

تأثیر زمان هیدروترمال بر فعالیت فتوکاتالیستی پوشش‌های سلسله‌مراتبی TiO_2 - WO_3 ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی - هیدروترمال روی

تیتانیوم خالص

مریم سادات شریفیان، آرش فتاح‌الحسینی، مینو کرباسی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۹/۲۲ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۵)

چکیده

در تحقیق حاضر، پوشش متخلخل سلسله‌مراتبی دی‌اکسیدتیتانیوم/تری‌اکسیدتنگستن (TiO_2/WO_3) با استفاده از هم‌افزایی روش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی/هیدروترمال روی سطح تیتانیوم خالص ایجاد شد. برای این منظور، ابتدا پوشش TiO_2 توسط فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در الکترولیت پایه فسفاتی روی زیرلایه تیتانیوم ایجاد، سپس ذرات WO_3 توسط فرایند هیدروترمال روی پوشش TiO_2 ایجاد گردید. تأثیر مدت زمان انجام فرایند هیدروترمال (۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت) بر رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های فازی و ویژگی‌های ریزساختاری به ترتیب توسط آنالیز پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی انجام شد. تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو تحت نور مرئی در حضور پوشش‌های TiO_2 - WO_3 و پوشش TiO_2 با یکدیگر مقایسه شدند. پوشش TiO_2 خالص ایجاد شده به روش PEO، تخریب ۴۷ درصدی متیلن بلو را نشان داد، این در حالی است که، پوشش کامپوزیتی TiO_2 - WO_3 ایجاد شده به روش هم‌افزایی روش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی/هیدروترمال در مدت زمان ۱۸ ساعت هیدروترمال با تخریب ۸۳ درصدی متیلن بلو همراه بود، که می‌توان به حضور فاز WO_3 و ریزساختار مناسب آن شامل تشکیل ساختار میله‌ای نسبت داد. در زمان ۱۲ ساعت مورفولوژی شامل نانوذرات/نانومیله بود و افزایش زمان تا ۱۸ ساعت منجر به تکامل مورفولوژی، افزایش اندازه ذرات و رشد نانو میله‌ها شد.

واژه‌های کلیدی: تیتانیوم خالص، تری‌اکسیدتنگستن، پوشش سلسله‌مراتبی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، رفتار فتوکاتالیستی.

Effect of hydrothermal time on the photocatalytic activity of the hierarchical TiO_2 - WO_3 coatings produced by plasma electrolytic oxidation-hydrothermal on pure titanium

Abstract

In this study, a hierarchical coating of titanium dioxide/tungsten trioxide (TiO_2/WO_3) was created using the synergistic methods of plasma/hydrothermal electrolytic oxidation on the surface of pure titanium. For this purpose, TiO_2 coating was first created by plasma electrolytic oxidation (PEO) process in phosphate-base electrolyte on titanium substrate. , then WO_3 particles were created by hydrothermal process on TiO_2 coating. The effect of the duration of the hydrothermal process (12, 18 and 24 hours) on the photocatalytic behavior of the coatings was investigated. Phase studies and microstructural characteristics were performed using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light in the presence TiO_2 - WO_3 coatings and TiO_2 coating were compared. The pure TiO_2 PEO coating showed about 47% degradation of methylene blue, while the optimal TiO_2 - WO_3 composite coating, created by the combination of the plasma electrolytic oxidation /hydrothermal methods, resulted in 83% MB degradation. The highest photocatalytic activity of the TiO_2 - WO_3 coating after hydrothermal for 18 h can be attributed to the presence of the visible-light-driven WO_3 phase and its appropriate rod microstructure. After 12 h hydrothermal, the morphology of WO_3 phase consisted of the nanoparticles and nanorods, while increasing the processing time up to 18 h led to the morphology development including the increase of nanoparticle size increment and growth of the nanorods.

Keywords: Pure titanium, Tungsten trioxide, hierarchical coating, Plasma Electrolytic Oxidation, Photocatalytic behavior.

E-mail of Corresponding author: a.fattah@basu.ac.ir

مقدمه

افزایش روزافزون فعالیت‌های صنعتی و به دنبال آن استفاده از مواد شیمیایی مختلف مشکلاتی از قبیل حضور انواع مولکول‌های مقاوم و تخریب‌ناپذیر در محیط زیست را به دنبال داشته است که توسط هیچ‌یک از فرایندهای تصفیه مانند فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در تصفیه‌خانه‌ها قابل حذف نیستند. اخیراً مقدار زیادی از آلاینده‌های آلی و یا رنگ‌ها در منابع آب سطحی، زیرزمینی و حتی آب آشامیدنی وجود دارد که هشدار جدی برای بقای اکولوژیکی است [۱-۳]. مصرف آب آلوده به رنگ، توسط انسان و حیوان، حتی در سطح ppm، می‌تواند جهش‌زا و سرطان‌زا باشد و باعث اختلال شدید در سیستم عصبی مرکزی، کلیه‌ها، ریه‌ها شود [۴-۶]. از این رو، جستجوی یک رویکرد مناسب، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست برای فیلترکردن و حذف رنگ‌ها یا آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی، از پساب‌های صنعتی، به‌ویژه مواد رنگ-زای آلی (ردامین‌بی، متیلن بلو، متیل اورانژ و غیره) به دلیل ماندگاری، سرطان‌زایی و تجمع‌زیستی آن‌ها امری ضروری است [۶، ۷].

مطالعات نشان می‌دهند، فرایندهای فتوکاتالیستی به دلیل داشتن مزایایی مانند سادگی روش، حذف غیرانتخابی کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌ضرر، به‌عنوان روشی علمی و مؤثر برای حذف و تخریب آلاینده‌ها استفاده می‌شوند. تعداد زیادی از مواد فتوکاتالیستی شامل WO_3 ، ZnO ، CdS ، TiO_2 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و غیره برای تخریب آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. معروف‌ترین فتوکاتالیست معرفی‌شده، تیتانیوم دی‌اکسید^۱ است که خواصی نزدیک به یک فتوکاتالیست ایده‌آل را دارد. این نیمه‌رسانا به دلیل خواص بی‌نظیری مانند خواص نوری و الکترونی خوب، در دسترس بودن، ارزان و غیر سمی بودن،

