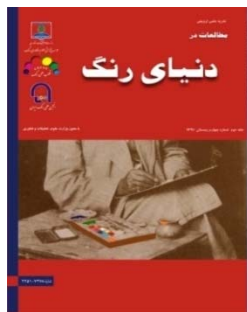


مقاله پذیرفته شده



مروری بر بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوپوشش‌های رنگدانه‌ای حاصل از اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) بر

روی فلزات و آلیاژها به‌عنوان فوتوکاتالیست

وحید عربی دیلمقانی^۱، مهرناز فراگوزلو^{۲*}، سعیدرضا اله‌کرم^{۳**}

مقاله مروری

JSCW-2512-1275

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۱۰-۰۲

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵-۰۳-۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵-۰۳-۱۰

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

و.عربی، م. قراگوزلو، س.اله کرم "مروری بر بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوپوشش‌های رنگدانه‌ای حاصل از اکسیداسیون

پلاسمایی الکترولیتی (PEO) بر روی فلزات و آلیاژها به‌عنوان فوتوکاتالیست"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ

JSCW-2512-1275 این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه

مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

مروری بر بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوپوشش‌های رنگدانه‌ای حاصل از اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) بر

روی فلزات و آلیاژها به‌عنوان فوتوکاتالیست

وحید عربی دیلمقانی^۱، مهرناز قراگوزلو^۲، سعیدرضا اله‌کرم^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۳- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵.

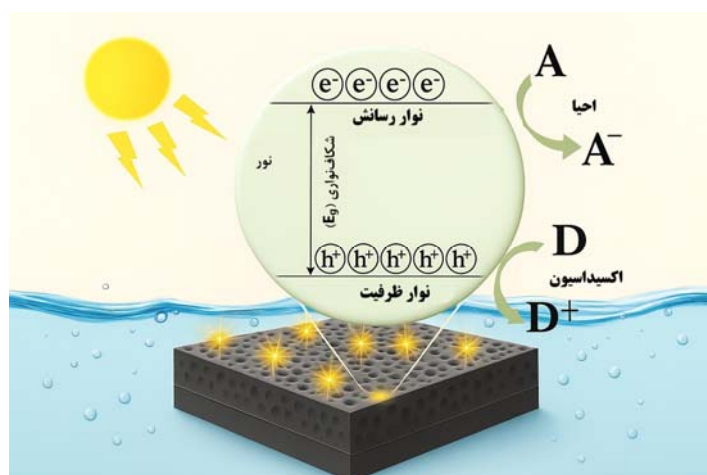
* gharagozlou@icrc.ac.ir

* akaram@ut.ac.ir

چکیده:

اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) یک روش پیشرفته الکتروشیمیایی است که به‌طور گسترده برای ایجاد لایه‌های اکسیدی تبدیلی^۱ چسبیده بر سطح فلزات و آلیاژها مورد مطالعه قرار گرفته است. این لایه‌های اکسیدی، به‌ویژه به‌عنوان رنگدانه‌های فعال در کاربردهای فوتوکاتالیستی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در این میان، لایه‌های رنگدانه‌ای دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل‌شده بر سطح تیتانیوم و آلیاژهای آن، به‌طور گسترده‌ای بررسی شده‌اند. همچنین، فرآیند PEO بر روی فلزاتی مانند آلومینیوم، منیزیم، روی، نیوبیوم، زیرکونیوم، تانتالم و فولاد برای توسعه پوشش‌های رنگدانه‌ای بررسی شده است. فعالیت کاتالیستی این لایه‌های اکسیدی رنگدانه‌ای را می‌توان با روش‌هایی مانند دوپ کردن^۲ و تشکیل پیوندهای ناهمگون^۳، چه به‌صورت درجا^۴ و چه از طریق بارگذاری ثانویه اجزای فعال به‌طور قابل توجهی افزایش داد. این مرور جامع، به بررسی سازمان‌یافته رنگدانه‌های فوتوکاتالیستی ناشی از فرآیند PEO در کاربردهای مختلف می‌پردازد و منبعی معتبر برای پژوهشگران این حوزه فراهم می‌آورد. ساختار مقاله بر پایه نوع فلز زیرلایه به‌کاررفته در فرآیند PEO تنظیم شده است. همچنین، نقش پارامترهای فرایند در تعیین عملکرد فوتوکاتالیستی و ویژگی‌های رنگدانه‌ای لایه‌های ایجادشده بررسی شده و جزئیاتی درباره تأثیر دوپ کردن یا تشکیل پیوندهای ناهمگون با نافلزات، فلزات واسطه، عناصر خاکی کمیاب، فلزات گرانبها، نانوکربن‌ها و سایر مواد ارائه گردیده است. واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، فوتوکاتالیست، دوپ کردن، پیوندهای ناهمگون، لایه‌های اکسیدی رنگدانه‌ای TiO_2

چکیده تصویری:



¹ Conversion oxide layers

² Doping

³ Heterojunction

⁴ In-situ

A Review on the Enhancement of Photocatalytic Activity of Pigmented Nanocoatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) on Metals and Alloys as Photocatalysts

Vahid Arabi Dilmaghani¹, Mehrnaz Gharagozlou^{2*}, Saeed Reza Allahkaram^{1**}

1- Faculty of Metallurgical and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, P.O. Box 11155-4563

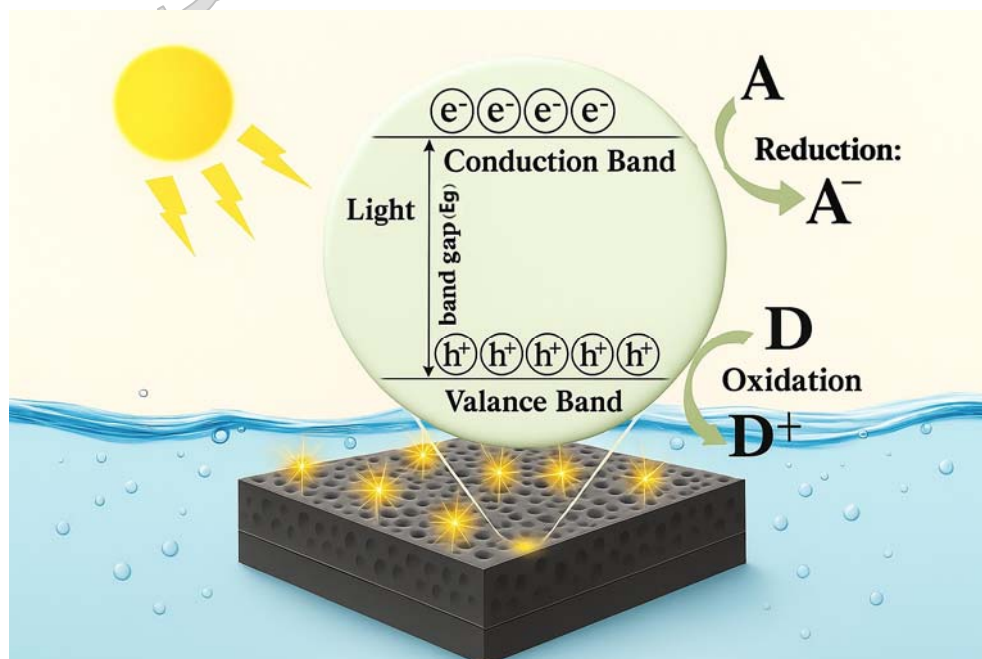
2- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P.O. Box 16765-654

Abstract:

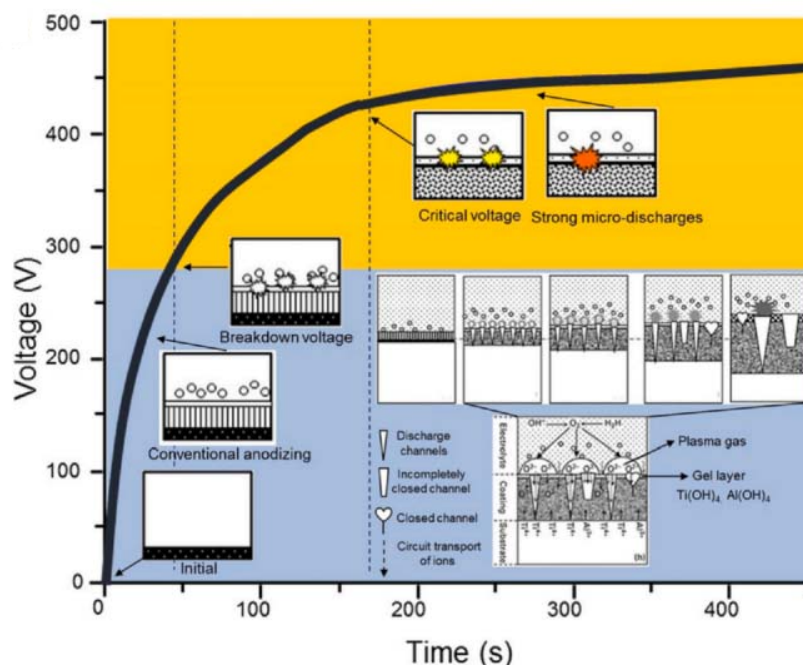
Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is an advanced electrochemical technique widely studied for the formation of adherent conversion oxide layers on the surface of metals and alloys. These oxide layers, particularly as active pigments in photocatalytic applications, are of special importance. Among them, TiO_2 pigmented layers formed on titanium and its alloys have been extensively investigated. Furthermore, the PEO process has been applied to metals such as aluminum, magnesium, zinc, niobium, zirconium, tantalum, and steel to develop pigmented coatings. The catalytic activity of these pigmented oxide layers can be significantly enhanced through methods such as doping and heterojunction formation, either in-situ or post-impregnation of the active components. This comprehensive review systematically discusses photocatalytic pigments derived from the PEO process for various applications, providing a reliable reference for researchers in this field. The structure of the paper is organized based on the type of metallic substrate used in the PEO process. Moreover, the role of process parameters in determining photocatalytic performance and pigment characteristics of the formed layers is analyzed, along with details on the effects of doping or heterojunction formation with nonmetals, transition metals, rare-earth elements, noble metals, nanocarbons, and other materials.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Photocatalyst, Doping, Heterojunctions, TiO_2 Pigmented Oxide Layers

Graphical abstract:



اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی^۱ (PEO) یک روش پوشش‌دهی تبدیلی پیشرفته است که برای ساخت لایه‌های ضخیم، چسبنده و حفاظتی از نوع اکسیدی یا ترکیبی بر سطح فلزات و آلیاژها به کار می‌رود. این فرآیند حاصل برهم‌کنش پیچیده‌ای از واکنش‌های پلاسمایی-شیمیایی، حرارتی و الکتروشیمیایی در مرز مشترک بین فلز و الکترولیت است. اساس عملکرد این روش بر تخلیه‌های پلاسمایی موضعی در ولتاژهای بالا استوار است (۱-۴). مراحل مختلف فرآیند PEO، متناسب با تغییرات ولتاژ وابسته به زمان، به صورت طرح‌واره در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند. این مراحل شامل شکست دی‌الکتریک^۲، تشکیل کانال‌های تخلیه، تولید پلاسما، انجام واکنش‌های کمکی پلاسما، آزادسازی گازها و در نهایت شکل‌گیری ساختارهای اکسیدی سطحی به شکل دهانه آتش فشان^۳ هستند (۴،۵). هر یک از این مراحل از رشد اولیه لایه‌های نازک اکسید غیرفعال^۴ تا توسعه ساختارهای اکسیدی به شکل دهانه در عملکرد نهایی فرآیند PEO نقش کلیدی ایفا می‌کنند. برای اجرای فرآیند، معمولاً از یک سلول الکتروشیمیایی استاندارد متشکل از الکتروود کاری^۵ (آند)، الکتروود کمکی^۶ (کاتد)، الکترولیت، منبع تغذیه مناسب، سامانه‌های خنک‌کننده و تجهیزات جانبی استفاده می‌شود. ویژگی‌های لایه ایجادشده در PEO به شدت وابسته به پارامترهای فرآیند نظیر ولتاژ یا جریان اعمالی، pH، رسانایی الکترولیت، ترکیب شیمیایی محیط و همچنین نوع رژیم جرقه‌ای تخلیه است. در حالت کلی، لایه نهایی حاصل از فرآیند PEO روی زیرلایه‌های فلزی مختلف، شامل یک لایه داخلی فشرده و یک لایه بیرونی متخلخل است (۴-۹). این ساختار دوگانه به‌ویژه در تولید لایه‌های اکسیدی رنگدانه‌ای مانند TiO_2 که در کاربردهای نوری و فوتوکاتالیستی به کار می‌روند، اهمیت ویژه‌ای دارد. خصوصیات نوری و رنگدانه‌ای این لایه‌ها تحت تأثیر مستقیم شرایط فرایند و نوع زیرلایه مورد استفاده قرار دارد.



شکل ۱: تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در طول فرآیند PEO و مکانیزم شکل‌گیری مرتبط (۴،۱۰).

Figure 1: Voltage-time variation during PEO process and the associated formation mechanism (4,10).

¹ Plasma Electrolytic Oxidation

² Dielectric breakdown

³ Crater-like

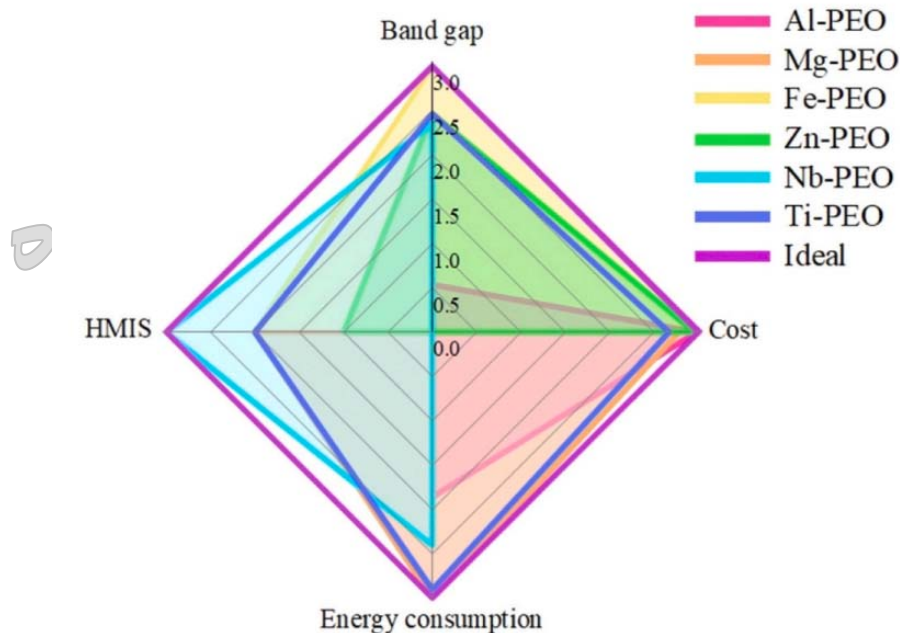
⁴ Passive

⁵ Working electrode

⁶ Counter electrode

فوتوکاتالیست‌ها به واسطه عملکرد اثبات شده خود، به طور گسترده برای مقابله با آلودگی شدید آب‌های ناشی از پساب صنعتی و فعالیت‌های انسانی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ورود یک فوتوکاتالیست مناسب به سامانه منجر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن می‌شود که می‌توانند آلاینده‌ها را از طریق فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به طور مؤثر تجزیه کنند. کاربرد این مواد محدود به تصفیه آب و هوا نیست، بلکه در حوزه‌های تبدیل انرژی پایدار از جمله تولید هیدروژن سبز و کاهش دی‌اکسیدکربن نیز نقش مهمی ایفا می‌کنند. افزون بر این، از آن‌ها در توسعه سطوح رنگدانه‌ای فعال، ساخت مواد ضد مه یا تجزیه‌پذیر با خاصیت استریلیزاسیون، و همچنین در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود. ویژگی‌های کلیدی برای عملکرد مؤثر فوتوکاتالیست‌ها شامل مساحت سطح ویژه بالا، شکاف نوری^۱ پایین و مقاومت در برابر خوردگی ناشی از نور^۲ است (۱۱-۱۵). شکاف نوری این مواد معمولاً با استفاده از ضریب جذب و فرمول Tauc محاسبه می‌شود (۱۶-۱۸).

