $TiO_2$  دوپ شده با تریبوم با اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تیتانیوم در محلول آبی  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  با افزودن پودر  $Tb_4O_7$  پرداختند. اجزای اصلی تشکیل دهنده پوشش‌ها عبارت بودند از  $Ti$ ،  $O$ ،  $P$  و  $Tb$ . نتایج مطالعه نشان داد که فعالیت کاتالیستی پوشش‌های  $Tb^{3+}$  دوپ شده بر روی  $TiO_2$  در زمان کوتاه بهتر از پوشش‌های  $TiO_2$  خالص در همان شرایط بوده است و بالاترین فعالیت کاتالیستی برای پوشش‌های ایجاد شده بعد از گذشت یک دقیقه از فرآیند PEO مشاهده شد. اگرچه این سیستم‌های مایع دارای مساحت سطح فعال بالا هستند که منجر به افزایش میزان تجزیه

<sup>۱</sup> - Recombination center

<sup>۲</sup> - Stojadinovic

<sup>۳</sup> - Bahramian

g ۰/۵ از  $TiO_2$  پودر تجاری Degussa P25 با ml ۲/۲۷ آب مقطر و ml ۰/۲۳ استیل استون مخلوط شدند و مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس یک قطره تیریتون ۱۰۰-x<sup>۱</sup> به عنوان حلال و به منظور ایجاد مخلوط یکنواخت و همگن به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل در هم‌زن مغناطیسی به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد [۲۶]. مخلوط به دست آمده حالت خمیری داشت. برای چسبندگی مناسب روی فیلم‌ها روند تمیز کردن آن‌ها بسیار مهم است. در اینجا از دستگاه اولتراسونیک برای تمیز کردن سطح نمونه‌ها استفاده شده است. بسترهای آلومینیومی ابتدا با آب و صابون سپس با آب مقطر و سپس با الکل و در نهایت با استون هر کدام به مدت ۴۸۰s در تمیز کننده اولتراسونیک شستشو داده شدند و بعد از خشک شدن،  $TiO_2$  خمیری به دست آمده با استفاده از روش غوطه‌وری روی بسترهای آلومینیوم متخلخل رسوب داده شد.

فیلم‌های بدست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای °C ۱۲۰ به منظور تبخیر حلال در کوره قرار داده شد. سپس دمای کوره با سرعت ثابت ۵ °C/min تا °C ۴۵۰ افزایش داده شد. بعد از رسیدن به این دما نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای °C ۴۵۰ در کوره حرارت داده شده و سپس در دمای اتاق خنک شدند [۲۶].

برای اطمینان از چسبندگی مناسب لایه  $TiO_2$  روی آلومینیوم، نمونه‌های انتخابی به مدت ۳ روز در داخل آب قرار داده شدند و به منظور ایجاد جریان در آب از پمپ هوا برای هوادهی استفاده شد. پس از سه روز هیچ گونه ورقه شدن یا ریزش در لایه‌های  $TiO_2$  مشاهده نشد و لایه پوشش داده شده چسبندگی بسیار خوبی از خود نشان داد. پس می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها از نظر چسبندگی در مقابل جریان آب قابل اطمینان هستند.

تجزیه نوری زمانی آغاز می‌شود که ماده تحت تابش نوری با طول موج برابر یا بالاتر از مقدار شکاف باند قرار گیرد. از آن جا که اختلاف تراز  $TiO_2$  در اینجا ۳/۲ eV است نیازمند تابش نور UV است. تحت تابش نور UV فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  از تزریق الکترون‌ها به باند رسانش  $(TiO_2(e_{CB}^-))$  که باعث به جا ماندن حفره‌هایی

آندایزینگ و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر روی سطح بستر آلومینیومی، چسبندگی بین دی-اکسید تیتانیوم و بستر افزایش داده شده است. علاوه بر این مساحت سطح بالای این نوع پوسته‌های متخلخل در مقایسه با پوسته‌های با سطوح تخت، باعث افزایش جذب فوتوکاتالیست شده است. تفاوت منافذ ایجاد شده در دو روش با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین دو بستر بدست آمده از دو روش PEO و آندایزینگ از دیدگاه زمان و انرژی مورد نیاز و همچنین تغییر در میزان کاهش آلاینده‌گی توسط  $TiO_2$  لایه-نشانی شده ارزیابی شده است.  $TiO_2$  یک فوتوکاتالیست خودتمیزشونده است که با تابش نور UV فعال می‌شود. نمونه‌های تهیه شده در این مطالعه در تصفیه آب و هوا کاربرد دارند و به عنوان مثال می‌توان از آن‌ها در نمای ساختمان‌ها جهت تصفیه هوای محیط استفاده کرد.

## مواد و روش‌ها

برای به دست آوردن ولتاژ و جریان مناسب پلاسمایی و آندایزینگ، قطعات آلومینیوم در ابعاد مختلف برش داده شده و از آن‌ها به عنوان آند و کاتد استفاده شده است. از محلول آبی اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف به عنوان الکترولیت استفاده شده است. برای بدست آوردن شرایط آندایزینگ و PEO، نمودارهای ولتاژ-جریان برای غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید و طول‌های مختلف الکتروود آلومینیوم (آند) تخت داخل الکترولیت رسم شدند. ورقه‌های آلومینیومی در غلظت‌های الکترولیت مختلف و در ولتاژها و جریان‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند تا مناسب‌ترین زیرلایه‌ها (بسترها) برای رسوب فیلم‌های  $TiO_2$  انتخاب شوند. مشخصات نمونه‌های مناسب برای رسوب  $TiO_2$  در جدول (۱) آورده شده است.