رایج‌ترین فتوکاتالیست در مصارف زیست‌محیطی و حذف و تخریب آلاینده‌های موجود در آب است. اما محدودیتی که فتوکاتالیست‌های TiO_2 دارد شکاف انرژی وسیع (۳/۲ الکترون ولت) آن است. این شکاف انرژی نشان می‌دهد که TiO_2 تنها با تابش نور فرابنفش خورشید با انرژی بالا با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر برانگیخته می‌شود. این عملاً استفاده از نور مرئی خورشید که بخش وسیعی از انرژی تابشی خورشید است را برای واکنش نوری محدود می‌کند. همچنین، نرخ بالای بازترکیب جفت‌های الکترون/حفره برانگیخته‌شده نوری، فعالیت فتوکاتالیستی را محدود می‌کند [۸]. روش‌های مختلفی برای اصلاح TiO_2 برای رفع نواقص مختلف و بهبود فعالیت فتوکاتالیستی آن تحت تابش مرئی وجود دارد. در این میان، می‌توان به آلیش^۲ فلزات، نافلزات و اتصال نیمه‌رساناها اشاره کرد. استفاده از چنین روش‌هایی می‌تواند توسط نوع پودری و نوع پوششی نیمه‌رساناهای فتوکاتالیستی صورت گیرد، اما استفاده از فتوکاتالیست پودری در سیستم‌های مایع، دارای مشکلاتی از جمله، به هم چسبیدن و متراکم شدن ذرات و جداسازی و بازیافت سخت و هزینه‌بر ذرات از سیستم سیال است [۶]. بنابراین استفاده از پوشش‌ها به‌عنوان کاتالیست، روش مناسبی برای تخریب آلاینده‌ها است. روش‌های پوشش‌دهی زیادی مانند سل‌ژل^۳، رسوب فیزیکی بخار^۴، رسوب شیمیایی بخار^۵ و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۶ وجود دارد. فرایند PEO یکی از امیدوارکننده‌ترین و سازگارترین فناوری‌ها برای تهیه پوشش‌های TiO_2 است که بدلیل زیست‌سازگاری، سرعت رشد و چسبندگی بالا و ریزساختار متخلخل، در کاربردهای مختلف از جمله بیومواد، سنسورها، فتوکاتالیست و غیره به‌کار می‌روند [۹].

^۵ Chemical vapor deposition (CVD)

^۶ Plasma electrolytic oxidation (PEO)

^۱ Titanium dioxide (TiO_2)

^۲ Dope

^۳ Sol-gel

^۴ Physical vapor deposition (PVD)

TiO₂ را بطور قابل توجهی افزایش می‌دهد. اگرچه با رویکردهای فوق پیشرفت‌های زیادی حاصل شده است، اما تاکنون مطالعه‌ای در مورد رشد ذرات WO₃ روی پوشش PEO توسط یکی از روش‌های پوشش‌دهی، بویژه روش هیدروترمال که روشی جذاب برای کنترل ریزساختار ذرات است انجام نشده است. این موضوع با توجه به تأثیری که ریزساختار و ساختارهای متخلخل سلسله‌مراتبی (چه از نظر تخلخل و چه ریزساختار) روی بازدهی فتوکاتالیستی می‌گذارند اهمیت بیش‌تری پیدا می‌کند. ریزساختار یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار روی خواص فتوکاتالیستی است که باید به آن توجه شود. اگرچه درک تأثیر ریزساختار و فاز بلوری روی بازده فتوکاتالیستی و کنترل دقیق آن‌ها هنوز یک چالش بزرگ در فتوکالیست‌ها است، اما بطور کلی ساختارهایی که لبه‌ها و گوشه‌های زیادی دارند (مانند چهاروجهی، هشت وجهی، و مکعبی)، خاصیت فتوکاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهند. این مکان‌ها، محل مناسبی برای به دام انداختن حامل‌های بار فعال‌شده نوری است و همچنین به دلیل پایین بودن عدد همسایگی اتم‌ها فعالیت فتوکاتالیستی بهتری دارند [۱۵، ۱۶]. بنابراین، تنظیم پارامترهای بافتی مواد، مانند توزیع و اندازه منافذ، سطح ویژه و شکل ریزساختار می‌تواند به عنوان روشی موثر برای درک بهتر مکانیسم فتوکاتالیست و بهبود خواص فتوکاتالیستی در نظر گرفته شود [۱۷]. هدف از انجام این پژوهش بررسی خاصیت فتوکاتالیستی پوشش‌های TiO₂/WO₃ ایجاد شده روی زیرلایه تیتانیوم از طریق هم‌افزایی دو فرایند پوشش‌دهی PEO و هیدروترمال است.

مواد و روش‌ها

جهت انجام فرایند پوشش‌دهی از نمونه‌هایی به شکل ورق با ابعاد ۱ mm × ۱۵ × ۲۰ از جنس تیتانیوم خالص تجاری استفاده شد. برای حذف لایه‌های اکسیدی و آلودگی از نمونه‌ها، ابتدا سطح آن‌ها توسط سنباده‌هایی از جنس کاربید

تحقیقات نشان داده شده است که فعالیت فتوکاتالیستی پوشش‌های TiO₂ در ترکیب آن با WO₃ افزایش می‌یابد. سه دلیل برای این رفتار ارائه شده است: (۱) WO₃ به دلیل لبه نوار رسانش مثبت‌تر، شکاف انرژی کم‌تری نسبت به TiO₂ دارد و دامنه جذب را به ناحیه نور مرئی گسترش می‌دهد. (۲) WO₃ جداسازی بار الکترون-حفره و کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره را افزایش می‌دهد، (۳) هم‌چنین نشان داده است که سطح پوشش TiO₂-WO₃ اسیدی‌تر از TiO₂ خالص است. اسیدیته افزایش‌یافته در پوشش‌های WO₃-TiO₂ منجر به جذب OH⁻ یا H₂O بیش‌تری شده و رادیکال هیدروکسیل بیش‌تری را برای واکنش‌های اکسیداسیون نوری ایجاد می‌کند [۱۰-۱۳].

گزارش‌های مختلفی از موفقیت آمیز بودن آرایش ذرات مختلف از جمله WO₃ برای رفع محدودیت‌های ناشی از جذب نور مرئی و بازترکیب الکترون-حفره در TiO₂ ایجاد شده توسط روش PEO وجود دارد. اما در اکثر این تحقیقات، ذرات از طریق الکترولیت وارد ساختار تیتانیوم می‌شوند. استوچادینوویک و همکاران [۸]، برای تشکیل پوشش‌های TiO₂/WO₃ از تنگستوسیلیسیک اسید^۱ استفاده کردند و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در مقایسه با پوشش TiO₂ ایجاد شده در الکترولیت فسفاتی و در مدت زمان‌های کوتاه پوشش‌دهی (۳۰، ۶۰ و ۹۰ ثانیه) مشاهده شد. آن‌ها این افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را به ریزساختار و ترکیب فازی پوشش نسبت دادند. کاهش فعالیت فتوکاتالیستی پوشش‌های TiO₂/WO₃ با افزایش زمان پوشش‌دهی (۱۸۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ ثانیه) به دلیل کاهش تعداد کانال‌های ریز تخلیه و تجمع ذرات WO₃ روی سطح گزارش شد. بیاتی و همکاران [۱۴]، برای رشد پوشش‌های WO₃-TiO₂ روی تیتانیوم، از الکترولیت‌های متشکل از نمک فسفات سدیم و نمک تنگستات سدیم استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد WO₃ لبه جذب TiO₂ را تا منطقه نور مرئی گسترش می‌دهد و فعالیت فتوکاتالیستی پوشش‌های

^۱ H₄SiW₁₂O₄₀

T-W-12، T-W-18 و T-W-24 به ترتیب معرف پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد شده تحت زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت است.