برای تسهیل یک تحلیل مقایسه‌ای از پوشش‌های PEO در زیرلایه‌های مختلف و برجسته کردن مسیرهای نویدبخش برای تحقیقات آتی، یک سامانه رتبه‌بندی چندمعیاره به کار گرفته شد. این سامانه چهار عامل کلیدی را در نظر می‌گیرد: (الف) انرژی مصرف شده در طی فرآیند PEO، (ب) هزینه زیرلایه، (ج) مقدار شکاف نوری پوشش و (د) پیامدهای زیست‌محیطی. هر عامل نرمال‌سازی شده و امتیازی بین ۰ تا ۳ دریافت می‌کند، که در آن ۰ کمترین و ۳ بیشترین عملکرد را نشان می‌دهد مطابق با جزئیات شکل ۲ (۵، ۱۹). بیرونی‌ترین ناحیه شکل، سناریوی ایده‌آل را نشان می‌دهد (۲۰). ارزیابی هزینه زیرلایه بر اساس قیمت‌های جهانی شناخته شده بازار صورت گرفت (۵).



شکل ۲: ارزیابی تأثیر پوشش PEO روی زیرلایه‌های مختلف (۵).

Figure 2: Evaluating the effect of PEO coating across various substrates (5).

¹ Band gap

² Photo-corrosion

مقاله پذیرفته شده

عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های PEO تحت تأثیر چندین عامل قرار دارد. این عوامل شامل ریخت‌شناسی سطح، فازهای بلوری، ترکیب شیمیایی، و ویژگی‌های جذب نور پوشش‌ها هستند. ریخت‌شناسی سطحی متخلخل و زیر پوشش‌های PEO سطح در دسترس را برای واکنش‌های کاتالیستی و جذب مؤثر نور افزایش می‌دهد. این امر به نوبه خود جذب مولکول‌های هدف را تسهیل کرده و تولید گونه‌های فعال در هنگام تابش نور را ارتقا می‌بخشد. ترکیب شیمیایی پوشش‌های PEO، که می‌تواند شامل اکسیدهای مختلف باشد، مکان‌های فعال واکنش‌های فوتوکاتالیستی را تعیین می‌کند (۲۱). ترکیب و ساختار متمایز پوشش‌های PEO، که معمولاً شامل فازهای اکسیدی، اکسیدها/هیدروکسیدهای فلزی و ریخت‌شناسی‌های متخلخل هستند، به‌طور چشمگیری بر کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. حضور فازهای مختلط اکسیدهای فلزی و مواد افزودنی در پوشش‌ها عملکرد فوتوکاتالیستی را با افزایش جداسازی بار^۱، کاهش تلفات بازترکیب^۲، و تسهیل مسیرهای کاتالیستی خاص بهبود می‌بخشد. وجود فازهای کریستالی متمایز می‌تواند بر انرژی شکاف‌نواری و تحرک الکترونی پوشش‌ها تأثیر بگذارد. این عوامل به نوبه خود کارایی و انتخاب‌پذیری فوتوکاتالیستی در مسیرهای واکنشی مختلف را تحت تأثیر قرار می‌دهند. انتخاب الکترولیت مناسب امکان تشکیل فازهای متمایز روی سطح را فراهم می‌کند (۲۲،۲۳).

اغلب مطالعات انجام‌شده روی فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر PEO بر تجزیه رنگدانه‌های آلی در تصفیه فاضلاب متمرکز بوده‌اند. رنگ‌هایی مانند متیلن بلو و رودامین B اغلب در مطالعات فوتوکاتالیستی استفاده می‌شوند. تجزیه این رنگدانه‌ها اغلب از سینتیک واکنش مرتبه اول تبعیت می‌کند و ثابت سرعت (k) آن با معادله $k = \ln(C_0/C_t)$ تعیین می‌شود؛ که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و باقی‌مانده رنگ (پس از زمان تابش t) هستند (۲۴،۲۵).

برای ارتقاء عملکرد فوتوکاتالیستی لایه‌های رنگدانه‌ای اکسید فلزی، دو راهبرد اصلی دوپ کردن و تشکیل پیوندهای ناهمگون بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. دوپ کردن با ایجاد مکان‌های موضعی در ساختار کاتالیزوری، منجر به کاهش شکاف‌نواری و بهبود جذب نور مرئی می‌شود. این مکان‌های انرژی موضعی همچنین می‌توانند به عنوان مراکز تله^۳ برای حامل‌های بار عمل کرده و با مهار بازترکیب الکترون-حفره، بازده فوتوکاتالیستی را بهبود بخشند. از سوی دیگر، پیوندهای ناهمگون با ترکیب اکسید فلزی با سایر اکسیدهای فلزی یا مشتقات فلزی تشکیل می‌شوند. پیوندهای ناهمگون در تسهیل انتقال بار در سراسر فصل مشترک نقش اساسی دارند، بازترکیب الکترون-حفره را به حداقل می‌رساند و باعث بهبود در دسترس بودن حامل‌های بار در سطح می‌شوند (۱۱-۱۴).

در مقایسه با فوتوکاتالیست‌های پودری، کاتالیست‌های اعمال‌شده روی سطوح جامد به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی بهبودیافته و سهولت شکل‌دهی، پتانسیل قابل توجهی از خود نشان می‌دهند. هرچند شکل پودری به دلیل نسبت سطح به حجم بالا از عملکرد فوتوکاتالیستی مناسبی برخوردار است، اما با چالش‌هایی مانند تمایل به تجمع ذرات، دشواری در کاربرد (به‌ویژه در سامانه‌های جریان)، و سختی بازیابی (از حالت سوسپانسیون) روبه‌رو است (۲۶،۲۷،۱۴). در این راستا، مطالعات متعددی به بررسی استفاده از فرآیند PEO برای ساخت لایه‌های اکسیدی، به‌ویژه از جنس رنگدانه‌های فلزی فعال، روی فلزات و آلیاژهای مختلف پرداخته‌اند. لایه بیرونی متخلخل حاصل از PEO با افزایش چشمگیر مساحت سطح فعال، زمینه را برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی فراهم می‌سازد.

یکی از ویژگی‌های کلیدی فرآیند PEO توانایی آن در کنترل میکروساختار و ریخت‌شناسی لایه اکسیدی از طریق تنظیم پارامترهای الکتروکترولیت است که به تبع آن، فعالیت فوتوکاتالیستی لایه نیز قابل تنظیم می‌شود. این قابلیت امکان ساخت لایه اکسیدی مطلوب را در

¹ Charge separation

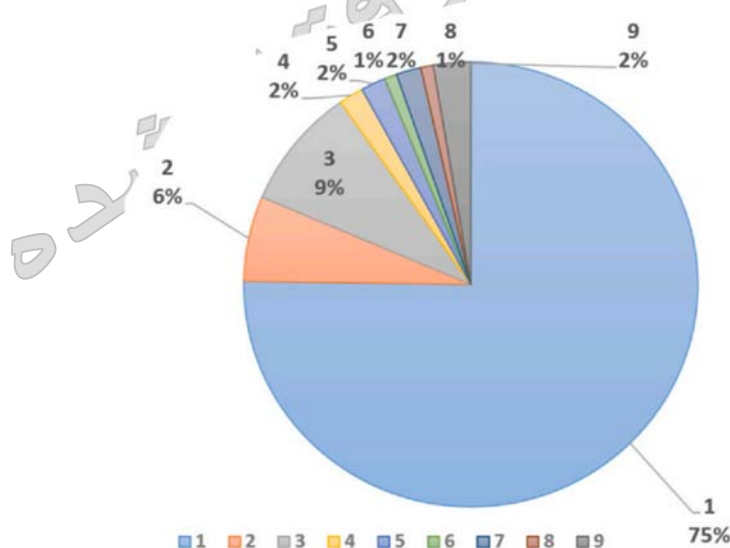
² Recombination

³ Trap centers

مقاله پذیرفته شده

زمان‌های کوتاه‌تر فرآیند فراهم و از مرحله معمول آنیل در دمای بالا اجتناب میکند. از سوی دیگر، لایه‌های توسعه‌یافته به دلیل چسبندگی عالی به زیرلایه و مقاومت بالا در برابر خوردگی، خواص عملکردی بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهند. برای ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی لایه‌های اکسیدی حاصل از PEO، روش‌های گوناگونی مبتنی بر افزودن اجزای فعال درجا یا پس عملیات^۱ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در روش‌های درجا، ذرات یا مواد شیمیایی مورد نظر به الکترولیت افزوده می‌شوند و عمدتاً با استفاده از رسوب‌گذاری الکتریکی یا الکتروفوریتیک تحت ولتاژ بالا، در ساختار لایه اکسیدی رنگدانه‌ای نفوذ می‌کنند. همچنین با انتخاب دقیق ترکیب آلیاژ زیرلایه، امکان افزودن اجزای فعال از خود فلز زیرلایه طی فرآیند PEO وجود دارد. در کنار این روش‌ها، مجموعه‌ای از فناوری‌های پس‌درمان نظیر آغشته کردن^۲، روش سل-ژل، عملیات رسوب حرارتی^۳، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی^۴، رسوب‌دهی شیمیایی^۵ و رسوب‌دهی فیزیکی^۶ نیز به منظور افزودن اجزای فعال به ساختار لایه‌های PEO مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۲۸،۲۶،۵-۳۲).

اگرچه بخش عمده‌ای از مطالعات فوتوکاتالیستی مبتنی بر PEO تا کنون روی تیتانیوم به واسطه ویژگی‌های نوری مطلوب و فعالیت فوتوکاتالیستی فازهای رنگدانه‌ای اکسیدی آن متمرکز بوده‌اند اما در سال‌های اخیر تحقیقات بیشتری به بررسی لایه‌های ایجادشده روی زیرلایه‌های غیرتیتانیومی پرداخته‌اند (شکل ۳). شایان ذکر است که تنها تعداد محدودی از مرورهای علمی به کاربردهای کاتالیزوری PEO پرداخته‌اند (۵،۳۱،۳۳)، که این موضوع نیاز به بازنگری و به‌روزرسانی روندهای جاری پژوهشی را برجسته می‌سازد. مقاله حاضر با هدف ارائه مرور جامع و به‌روز از پژوهش‌های موجود در این حوزه تدوین شده و ساختار آن بر اساس فلز پایه زیرلایه مورد استفاده در فرآیند PEO طبقه‌بندی شده است.



شکل ۳: نمودار دایره‌ای نشان‌دهنده سهم مطالعات گزارش‌شده درباره PEO روی فلزات/آلیاژهای مختلف در کاربردهای

فوتوکاتالیستی است که در این مرور مورد بحث قرار گرفته‌اند: (۱) تیتانیوم، (۲) آلومینیوم، (۳) منیزیم، (۴) روی، (۵) نیوبوم،

(۶) تانتالم، (۷) زیرکونیوم، (۸) برنج، (۹) فولاد. منابع مختلف/اسکوپوس تا سال ۲۰۲۴.

¹ Post-treatment

² Impregnation

³ Thermal deposition

⁴ Electrochemical deposition

⁵ Chemical deposition

⁶ Physical deposition

Figure 3: Pi-chart on the extent of reported studies on PEO on different metals/alloys in photocatalytic applications as discussed in this review: (1) Ti, (2) Al, (3) Mg, (4) Zn, (5) Nb, (6) Ta, (7) Zr, (8) brass, (9) steel. Reproduced with Scopus /different sources until 2024.

۲. پوشش PEO و سازوکار فعالیت فوتوکاتالیستی

روش‌های مختلفی برای ایجاد پوشش روی آلومینیوم، تیتانیوم و منیزیم به منظور بهبود رفتار فوتوکاتالیستی آن توسعه یافته‌اند. از جمله می‌توان به آندایزینگ^۱ (۳۴)، رسوب‌دهی بخار شیمیایی^۱ (۳۵)، پاشش پلاسمایی^۲ (۳۶)، رسوب‌دهی لایه‌آمی^۳ (۳۷) و روش سل-ژل (۳۸) اشاره کرد که همگی به عنوان روش‌های پوشش‌دهی برای ارتقای ویژگی‌های فوتوکاتالیستی سطح زیرلایه مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

این پوشش‌ها نه تنها زیرلایه را در برابر خوردگی محافظت می‌کنند، بلکه توانایی آن در تجزیه آلاینده‌های آلی تحت تابش نور را نیز افزایش می‌دهند. با استفاده از این پوشش‌ها، سطح در دسترس برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد و در نتیجه، بازدهی تخریب ترکیبات آلی بهبود پیدا می‌کند. علاوه بر این، انتخاب نوع ماده پوشش و روش رسوب‌دهی نقش مهمی در تنظیم فعالیت فوتوکاتالیستی زیرلایه برای کاربردهای خاص ایفا می‌کند. به طور کلی، به کارگیری پوشش‌ها روی زیرلایه می‌تواند رفتار فوتوکاتالیستی آن‌ها را به طور چشمگیری ارتقا دهد و آن‌ها را برای تصفیه محیط زیست و سایر کاربردهای نیازمند فوتوکاتالیست مؤثرتر سازد (۱۹).

در میان روش‌های گوناگون پوشش‌دهی، فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) توجه زیادی را برای تولید پوشش‌های اکسیدی سرامیکی به خود جلب کرده است. دلیل این امر، سهولت استفاده، مقرون به صرفه بودن، ایجاد پیوند متالورژیکی قوی با ماده پایه، و همچنین قابلیت پوشش‌دهی سطوح وسیع و اشکال پیچیده زیرلایه است (۳۹،۴۰).

در سال‌های اخیر، PEO به عنوان یک تکنیک پوشش‌دهی محبوبیت زیادی پیدا کرده است، زیرا علاوه بر قابلیت اطمینان و هزینه پایین، از نظر زیست‌محیطی نیز پایدار محسوب می‌شود (۴۱-۴۴). مزیت اصلی به کارگیری PEO آن است که نیاز به تجهیزات گران‌قیمت مرتبط با فرایندهای پلاسمایی در خلأ را برطرف می‌کند. همچنین، عملیات PEO امکان تولید پوشش‌های ضخیم، یکنواخت و مقاوم را روی قطعات فلزی با اشکال پیچیده (مانند تجهیزات پزشکی و ایمپلنت‌ها) فراهم می‌سازد. این روش نیازمند گرم کردن کل زیرلایه تا دماهای بالا یا استفاده از دستگاه‌های پیچیده نیست و پوشش‌های تولیدشده نیز به طور کامل به ماده پایه متصل می‌شوند (۴۵).