بعد از انتخاب نمونه‌های مناسب، دی‌اکسید تیتانیوم پودری روی بسترهای آلومینیومی با استفاده از روش غوطه‌وری رسوب داده شد، به گونه‌ای که نمونه با سرعت مشخص به مدت ۶ s در داخل مخلوط قرار داده شده و ۴۰ s بیرون نگه داشته می‌شود. این عمل سه بار تکرار می‌شود تا کار لایه نشانی به پایان برسد. مواد استفاده شده در این روش به شرح زیر بودند:

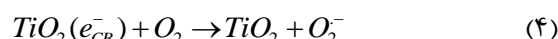
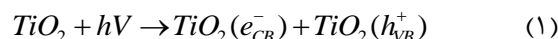
<sup>۱</sup> -Triton x-100

رودامین کلره پودری با غلظت  $2 \times 10^{-6}$  M استفاده شده است [۲۸].

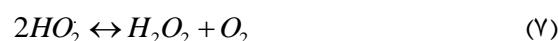
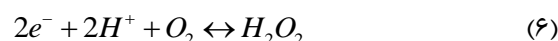
محلول مادری که از حل کردن رنگینه در حلال تهیه شده است در سلول مورد نظر ریخته شد. در این مطالعه از سلول کوارتز استفاده شده است. چون کوارتز در ناحیه ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر جذب قابل توجهی ندارد از این سلول برای طیف برداری استفاده شده است.

قبل از پر کردن سلول، سلول با دقت با استن، الکل و حلال مورد استفاده شسته شده است تا دقت اندازه‌گیری‌ها در حد قابل قبولی باشد؛ چرا که میزان ناخالصی‌های موجود در سلول در این صورت به حداقل خواهد رسید. پس از آماده‌سازی محللول‌ها در سلول‌های مناسب، نمونه‌های مورد نظر در سلول‌ها قرار داده شده و در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه جلوی لامپ UV قرار گرفتند و پس از هر بار سلول در جای خود در دستگاه اسپکتروفوتومتر دو شعاعی قرار داده شد تا طیف جذبی از محللول گرفته شود. داده‌های خروجی شدت جذب در هر طول موج را نشان می‌دهند. با آنالیز داده‌های خروجی طیف جذبی برحسب طول موج قابل مشاهده خواهد بود. این طیف ثبت شده نشان می‌دهد که بیشینه جذب در چه طول موجی اتفاق افتاده است.

در باند ظرفیت  $(TiO_2(h_{VB}^+))$  می‌شود نتیجه می‌شود. این الکترون‌ها و حفره‌ها امکان تشکیل گونه‌های فعال مانند  $O_2^{\cdot-}, HO_2^{\cdot}, OH^{\cdot}$  را می‌دهند که در تخریب آلاینده‌ها دخیل هستند [۲۷].



به‌علاوه یک گام مهم در مکانیسم تجزیه نوری تولید  $H_2O_2$  در نتیجه واکنش‌های زیر است:



$H_2O_2$  همچنین ممکن است برای تولید گونه‌های فعال  $OH^{\cdot}$  تجزیه (نوری) شود. تجزیه  $H_2O_2$  روی سطوح  $TiO_2$  تحت تابش نور UV به طور معمول به منظور مطالعه مکانیسم‌های تجزیه نوری توسط روش‌های پیچیده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است [۲۷].

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها به‌وسیله تخریب محللول آبی رنگ Rh6G در حضور تابش نور فرابنفش UV بررسی شد. در این مطالعه از محللول آبی

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های مناسب برای رسوب  $TiO_2$

نمونه	غلظت (M)	نحوه تکرار	ولتاژ تکرار (v)	نوع فرآیند	جریان (A)	مساحت آند (cm <sup>2</sup> )	مساحت کاتد (cm <sup>2</sup> )	چگالی جریان (A/cm <sup>2</sup> )
شماره ۱	۰/۲	۲ دقیقه جریان پیوسته	۹۸	PEO	۴-۶	۲×۱	۲×۰/۵	۲-۳
شماره ۲	۰/۲	۲ دقیقه جریان پیوسته	۳۰	آندایزینگ	۱۷/۴-۴۰/۱۷	۲×۱	۲×۰/۵	۱/۲-۲/۰۸۵
شماره ۳	۰/۲	۹ ثانیه جریان پالسی	۷۵	PEO	۱۱-۱۴	۲×۱	۲×۰/۵	۵/۷-۵
شماره ۴	۰/۲	۱ دقیقه جریان پیوسته	۱۰۶	PEO	۱۷-۱۹	۲×۱	۲×۰/۵	۸/۹-۵/۵

### نتایج و بحث

همان‌گونه که قبلاً توضیح داده شد، برای سنجش فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، از تخریب محلول آبی رنگ رودامین ۶G در حضور تابش نور UV استفاده شده است. در شکل‌های ۱ تا ۵ نمودارهای جذب نسبت به طول موج برای شاهد و تعدادی از نمونه‌ها آورده شده است. لازم به ذکر است که در این نمودارها منحنی‌ها با فاصله زمانی ۵ دقیقه رسم شده‌اند.

با استفاده از مقادیر ماکزیمم جذب بدست آمده از نمودارهای بالا، نمودارهای میزان حذف بر حسب زمان (با استفاده از نرم‌افزار MATLAB) برای نمونه‌های انتخاب شده در شکل (۶) آورده شده است.