آزمون‌های مشخصه‌یابی

ریزساختار سطحی پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ مدل TESCAN MIRA3 بررسی شد. از روش آنالیز پراش اشعه ایکس به روش گریزینگ^۲ برای شناسایی فازهای سطحی موجود در پوشش TiO_2 و تایید حضور ذرات WO_3 در پوشش‌های TiO_2-WO_3 استفاده شد. اندازه، زمان گام و زاویه تابش در گریزینگ، به ترتیب برابر ۰/۰۵ درجه، ۱ ثانیه و ۳ درجه انتخاب شدند. آنالیز پراش اشعه ایکس نرمال برای زیرلایه تیتانیومی، با پرتو $Cu K\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم توسط پراش سنج فیلیپس مدل AW- XRD Philips PW1730 XDM300، در زاویه پراش بین ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. الگوهای پراش با استفاده از نرم‌افزار Xpert HighScore با پایگاه داده ICDD تحلیل شدند.

جهت انجام آزمون فتوکاتالیستی، از آلاینده متیلن بلو با غلظت ۱۰ ppm استفاده شد. نمونه‌ها در ۳۰ میلی‌لیتر از محلول متیلن بلو و از طریق یک نگهدارنده غوطه‌ور شدند و در راکتور فتوکاتالیستی قرار داده شد. قبل از روشن شدن راکتور، محلول به همراه نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک با هم‌زن مغناطیسی هم زده شدند تا تعادل جذب-واجذب حاصل شود. سپس محلول متیلن بلو تحت تابش نور مرئی حاصل از لامپ LED با توان مصرفی ۱۰۰ وات قرار گرفت. لازم به ذکر است که لامپ در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از سطح نمونه قرار گرفت. تغییر غلظت نمونه‌ها با نمونه‌برداری متیلن بلو در زمان‌های مشخص یک ساعت و اندازه‌گیری میزان جذب با استفاده از طیف سنج (UV-VIS (Thermo Electron Nicolet Evolution 500 صورت گرفت. پس از هر نمونه‌گیری از محلول متیلن بلو،

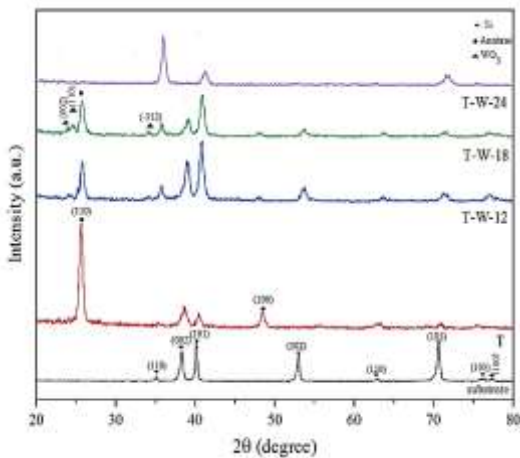
سیلیسیم از شماره ۲۲۰ تا ۴۰۰ پرداخت شد و سپس با استفاده از الکل به صورت فراصوت به مدت ۵ دقیقه چربی‌زدایی و در نهایت با دمش هوای گرم خشک شدند. فرایند پوشش‌دهی PEO در یک سل حاوی ۵ گرم بر لیتر Na_3PO_4 و ۴ گرم بر لیتر KOH و یک منبع تغذیه پالسی مدل (DC PM 700/7 PRC) انجام شد. از سیستم دو الکترودی استفاده شد که زیرلایه تیتانیوم به عنوان آند و محفظه استوانه فولادی ضد زنگ به عنوان کاتد برای تهیه پوشش PEO قرار گرفت و عملیات پوشش‌دهی تحت چگالی جریان ۰/۶ آمپر بر دسی‌مترمربع، فرکانس ۱۰۰ هرتز، چرخه کاری ۸۰ درصد، به مدت ۱۰ دقیقه انجام گردید. دمای الکترولیت ۲۵ درجه سلسیوس ثبت شد. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو شدند تا از رسوب اضافی اجزای الکترولیت در پوشش جلوگیری شود. پوشش‌های ایجاد شده توسط فرایند PEO، با عنوان گروه T کدگذاری شد.

آماده‌سازی پوشش کامپوزیتی TiO_2-WO_3

برای سنتز و رشد ذرات WO_3 روی پوشش‌های PEO، از روش هیدروترمال استفاده شد. برای تهیه محلول اولیه هیدروترمال، ابتدا نمک تنگستات سدیم ۰/۰۰۵ مولار و اسیدکلریدریک (HCl) رقیق شده (۵ مولار) در ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۴۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس پوشش TiO_2 ایجاد شده به روش PEO، توسط یک نگهدارنده از جنس تفلون به همراه محلول اولیه آماده شده به اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ با پوشش تفلون با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل و مهر و موم شد، سپس داخل آن در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس و در زمان‌های مختلف ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفت. پوشش‌های ایجاد شده توسط هم‌افزایی روش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی / هیدروترمال تحت گروه T-W کدگذاری شدند. بدین صورت که نمونه‌ها با کدهای

^۱ Field emission scanning electron microscope (FESEM)

^۲ Grazing XRD (GXR)



شکل ۱: الگوهای XRD نرمال برای زیرلایه تیتانیومی، و آنالیز GXRD برای پوشش PEO و پوشش‌های کامپوزیتی TiO_2 - WO_3 حاصل از عملیات هیدروترمال در زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت.

مکانیزم تشکیل پوشش PEO

ویژگی‌های پوشش‌های PEO به شدت تحت تأثیر مشخصه‌های ولتاژ، مانند ولتاژ شکست (V_b)، ولتاژ بحرانی (V_c) (که فراتر از آن ولتاژ آندی به یک مقدار نسبتاً پایدار می‌رسد) و ولتاژ نهایی (V_f) است. به‌عنوان مثال ولتاژ شکست پوشش PEO نشان‌دهنده تمایل آن به تشکیل یک لایه رویین اولیه است، به این معنی که یک پوشش با ولتاژ شکست پایین، تمایل به تشکیل سریع لایه رویین اولیه دارد. به‌طور مشابه مقادیر V_c و V_f یک پوشش، تمایل آن، برای دستیابی به مقاومت ثابت آن لایه را نشان می‌دهند. بنابراین، مطالعه پاسخ ولتاژ برحسب زمان فرایند PEO می‌تواند برای درک بهتر ویژگی‌های پوشش مفید باشد [۱۸].