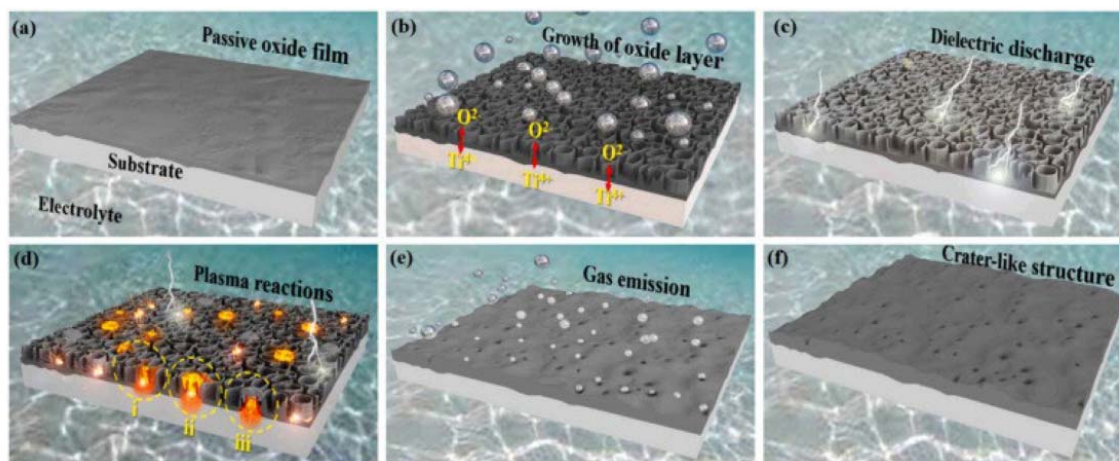
بر اساس گزارش حسین و همکاران (۴۶)، فرآیند تشکیل لایه اکسیدی در یک فرآیند استاندارد PEO شامل مراحل مختلفی است (شکل ۴). در مرحله ابتدایی، یک لایه غیرفعال ظرف چند ثانیه روی ماده پایه تشکیل می‌شود (شکل ۴a) (۴۷). با افزایش ولتاژ، یک لایه عایق با ریخت‌شناسی ستونی شکل می‌گیرد (۴۸). این لایه عمود بر زیرلایه فلزی رشد می‌کند (شکل ۴b). لایه اکسید در هر دو مرز فلز/اکسید و اکسید/محلول گسترش می‌یابد. در این مرحله، یون‌های O^{2-} و کاتیون‌ها در مسیرهای مخالف از میان لایه ایجادشده جابه‌جا می‌شوند. شکست دی‌الکتریک (شکل ۴c) در نواحی نازک‌تر لایه ایجادشده رخ می‌دهد و منجر به پیدایش جرقه‌های سفید و ظریف روی سطح آند می‌شود. هنگامی که شدت میدان الکتریکی از یک حد معین فراتر رود، جریان الکترونی به صورت آبشاری از لایه عبور می‌کند و مسیر تخلیه ایجاد می‌شود. در این شرایط، یون‌های موجود در کانال تخلیه در تشکیل پلازما نقش دارند که همین پلازما واکنش‌های پلازما-شیمیایی

¹ Chemical vapor deposition

² Plasma sprayed

³ Atomic layer deposition

را تسهیل می‌کند (شکل ۴d)(۴۹). وقتی یک میدان الکتریکی قوی بین کاتد و آند برقرار باشد، ذرات آنیونی حاصل از عناصر آلیاژی زیرلایه و الکترولیت به سمت کانال تخلیه حرکت کرده و دچار اکسیداسیون می‌شوند. محصولات مایع واکنش‌های پلاسما - شیمیایی هنگام سرد شدن به سرعت جامد می‌شوند، زیرا الکترولیت اطراف خنک‌کاری سریع انجام می‌دهد. در نتیجه، یک توده متراکم و عمدتاً متشکل از اکسیدهای بلوری تشکیل می‌شود. در مراحل پایانی، گازهای تشکیل‌شده از مسیرهای تخلیه خارج می‌شوند و ساختاری شبیه به آشفشان به وجود می‌آورند (شکل ۴e,f). فرآیند PEO قادر به تولید لایه‌ای زبر و متخلخل با خواص زیست‌فعال است. این فرآیند برای بهبود اتصال ایمپلنت‌ها به استخوان مناسب بوده و رشد و معدنی‌شدن استخوان را نیز تقویت می‌کند (۵۱، ۵۰، ۵).



شکل ۴: تشریح نموداری از روش پوشش‌دهی PEO (۵).

Figure 4: Diagrammatic illustration of the PEO coating procedure (5).

چندین پارامتر می‌توانند بر ویژگی‌ها، کیفیت و شکل لایه‌های اکسیدی حاصل از روش PEO تأثیرگذار باشند. عواملی مانند مدت زمان اکسیداسیون، ترکیب شیمیایی الکترولیت، پارامترهای الکتریکی، دمای فرآیند و نوع زیرلایه مورد استفاده می‌توانند نتیجه نهایی را تحت تأثیر قرار دهند (۵۲، ۵۳). تغییر هدفمند ساختار سطحی با توجه به پارامترهای پوشش‌دهی امکان دستیابی به ویژگی‌های منحصربه‌فرد پوشش را فراهم می‌آورد.

یکی از معایب فرآیند PEO وجود تخلخل‌ها و حفره‌های عمیق روی سطح است که بر مقاومت خوردگی لایه‌ها تأثیر می‌گذارد (۵۴-۵۶). در واقع می‌توان گفت که افزودن ذرات یکی از مؤثرترین روش‌ها برای کاهش تخلخل پوشش و بهبود ویژگی‌های نهایی آن است (۵۷-۵۹). تنظیم شرایط الکترولیت با توجه به حضور ذرات و تضمین توزیع یکنواخت آن‌ها در محلول از جنبه‌های کلیدی فرآیند پوشش‌دهی محسوب می‌شوند.

نمودار استاندارد یک واکنش فوتوکاتالیستی متداول در شکل (a) ۵ نشان داده شده است (۶۰). نیمه‌رسانا ماده‌ای جامد است که رسانایی آن بین رسانا و عایق قرار دارد. ساختار نیمه‌رسانا شامل دو نوار انرژی است: نوار رسانش^۱ (CB) و نوار ظرفیت^۲ (VB). هنگامی که نوری در ناحیه فرابنفش-مرئی با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی شکاف‌نوازی (E_g) یک نیمه‌رسانای مناسب ($E_{hv} \geq E_g$) تابانده شود، برانگیختگی رخ

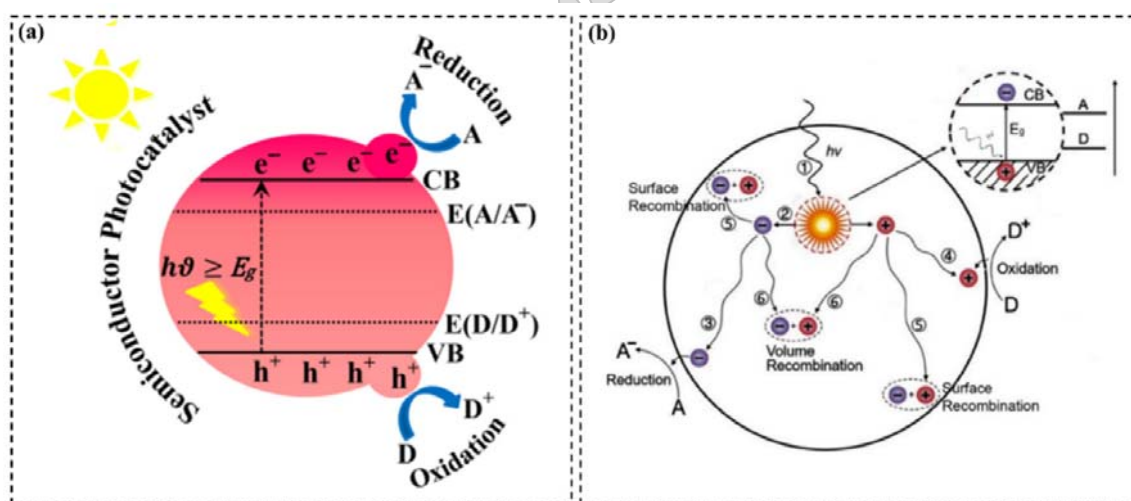
¹ Conduction band

² Valence band

می‌دهد. در این فرآیند، الکترون‌ها (e^-) از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل شده و حفره‌هایی (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. این حامل‌های بار می‌توانند در واکنش‌های اکسایش-کاهش روی سطح فوتوکاتالیست شرکت کنند (۶۱).

الکترون‌های موجود در نوار رسانش قادرند O_2 را احیا دهند و رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) تولید کنند. همچنین، برهم‌کنش $O_2^{\cdot-}$ با حفره‌های موجود در نوار ظرفیت منجر به تشکیل اکسیژن منفرد (1O_2) می‌شود. واکنش حفره‌های نوار ظرفیت با H_2O یا HO^- جذب شده روی سطح باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($HO\cdot$)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و رادیکال پروتونه سوپراکسید ($HOO\cdot$) می‌شود. H_2O_2 در نوار ظرفیت از ترکیب دو رادیکال $HOO\cdot$ به دست می‌آید. سپس، هنگامی که H_2O_2 با $HO\cdot$ واکنش می‌دهد، رادیکال سوپراکسید پروتونه شده $HOO\cdot$ تولید می‌شود (۶۲).

فرایند تجزیه نوری^۱ در چهار مرحله اصلی خلاصه می‌شود که در شکل (b) ۵ نمایش داده شده است (۶۲): (الف) نیمه‌رسانا نور را جذب کرده و جفت‌های الکترون حفره ایجاد می‌کند؛ (ب) حامل‌های برانگیخته شده به ترتیب در نوار رسانش و نوار ظرفیت جدا می‌شوند؛ (ج) این جفت‌های الکترون حفره به سطح فوتوکاتالیست منتقل می‌گردند؛ و در نهایت (د) بارهای موجود روی سطح در واکنش‌های اکسایش-کاهش به کار گرفته می‌شوند. باید توجه داشت که بخش عمده‌ای از جفت‌های الکترون حفره تولید شده در مرحله (ج) به سرعت بازترکیب می‌شوند، چه در داخل بخش توده^۲ ماده و چه در محل سطح نمونه. سرعت بازترکیب به شدت تحت تأثیر ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی فوتوکاتالیست قرار دارد (۶۳-۶۵).



شکل ۵: (a) سازوکار فوتوکاتالیستی نیمه‌رسانا (۶۱) و (b) سازوکار برانگیختگی نوری که جفت‌های الکترون-حفره را در نیمه‌رسانا تحت تابش نور تولید می‌کند (۶۲).

Figure 5: (a) Mechanism of semiconductor photocatalysis (61) and (b) the mechanism of photoexcitation generating electron-hole pairs in the semiconductor under light irradiation (62).

۳. تیتانیوم و آلیاژها

لایه رنگدانه ای TiO_2 ، به عنوان یکی از مؤثرترین فوتوکاتالیست‌های شناخته شده، به دلیل هزینه پایین، پایداری شیمیایی بالا، و عملکرد چشمگیر تحت تابش نور فرابنفش (UV)، مورد توجه گسترده قرار گرفته است. انرژی شکاف نوری فازهای مختلف این ترکیب، از جمله

¹ Photodegradation

² Bulk

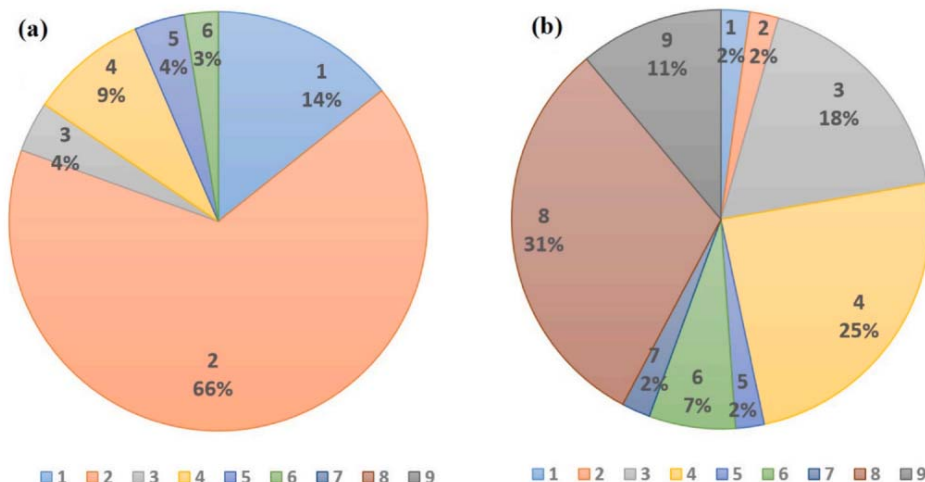
مقاله پذیرفته شده

روتایل^۱ و آناتاز^۲، به ترتیب حدود ۳/۰ و ۳/۲ الکترون ولت گزارش شده‌اند (۶۶). فاز آناتاز به دلیل سطح فرمی^۳ بالاتر، نرخ کمتر بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره و تراکم بیشتر مراکز فعال سطحی، از عملکرد فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به روتایل برخوردار است (۶۷-۶۹). همین ویژگی‌ها موجب شده‌اند که تلاش‌های پژوهشی بسیاری برای کاهش شکاف‌ناواری و سینتیک بازترکیب انجام شود تا امکان فعالیت نوری در ناحیه مرئی فراهم گردد که مسیری نویدبخش برای ارتقای کارایی فوتوکاتالیست‌ها در کاربردهای واقعی است.

یکی از مزایای کلیدی فرآیند PEO آن است که امکان کنترل مقدار فاز آناتاز در لایه‌های رنگدانه‌ای TiO₂ ایجاد شده از طریق بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند وجود دارد. نسبت فاز آناتاز به روتایل، که عامل تعیین‌کننده‌ای در کارایی فوتوکاتالیستی است، با این تنظیمات قابل مدیریت است (۷۰، ۷۱). مطالعات پیشین نشان داده‌اند که لایه‌های نانوساختار TiO₂ حاصل از فرآیند PEO بر تیتانیوم و آلایه‌های آن، عملکرد فوتوکاتالیستی چشمگیری از خود نشان می‌دهند و نسبت دقیق فاز آناتاز به روتایل در تعیین عملکرد نهایی نقش محوری دارد (۷۲-۷۴).

قابلیت بهینه‌سازی شکاف‌ناواری و فعالیت فوتوکاتالیستی را می‌توان با افزودن اجزای فعال به صورت درجا در حین فرآیند PEO یا با بهره‌گیری از روش‌های پس‌فرآیندی افزایش داد. شکل ۶، انواع دوپ‌کردن‌ها و پیوندهای ناهمگون بررسی شده در زمینه TiO₂ رنگدانه‌ای ناشی از PEO را نشان می‌دهد. بیشترین مطالعات در این زمینه بر استفاده از فلزات واسطه و اکسیدهای آن‌ها متمرکز بوده، و پس از آن نافلزات، عناصر خاکی کمیاب، و فلزات گرانبها نیز بررسی شده‌اند (شکل ۶a). در میان فلزات واسطه، اکسیدهای تنگستن (W) و آهن (Fe) بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند (شکل ۶b).