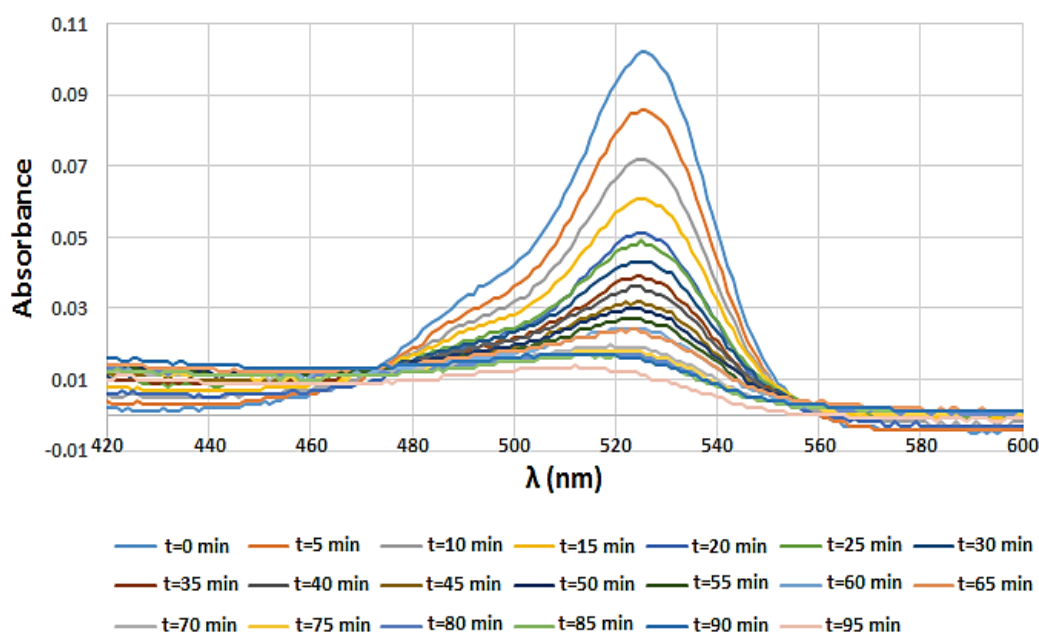
با مقایسه نمودارهای درصد حذف بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف مشاهده می‌شود که نمونه‌هایی که سطح‌شان با استفاده از اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) متخلخل شده بودند میزان حذف رنگینه‌ی بسیار بهتری نسبت به نمونه‌هایی که با استفاده از آندایزینگ معمول متخلخل شده بودند نشان می‌دهند. به‌گونه‌ای که نمونه‌های پلاسمایی در مدت زمان ۹۰ دقیقه قادر به حذف نزدیک به ۹۰٪ رنگینه شدند در حالی که برای نمونه‌ی آندایزینگ این مقدار ۶۰٪ بود.

طیف‌سنجی جذبی اشعه فرابنفش برای توصیف تخریب Rh6G تحت تابش اشعه فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها تحت شرایط محیطی و با توجه به کاهش حداکثر رنگ Rh6G جذب شده روی فیلم‌ها در طول زمان مورد بررسی قرار گرفت. درصد رنگ حذف شده در طول زمان توسط معادله زیر محاسبه شده است [۲۹ و ۳۰]:

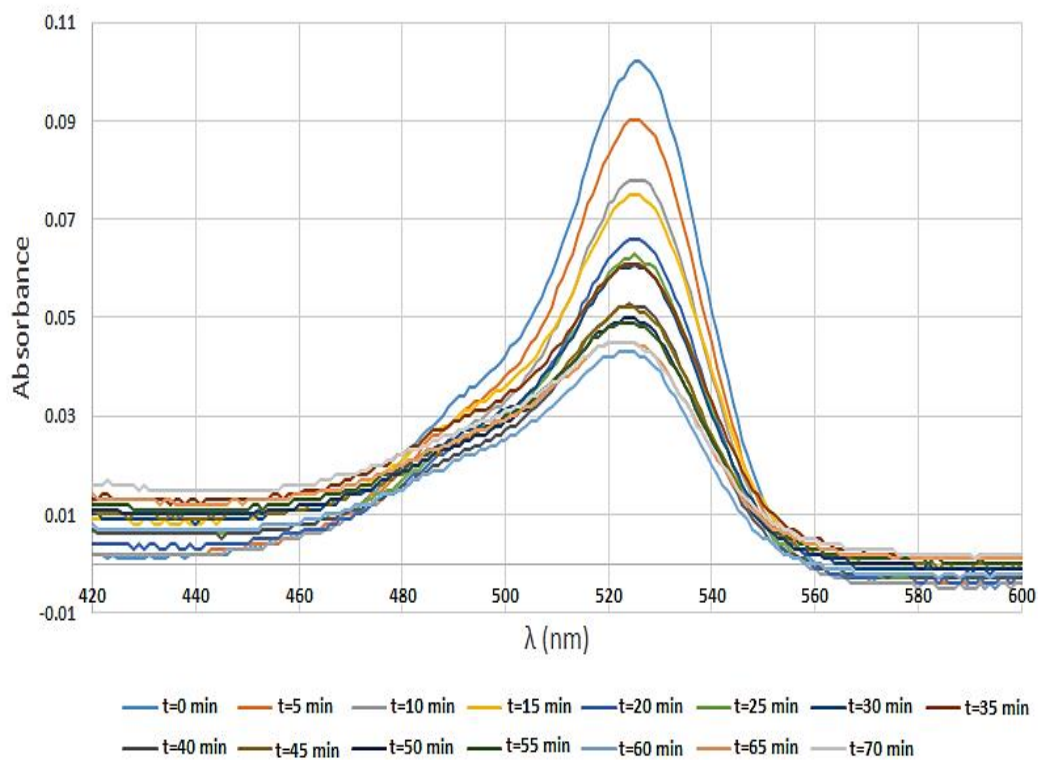
$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (۸)$$

که در آن  $C_0$ ،  $C_t$ ،  $A_0$ ،  $A_t$  غلظت [mg/L] و جذب رنگ برای زمان واکنش به ترتیب 0 و t است.