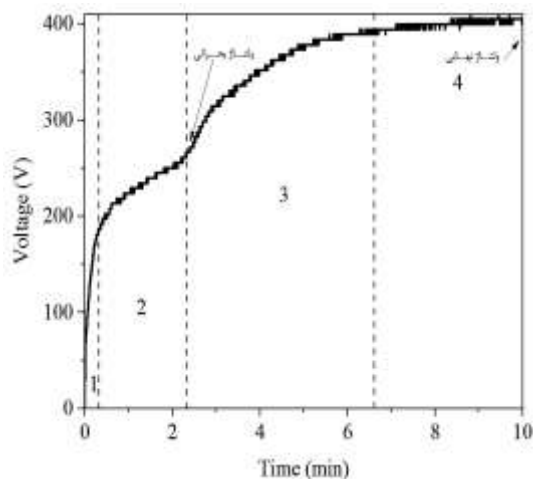
در ابتدای فرایند PEO، جریان یونی غالب است و مطابق معادلات زیر انجام می‌شود، به‌طوری‌که لایه اکسیدی در فصل مشترک تیتانیوم/اکسید و اکسید/الکترولیت در نتیجه مهاجرت آنیون‌های $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ و کاتیون‌های Ti^{4+} در سراسر اکسید به کمک یک میدان الکتریکی قوی رشد

نمونه پروب به راکتور فتوکاتالیستی بازگردانده شد و این کار تا ۶ ساعت ادامه یافت. متیلن بلو دارای حداکثر جذب در ۶۶۴ نانومتر است که به‌عنوان یک طول موج برای نظارت بر تخریب متیلن بلو استفاده شد.

نتایج و بحث:

الگوی پراش اشعه ایکس نرمال زیرلایه تیتانیومی در شکل ۱ آورده شده است. پیک‌های پراش اشعه ایکس نرمال مربوط به زیرلایه تیتانیوم در زوایای 35.09° ، 38.42° ، 40.17° ، 53.00° ، 62.95° ، 70.66° ، 76.22° و 77.37° مطابق با ICDD ۰۰-۰۴۴-۱۲۹۴ است. برای تایید حضور ذرات WO_3 آنالیز GXRD پوشش‌های TiO_2 خالص و پوشش کامپوزیتی TiO_2 - WO_3 انجام شد و در شکل ۱ آورده شده است. نتایج برای پوشش ایجاد شده به روش PEO برای فاز TiO_2 به‌صورت فاز آناتاز در زوایای 25.15° ، 48.65° منطبق با پایگاه داده استاندارد به شماره کارت ICDD ۰۱-۲۱-۱۲۷۲ مشخص شد. علاوه بر حضور پیک‌های مربوط به فازهای آناتاز و تیتانیوم، پیک‌های ظاهر شده در زوایای 23.6° ، 24.4° ، و 33.73° مطابق با پایگاه داده استاندارد به شماره کارت ۰۱-۸۷-۰۲۳۸۵ ICDD مربوط به فاز WO_3 مونوکلینیک است. شدت کم، گستردگی و پهن شدن پیک‌ها با مقدار ماده، میزان بلورینگی و اندازه ذرات مرتبط است. افزایش زمان هیدروترمال بنظر می‌رسد تأثیر کمی بر کیفیت بلورینگی و اندازه دانه‌ها داشته است. همچنین از آنجایی که برای سنتز WO_3 از اسیدکلریدریک استفاده شده است، تحت دما و فشار، طی فرایند هیدروترمال بنظر می‌رسد موجب حل شدگی خفیف پوشش اکسیدی آناتاز شده است. این امر باعث افزایش شدت پیک‌های مربوط به زیرلایه تیتانیوم گردیده است. ریزساختار پوشش‌ها در شکل ۲ نیز این موضوع را تایید می‌کند، عمق و اندازه تخلخل‌ها در مقایسه با پوشش PEO افزایش یافته است و برای نمونه T-W-24 پوشش اکسیدی آناتاز کاملاً از بین رفته است.

رویین رخ می‌دهد، شیب ولتاژ برحسب زمان کاهش می‌یابد و ولتاژ به یک مقدار بحرانی می‌رسد. سپس الکترولیز آب رخ می‌دهد و مسیر اضافی برای الکتریسیته را ایجاد می‌کند و همچنین نشان‌دهنده کاهش نرخ رشد لایه اکسید است. مرحله سوم، ولتاژ به طور مداوم افزایش می‌یابد، این امر معمولاً مربوط به تبلور مجدد اکسید و ظاهر شدن نقص در ساختار لایه است. در نهایت فرایند وارد مرحله چهارم می‌شود. این مرحله با انتشار نور شدید و صوت همراه است و ولتاژ نسبتاً ثابتی روی سطح نمونه برقرار می‌شود. مرحله چهارم با آزادسازی شدید اکسیژن آغاز می‌شود و زمینه را برای شروع پدیده میکرو تخلیه پلاسما در سطح نمونه ایجاد می‌کند و در طی آن اندازه ریز تخلیه‌ها بزرگ‌تر می‌شود، در حالی که تعداد ریزجرقه‌ها کاهش می‌یابد [۲۰-۲۲].



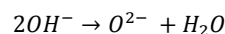
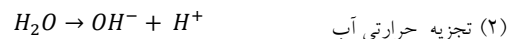
شکل ۲: منحنی ولتاژ-زمان فرایند PEO برای پوشش TiO_2 ایجاد شده در الکترولیت پایه فسفاتی.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه‌های پوشش‌داده شده به روش PEO و هم‌افزایی آن با هیدروترمال در شکل ۳ الف-ج نشان داده شده است. ساختار متخلخل مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش PEO (شکل ۳-الف)، نتیجه

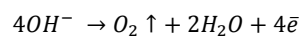
می‌کند [۱۹]. لایه اکسیدی اولیه در فصل مشترک فلز/اکسید در نتیجه واکنش آندی (۱) تشکیل می‌شود [۱۸].