علاوه بر شکاف‌ناواری و سینتیک بازترکیب حامل‌ها، عوامل متعددی در تعیین کارایی فوتوکاتالیستی مؤثر هستند. این عوامل شامل مساحت سطح فعال، بافت سطحی، بلورینگی، جهت‌گیری بلوری، چگالی گروه‌های هیدروکسیل سطحی، ترکیب فازی، راندمان تولید و جداسازی الکترون-حفره، و سینتیک انتقال الکترون به آلاینده‌های آلی (از طریق نقص‌های اکسیژن در سطح) می‌باشند (۷۵، ۷۶). با توجه به بلورینگی بالاتر و کاهش نقص‌های بلوری و مکان‌های بازترکیب، فوتوکاتالیست‌های رنگدانه‌ای حاصل از فرآیند PEO می‌توانند عملکرد نوری بسیار بهتری نسبت به ساختارهای سنتی از خود نشان دهند (۷۶).



¹ Rutile

² Anatase

³ Fermi level

شکل ۶: نمودارهای دایره‌ای درباره: (a) میزان مطالعات گزارش شده روی انواع مختلف دوپ کردن/پیوند ناهمگون‌های انجام شده با لایه

رنگدانه TiO_2 ناشی از PEO: (۱) نافلزات، (۲) فلزات/اکسیدهای واسطه و پس‌واسطه، (۳) فلزات گران‌بها، (۴) عناصر نادر خاکی، (۵)

نانوکربن‌های وارد شده، (۶) سایر موارد؛ و (b) فلزات/اکسیدهای واسطه و پس‌واسطه اصلی مورد استفاده: (۱) Bi_2O_3 ، (۲) CdS ، (۳)

$\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$ ، (۴) $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، (۵) CuO ، (۶) SnO_2 ، (۷) Sb_2O_3 ، (۸) W/WO_3 ، (۹) ZrO_2 منابع: اسکوپوس و منابع مختلف تا سال ۲۰۲۴.

Figure 6: Pi-charts on (a) the extent of reported studies on different types of doping/heterojunctions attempted with PEO-derived TiO_2 : (1) nonmetals, (2) transition/post-transition metals/oxides, (3) precious metals, (4) rare earths, (5) nanocarbons-incorporated, (6) others; and (b) major transition/post-transition metals/oxides used: (1) Bi_2O_3 , (2) CdS , (3) $\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$, (4) $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, (5) CuO , (6) SnO_2 , (7) Sb_2O_3 , (8) W/WO_3 , (9) ZrO_2 .

Scopus/different sources untail 2024.

۱.۳. نقش پارامترهای PEO

اغلب مطالعات انجام شده روی رنگدانه TiO_2 ناشی از فرآیند PEO، بر پتانسیل کاربردی بالای آن در حوزه فوتوکاتالیست تأکید داشته‌اند؛ به‌ویژه آنکه افزایش مقدار فاز آاناتاز در این رنگدانه‌ها منجر به بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود. یکی از نکات مهم این است که مقدار فاز روتیل در لایه PEO با افزایش زمان فرآیند و ولتاژ اعمال شده افزایش می‌یابد (۷۷).

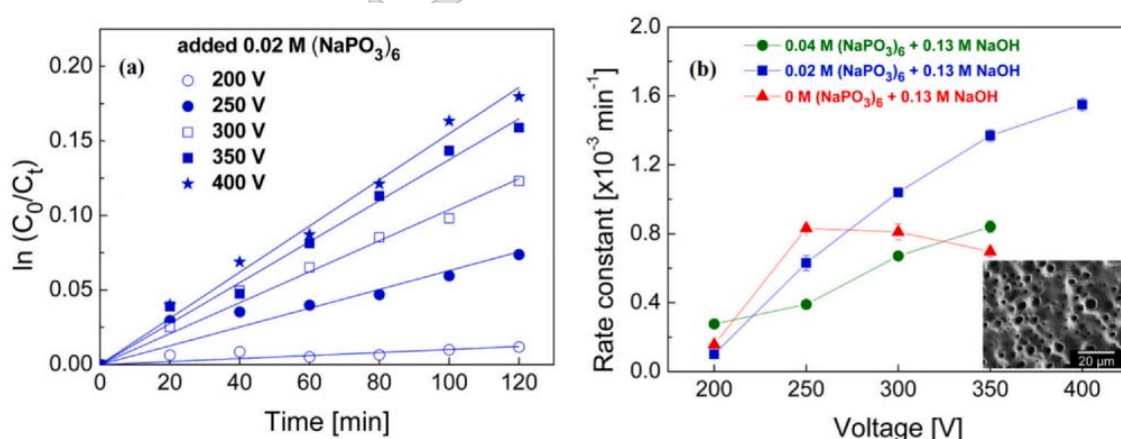
در مطالعه‌ای، بیاتی و همکاران (۷۸)، با بررسی پارامترهای فرآیند PEO روی تیتانیوم (۳۰۰–۵۰۰ ولت، ۵۰–۱۰۰۰ هرتز، سیکل کاری ۵٪–۷۵٪، ۳ دقیقه)، گزارش کردند که محتوای فاز آاناتاز در فرکانس‌های کمتر از ۵۰۰ هرتز افزایش و سپس کاهش می‌یابد. عملکرد فوتوکاتالیستی نیز روندی مشابه را دنبال کرده و در حدود ۵۰۰ هرتز به بیشینه رسید، بدون آنکه به ولتاژ اعمال شده وابسته باشد. علاوه بر این، تغییرات سیکل کاری نیز بر نسبت فاز آاناتاز مؤثر بود؛ به‌طوری‌که در ولتاژهای بالا کاهش یافت، اما در ولتاژ پایین‌تر (۳۰۰ ولت) افزایش نشان داد. با وجود محتوای بالاتر آاناتاز در ۳۰۰ ولت، لایه‌های رشد یافته در ۴۰۰ ولت عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری داشتند که این موضوع به ریخت‌شناسی متخلخل‌تر این لایه‌ها نسبت داده شد (۷۸).

در مطالعه‌ای دیگر روی لایه‌ی حاصل از PEO دوپ شده با گوگرد روی تیتانیوم (۴۵۰ ولت، ۲۵۰–۵۰۰ هرتز، سیکل کاری ۵٪–۲۵٪، ۳ دقیقه)، مشاهده شد که بیشینه مقدار آاناتاز در فرکانس ۵۰۰ هرتز و سیکل کاری ۵٪ حاصل شد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که سیکل کاری پایین‌تر برای تولید فاز آاناتاز غنی‌تر و افزایش عملکرد نوری مؤثرتر است. همچنین، مشخص شد که استفاده از جریان پالسی نسبت به جریان مستقیم برای رشد لایه‌های دارای فاز آاناتاز مناسب‌تر بوده و پالس ولتاژ می‌تواند تبدیل فاز آاناتاز به روتیل را مهار کند (۷۹). مطالعات دیگر نیز نشان داده‌اند که لایه‌های تولید شده با جریان پالسی، اندازه منافذ کوچکتر و سطح ویژه بالاتر دارند (۸۰). اندازه بلورهای لایه‌های تشکیل شده (در بازه ۱۵–۳۰۰ نانومتر، طی ۱۸ دقیقه) با ولتاژ اعمالی تغییر قابل توجهی داشت. لایه‌هایی که اندازه بلور در آن‌ها حدود ۳۰ نانومتر بود و غنای بیشتری از فاز آاناتاز داشتند، بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان دادند. کاهش عملکرد در اندازه‌های بلوری کوچکتر به افزایش مرزهای دانه‌ای نسبت داده شد، که موجب مهار حرکت حامل‌های بار تحریک شده نوری و در نتیجه افزایش فرکانس بازترکیب آن‌ها شد (۶۶).

در یک مطالعه دیگر، TiO_2 دپوشده با آهن (Fe) تحت چگالی جریان‌های مختلف (۱۰۰-۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع، ۱۲۵ هرتز، سیکل کاری ۷۵٪، ۳۰ دقیقه) تولید شد. نتایج نشان داد که محتوای فاز آناتاز ابتدا افزایش یافته و سپس با افزایش چگالی جریان کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار آناتاز و بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی در چگالی ۲۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع به دست آمد (۸۱).

اکثر مطالعات نشان داده‌اند که زمان پردازش کوتاه برای دستیابی به عملکرد بهتر فوتوکاتالیستی مناسب‌تر است. استوچادینوویچ و همکاران (۸۲)، گزارش کردند که در فرآیند PEO (چگالی جریان ۱۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع و زمان ۰.۵ تا ۵ دقیقه) زمان بالای ۲ دقیقه باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمی‌شود، که این موضوع به تغییرات در ریخت‌شناسی سطح و ویژگی‌های بافتی پوشش‌ها نسبت داده شد. زمان طولانی‌تر PEO می‌تواند باعث ذوب شدید لایه اکسیدی شود که به ناپدید شدن منافذ کوچک و کانال‌ها و در نهایت کاهش سطح ویژه منجر می‌شود.

مطالعات متعددی برای ساخت پوشش رنگدانه TiO_2 با فاز خالص آناتاز انجام شده‌اند. لین و همکاران (۸۳)، نشان دادند که فرآیند PEO (۲۰۰-۴۰۰ ولت، ۹۸۰ هرتز، سیکل کاری ۱۰٪، ۱۰ دقیقه) در الکترولیت بهینه شده $\text{NaOH} + (\text{NaPO}_3)_6$ می‌تواند فازهای ترکیبی روتیل-آناتاز را به فاز خالص آناتاز تبدیل کند. مشخص شد که عملکرد فوتوکاتالیستی لایه PEO تولیدشده با ولتاژ PEO (شکل ۷a) و غلظت الکترولیت (شکل ۷b) متفاوت است. رابطه خطی مشاهده‌شده از سینتیک واکنش مرتبه اول پشتیبانی می‌کند (شکل ۷a). مقادیر k به دست آمده از شیب نمودارها (شکل ۷b) با مقدار فاز آناتاز ایجادشده مطابقت داشت. ترکیب بهینه الکترولیت در مهار تبدیل آناتاز به روتیل مؤثر بوده و به تشکیل پوشش نیمه پایدار^۱ آناتاز منجر شد (۸۳).



شکل ۷: (a) تجزیه نوری پوشش‌های رنگدانه‌ای TiO_2 تولیدشده در ولتاژهای مختلف فرآیند PEO بر حسب زمان تابش. (b) نمودار تغییرات ثابت‌های سرعت واکنش نسبت به ولتاژ اعمال شده، در غلظت‌های مختلف الکترولیت. درون‌نما تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح لایه PEO ایجادشده در ولتاژ ۴۰۰ ولت را نشان می‌دهد (۸۳).

Figure 7: (a) Photodegradation of TiO_2 coatings fabricated at different PEO voltages vs irradiation time. (b) Rate constants vs applied voltage plots with various electrolyte concentrations. The inset shows the SEM surface view image of the PEO layer fabricated at 400 V (83).

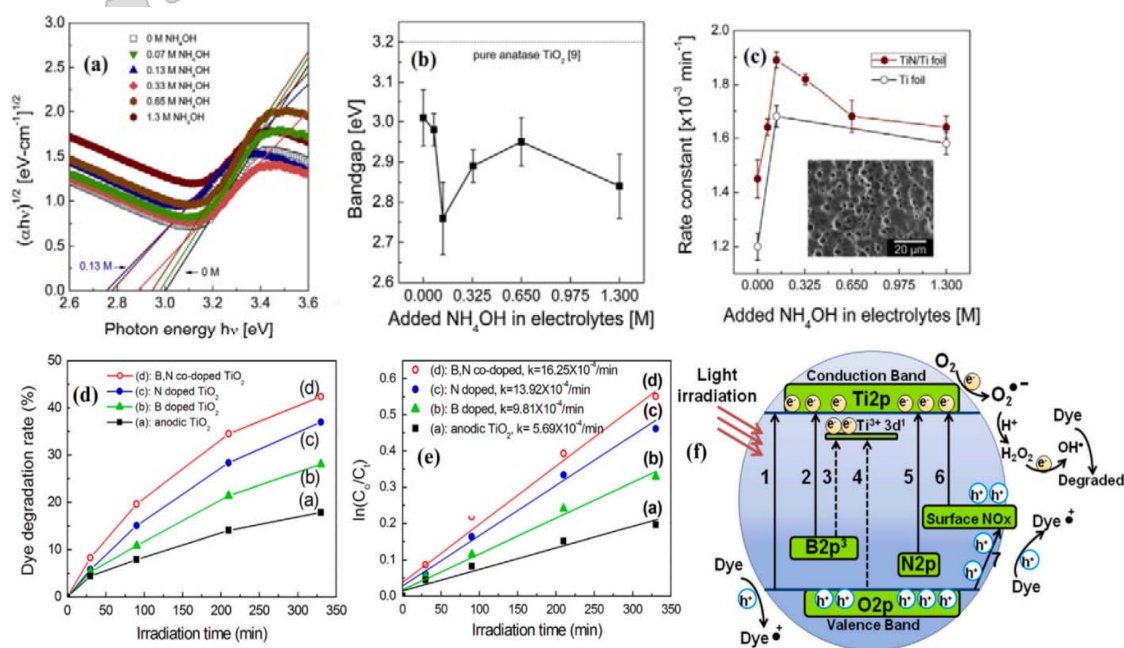
مقاله پذیرفته شده

تأثیر دوپ کردن با نافلزات مناسب، فلزات گرانبها، فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش رنگدانه TiO_2 به خوبی اثبات شده است. دوپ کردن باعث ایجاد مکان‌های موضعی در ساختار کاتالیزوری می‌شود که به کاهش شکاف نوری و افزایش جذب نور مرئی کمک می‌کنند. در مقابل، پیوندهای ناهمگون باید دارای شکاف نوری و سطوح انرژی منطقی باشند تا الکترون‌ها و حفره‌ها از یک نیمه‌رسانا به دیگری از طریق نوار رسانش (CB) و نوار ظرفیت (VB) منتقل شوند. نکته قابل توجه آن است که این انتقال، بسته به نوع پیوند ناهمگون تشکیل شده، به شدت متغیر است. تحقیقات گسترده‌ای این اثر را تأیید کرده‌اند و مطالعات متعددی در این زمینه با استفاده از پوشش رنگدانه TiO_2 ناشی از فرآیند PEO انجام شده است.

۱.۲.۳. دوپ کردن نافلزات

نیتروژن یکی از مؤثرترین افزودنی‌های نافلزی در بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش رنگدانه TiO_2 است. نیتروژن می‌تواند به صورت خودبه‌خود از آلیاژ زیرلایه طی فرآیند PEO وارد ساختار شود یا از طریق افزودن ماده‌ای مناسب به الکترولیت، به صورت دوپ کردن درجا وارد لایه گردد. محلول آمونیاک (NH_4OH) یکی از افزودنی‌های اقتصادی و مؤثر برای دوپ کردن نیتروژن محسوب می‌شود. سایر ترکیبات مورد استفاده شامل استامید، هیدروکسید آمونیوم، اوره و هیدرازین هستند (۱۸). دوپ کردن نافلزاتی (N، F، S و ...) می‌تواند با کاهش شکاف نوری و مراکز بازترکیب، عملکرد رنگدانه TiO_2 را بهبود بخشد (۸۴).