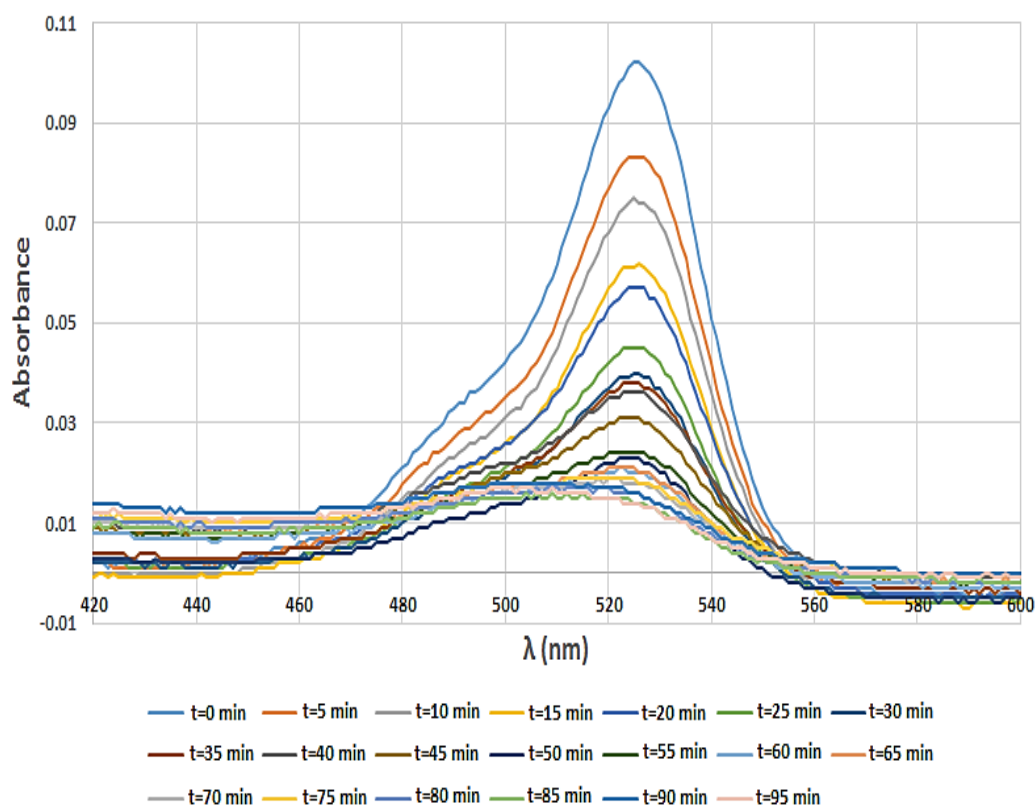
لازم به ذکر است که آزمایش تجزیه Rh6G بر اثر نیروی تابشی قبل از آزمایش‌های فوتوکاتالیستی انجام شد تا پایداری آن تحت تابش اشعه ماورا بنفش بررسی شود. هیچ گونه تغییر قابل توجهی در نمودار جذب محلول با توجه به ثبات رنگ در چنین شرایطی مشاهده نشد که تضمین می‌کند که فرایند تخریب تنها ناشی از تاثیر کاتالیست است. همچنین نمودار جذب محلول در غیاب نمونه و اشعه فرابنفش (تست تاریک) نسبت به طول موج به مدت ۱۰۰ دقیقه رسم شد و از میانگین مقادیر ماکزیمم جذب به عنوان شاهد استفاده شد.



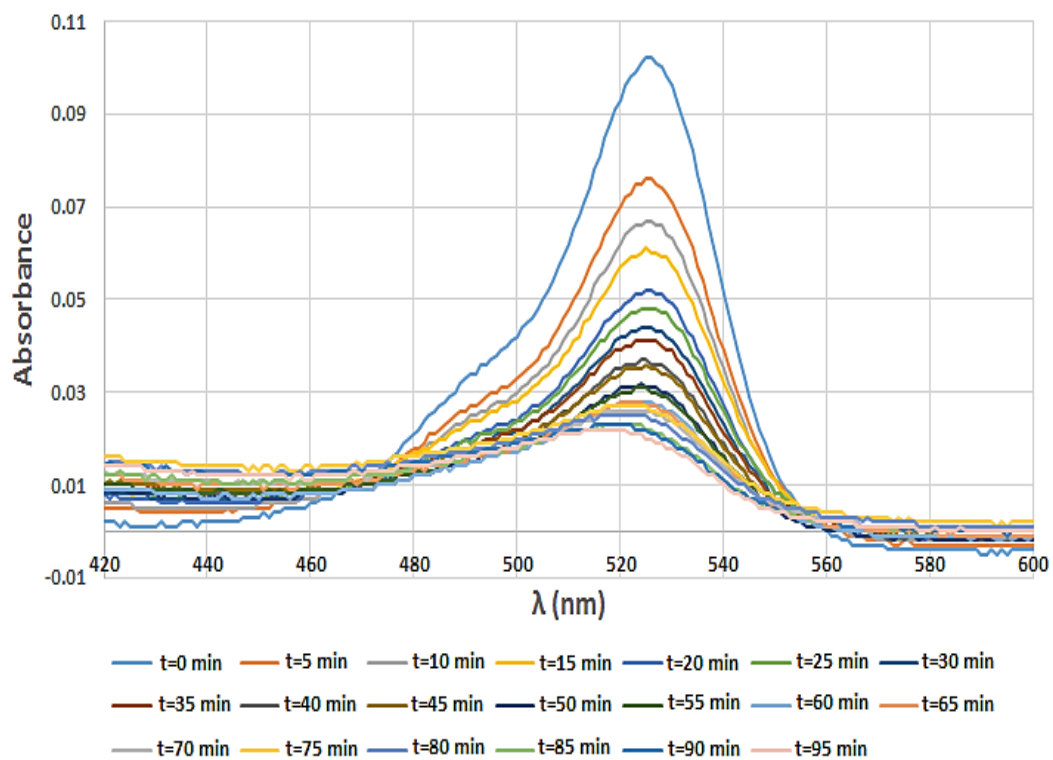
شکل ۱- نمودار میزان جذب بر حسب طول موج نمونه شماره ۱ تحت تابش نور UV