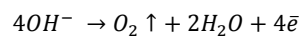
در فصل مشترک اکسید/الکترولیت [۱۸]



(۳) اکسیداسیون یون هیدروکسید

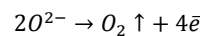


(۴) اکسیداسیون



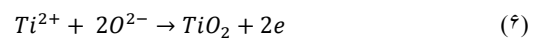
مولکول‌های آب

(۵) آزادسازی



حباب‌های اکسیژن

در فصل مشترک‌های فلز/اکسید، اکسید/الکترولیت [۱۸]



همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، فرایند PEO می‌توان بر اساس تغییرات ولتاژ برحسب زمان به چهار مرحله تقسیم کرد. مرحله اول، ولتاژ تقریباً با گذشت زمان با یک نرخ ثابت تا حدود ۲۰۰ ولت افزایش می‌یابد که منجر به افزایش نرخ ثابت رشد ضخامت لایه رویین اولیه می‌شود که به فرایند آندایزینگ معروف است. در این مرحله جریان کل عبوری از لایه سدی اکسید، جریان یونی است که افزایش ضخامت لایه اکسیدی را تضمین می‌کند. همچنین در طول آندایزینگ الکترون‌ها به نوار هدایت اکسید آندی تزریق می‌شوند و توسط میدان الکتریکی شتاب می‌گیرند که بهمن‌هایی را با مکانیزم یونیزاسیون ضربه^۱ تولید می‌کند. در مرحله دوم، هنگامی که بهمن جریان الکترونی به مقدار بحرانی می‌رسد، شکست لایه

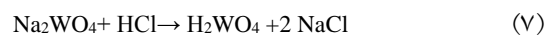
^۱ Impact ionization

و رشد ذرات شده است که اندازه ذرات به $۱/۱۳ \pm ۳۶$ و طول و قطر میله‌ها به ترتیب به $۰/۲۵ \pm ۱۹$ و $۰/۸ \pm ۲۱$ میکرومتر رسید.

برای زمان ۱۲ ساعت، ذرات بسیار ریزی حفرات و سطح پوشش اولیه TiO_2 را پوشانده است و همچنین تعداد کمی نانومیله‌های کوتاه در ساختار پوشش دیده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که حضور $NaCl$ ناشی از واکنش‌های انجام شده، باعث رشد در یک بعد برای ذرات مونوکلنیک WO_3 شده است. به گفته بای و همکاران [۱۵]، سدیم کلرید رشد WO_3 را در جهت $\langle ۱۱۰ \rangle$ به تاخیر می‌اندازد و باعث رشد WO_3 در جهت $\langle ۰۰۱ \rangle$ می‌شود. علاوه بر این، یون‌های کلرید نقش عمده‌ای در شکل‌دادن یک‌بعدی، از طریق جذب یون‌های کلرید به سطح جوانه‌های WO_3 دارند و در نتیجه انرژی سطحی جوانه‌های WO_3 را در همه جهات به جز یک جهت کاهش می‌دهند [۲۶]. بنابراین، با کمک $NaCl$ ، با طولانی شدن زمان انجام واکنش، رشد بیشتر کریستال از طریق آگلومره شدن/اتصال به جوانه‌های لایه‌های دیگر در یک جهت خاص صورت می‌گیرد [۲۶]. سازوکار رشد پیشنهادی برای بلورک‌های WO_3 تحت فرایند هیدروترمال را می‌توان بدین صورت شرح داد که: ابتدا زمانی که H_2WO_4 طی فرایند هیدروترمال تجزیه می‌شود، هسته‌های بلوری WO_3 تشکیل سپس به ذرات تبدیل می‌شوند و پس از آن ساختار یک بعدی از نانومیله-های WO_3 به دلیل جذب سطحی یون‌های $NaCl$ شکل می‌گیرد. فرایند مکرر جوانه‌زنی باعث افزایش اندازه ذرات و رشد نانومیله‌ها می‌شود. فرایندهای شکل‌گیری و تکامل نانومیله‌های WO_3 به سه مرحله تقسیم می‌شوند: فرایند هسته‌زایی اولیه (هسته کریستالی WO_3)، تشکیل نانوساختارهای میله‌مانند کوتاه (تجمع جهت‌یافته)، و فرایند خودآرایی (درشت‌شدگی استوالد^۱). در مرحله اولیه عملیات گرمایی به دلیل این‌که غلظت بالا برای تشکیل سریع بلورهای کوچک مناسب بود، هسته کریستالی WO_3

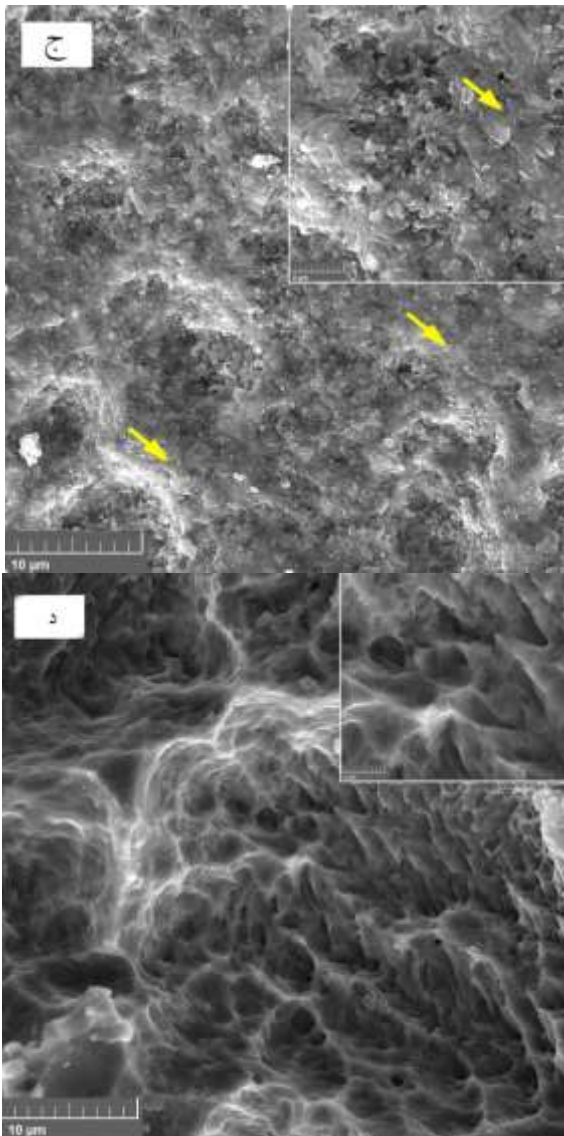
خروج گاز از کانال تخلیه و همچنین ادامه یافتن آن از طریق مواد مذاب درون پوشش و انجماد سریع پس از آن است [۲۳]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حفرات زیادی که همانند دهانه آتش‌فشان هستند به طور تصادفی با اندازه‌های مختلف روی سطح پوشش نمونه‌ها توزیع شده است. اجزای آنیونی در الکترولیت در واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح آندی مشارکت می‌کنند و بر ریزساختار و ترکیب پوشش‌های اکسیدی رشدیافته تأثیر می‌گذارند. توزیع کانال‌های تخلیه پلازما، گذرگاهی برای یون‌ها فراهم می‌کند تا به سرعت وارد پوشش PEO شوند. مشخصه حفره و تخلیه به شدت بر رسانایی، ولتاژ شکست و ولتاژ تشکیل پوشش بستگی دارد [۲۴].