لین و همکاران (۱۸)، رویکردی هم‌افزایانه را با استفاده از لایه TiN (تولید شده از طریق کندوپاش روی زیرلایه Ti) و الکترولیت PEO حاوی NH_4OH مورد بررسی قرار دادند. شکاف نوری رنگدانه TiO_2 فاز آناتاز بدون NH_4OH حدود 3.01 eV بود که پس از افزودن NH_4OH به الکترولیت به تقریباً 2.76 eV کاهش یافت. تغییرات شکاف نوری با غلظت NH_4OH در شکل‌های a و b ارائه شده‌اند. بیشترین مقدار ثابت نرخ تخریب رنگ در غلظت 0.13 M NH_4OH به دست آمد (شکل ۸c). عملکرد فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها در طول ۱۰ چرخه پایدار باقی ماند که نشان‌دهنده پایداری مناسب آن‌هاست.



شکل ۸: (a) نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ در برابر انرژی فوتون و نمودار Tauc (b)، شکاف نوری نوری پوشش‌های رنگدانه‌ای TiO_2 دوپ شده با

نیتروژن، (c) نرخ ثابت‌های تخریب نوری توسط پوشش رنگدانه‌ای TiO_2 دوپ شده با نیتروژن. درون‌نما تصویر نمای سطحی SEM از

لایه PEO تشکیل شده در الکترولیت حاوی ۰.۳۳ مولار NH_4OH را نشان می‌دهد (۱۸). (d) درصد تخریب رنگ، (e) نمودار $\ln(\text{Co/Ct})$ در برابر زمان، (f) سازوکار تخریب رنگ توسط پوشش رنگدانه‌ای TiO_2 دوپ شده همزمان با بور و نیتروژن (۸۴).

Figure 8: (a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs photon energy and Tauc plots, (b) Optical band gaps, and (c) Rate constants of photodegradation by N-doped TiO_2 . The inset shows the SEM surface view image of the PEO layer developed in 0.33 M NH_4OH -added electrolyte (18). (d) % dye degradation, (e) $\ln(\text{Co/Ct})$ vs time plot, and (f) mechanism of degradation by B, N codoped TiO_2 (84).

مطالعات متعددی تأثیر مثبت دوپ کردن با گوگرد (S) را در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی رنگدانه TiO_2 نشان داده‌اند (۷۹، ۸۵، ۸۶). دوپ کردن گوگرد منجر به انتقال لبه جذب به ناحیه نور مرئی و ایجاد تغییراتی در ساختار بلوری و الکترونیکی تیتانیا شد (۸۶). پوشش PEO دوپ شده با گوگرد در الکترولیتی شامل افزودنی تیوسولفات سدیم رشد داده شد (۷۹).

دوپ کردن با فلور (F) نیز باعث ایجاد یک انتقال قرمز در شکاف نواری و موجب گسترش محدوده پاسخ TiO_2 به ناحیه مرئی گردید. این تغییر ساختاری جدید موجب به دام افتادن حامل‌های بار تولید شده توسط نور و کاهش بازترکیب آن‌ها شد. با این حال، در سطوح بالای دوپ کردن، یک اثر نامطلوب با افزایش نرخ بازترکیب مشاهده شد که نشان دهنده نیاز به احتیاط در سطوح دوپ کردن است. یون‌های F همچنین بهبود بلورینگی فاز آناتاز را نیز در پی داشتند (۸۷).

در یک نمونه شاخص، عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش رنگدانه‌ای TiO_2 دوپ شده به صورت همزمان با بور (B) و نیتروژن (N) که روی TiN/Ti و در الکترولیت $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HBO}_3$ رشد داده شده بود، افزایش چشمگیری یافت. این بهبود به اثر ترکیبی حضور نیتروژن بین‌نشین، NO_x جذب شیمیایی شده و تشکیل ساختار Ti-O-B-N نسبت داده شد. در مقایسه با نمونه‌های دوپ شده با N یا بدون دوپ، این پوشش‌های رنگدانه‌ای TiO_2 دوپ شده، جریان نوری^۱ بسیار بیشتر ایجاد کرد (شکل‌های e، d). سازوکار فوتوکاتالیستی مشاهده شده برای این پوشش (در شکل ۸f) شامل فرآیندهایی مختلفی از جمله (۱ و ۲) انتقال الکترون تولید شده از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانش (CB) در TiO_2 (۱) خالص و (۲) یون‌های B جانشین، (۳ و ۴) احیا جزئی Ti^{4+} به Ti^{3+} توسط B بین‌نشین، که منجر به جداسازی بار و به دام افتادن الکترون تولید شده توسط نور می‌شود، (۵) آن دسته که با یون‌های N جانشین مرتبط هستند، (۶) ایجاد سطح انرژی جدید توسط N بین‌نشین، (۷) انتقال حفره ناشی از نور از نوار ظرفیت پوشش رنگدانه TiO_2 به سطح انرژی NO_x ، که سبب افزایش بازده تجزیه رنگ فوتوکاتالیستی گردید (۸۴).

این نتایج به روشنی نشان می‌دهند که لایه‌های PEO که با استفاده از دوپ کردن همزمان نافلزات مناسب ایجاد شده اند، می‌توانند باعث بهبود چشمگیر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های رنگدانه‌ای TiO_2 شود.

۲.۲.۳. فلزات واسطه و پس از واسطه

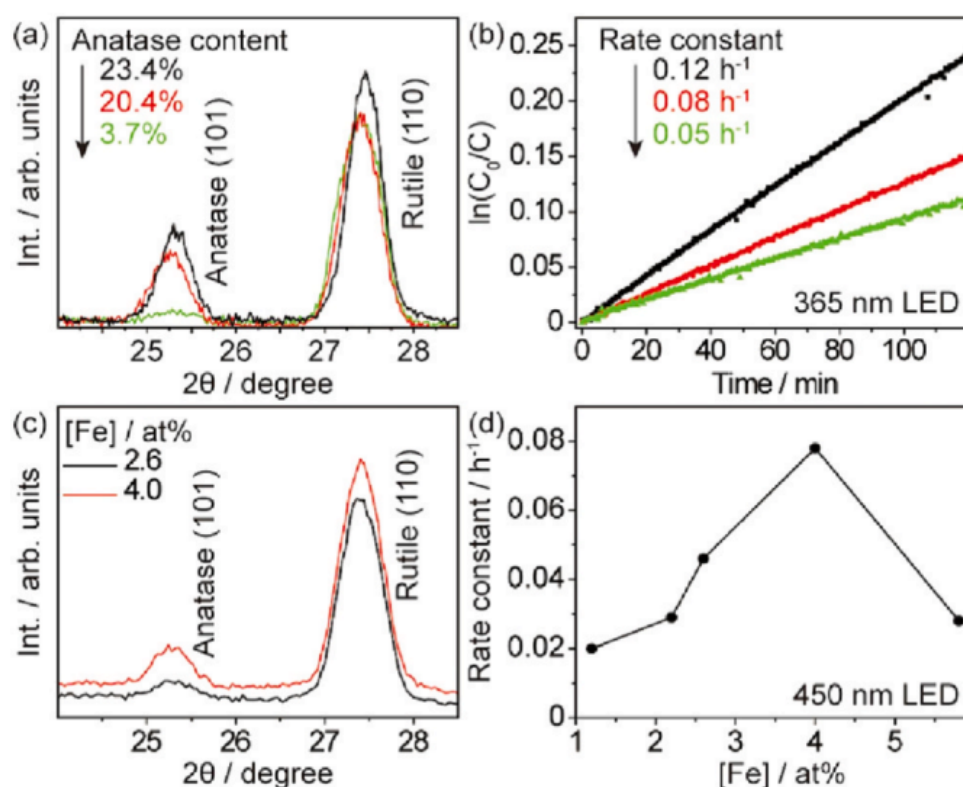
۱.۲.۲.۳. دوپ کردن

فلزات واسطه‌ای که شعاع اتمی آن‌ها به یون Ti^{4+} (۰/۶۸ آنگستروم) نزدیک است، می‌توانند بدون ایجاد تغییر قابل توجه در ساختار بلوری، به راحتی وارد شبکه بلوری TiO_2 شوند. این فرآیند امکان ایجاد ترازهای جدید درون شکاف نواری را فراهم می‌سازد (۸۸). آهن (Fe) یکی از کاندیداهای برجسته است؛ زیرا شعاع یونی Fe^{3+} با Ti^{4+} مشابه است و این موضوع ورود آسان آن به شبکه بلوری را ممکن می‌سازد، این

^۱ Photocurrent

دوپ کردن نه تنها باعث کاهش شکاف نواری TiO_2 می شود، بلکه پاسخ نوری آن را به ناحیه مرئی فراهم می کند. علاوه بر این، دوپ کردن بهینه Fe می تواند نرخ بازترکیب الکترون-حفره را کاهش دهد، چراکه یون های Fe^{3+} می توانند به عنوان مراکز تله عمل کنند (۸۲). سوئیچیمما و همکاران (۸۹)، گزارش کردند که افزودن ۳ گرم بر لیتر Fe_2O_3 به الکترولیت در فرایند PEO منجر به فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری در نور UV و مرئی شد. در مطالعه های دیگر، سه پوشش رنگدانه TiO_2 با نسبت های متفاوت فاز آناتاز به روتایل از طریق تغییر پارامترهای ولتاژ/جریان تولید شدند. نتایج نشان دادند که افزودن Fe به صورت درجا منجر به افزایش چشمگیر تجزیه رنگ متیلن بلو تحت نور مرئی شد. شکل ۹a پیک های XRD و نسبت های آناتاز/روتایل استخراج شده از پیک های پراش (۱۰۱) و (۱۱۰) را نشان می دهد. پوششی با ۲۳/۴٪ فاز آناتاز بالاترین نرخ تجزیه رنگ را در نور UV ارائه داد (شکل ۹b)، در حالی که دوپ کردن Fe تأثیر محسوسی بر نسبت ترکیب آناتاز/روتایل نداشت (شکل ۹c). لایه ای با ۴٪ Fe بهترین عملکرد را در تجزیه رنگ تحت نور مرئی داشت (شکل ۹d)، که با سینتیک جذب بهینه نور و نرخ بازترکیب نسبت داده شد (۷۱).

در مطالعه های دیگر، استوچادینوویچ و همکاران (۸۲)، نشان دادند که بهینه فعالیت فوتوکاتالیستی با غلظت ۱ گرم بر لیتر FeSO_4 و زمان ۲ دقیقه در فرایند PEO به دست آمد. همچنین، عالیزاد و همکاران (۹۰)، با استفاده از ۰/۱ گرم بر لیتر $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ موفق شدند لایه PEO با کارایی فوتوکاتالیستی ۷۰٪ در تجزیه متیلن بلو تولید کنند.



شکل ۹: (a و b) پوشش های TiO_2 با ترکیبات پلی مورف مختلف و (c و d) پوشش های Fe-TiO_2 با غلظت های متفاوت Fe برای

تجزیه نوری رنگ متیلن بلو تحت تابش (a و b) در طول موج ۳۶۵ نانومتر و (c و d) در طول موج ۴۵۰ نانومتر (۷۱).

Figure 9: (a and b) TiO_2 coatings with different polymorph compositions and (c and d) Fe-TiO_2 coatings differing in Fe concentrations for photodegradation of methylene blue under (a and b) 365 nm and (c and d) 450 nm irradiation (71).

مقاله پذیرفته شده

دوپ کردن با نیکل، که به عنوان یک تقویت کننده شناخته شده فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا محسوب می شود، نقش کلیدی در تغییر ترکیب فازی و پارامترهای شبکه ای پوشش های رنگدانه TiO_2 حاصل از فرآیند PEO و در بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی تجزیه آب ایفا می کند. کاتالیزور فیلم رنگدانه TiO_2 تولید شده در یک الکترولیت فسفات حاوی 10 g/L استات نیکل، بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان داد. حضور نیکل، تبلور آناتاز را در غلظت های پایین دوپ کردن افزایش داد و از تبدیل فازی آن جلوگیری نمود (۹۱). مطالعه ای دیگر روی رنگدانه دوپ شده با Ni ، Mn و Co نشان داد که پوشش های حاصل از PEO در الکترولیت فسفات حاوی 1.5 g/L NiO ، 0.75 g/L MnO و 2.0 g/L Co_3O_4 ، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را داشتند. نتایج نشان دادند که دوپ کردن تأثیر چشمگیری بر کاهش شکاف نوری ندارد. دلیل اصلی بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی به جداسازی بهتر بار الکترون-حفره و کاهش نرخ بازترکیب مربوط دانسته شد، که این موضوع با کاهش شدت فوتولومینسانس تأیید گردید (۹۲).

۲.۲.۲.۳. اتصالات ناهمگون

بیشتر مطالعات در این زمینه به بررسی لایه های اکسید کامپوزیتی رنگدانه TiO_2 توسعه یافته به وسیله ی PEO پرداخته اند. در یک مطالعه، پوشش رنگدانه TiO_2 اصلاح شده با Bi_2O_3 نشان داد که بیشترین فعالیت در لایه ای مشاهده شد که در الکترولیتی حاوی 1.2 g/L Bi_2O_3 ایجاد شده بود. این بهبود به کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره ناشی از جفت شدن TiO_2 - Bi_2O_3 نسبت داده شد (۹۳). به طور مشابه، افزایش فعالیت در حضور CdS (با شکاف نوری تقریباً 2.3 eV) به کاهش نرخ بازترکیب ناشی از جفت شدن، همان گونه که توسط اندازه گیری های فوتولومینسانس تأیید شد، مربوط بود. رنگدانه TiO_2 آناتاز اصلاح شده با CdS روی Ti به روش PEO و در الکترولیت حاوی 10 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0.4 \text{ g/L}$ CdS در غلظت های تا 8 g/L سنتز شد. شکاف نوری پوشش کامپوزیتی حاصل حدود 3.16 eV گزارش شد (۹۴). اکسید V_2O_5 با شکاف نوری باریک ($\sim 2.3 \text{ eV}$) موضوع مطالعات متعددی بوده است (۹۵-۹۷). در پژوهش های قبلی، NaVO_3 به عنوان افزودنی به الکترولیت فسفات به کار گرفته شد. لایه PEO حاصل، متشکل از فازهای آناتاز، روتایل و V_2O_5 ، منجر به کاهش انرژی شکاف نوری تیتانیا از 3.39 eV به 2.56 eV گردید. این لایه ها توانستند در مدت 120 دقیقه تابش UV، تخریب 93% متیلن بلو را با K (ضریب سرعت) 0.0228 min^{-1} نشان دهند (۹۶). قابل توجه است که لایه ایجاد شده تحت ولتاژ 400 V فعالیت نوری بهتری از خود نشان داد که این موضوع به بالاترین درصد فاز آناتاز نسبت داده شد (۹۵).

مطالعات متعددی به بررسی استفاده از کاتالیزورهای ناشی از PEO به عنوان کاتالیزورهای فوتوفنتون^۱ پرداخته اند که راهکاری بالقوه برای غلبه بر محدودیت های فرآیندهای سنتی فنتون محسوب می شوند. واکنش فنتون، به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون قدرتمند برای تجزیه آلاینده های آلی پایدار، شامل تبدیل H_2O_2 به رادیکال های آزاد هیدروکسیل از طریق یک فرآیند کاتالیزوری است (۹۸، ۹۹). واسیلیوا و همکاران (۹۷)، اثر NaVO_3 را به عنوان افزودنی در الکترولیت فسفات بررسی کردند. لایه کامپوزیتی حاصل به عنوان کاتالیزور ناهمگن فوتوفنتون مانند در تجزیه متیل اورانژ عمل نمود. در شرایطی که 10 mmol/L H_2O_2 به محلول متیل اورانژ اضافه شد، لایه خالص رنگدانه TiO_2 توانست 21% رنگ زدایی تحت تابش UV و تنها حدود 2% تحت تابش مرئی داشته باشد. در مقابل، نمونه حاوی V راندمان فوتوکاتالیستی بسیار بالاتری در محدوده UV (80%) و نور مرئی (30%) از خود نشان داد که نشان دهنده نقش تقویتی NaVO_3 است (۹۷).