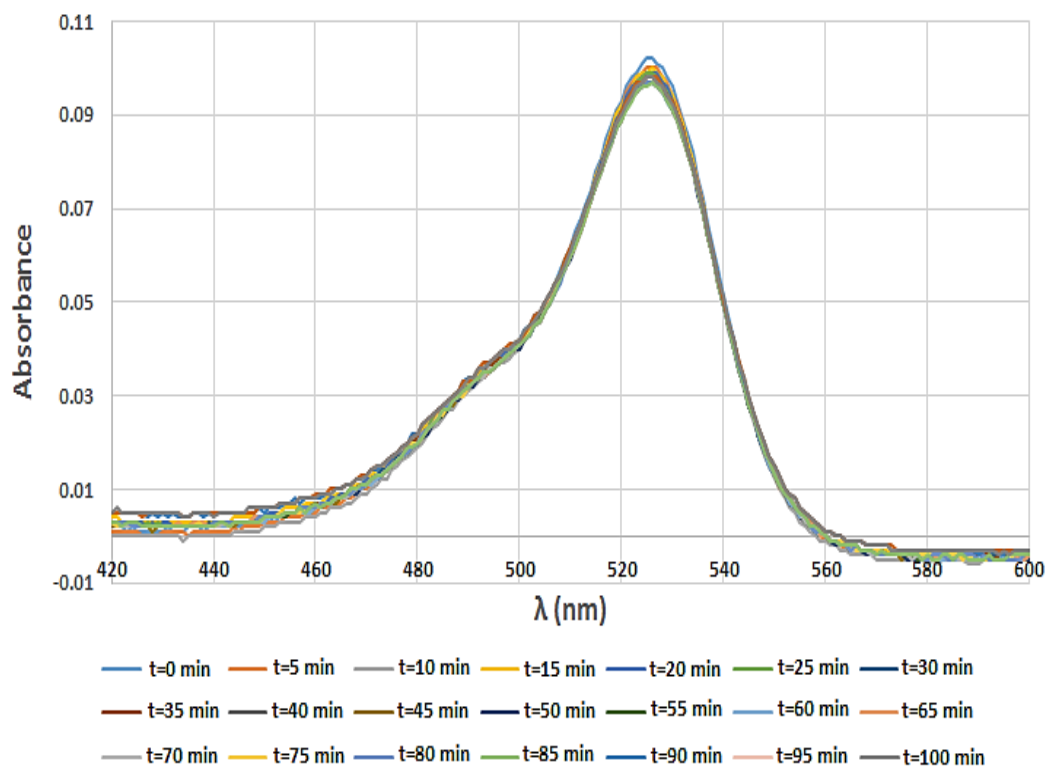
شکل ۲- نمودار میزان جذب بر حسب طول موج نمونه شماره ۲ تحت تابش نور UV



شکل ۳- نمودار میزان جذب بر حسب طول موج نمونه شماره ۳ تحت تابش نور UV

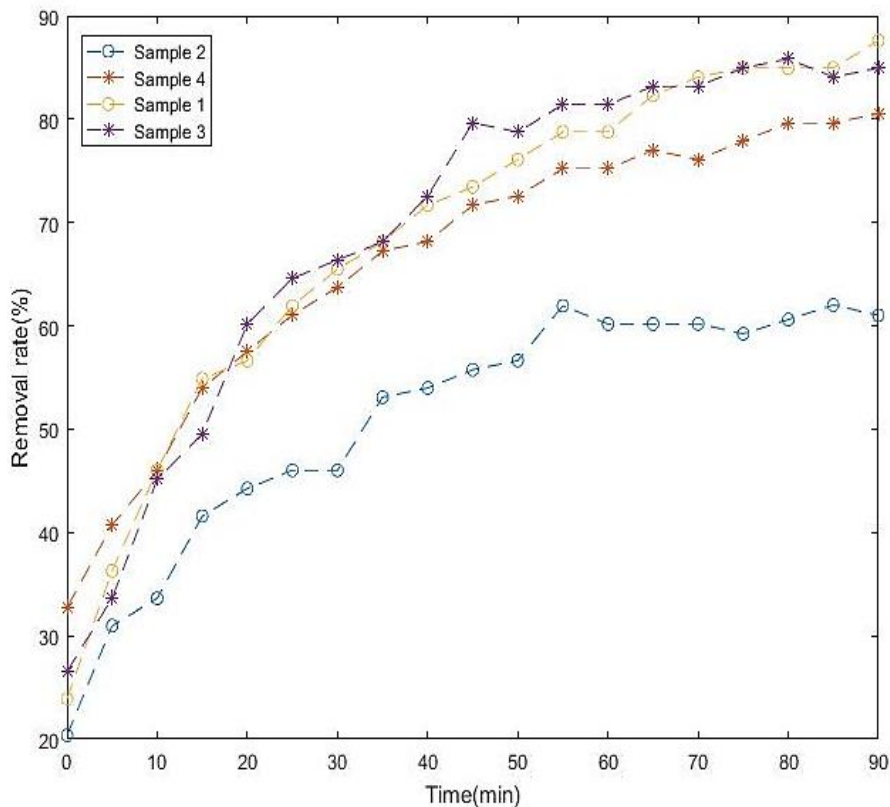


شکل ۴- نمودار میزان جذب بر حسب طول موج نمونه شماره ۴ تحت تابش نور UV



شکل ۵- نمودار میزان جذب بر حسب طول موج نمونه شاهد تحت تابش نور UV





شکل ۶- نمودار مقایسه‌ای میزان حذف بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف

نتیجه حذف بیش‌تر رنگینه شده است که از نمودارها به وضوح قابل مشاهده است. قابلیت بازیافت یا استفاده دوباره از نمونه، یکی از مهم‌ترین عوامل در تحقیقات کاتالیزوری است. در اینجا نمونه‌ها در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه در داخل محلول رنگینه قرار داده شدند و این کار به مدت ۹۰ دقیقه ادامه یافت. نمودارهای میزان جذب بر حسب طول موج نشان می‌دهند که فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه تقریباً ثابت بوده و این تایید می‌کند که  $TiO_2$  آبشویی نشده و چسبندگی بسیار خوبی داشته است و نمونه قابلیت بازیافت و استفاده مجدد دارد. این نتایج همچنین ثابت  $TiO_2$  لایه‌نشانی شده روی آلومینیوم را تایید می‌کنند.