برای رشد نیمه هادی‌های WO_3 روی پوشش اولیه PEO، از روش هیدروترمال و با مخلوط کردن پیش ماده‌های نمک تنگستات سدیم و هیدروکلریدریک اسید در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس انجام شد. استفاده از چنین پیش ماده‌هایی منجر به تولید $NaCl$ می‌گردد که منجر به رشد ذرات در یک جهت می‌شود. بطور کلی سازوکار تشکیل WO_3 با واکنش-های ۷ و ۸ توصیف می‌شود [۲۵]:

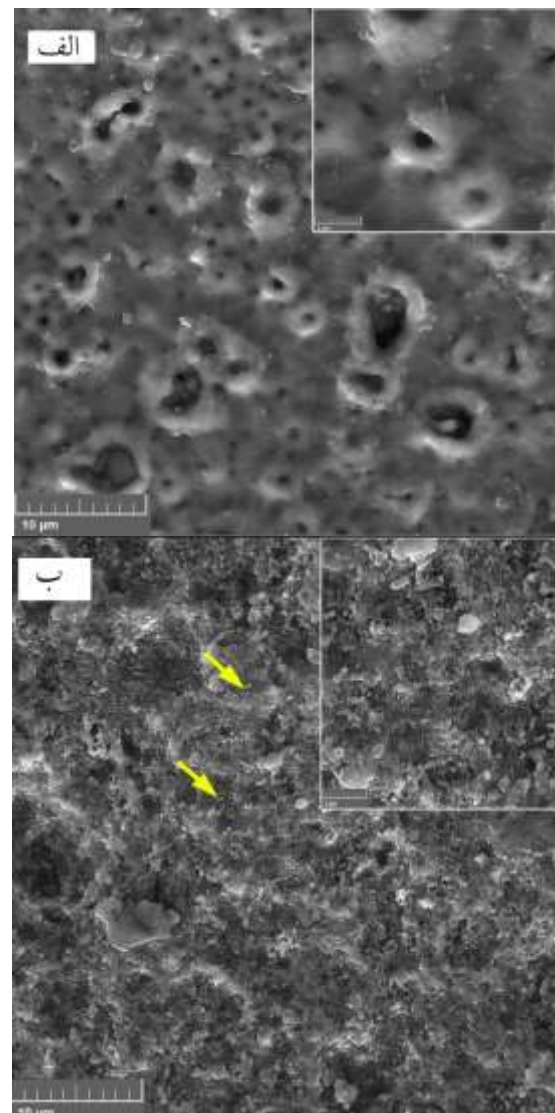


ریزساختار پوشش‌ها ترکیبی از ذرات و نانومیله را برای زمان‌های ۱۲ و ۱۸ ساعت نشان داد (شکل ۳-ب و ج) که روی سطح و درون حفرات پوشش توزیع شده‌اند و حفرات و تخلخل‌های جدید میکرو/نانو ایجاد کرده است. وجود چنین ساختار سلسله مراتبی باعث افزایش سطح ویژه و افزایش قابلیت نفوذ نور می‌شود [۱۷]. میانگین اندازه ذرات در تصاویر بدست آمده توسط نرم افزار ImageJ برای زمان ۱۲ ساعت، حدود $۰/۳ \pm ۰/۳۸$ میکرومتر، طول و قطر میله-ها به ترتیب $۰/۱۴ \pm ۰/۲۴$ و $۰/۰۵ \pm ۱$ میکرومتر بدست آمد. فلش‌ها نمایانگر نانومیله در ساختار پوشش است. افزایش زمان تا ۱۸ ساعت منجر به افزایش طول نانومیله‌ها

تشکیل شد و به دلیل غلبه عامل جنبشی، ذرات WO_3 متعددی تولید شد. با افزایش زمان هیدروترمال، با توجه به عمل القایی Na^+ ، ذرات WO_3 اولیه در جهت $\langle 001 \rangle$ رشد کردند. بنابراین، ذرات اولیه به دلیل انرژی رشد متفاوت وجوه (۰۰۱) و (۱۰۰) به نانومیله‌ها تبدیل می‌شوند [۲۷]. بنابراین، زمان فرایند هیدروترمال روی تکامل ریزساختار تأثیرگذار بوده است. با افزایش زمان هیدروترمال بیش از مقدار بحرانی، در زمان ۲۴ ساعت به نظر می‌رسد که سطح حکاکی شده است که علت آن احتمالاً ناشی از اسیدشویی توسط اسید هیدروکلریدریک به کار رفته برای سنتز WO_3 است.

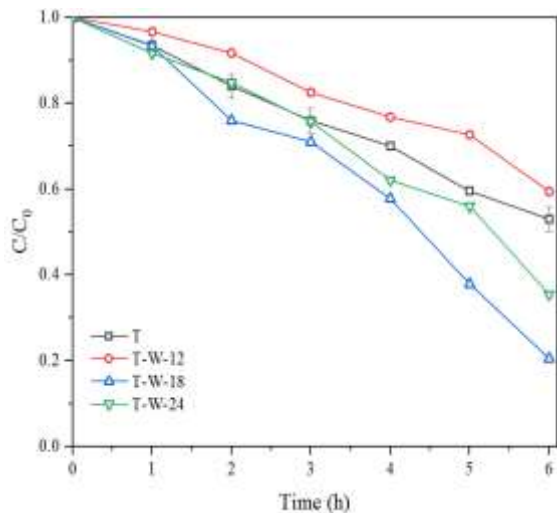


شکل ۳: تصاویر FESEM در دو بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر و ۲ میکرومتر مربوط به پوشش‌های: (الف) T (ب) T-W-12، (ج) T-W-18 (د) T-W-24. فلش‌ها نشان‌گر نانومیله‌های WO_3 است.