^۱ Photo-Fenton

مقاله پذیرفته شده

کاسیم و همکاران (۱۰۰)، نشان دادند که همزمانی حضور MoO_2 و V_2O_5 موجب بهبود قابل توجه راندمان تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی (۹۹.۹٪ در ۸۰ دقیقه) می شود. در این پژوهش، نانوذرات Na_2MoO_4 و V_2O_5 به عنوان افزودنی به الکترولیت فسفات-قلیایی اضافه شدند. یون های MoO_4^{2-} و نانوذرات V_2O_5 به ترتیب از طریق احیا/تجزیه الکتروشیمیایی و الکتروفورز در لایه PEO وارد شدند (۱۰۰).

مطالعات متعدد نقش کلیدی Fe_2O_3 را در افزایش تخریب رنگ هنگام ترکیب با رنگدانه TiO_2 ناشی از PEO نشان داده اند. اکسید Fe_2O_3 علاوه بر سازگاری با محیط زیست و فراوانی، دارای شکاف نواری پایین (حدود ۲.۲ eV) است. حسینی و همکاران (۱۰۱)، گزارش کردند که لایه PEO حاصل از الکترولیت فسفات حاوی ۳ g/L نانوذرات Fe_2O_3 توانست راندمان تخریب رنگ را به طور محسوسی بهبود دهد. حضور Fe_2O_3 در لایه رنگدانه TiO_2 باعث انتقال لبه نوار جذب به طول موج های بلندتر و کاهش شکاف نواری از ۳.۱۲ eV به ۲.۰ شد. پس از ۱۶ ساعت تابش UV-A، راندمان تخریب در رنگدانه TiO_2 خالص ۵۵٪ و در نمونه کامپوزیتی ۷۳٪ به دست آمد (۱۰۲).

CuO به عنوان یک نیمه رسانای نوع p با شکاف نواری حدود ۱.۷ eV قادر است اتصالات p-n ناهمگون با پوشش رنگدانه TiO_2 تشکیل دهد. مطالعه ای روی پوشش های CuO-TiO_2 تولید شده در الکترولیت فسفات نشان داد که افزودن نانوذرات CuO (با غلظت ۱ g/L) به لایه اکسیدی، موجب افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه حفره ها می شود. در این پژوهش نقش یونیزاسیون نانوذرات CuO (برای افزایش پراکندگی) در فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی شد. تحلیل فازی نشان داد که حضور CuO انتقال آنا تا ز به روتیل را به تأخیر می اندازد. در پوشش حاوی CuO ، فازهای بلوری CuO در کنار آنا تا ز مشاهده شدند، در حالی که در پوشش حاوی CuO یونیزه شده، فازهای CuO ، Cu(OH)_2 ، آنا تا ز، روتیل و TiP_2O_7 شناسایی شدند. پوشش حاوی CuO حدود ۷۰٪ تخریب نوری رنگ را نشان داد، در حالی که نمونه یونیزه شده راندمان فوتوکاتالیستی ۹۲٪ را پس از ۶ ساعت تابش مرئی به دست آورد (۱۰۳).

WO_3 یکی از پرمطالعه ترین اکسیدهای فلزی واسطه در ترکیب با رنگدانه TiO_2 است (۷۶، ۸۰، ۱۰۴-۱۱۰). بررسی کارایی فوتوکاتالیستی پوشش های $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ که با استفاده از اسید ۱۲-تنگستوسیلیک و در بازه های زمانی مختلف PEO (۳۰ تا ۶۰۰ ثانیه) ساخته شدند، نشان داد که بیشترین فعالیت در زمان های کوتاه تر به دست می آید. با افزایش زمان PEO، غلظت Ti کاهش و مقدار W افزایش یافت. شکاف نواری از ۳.۰ eV در TiO_2 خالص به ۲.۵ eV در TiO_2/WO_3 کاهش یافت. نتایج آزمون های فوتولومینسانس با فعالیت های فوتوکاتالیستی مشاهده شده مطابقت داشت و کاهش باز ترکیب را تأیید کرد (۱۰۵). مطالعه ای دیگر روی الکترولیت تنگستات نشان داد که میزان W وارد شده به پوشش به غلظت فلوراید در الکترولیت بستگی دارد. بیشترین مقدار W در پوششی مشاهده شد که در الکترولیت حاوی ۲ g/L NaF ساخته شد و این موضوع فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش داد (۱۰۶). همچنین، پوشش $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ حاصل از الکترولیت تنگستات، کاهش شکاف نواری از ۳.۲۱ eV به ۲.۸۸ eV را نشان داد که به حضور پیوندهای W-O-Ti نسبت داده شد. این پوشش ۹۳٪ تخریب رنگ را پس از ۱۲۰ دقیقه تابش UV روی لایه $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ فراهم کرد (۱۰۴). وو و همکاران (۷۶)، فیلم $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ را به روش دو مرحله ای تهیه کردند؛ در این روش ابتدا پوشش WO_3/TiO_2 توسط PEO ایجاد شد و سپس لایه بالایی TiO_2 دوپ شده با N و C به روش کندوپاش مگنترونی رسوب داده شد. بلورینگی بالای لایه N,C-TiO_2 و ریز ساختار متخلخل لایه به طور هم افزا فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب متیلن بلو تحت تابش UV و مرئی را ارتقا داد (۷۶). بهبود کارایی فوتوکاتالیستی فیلم $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ به کاهش باز ترکیب الکترون-حفره، افزایش خاصیت اسیدی سطح و محتوای بیشتر آنا تا ز نسبت داده شد (۱۰۸).

مقاله پذیرفته شده

ZrO₂ (با شکافنوری حدود ۵.۰ eV)، به دلیل خواص مکانیکی عالی، ضریب اصطکاک پایین، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب و همچنین زیست‌سازگاری شناخته می‌شود (۱۱۱، ۱۱۲). حضور ZrO₂ در حمام PEO می‌تواند از تبدیل فاز آاناتاز به روتیل (به دلیل پایداری حرارتی کاتالیز) جلوگیری کرده و همچنین با به دام انداختن گروه‌های OH فراوان، منجر به کاهش سینتیک بازترکیب حامل‌های بار شود (۱۱۳). لایه ZrO₂-TiO₂ با استفاده از ترکیب درجا و با واردسازی ذرات کلئیدی Zr(OH)₄ روی تیتانیوم ساخته شد. لبه جذب نوری لایه کامپوزیتی و خالص به ترتیب در حدود ۴۲۱ و ۴۱۲ نانومتر گزارش شد. در لایه کامپوزیتی، مخلوطی از فازهای ZrO₂ و TiO₂ آاناتاز و روتیل شناسایی گردید. ثابت‌های سرعت تخریب رنگ برای لایه‌های تیتانیا خالص و کامپوزیتی به ترتیب 0.0442 h^{-1} و 0.0186 بودند. افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به اثرات ترکیبی انتقال الکترون‌های تولید شده توسط نور از روتیل به آاناتاز، کاهش سینتیک بازترکیب، ایجاد جای خالی اکسیژن، حضور میکروحفره‌ها و ذرات مخلوط آگلومره شده در لایه‌های داخلی که محل‌های فعال سطحی بیشتری را فراهم می‌کنند و همچنین افزایش اسیدیته سطحی که باعث ایجاد مکان‌های جذب بهتر می‌شود نسبت داده شد (۱۱۴).

۳.۲.۳. بر پایه فلزات گران بها

چندین پژوهش از نقره (Ag) برای ادغام درجا یا آغشته‌سازی به لایه PEO استفاده کرده‌اند. نقره به دلیل رزونانس پلاسمون^۱ سطحی و تله‌های سطحی شناخته می‌شود که می‌توانند نرخ بازترکیب الکترون-حفره را کاهش دهند. لایه‌ی رنگدانه TiO₂ دوپ شده با Ag که به روش PEO ساخته شد، عمدتاً شامل فاز آاناتاز بود و در ولتاژهای بالاتر (حدود ۵۰۰ ولت) مقدار کمی فاز روتایل نیز تشکیل شد. اندازه بلور از ۶۷.۸ نانومتر به ۲۱.۵ نانومتر کاهش یافت. لبه جذب نمونه، جابجایی به قرمز^۲ را نشان داد که پاسخ‌دهی به نور مرئی را فراهم کرد (۱۱۵). ژيانگ و همکارانش (۱۱۶)، از روش آغشته‌سازی پس از PEO با Ag استفاده کردند. غلظت و زمان بهینه آغشته‌سازی به ترتیب ۰.۰۷۵ مولار و ۲۴ ساعت گزارش شد. کارایی فتوکاتالیستی Ag-TiO₂ پس از ۱۸۰ دقیقه تابش نور شبیه‌سازی شده خورشید حدود ۶۰٪ بود که به‌طور قابل توجهی بالاتر از TiO₂ خالص (حدود ۲۰٪) است. در لایه دوپ شده، الکترون‌های برانگیخته به نوار رسانش یون‌های Ag⁺ منتقل می‌شوند، در حالی که حفره‌ها به نوار ظرفیت TiO₂ می‌روند و در نتیجه نرخ بازترکیب کاهش می‌یابد.

در یک مطالعه جدیدتر، از الکترولیت فسفاتی حاوی محلول کلئیدی نانوذرات Ag استفاده شد. طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که نانوذرات Ag به Ag⁺ اکسید شده و در عین حال تجمع یا کمپلکس‌سازی یون‌های Ag با یون‌های الکترولیت رخ می‌دهد. الگوی XRD لایه PEO فقط وجود فاز آاناتاز را نشان داد. بالاترین نرخ تخریب متیل اورانژ برای نمونه ۵۰/۵۰ Ag-TiO₂ و بیشترین نرخ تخریب لیندان^۳ برای نمونه ۳۰/۷۰ Ag-TiO₂ گزارش شد (۱۱۷). این یافته‌ها امکان استفاده از نمونه‌های PEO مبتنی بر Ag-TiO₂ را در تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌ها فراهم می‌کند.

۴.۲.۳. بر پایه عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی به دلیل ویژگی‌های لومینسانس برجسته و گسیل شدید شناخته می‌شوند. پژوهش‌های متعددی بر روی TiO₂ دوپ شده با عناصر نادر خاکی برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و ویژگی‌های لومینسانس انجام شده است. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ناشی از

¹ Plasmon

² Redshift

³ Lindane degradation

دوپ کردن با عناصر نادر خاکی به عواملی مانند ایجاد مراکز تله بار در جای خالی اکسیژن، کاهش نرخ بازترکیب، گسترش فعالیت در ناحیه نور مرئی، افزایش دمای تبدیل فازی، و برهمکنش مؤثرتر رنگ با TiO_2 دوپ شده از طریق اوربیتال های f عناصر نادر خاکی نسبت داده شده است (۷۵). شایان ذکر است که دوپ کردن با عناصر خاکی کمیاب اهمیت بالایی در کاربردهای فوتولومینسانس داشته و یکی از حوزه های اصلی پژوهش ها محسوب می شود.

Eu, N دوپ شده همزمان با TiO_2 روی زیرلایه ی Ti با پوشش یونی TiN، با استفاده از الکترولیت حاوی $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ از طریق PEO ساخته شد. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به ترکیب اثر جذب نوری بالا و ایجاد حالت الکترونیکی جدید در شکاف نوری TiO_2 ناشی از دوپ کردن همزمان N و Eu نسبت داده شد (۱۸). در مطالعه ای دیگر، الکترولیت $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ برای ساخت رنگدانه TiO_2 دوپ شده با Eu به کار رفت. مطالعات XPS نشان داد که مؤلفه های اسپین-مداری $2p^1$ Ti به انرژی های پیوندی بالاتری انتقال یافته اند که نشان دهنده ورود یون های Eu^{3+} به شبکه TiO_2 است. بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی هنگامی به دست آمد که مدت زمان PEO برابر با ۱ دقیقه بود. پس از ۱۰ ساعت تابش، فعالیت فتوکاتالیستی تقریباً ۷۰٪ بیشتر از TiO_2 خالص بود و پس از چندین بار استفاده، تغییر چندانی نکرد (۷۵). در مطالعه ای بر روی پوشش $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ برای تخریب متیلن بلو تحت تابش UV، حداکثر راندمان فتوکاتالیستی برای نمونه ای که به مدت ۶۰۰ ثانیه PEO شده بود، گزارش شد. پس از ۲۱۰ دقیقه تابش UV، میزان تخریب رنگ ۵۸٪ بود. افزایش فعالیت کاتالیستی به ایجاد مراکز تله جای خالی اکسیژن و کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده شد (۱۹). جیانگ و همکارانش (۱۲۰)، از ذرات یتروم آلومینیوم گارنت ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) به عنوان افزودنی الکترولیت استفاده کردند. ناهمگونی ایجاد شده راندمان فتوکاتالیستی بسیار بالاتری داشت که تقریباً ۱.۵ برابر پوشش رنگدانه TiO_2 خالص بود. علاوه بر کاهش سینتیک بازترکیب، مساحت سطح ویژه بالاتر فیلم کامپوزیتی نیز به بهبود فعالیت نوری کمک کرد.

۵.۲.۳. کامپوزیت های حاوی نانوکربن

نانوکربن ها شامل کربن فعال، نانولوله های کربنی (CNT)، گرافن (GR) و فولرن به دلیل سطح ویژه بالا، تحرک بالای حامل های بار، و قابلیت عالی در به دام اندازی الکترون ها، از اجزای بسیار امیدبخش در فرمولاسیون های فتوکاتالیستی محسوب می شوند. در این میان، اکسید گرافن احیاء شده (rGO) به طور ویژه ای در سال های اخیر در حوزه فتوکاتالیست ها مورد توجه قرار گرفته است. rGO می تواند به عنوان پذیرنده و انتقال دهنده الکترون عمل کند و به این ترتیب، بازترکیب الکترون-حفره را سرکوب نماید (۱۲۱، ۱۲۲).

یو و همکارانش (۱۲۱)، با استفاده از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر GO و ۲ گرم بر لیتر SDS در الکترولیت سیلیکات سدیم، یک پوشش PEO دوپ شده با GO توسعه دادند. افزایش سطح ویژه ناشی از GO نقش کلیدی در ارتقای فعالیت فتوکاتالیستی ایفا کرد. این پوشش کامپوزیتی پس از ۵ ساعت تابش نور شبیه سازی شده خورشید، راندمان تخریب رنگی برابر با ۹۵٪ نشان داد.

۶.۲.۳. سایر موارد

یک گزارش به پوشش های هیدروکسی آپاتیت-تیتانات استرانسیم $\text{SrHA-SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ پرداخته است که به روش PEO بر روی Ti در الکترولیتی حاوی استات استرانسیم و β -گلیسروفسفات و در ولتاژ ۵۳۰ ولت به مدت ۰.۱ تا ۵ دقیقه تهیه شد (۱۲۳).