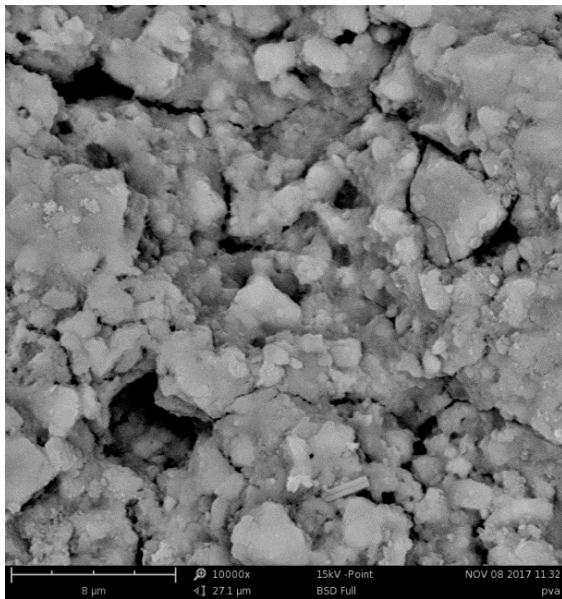
#### زمان مورد نیاز و انرژی مصرفی

جدول (۲) زمان مورد نیاز برای متخلخل‌سازی هر کدام از نمونه‌ها و میزان انرژی مصرفی برای فرآیندهای PEO و آندایزینگ را نشان می‌دهد.

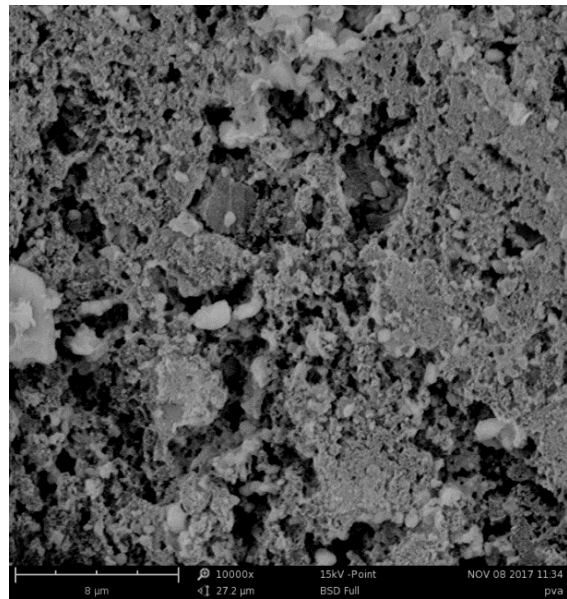
با توجه به اینکه شرایط لایه‌نشانی و ماده اکسید تیتانیوم در هر دو روش یکسان بوده است. لذا میزان حذف فقط می‌تواند به ساختار لایه‌های ایجاد شده بر روی آلومینیوم بستگی داشته باشد. این ساختارها به افزایش سطح در اثر ایجاد خلل و فرج‌های ایجاد شده بر روی آلومینیوم در دو روش ذکر شده بستگی دارد. بنابراین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM) سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۷) تصاویر SEM از سطح نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که تراکم منافذ روی سطح آلومینیوم در روش PEO بیش‌تر از روش آندایزینگ معمول است. تخلخل بیش‌تر در روش PEO، باعث افزایش مساحت سطح بستر شده است و در نتیجه میزان جذب فوتوکاتالیست  $TiO_2$  در لایه‌نشانی با استفاده از روش غوطه‌وری بیش‌تر شده است. افزایش مقدار فوتوکاتالیست، باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و در

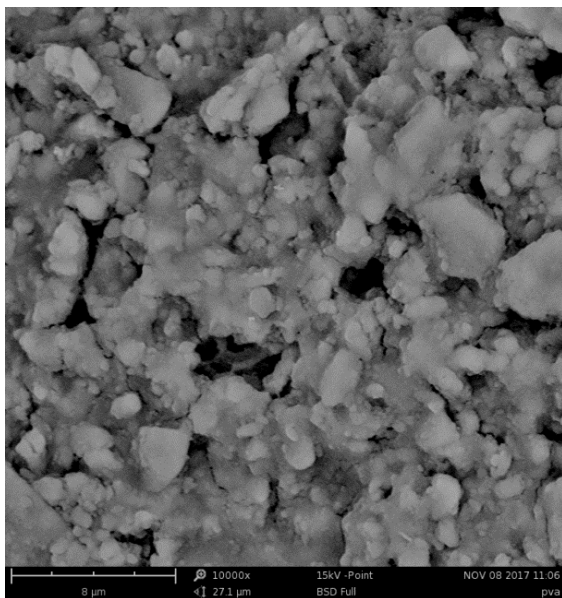
<sup>۱</sup>-Scanning Electron Microscope (SEM)



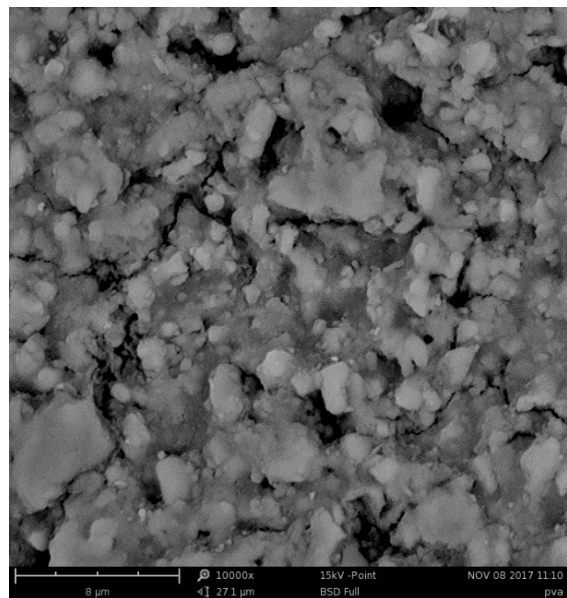
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر برای الف) نمونه‌ی شماره ۱، ب) نمونه‌ی شماره ۲، ج) نمونه‌ی شماره ۳ و د) نمونه‌ی شماره ۴