نتایج حاصل از تخریب متیلن بلو با غلظت ۱۰ ppm، در حضور پوشش‌های کامپوزیتی به دست آمده در دماهای مختلف، در شکل ۴ نشان داده شده است. میزان تخریب متیلن بلو توسط پوشش TiO_2 خالص ۴۷ درصد را بعد از مدت زمان ۶ ساعت تابش نشان می‌دهد. در میان پوشش‌های کامپوزیتی، بالاترین میزان تخریب مربوط به نمونه ایجاد شده در مدت زمان ۱۸ ساعت بود که تخریب

انتقال بار سطحی با افزایش مقدار جذب واکنش‌دهنده بهبود می‌یابد [۳۱-۳۳]. با این حال، برخی گزارش‌ها نشان داده‌اند که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 به طور یکنواخت با کاهش اندازه ذرات افزایش پیدا نمی‌کند و اندازه بهینه‌ی ذرات، در حدود چند ده نانومتر گزارش شده است [۳۴-۳۶]. در تحقیقی دیگر [۲۷] مقدار بهینه برای اندازه ذرات WO_3 بیشتر از ۲۰۰ نانومتر گزارش شد و پایین‌تر از این مقدار، به دلیل بازترکیب سریع حامل‌های بار، فعالیت فتوکاتالیستی کاهش یافت.



شکل ۴: تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو تحت نور مرئی برای پوشش PEO و پوشش‌های کامپوزیتی حاصل از هیدروترمال در زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت.

به منظور محاسبه ثابت سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی (k_{app})، مقدار $\ln(C/C_0)$ در مقابل زمان تابش برای پوشش‌های سلسله مراتبی ایجاد شده در زمان‌های مختلف هیدروترمال ترسیم شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. خطوط مستقیم حاصل از برازش منحنی‌ها، حاکی از نرخ مرتبه اول تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو در حضور پوشش‌ها است. ثابت سرعت مرتبه اول واکنش (k_{app}) و میزان ضریب تعیین R^2 در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

۸۳ درصدی را نشان داد. این موضوع می‌تواند ناشی از فاز WO_3 و ریزساختار میله‌ای ایجاد شده باشد. ریزساختار روی خواص فتوکاتالیستی تاثیرگذار است. وجوه بلوری مختلف یک نیمه‌رسانا به دلیل آرایش‌های اتمی و جهت-گیری‌های متفاوت، ساختارهای الکترونی متفاوتی دارند که می‌تواند منجر به رفتار متفاوت وجوه بلوری در جذب مولکول‌های واکنش‌دهنده، انتقال حامل‌های تولیدشده توسط نور و دفع مولکول‌های محصول در طی فرایند فتوکاتالیستی شود. نانومیله‌ها دارای الکترون‌های نامتمرکز بیش‌تری هستند و ناحیه بار فضایی در امتداد جهت طولی نانومیله، جریان الکترون‌ها را تسهیل می‌کند. هم‌چنین به دلیل تأخیر در بازترکیب حامل‌های بار فعال‌شده نوری در امتداد جهت طولی، فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۲۸]. در پوشش ایجادشده در مدت زمان ۲۴ ساعت، به نظر می‌رسد بهبود رفتار فتوکاتالیستی، ناشی از جذب متیلن بلو روی سطح باشد. دی^۱ و همکاران گزارش کردند که سطوح ناهمگن (زبری سطح) به افزایش نرخ جذب در مقایسه با سطح همگن (سطوح صاف) کمک می‌کند [۲۹]. بر اساس مطالعه وهرآ^۲، فرض بر این است که زبری روی سطح فتوکاتالیست باعث افزایش انتقال جرم آلاینده‌ها به سطح کاتالیست شده و در نتیجه منجر به افزایش اثربخشی فتوکاتالیست می‌شود [۳۰]. برای نمونه کامپوزیتی ایجاد شده در مدت زمان ۱۲ ساعت، میزان تخریب از تمامی نمونه‌ها حتی از پوشش TiO_2 خالص کم‌تر بود. این موضوع باتوجه به تصاویر FESEM (شکل ۳-ب) با اندازه ذرات و ریزساختار همبستگی دارد. اندازه ذره نیز عاملی مهم در فعالیت فتوکاتالیستی است. عموماً در نظر گرفته می‌شود که مطلوب است که اندازه ذره یک فتوکاتالیست کوچک باشد، یعنی سطح ویژه باید بزرگ باشد. اگر اندازه ذره کوچک باشد، انتقال الکترون‌حفره‌های فعال‌شده نوری شده (e^- و h^+) از حجم به سطح آسان‌تر می‌شود. علاوه بر این، سرعت

^۱ Dey

^۲ Vohra

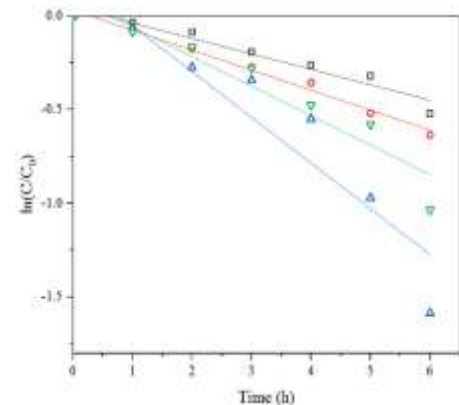
[†] R-squared correlation

ریزساختار نقش داشت و زمان هیدروترمال بهینه ۱۸ ساعت با بالاترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب متیلن آبی حدود ۸۳ درصد بدست آمد.

مراجع:

- [1] Y. Jiang *et al.*, "New strategy for the in situ synthesis of single-crystalline $MnWO_4/TiO_2$ photocatalysts for efficient and cyclic photodegradation of organic pollutants," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 10, pp. 1832-1841, 2016.
- [2] R. C. Pawar, Y. Pyo, S. H. Ahn, and C. S. Lee, "Photoelectrochemical properties and photodegradation of organic pollutants using hematite hybrids modified by gold nanoparticles and graphitic carbon nitride," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176, pp. 654-666, 2015.
- [3] S. Matongo, G. Birungi, B. Moodley, and P. Ndungu, "Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, kwazulu-natal, South Africa," *Chemosphere*, vol. 134, pp. 133-140, 2015.
- [4] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, "Classification of water contaminants," *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, pp. 11-36, 2020.
- [5] F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan, "Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 1, pp. 250-256, 2010.
- [6] G. Ren *et al.*, "Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, p. 1804, 2021.
- [7] Y. Liu, Y. Cao, H. Lv, S. Li, and H. Zhang, "Construction of a 2D nanoplate-like MoS_2/Bi_2WO_6 heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activities,"

بالاترین سرعت تخریب در میان پوشش‌های مختلف فتوکاتالیستی مربوط به نمونه ۱۸ ساعت هیدروترمال معادل $10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 2/44$ ، به دست آمد که نسبت پوشش PEO دی اکسیدتیتانیوم خالص، به اندازه ۱/۵ برابر افزایش پیدا کرده است.