برخی مطالعات نیز بر روی پس‌پردازش‌ها تمرکز داشتند، از جمله تیمار با NaOH (۱۲۴) و عملیات هیدروترمال (۱۲۵). علاوه بر این، گزارش‌های محدودی درباره کاتالیز فوتوالکتروشیمیایی در پوشش‌های PEO، TiO_2 وجود دارد (۱۲۶، ۸۴، ۸۸، ۶۸-۱۳۰). در این رویکرد، پاسخ‌های جریان نوری الکترودها در حضور یک پتانسیل اعمالی اندازه‌گیری می‌شوند. با این حال، این مرور حاضر به بررسی جزئی این مطالعات نپرداخته است.

۳.۳. آلومینیوم و آلیاژها

مطالعات متعددی با موفقیت پوشش‌های TiO_2 را بر روی زیرلایه آلومینیوم ایجاد کرده‌اند؛ فرایندی که به‌شدت وابسته به نوع الکترولیت است. خواص الکترولیت، از جمله ترکیب شیمیایی و غلظت آن، از عوامل اصلی و تعیین‌کننده در فرآیند PEO و تشکیل پوشش محسوب می‌شوند. انتخاب الکترولیت مناسب اهمیت زیادی دارد، زیرا تشکیل میکرو قوس‌ها و دمای حباب‌های پلازما نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های پوشش اکسیدی ایفا می‌کنند (۱۳۱، ۴۳-۱۳۳). باید توجه داشت که افزودنی‌ها، چه به‌صورت ذرات و چه به‌صورت نمک، برای کنترل ویژگی‌های پوشش PEO به‌کار گرفته می‌شوند (۱۳۴).

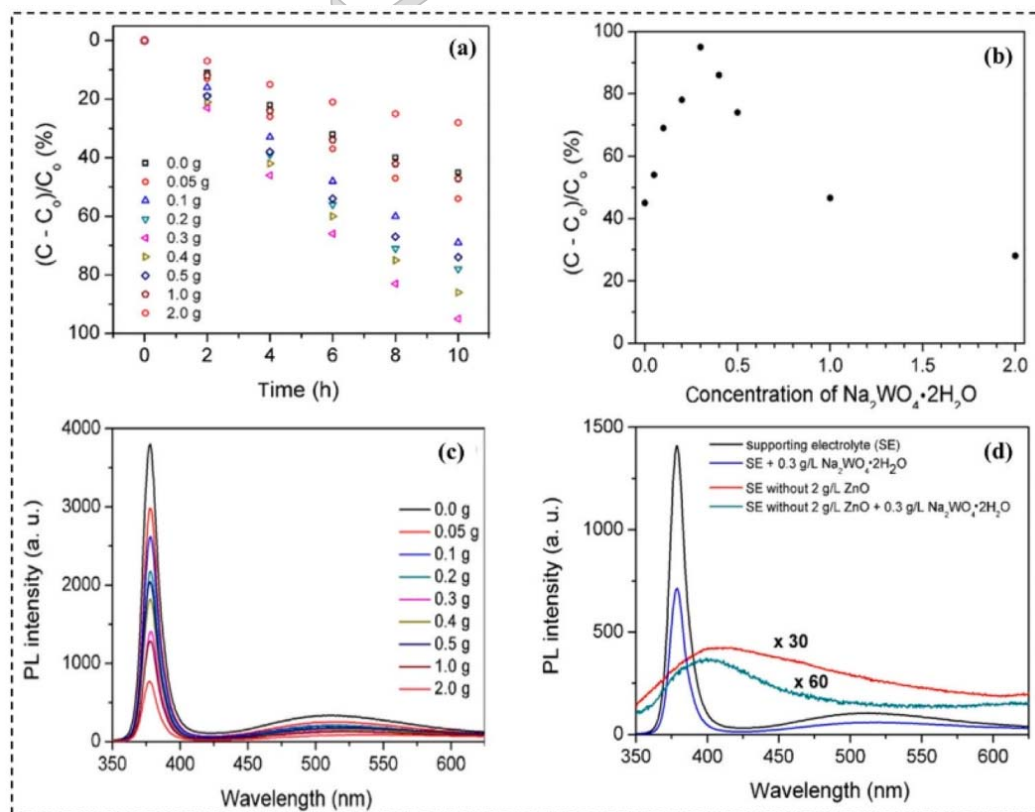
انجام PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم در الکترولیت حاوی دی‌هیدرات پتاسیم تیتانیوم‌گزالات منجر به تشکیل لایه اکسیدی ترکیبی Al_2TiO_5 - TiO_2 شد. نسبت فازهای آنتاز به روتیل در این فیلم‌ها با تغییر پارامترهای PEO دچار نوسان گردید. بیشترین مقدار آنتاز پس از ۵ دقیقه عملیات PEO حاصل شد. بهترین عملکرد فتوکاتالیستی نیز در نمونه تیمار شده به مدت ۱۰ دقیقه مشاهده گردید که توانست حدود ۲۶٪ متیل اورانژ را تجزیه کند (۱۳۵). بازده پایین‌تر در تخریب رنگ نسبت به نمونه‌های Ti به نبود لایه تبدیل متخلخل TiO_2 مرتبط دانسته شد.

در یک پژوهش جدید، اقبال و همکارانش (۱۳۶)، فرایند PEO روی آلیاژ آلومینیوم پیش-آندایز شده را با استفاده از الکترولیت سیلیکاتی پراکنده‌شده با TiO_2 بررسی کردند. نتایج تخریب نوری فنول نشان داد که افزودن ۱۰ گرم بر لیتر TiO_2 به الکترولیت، فعالیت فتوکاتالیستی را پس از ۴ ساعت تابش ۱۷٪ افزایش داد.

تادیچ و همکاران (۱۳۷)، لایه‌های اکسیدی را بر روی آلومینیوم با استفاده از فرآیند PEO در الکترولیت Na_2SiO_3 ، همراه با افزودن نانوذرات TiO_2 و Na_2WO_4 ایجاد کردند. لایه‌های TiO_2 دوپ‌شده با W حاصل، فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی در تجزیه نوری متیل اورانژ نشان دادند. بالاترین فعالیت فتوکاتالیستی در غلظت‌های $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ۴ g/L، TiO_2 ۲ g/L و Na_2WO_4 ۰.۱ g/L به‌دست آمد. این پوشش‌ها نسبتاً کریستالی بوده و شامل فازهای روتیل، آنتاز و سیلیمانیت بودند، در حالی که هیچ پیک کریستالی از آلومینا مشاهده نشد. بررسی‌ها نشان دادند که حضور نانوذرات TiO_2 در غلظت‌های بالاتر از ۲ g/L موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود، زیرا سطح در دسترس برای واکنش محدود می‌گردد. به علاوه، تعامل مناسب بین TiO_2 و W در جداسازی جفت‌های الکترون-حفره نقش کلیدی دارد؛ با این حال، میزان W باید بهینه باشد، چراکه مقادیر بیش از حد آن به‌عنوان مراکز بازترکیب عمل کرده و عملکرد را کاهش می‌دهد، در حالی که غلظت‌های کمتر از ۰.۲ g/L نقش تقویت‌کننده دارند. همچنین، زمان بهینه PEO حدود ۵ دقیقه تعیین شد که به تغییرات در ریخت‌شناسی سطح، سطح ویژه و ضخامت لایه نسبت داده شد. افزایش بیش از حد ضخامت پوشش مفید نبود، زیرا موجب محدودیت انتقال جرم و واکنش‌دهنده‌ها گردید.

مقاله پذیرفته شده

ZnO نیز در چند مطالعه استفاده شد (۱۳۸، ۱۳۹). یک لایه کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دوپ شده با W با PEO آلومینیوم در الکترولیت حاوی 0.05 M بوراکس + 0.1 M اسید بوریک $+ 2 \text{ g/L Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{ g/L ZnO}$ تهیه شد. شکل ۱۰ (a) اثربخشی تخریب نوری متیل اورانژ در لایه های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دوپ شده با W را نشان می دهد. افزودن تا 1 g/L سدیم تنگستات دی هیدرات به الکترولیت منجر به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش ها می شود. بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی در پوشش های PEO ایجاد شده در الکترولیت پایه با افزودن 0.3 g/L سدیم تنگستات دی هیدرات مشاهده گردید (شکل ۱۰ b). تنگستن به عنوان تله بار عمل کرده و از باز ترکیب جفت های الکترون حفره تولید شده جلوگیری می کند. در نتیجه، تعداد گونه های واکنش پذیر دخیل در تخریب متیل اورانژ افزایش می یابد، مشروط بر اینکه غلظت W در محدوده مناسب باشد. فوتولومینسانس یک روش کارآمد برای بررسی نرخ باز ترکیب جفت های الکترون حفره تولید شده توسط نور است. طیف های نشر فوتولومینسانس لایه هایی که از طریق PEO در الکترولیت پایه حاوی سدیم تنگستات دی هیدرات تولید شده اند در شکل ۱۰ (c) نشان داده شده است. این طیف ها یک پیک شدید در ناحیه UV در نزدیکی 378 nm و یک باند پهن در ناحیه مرئی با مرکز تقریباً 510 nm را نشان می دهند. مشاهده شده است که شدت فوتولومینسانس لایه $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ بیشتر از لایه های دوپ شده با W- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ است. کل فوتولومینسانس پوشش های دوپ شده با W ترکیبی از فوتولومینسانس مربوط به هر دو جزء $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ و WO_3 است. سهم هر کدام از این اجزاء در شکل ۱۰ (d) قابل تفکیک است. نشر سبز مشاهده شده در ZnO ناشی از نقص های مرتبط با جای خالی اکسیژن و روی است، در حالی که نشر در ناحیه UV ناشی از باز ترکیب تابشی جفت های الکترون حفره تولید شده توسط نور در نظر گرفته می شود. این نتایج با اندازه گیری های فعالیت فوتوکاتالیستی سازگار است؛ به این معنا که کاهش شدت فوتولومینسانس با افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش ها همراه است و نشان دهنده کاهش نرخ باز ترکیب جفت های الکترون حفره است.



شکل ۱۰: (a) راندمان فوتوکاتالیستی لایه های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دوپ شده با W تولید شده توسط PEO، (b) تأثیر غلظت سدیم تنگستات در

الکترولیت کمکی بر فعالیت فوتوکاتالیستی لایه های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دوپ شده با W پس از ۱۰ ساعت قرارگیری در معرض نور، (c)

طیف‌های نشر فوتولومینسانس تحریک شده در ۲۸۰ نانومتر از لایه‌های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دوپ شده با W با غلظت‌های مختلف $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و (d) طیف‌های نشر فوتولومینسانس لایه‌های تولیدشده در الکترولیت‌های مختلف، تحریک شده در ۲۸۰ نانومتر (۱۳۸).

Figure 10: (a) Photocatalytic efficiency of W-doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ layers produced by PEO, (b) The impact of sodium tungstate concentration in the supportive electrolyte on the PA of W-doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ layers after 10 hours of exposure to Light, (c) PL emission spectra at 280 nm excitation of W-doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ layers with varying concentrations of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and (d) PL emission spectra of layers produced in various electrolytes, excited at 280 nm (138).

در یک مطالعه، زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی خالص و تبادل یافته با سریم (Ce) به میزان ۱ g/L در الکترولیت سیلیکاتی بر روی آلومینیوم تثبیت شدند. فرایند PEO پالسی به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد و نتایج نشان داد بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی در لایه‌هایی مشاهده شد که زئولیت تبادل یافته با Ce در آن‌ها تثبیت شده بود. این عملکرد بهینه به زبری سطح پوشش، شدت فوتولومینسانس و مقدار شکاف‌نوری آن نسبت داده شد. همچنین، پس از ۳۰ دقیقه منافذ بزرگ‌تری در ساختار پوشش ظاهر شدند و الگوی عملکرد فوتوکاتالیستی به میزان سریم و تغییرات ریخت‌شناسی سطح در طول فرایند PEO وابسته بود (۱۴۰).

۴.۳. منیزیم و آلایژها

تعداد محدودی از مطالعات به بررسی کارایی فوتوکاتالیستی لایه‌های ایجاد شده توسط PEO روی آلایژهای Mg پرداخته‌اند (۱۴۱، ۲۱-۱۵۲). لی و همکاران (۱۴۲)، لایه‌های PEO را روی آلایژ AZ91D در الکترولیت فسفاتی حاوی نانوذرات TiO_2 ایجاد کردند. این لایه شامل فازهای MgO ، $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ، Mg_2TiO_4 و TiO_2 (روتیل) بود. افزودن ۴ g/L نانوذره TiO_2 به عنوان مقدار بهینه شناسایی شد و منجر به تشکیل پوشش‌های یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر با میکروحفره‌های کوچک‌تر گردید. کارایی فوتوکاتالیستی مشاهده شده به حضور فاز رنگدانه TiO_2 نسبت داده شد.

در مطالعه‌ای دیگر (۱۴۳)، ذرات آناتاز TiO_2 (۲۰-۵ g/L) به الکترولیت فسفاتی افزوده شدند و یک لایه غنی از رنگدانه آناتاز روی آلایژ Mg ایجاد گردید. ولتاژ PEO بهینه و غلظت نانوذرات برای بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی در ولتاژ ۴۰۰ ولت و غلظت ۲۰ g/L TiO_2 حاصل شد. افزایش ولتاژ بالاتر از این سطح، گذار آناتاز به روتیل را تقویت کرد. مطالعه دیگری (۱۴۴)، از نانوذرات TiO_2 (۲.۵ g/L) در الکترولیت سیلیکاتی-فلورایدی استفاده کرد. نرخ تجزیه غنی از روتایل با افزایش زمان تابش از ۴ به ۸ ساعت، به تدریج از ۳.۱٪ به ۱۵٪ افزایش یافت. ماشتالپار و همکاران (۲۱)، نیز نشان دادند که افزودن ۵-۲۵ g/L TiO_2 به الکترولیت سیلیکاتی منجر به افزایش ۱.۶ و ۱.۸ برابری نرخ تجزیه متیل اورانژ و متیلن بلو در لایه‌های PEO در حضور ذرات TiO_2 شد.

استوجادینوویچ و همکاران (۱۵۳)، مطالعه‌ای بر روی لایه‌های MgO/ZnO ایجادشده روی آلایژ AZ31 با استفاده از فرایند PEO در یک الکترولیت فسفاتی انجام دادند که منجر به تشکیل فاز $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ طبق واکنش (۱) شد:



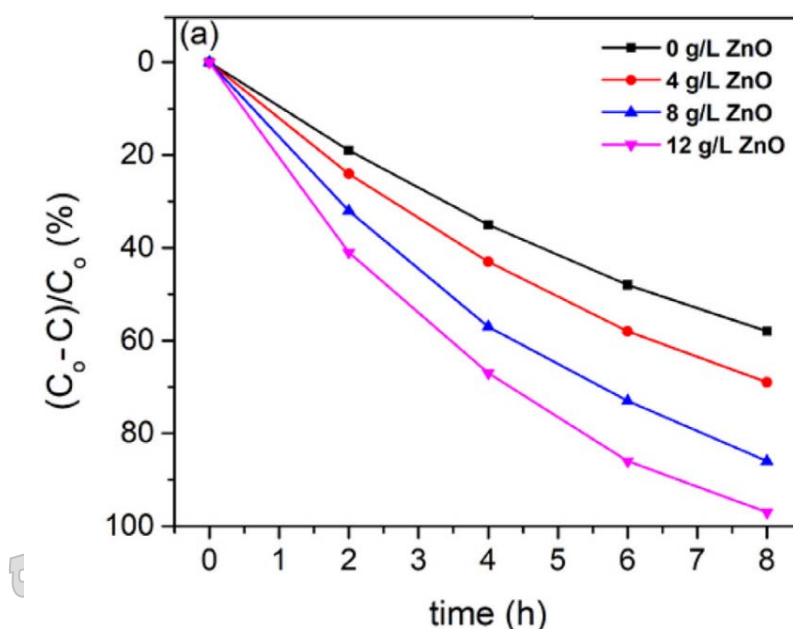
این آزمایش با غلظت‌های مختلف ذرات ZnO (۲، ۴، ۶ و ۸) و زمان‌های عملیات متفاوت (۱۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ ثانیه) انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ZnO در محلول پایه، فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌ها افزایش یافت که این امر به دلیل جذب بیشتر ZnO بر سطح و افزایش سطح مؤثر برای واکنش‌های نوری بود. همچنین، افزایش مدت زمان فرایند PEO موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شد.