نسبت به نمونه‌ی آندایزینگ داشته‌اند و از بین نمونه‌های پلاسمایی، نمونه‌ای که با روش پالسی متخلخل شده (نمونه شماره ۳) میزان انرژی کمتری مصرف کرده است و زمان کمتری هم برای متخلخل شدن نیاز دارد. همچنین از نمودارهای میزان حذف بر حسب زمان می‌توان نتیجه گرفت که در روش پلاسمایی برای ولتاژ یک مقدار بهینه وجود دارد. در واقع زیاد شدن ولتاژ از مقدار بهینه، باعث تخریب سطح نمونه و ایجاد حفره‌های بزرگ و در نتیجه کاهش مساحت سطح می‌شود. با کاهش

با توجه به جدول مشخص می‌شود که میزان حذف رنگینه در نمونه‌ها بصورت زیر است:

نمونه‌ی ۲ > نمونه‌ی ۴ > نمونه‌ی ۳ > نمونه‌ی ۱

همچنین در مورد میزان انرژی مصرفی می‌توان نتیجه گرفت:

نمونه‌ی ۳ > نمونه‌ی ۲ > نمونه‌ی ۱ > نمونه‌ی ۴

هر سه نمونه‌ی شماره ۱، شماره ۴ و شماره ۳ که با

روش PEO متخلخل شده‌اند، حذف بسیار بیشتری

لایه‌نشانی و افزایش مقدار فوتوکاتالیست، باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه حذف بیش‌تر رنگینه شده است. با توجه به افزایش حذف رنگینه در حدود ۳۰٪، مقدار انرژی مصرفی و همچنین زمان کل فرآیند در روش PEO پالسی کم‌تر از روش آندایزینگ شده است. بنابراین می‌توان گفت روش PEO پالسی یک روش اقتصادی جهت انتخاب بستر مناسب برای لایه‌نشانی دی-اکسید تیتانیوم می‌باشد. با توجه به این که بیش‌تر تحقیقات مربوط به تجزیه فوتوکالیستی آلاینده‌های آلی روی سیستم‌های  $TiO_2$  مایع انجام شده است، یکی از اشکالات اصلی این سیستم‌ها حذف بعدی سوسپانسیون  $TiO_2$  است که موجب افزایش قابل توجه مدت و هزینه فرآیند می‌شود؛ ولی در کار حاضر لایه‌نشانی (ثابت کردن) کاتالیزور  $TiO_2$  بر روی بستر آلومینیوم، باعث حذف مرحله‌ی جداسازی بعدی ذرات  $TiO_2$  و در نتیجه حذف هزینه‌ی این مرحله و صرفه‌جویی در زمان شده است.

مساحت سطح مقدار  $TiO_2$  جذب شده کاهش می‌یابد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی هم کاهش می‌یابد. برای بدست آوردن نمونه‌های با کیفیت باید تا حد امکان از رسیدن به این مرحله جلوگیری شود. همچنین این مرحله، باعث کاهش استحکام و مقاومت نمونه می‌شود. برای مثال با افزایش ولتاژ از ۷۵ V به ۹۸ V میزان حذف بیش‌تر شده است؛ ولی با افزایش بیش‌تر ولتاژ از ۹۸ V به ۱۰۶ V میزان حذف رنگینه کم‌تر شده است. در واقع می‌توان گفت با افزایش بیش‌تر ولتاژ به ۱۰۶ V سطح نمونه تخریب شده و میزان جذب فوتوکاتالیست کاهش پیدا کرده است پس ولتاژ ۹۸ V ولتاژ بهینه بوده است.

### نتیجه‌گیری

در کار حاضر از دو روش آندایزینگ معمول و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) برای متخلخل کردن بستر استفاده شده است. ناصافی و خلل و فرج بیش‌تر در PEO نسبت به آندایزینگ علاوه بر افزایش چسبندگی، باعث افزایش منافذ و در نتیجه افزایش سطح  $TiO_2$  شده است. افزایش مساحت سطح بستر، باعث افزایش میزان جذب فوتوکاتالیست  $TiO_2$  در

جدول ۲- زمان مورد نیاز و میزان انرژی مصرفی برای فرآیندهای PEO و آندایزینگ.

نمونه	ولتاژ (V)	حداقل جریان (A)	حداکثر جریان (A)	زمان (s)	حداقل انرژی مصرفی (J)	حداکثر انرژی مصرفی (J)
شماره ۱	۹۸	۴	۶	۱۲۰	۴۷۰۴۰	۷۰۵۶۰
شماره ۲	۳۰	۲/۴۰	۴/۱۷	۱۲۰	۸۶۴۰	۱۵۰۱۲
شماره ۳	۷۵	۱۱	۱۴	۹	۷۴۲۵	۹۴۵۰
شماره ۴	۱۰۶	۱۷	۱۹	۶۰	۱۰۸۱۲۰	۱۲۰۸۴۰

### References:

[1] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer and M.L. Zheludkevich, "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—a review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, pp. 1165-1182, 2016.

[2] S. Aliasghari, P. Skeldon and G.E. Thompson, "Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 316, pp. 463-476, 2014.

[3] V.S. Rudnev, P.V. Kharitonov, A. Kosterov, E.S. Sergienko, E.V. Shevchenko, I.V. Lukiyanchuk, M.V.