شکل ۵: مدل سینتیکی تخریب فتوکاتالیستی پوشش‌ها.

جدول ۱: سرعت تخریب پوشش PEO و پوشش‌های کامپوزیتی در زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت.

نمونه	T	T-W-12	T-W-18	T-W-24
$k_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	۱/۶	۰/۸	۲/۴	۱/۵
R^2	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۳	۰/۹۵

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، پوشش‌های TiO_2-WO_3 متخلخل سلسله مراتبی برای انجام تحقیقات فتوکاتالیستی معرفی شدند. پوشش‌های حاصله عمدتاً از فاز WO_3 و آناتاز تشکیل شده بودند و نشان داده شد که هم افزایی روش هیدروترمال و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی منجر به سنتز و رشد درجای WO_3 روی پوشش TiO_2 خالص می‌شود. علاوه بر فاز WO_3 پارامترهایی مانند اندازه ذرات و ریزساختار WO_3 در روند فعالیت فتوکاتالیستی تأثیرگذار بود، بطوریکه اندازه ریز ذرات در طی ۱۲ ساعت منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیستی شد. زمان فرایند هیدروترمال روی تکامل

- [16] M. Farhadian, P. Sangpour, and G. Hosseinzadeh, "Morphology dependent photocatalytic activity of WO_3 nanostructures," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 24, no. 2, pp. 171-177, 2015.
- [17] X. Li, J. Yu, and M. Jaroniec, "Hierarchical photocatalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 9, pp. 2603-2636, 2016.
- [18] K. Venkateswarlu *et al.*, "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti," *Electrochimica Acta*, vol. 105, pp. 468-480, 2013.
- [19] S. Petrović, S. Stojadinović, L. Rožić, N. Radić, B. Grbić, and R. Vasilic, "Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO_2/WO_3 thin film photocatalysts by response surface methodology," *Surface and Coatings Technology*, vol. 269, pp. 250-257, 2015.
- [20] M. Bayati, F. Golestani-Fard, and A. Moshfegh, "Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO_3 -loaded TiO_2 nano-porous layers," *Applied Catalysis A: General*, vol. 382, no. 2, pp. 322-331, 2010.
- [21] D.-S. Tsai and C.-C. Chou, "Influences of growth species and inclusions on the current-voltage behavior of plasma electrolytic oxidation: A review," *Coatings*, vol. 11, no. 3, p. 270, 2021.
- [22] T. Monetta, P. Parnian, and A. Acquesta, "Recent advances in the control of the degradation rate of PEO treated magnesium and its alloys for biomedical applications," *Metals*, vol. 10, no. 7, p. 907, 2020.
- [23] A. Santos-Coquillat, M. Mohedano, E. Martinez-Campos, R. Arrabal, A. Pardo, and E. Matykina, "Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 97, pp. 738-752, 2019.
- [24] X. Yao, X. Zhang, H. Wu, L. Tian, Y. Ma, and B. Tang, "Microstructure and *Materials Letters*, vol. 188, pp. 99-102, 2017.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, " TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena," *Surface science reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515-582, 2008.
- [9] M. Aliofkhaezrai *et al.*, "Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations," *Applied Surface Science Advances*, vol. 5, p. 100121, 2021.
- [10] A. K. L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, and J. Zhang, "One step activation of WO_x/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 91, no. 1-2, pp. 397-405, 2009.
- [11] C.-F. Lin, C.-H. Wu, and Z.-N. Onn, "Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , TiO_2/WO_3 and $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, no. 1-3, pp. 1033-1039, 2008.
- [12] K. Y. Song, M. K. Park, Y. T. Kwon, H. W. Lee, W. J. Chung, and W. I. Lee, "Preparation of transparent particulate $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties," *Chemistry of materials*, vol. 13, no. 7, pp. 2349-2355, 2001.
- [13] J. H. Pan and W. I. Lee, "Preparation of highly ordered cubic mesoporous WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 847-853, 2006.
- [14] M. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Moshfegh, and R. Molaei, "A photocatalytic approach in micro arc oxidation of WO_3 - TiO_2 nano porous semiconductors under pulse current," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 128, no. 3, pp. 427-432, 2011.
- [15] W.-K. Wang *et al.*, "Single-molecule and-particle probing crystal edge/corner as highly efficient photocatalytic sites on a single TiO_2 particle," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, no. 38, pp. 18827-18833, 2019.

- photocatalyst powders," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 778-783, 2003.
- [33] Q. Wu, M. Liu, Z. Wu, Y. Li, and L. Piao, "Is photooxidation activity of {001} facets truly lower than that of {101} facets for anatase TiO₂ crystals?," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 51, pp. 26800-26804, 2012.
- [34] C.-C. Wang, Z. Zhang, and J. Y. Ying, "Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania," *Nanostructured Materials*, vol. 9, no. 1-8, pp. 583-586, 1997.
- [35] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, "Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871-10878, 1998.
- [36] C. B. Almquist and P. Biswas, "Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity," *Journal of Catalysis*, vol. 212, no. 2, pp. 145-156, 2002.
- antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 944-947, 2014.
- [25] S.-M. Park, Y.-C. Nah, and C. Nam, "Effects of hydrothermal treatment duration on morphology of WO₃ nanostructures," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 17, no. 10, pp. 7719-7722, 2017.
- [26] S. Rajagopal, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Djaoued, J. Robichaud, and O. Y. Khyzhun, "Controlled growth of WO₃ nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies," *Nanoscale research letters*, vol. 4, no. 11, pp. 1335-1342, 2009.
- [27] S. Cao and H. Chen, "Hydrothermal synthesis of WO₃ nanorod s: structure, growth and gas sensing properties," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 12, pp. 749-753, 2018.
- [28] D. Nagy, D. Nagy, I. M. Szilágyi, and X. Fan, "Effect of the morphology and phases of WO₃ nanocrystals on their photocatalytic efficiency," *RSC advances*, vol. 6, no. 40, pp. 33743-33754, 2016.
- [29] C. S. Nkutha, N. D. Shooto, and E. B. Naidoo, "Adsorption studies of methylene blue and lead ions from aqueous solution by using mesoporous coral limestones," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, pp. 151-157, 2020.
- [30] Y. Zhang, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Effect of photocatalytic surface roughness on reactors effectiveness for indoor air cleaning," *Building and environment*, vol. 61, pp. 188-196, 2013.
- [31] F. Amano, A. Yamakata, K. Nogami, M. Osawa, and B. Ohtani, "Effect of photoexcited electron dynamics on photocatalytic efficiency of bismuth tungstate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 33, pp. 16598-16605, 2011.
- [32] S. Ikeda *et al.*, "Quantitative analysis of defective sites in titanium (IV) oxide