- Adigamova, V.P. Morozova and I.A. Tkachenko, "Magnetism of Fe-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 816, 152579, 2020.
- [4] D.V. Bavykin, K.E. Redmond, B.P. Nias, A.N. Kulak and F.C. Walsh, "The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes", *Australian journal of chemistry*, Vol. 63, pp. 270-275, 2010.
- [5] S. Zhang, "Preparation of controlled-shape  $\text{ZnS}$  microcrystals and photocatalytic property", *Ceramics international*, Vol. 40, pp. 4553-4557, 2014.
- [6] S. Rajoriya, S. Bargole and V. K. Saharan, "Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: Reaction mechanism and pathway", *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 34, pp. 183-194, 2017.
- [7] B. Li and H. Cao, " $\text{ZnO}$ @ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 3346-3349, 2011.
- [8] X. Chong, B. Zhao, R. Li, W. Ruan and X. Yang, "Photocatalytic degradation of rhodamine 6G on Ag modified  $\text{TiO}_2$  nanotubes: surface-enhanced Raman scattering study on catalytic kinetics and substrate recyclability", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 481, pp. 7-12, 2015.
- [9] R. Kaur, K. Vellingiri, K. H. Kim, A. K. Paul and A. Deep, "Efficient photocatalytic degradation of rhodamine 6G with a quantum dot-metal organic framework nanocomposite", *Chemosphere*, Vol. 154, pp. 620-627, 2016.
- [10] B. Barrocas, S. Sérgio, A. Rovisco, Y. Nunes and M. M. Jorge, "Removal of rhodamine 6G dye contaminant by visible light driven immobilized  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Ho}$ ;  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) photocatalysts", *Applied Surface Science*, Vol. 360, pp. 798-806, 2016.
- [11] S. Ganesan, M. Amirthalingam, P. Arivalagan, S. Govindan, S. Palanisamy, A. P. Lingassamy, and V. K. Ponnusamy, "Absolute removal of ciprofloxacin and its degraded byproducts in aqueous solution using an efficient electrochemical oxidation process coupled with adsorption treatment technique", *Journal of environmental management*, Vol. 245, pp. 409-417. 2019.
- [12] Y. Bayrak and R. Uzgör, "Kinetic and Thermodynamics of Remazol Brilliant Blue R Adsorption", *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 25, pp. 2013.
- [13] N. Negishi, Y. Miyazaki, S. Kato and Y. Yang, "Effect of  $\text{HCO}_3^-$  concentration in groundwater on  $\text{TiO}_2$  photocatalytic water purification", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 242, pp. 449-459, 2019.
- [14] N. Negishi, M. Sugawara, Y. Miyazaki, Y. Hirami and S. Koura, "Effect of dissolved silica on photocatalytic water purification with a  $\text{TiO}_2$  ceramic catalyst", *Water research*, Vol. 150, pp. 40-46, 2019.
- [15] C. Belver, J. Bedia, M.A. Alvarez-Montero and J.J. Rodriguez, "Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped  $\text{TiO}_2$ /clay heterostructures", *Catalysis Today*, Vol. 266, pp. 36-45, 2016.
- [16] K. Wetchakun, N. Wetchakun and S. Sakulsermsuk, "An overview of

solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO<sub>2</sub>-and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors", *Journal of industrial and engineering chemistry*, Vol. 71, pp. 19-49, 2019.

[17] N. Tadić, S. Stojadinović, N. Radić, B. Grbić and R. Vasilić, "Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO<sub>2</sub> coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 305, pp. 192-199, 2016.

[18] M. N. Ghazzal, H. Kebaili, M. Joseph, D.P. Debecker, P. Eloy, J. De Coninck and E.M. Gaigneaux, "Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G on mesoporous titania films: combined effect of texture and dye aggregation forms", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 115, pp. 276-284, 2012.

[19] N. M. Ghazzal, N. Chaoui, E. Aubry, A. Koch and D. Robert, "A simple procedure to quantitatively assess the photoactivity of titanium dioxide films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 215, pp. 11-16, 2010.

[20] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić and R. Vasilić, "Effect of Tb<sup>3+</sup> doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 337, pp. 279-289, 2018.

[21] Y. Yan, Y. Han, D. Li, J. Huang and Q. Lian, "Effect of NaAlO<sub>2</sub> concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 6359-6366, 2010.

[22] M. Tang, W. Li, H. Liu and L. Zhu, "Preparation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite coating in an alkaline phosphate electrolyte containing K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> on aluminum alloy by microarc oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5869-5875, 2012.

[23] V. Shoaie-Rad, M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, H. R. Zargar and J. Javadpour, "Fabrication of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nano-porous layers through micro arc oxidation process", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 1835-1838, 2011.

[۲۴] ب. قربانیان، م. تجلی، م. موسوی خوئی و ح. توکلی، "کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی و سختی پوشش اکسید آلومینیومی ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی"، فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، جلد ۹، شماره ۴، ص ۸۲-۶۹، تابستان ۱۳۹۸.

[25] A. Bahramian, K. Raeissi and A. Hakimizad, "An investigation of the characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> PEO nanocomposite coating", *Applied Surface Science*, Vol. 351, pp. 13-26, 2015.

[26] A. I. Kontos, A. G. Kontos, D. S. Tsoukleris, M. C. Bernard, N. Spyrellis and P. Falaras, "Nanostructured TiO<sub>2</sub> films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques", *Journal of materials processing technology*, Vol. 196, pp. 243-248, 2008.

[27] L. Tasseroul, C. A. Páez, S. D. Lambert, D. Eskenazi, and B. Heinrichs, "Photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and Ni (II)-porphyrin-doped TiO<sub>2</sub>: A relationship between activity and porphyrin anchoring mode", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 182, pp. 405-413, 2016.

[28] P. D. Talap, "Self-aggregation of Rhodamine-6G in aqueous medium and

aqueous solution of urea", J Archives Appl Sci Res, Vol. 4, pp. 826-830, 2012.

[29] S. Allahveran and A. Mehrizad, "Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling", Journal of Molecular Liquids,

Vol. 225, pp. 339-346, 2017.

[30] M. D. L. R. Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas and F. Tzompantzi, "Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation", Catalysis Today, Vol. 305, pp. 75-81, 2018.