که این موضوع به رشد فاز ZnO در پوشش‌ها نسبت داده شد. بیشترین کارایی در شرایط ۶۰۰ ثانیه PEO و غلظت ۶ g/L ZnO به‌دست آمد.

در ادامه، استوکیومتری و همکاران (۱۵۴)، پوشش‌های MgAl/ZnO را در یک الکترولیت آلومیناتی بررسی کردند. در این فرآیند، NaAlO₂ در آب حل شده و یون‌های AlO₂⁻ حاصل با یون‌های Mg²⁺ واکنش داده و فاز MgAl₂O₄ را مطابق واکنش (۲) تشکیل دادند:



این پوشش‌ها هم بدون ZnO و هم با افزودن ZnO در غلظت‌های ۴، ۸ و ۱۲ تهیه شدند. نتایج نشان داد پوشش‌های MgAl/ZnO فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار بالاتری نسبت به پوشش‌های MgAl خالص دارند (شکل ۱۱). در حضور ۱۲ g/L ZnO، پوشش MgAl/ZnO پس از ۸ ساعت تابش UV حدود ۹۷٪ تخریب متیل اورانژ را نشان داد، در حالی که پوشش MgAl تنها بازدهی ۵۸٪ داشت. یافته‌ها نشان دادند که رادیکال‌های هیدروکسیل عامل اصلی در تخریب رنگ هستند، در حالی که نقش حفره‌ها در این فرآیند ناچیز بود.



شکل ۱۱: فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های PEO/ZnO شامل ذرات ZnO در غلظت‌های مختلف (۱۴۷).

Figure 11: Photocatalytic activity of PEO/ZnO layers incorporating ZnO particles at different concentrations(147) .

پوشش اکسیدی MgAl دوپ‌شده با Eu شامل MgO و MgAl₂O₄ نیز با استفاده از الکترولیت آلومیناتی حاوی ذرات Eu₂O₃ روی آلیاژ AZ31 ساخته شد. بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی در غلظت ۴ g/L Eu₂O₃ حاصل شد. این بهبود به تشکیل جای‌خالی‌های اکسیژن و کاهش مراکز بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده شد. بررسی فتوولومینسانس نشان داد که مراکز بازترکیب به طور مداوم بالاتر از سطح نانوذرات بهینه افزایش می‌یابند (۱۴۹).

ZnO با شکاف نواری حدود 3.37 eV به دلیل قدرت بالای اکسیداسیون، حساسیت نوری زیاد، سازگاری زیست محیطی، انرژی پیوندی بالای اکسایتون^۱ و تحرک بالای الکترونی، به عنوان یک فوتوکاتالیست بسیار امیدبخش مطرح است. با توجه به نقطه ذوب نسبتاً پایین روی (حدود 420°C)، ذوب قابل توجهی از Zn در طی PEO رخ می دهد که به تشکیل پوشش ضخیم تر منجر می شود (۱۵۷-۱۵۵).

فرآیند PEO روی Zn در الکترولیت فسفاتی نشان داد که لایه ایجاد شده پس از ۲ دقیقه شامل ZnO وورتزیتی^۲ بود، در حالی که زمان های طولانی تر (تا ۵ دقیقه) منجر به تشکیل $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ نیز گردید. پوشش $\text{ZnO}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO خالص تحت تابش شبیه سازی شده خورشید نشان داد. بیشترین فعالیت برای نمونه PEO ۴ دقیقه ای مشاهده شد. جفت شدن ZnO و $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ به طور مؤثر باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش داد که توسط نتایج فتوولومینسانس تأیید گردید. انرژی شکاف نواری محاسبه شده بین 3.18 eV (ZnO خالص) و 3.14 eV ($\text{ZnO}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) قرار داشت (۱۵۵).

فتاح الحسینی و همکاران (۱۵۸)، تخریب نوری یک لایه ی PEO ایجاد شده بر روی برنج با استفاده از الکترولیت آلومیناتی را گزارش کردند. این لایه شامل فازهای Cu_2O ، ZnO و AlCuO_2 بود و پس از ۶ ساعت تابش نور مرئی، به راندمان تخریب حدود ۶۵٪ برای متیلن بلو دست یافت.

۶.۳. سایر موارد

زیرکونیوم، نیوبیوم و تانتالوم:

ZrO_2 یک ماده ی سرامیکی سخت با ویژگی های منحصر به فردی نظیر پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، مقاومت به خوردگی، ضریب شکست بالا و شفافیت است. با این حال، به دلیل داشتن شکاف نواری بزرگ $\sim 5.0 \text{ eV}$ ، فعالیت فوتوکاتالیستی آن در محدوده UV محدود می شود (۱۵۹). استوجادینوویچ و همکاران (۱۶۰)، نشان دادند که پوشش های ZrO_2 که از طریق PEO روی زیرکونیوم در یک الکترولیت فسفات-آلومینات ایجاد شده اند، در شرایط تابش UV به عنوان فوتوکاتالیست های مؤثر عمل می کنند. نسبت فازهای مونوکلینیک/تتراگونال ZrO_2 و میزان یون های Al^{3+} ادغام شده در ساختار بلوری ZrO_2 ، عوامل تعیین کننده در کارایی فوتوکاتالیستی بودند. ورود یون های Al^{3+} موجب ایجاد جای خالی های اکسیژن و بهبود پایداری فاز تتراگونال شد. همچنین دپ کردن Al^{3+} به عنوان مراکز جذب الکترون عمل کرده و نرخ باز ترکیب را کاهش داد. بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی ($\sim 95\%$ پس از ۸ ساعت تابش) توسط پوشش ZrO_2 که پس از ۶۰ ثانیه PEO تشکیل شد، به دست آمد (۱۶۰).

PEO زیرکونیوم در محلول ۰.۱ مولار اسید سیتریک نشان داد که با افزایش زمان PEO فعالیت فوتوکاتالیستی نیز افزایش می یابد که این امر به افزایش نقص های جای خالی اکسیژن نسبت داده شد. پوشش عمدتاً شامل فاز مونوکلینیک ZrO_2 همراه با مقدار کمی فاز تتراگونال بود. هدف از انتخاب الکترولیت اسیدی، تولید یک فاز اکسیدی خالص بود (۱۶۱).

یک مطالعه ی مقایسه ای روی پوشش های PEO ایجاد شده روی نیوبیوم خالص با استفاده از سه الکترولیت مختلف (سیلیکاتی، فسفاتی و آلومیناتی) نشان داد که این پوشش ها فارغ از نوع الکترولیت مصرفی عمدتاً از Nb_2O_5 تشکیل شده اند. ترکیبات متناظر با الکترولیت نیز شناسایی شدند Al_2O_3 و AlNbO_4 (در آلومینات)، $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ و فسفات آمورف (در فسفات) و سیلیکا آمورف (در سیلیکات). بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی برای تخریب متیل اورانژ (حدود 39.3% در طی ۶ ساعت) در پوشش ایجاد شده در الکترولیت سیلیکاتی مشاهده شد، که پس

¹ Exciton

² Wurtzite

مقاله پذیرفته شده

از آن الکترولیت فسفاتی (۳۵.۷٪) و آلومیناتی (۳۲.۹٪) قرار گرفتند. بهبود فعالیت در سیلیکات به غلظت بالاتر حامل‌های بار ایجاد شده توسط نور و همچنین ساختار متخلخل مطلوب‌تر نسبت داده شد (۱۶۲). استوچادینوویچ و همکاران (۱۶۳)، افزایش فعالیت کاتالیستی یک لایه‌ی PEO ایجاد شده روی Nb (حدود ۸۱٪ پس از ۸ ساعت تابش) را به جذب قوی پرتو فرابنفش و غلظت بالای جای خالی‌های اکسیژن نسبت دادند. این مطالعه نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی می‌تواند با افزودن ذرات ZnO و Eu_2O_3 به الکترولیت بهبود یابد. همچنین، آن‌ها نشان دادند که پوشش Ta_2O_5 ایجاد شده روی تانتالوم در الکترولیت فسفاتی، حدود ۸۸٪ فعالیت فوتوکاتالیستی پس از ۸ ساعت تابش داشت (۱۶۴).

فولاد:

چندین مطالعه به بررسی فرآیند PEO روی فولاد پرداخته‌اند. پوشش TiO_2 ایجاد شده روی فولاد کربنی Q235 در الکترولیت آلومیناتی حاوی NaH_2PO_4 و ذرات TiO_2 ، پس از ۲ ساعت تابش UV بازدهی تخریب ۸۰٪ را نشان داد. این پوشش عمده‌تاً شامل فاز آناتاز TiO_2 همراه با مقدار کمی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بود. شرایط بهینه شامل مدت زمان PEO برابر ۳۰ دقیقه و غلظت ۸ g/L TiO_2 بود (۱۶۵). وانگ و همکاران (۱۶۶)، یک لایه‌ی SiO_2 دوپ شده با Fe شامل TiO_2 را بر روی فولاد کربنی با استفاده از الکترولیت سیلیکاتی سنتز کردند. این پوشش شامل SiO_2 آمورف، TiO_2 (روتیل و آناتاز)، و عناصر Fe و P بود. بازدهی تخریب پس از ۴ ساعت تابش UV حدود ۹۲٪ بود. علاوه بر نقش SiO_2 ، دوپ کردن با Fe موجب گسترش پاسخ نوری TiO_2 به ناحیه مرئی شد. شکاف نوری به دست آمده حدود ۲.۹۹ eV بود. در یک مطالعه‌ی مرتبط، فیلم کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ که از طریق PEO ساخته و سپس عملیات حرارتی شد، بر روی فولاد بررسی گردید. این لایه (با شکاف نوری حدود ۲.۸۹ eV) شامل TiO_2 ، Fe_2O_3 و مقدار کمی Al_2O_3 بود. راندها تخریب رنگ در طی ۲۴۰ دقیقه تابش نور حدود ۸۲٪ به دست آمد (۱۶۷).

۷.۳. جمع‌بندی و چشم‌اندازها

فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) به عنوان یک روش چندمنظوره در مهندسی سطح، توانایی ایجاد لایه‌های اکسیدی متراکم و چسبنده با مقاومت بهبود یافته در برابر خوردگی و سایش بر روی فلزات و آلیاژها را دارد. پتانسیل این روش در استفاده از لایه‌های اکسیدی برای فوتوکاتالیست‌ها به طور گسترده‌ای در تخریب رنگ‌های آلی، آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر آلاینده‌ها بررسی شده است. همچنین، چندین تلاش محدود برای به کارگیری این فناوری در شکافت فوتوکاتالیستی آب انجام شده است. ریزساختار متخلخل سودمند و چسبندگی مطلوب لایه‌های اکسیدی حاصل از PEO، آن‌ها را به گزینه‌های مناسبی برای استفاده به عنوان الکترود کاتالیست‌های پشتیبانی شده تبدیل می‌کند. مطالعات متعددی در زمینه‌ی PEO بر روی طیف وسیعی از فلزات شامل Ti، Al، Mg، Zn، Nb، Ta و Zr و آلیاژهای آن‌ها و همچنین فولاد در کاربردهای فوتوکاتالیستی گزارش شده است. در این میان، بیشترین تمرکز بر روی تیتانیوم و آلیاژهای آن بوده است که به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی شناخته شده‌ی رنگدانه TiO_2 اهمیت یافته است. بخش عمده‌ای از گزارش‌ها به تیتانیوم خالص اختصاص دارد و تنها تعداد کمی به آلیاژهای تیتانیوم پرداخته‌اند. فلزاتی مانند آلومینیوم، منیزیم و فولاد نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که هدف اصلی در آن‌ها ایجاد یک لایه‌ی سطحی غنی از رنگدانه TiO_2 بوده است؛ این امر معمولاً از طریق افزودن ترکیبات شیمیایی یا ذرات مناسب به الکترولیت PEO

مقاله پذیرفته شده

حاصل شده است. علاوه بر این، تلاش‌هایی نیز برای بهره‌گیری از فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO از طریق ایجاد لایه‌های اکسیدی مناسب بر روی روی انجام شده است. این مرور عمدتاً بر روی PEO تیتانیوم و آلیاژهای آن متمرکز است و سایر فلزات به‌طور خلاصه مطرح شده‌اند. لایه‌ی رنگدانه TiO_2 ایجادشده بر روی تیتانیوم خالص نشان داده است که فعالیت فوتوکاتالیستی قابل توجهی در تخریب رنگ‌ها دارد. مطالعات متعددی بر روی دوپ‌کردن یا تشکیل ساختارناهمگون با نافلزات، فلزات واسطه/اکسیدها، فلزات گران‌بها، عناصر خاکی کمیاب و نانوکربن‌ها برای ارتقای بازده فوتوکاتالیستی رنگدانه TiO_2 انجام شده است. دوپ‌کردن یا تشکیل کامپوزیت می‌تواند از طریق یکپارچه‌سازی درجا در طول فرآیند PEO یا از طریق روش‌های اصلاح پس‌فرآیند مانند هیدروترمال، سل-ژل و آغشتگی صورت گیرد. بیشتر مطالعات بر روی افزودن درجای نانوذرات تمرکز داشته‌اند. در میان ترکیبات فلزات واسطه، بیشترین مطالعه بر روی WO_3 همراه با TiO_2 انجام شده است و پس از آن Fe_2O_3 ، V_2O_5 و ZrO_2 قرار دارند. با این حال، مقایسه‌ی فعالیت کاتالیستی انواع مختلف TiO_2 دوپ‌شده یا کامپوزیتی دشوار است، زیرا شرایط PEO و روش‌های آزمایش فوتوکاتالیستی در مطالعات مختلف متفاوت بوده است. مطالعات مرتبط با دوپ‌کردن عناصر خاکی کمیاب عمدتاً بر روی خواص لومینسانس متمرکز بوده‌اند. همچنین، اتصال نانوکربن‌ها برای افزایش سطح ویژه و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نتایج مثبتی نشان داده است، هرچند که این حوزه نیازمند بررسی‌های بیشتر است ZnO. نیز به‌طور چشمگیری در ترکیب با فلزات و آلیاژهای غیرتیتانیومی به کار رفته است.

یکی از مزایای PEO این است که فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های حاصل را می‌توان از طریق تنظیم پارامترهای فرآیند PEO مانند ولتاژ/جریان اعمالی، زمان فرآیند و نوع/افزودنی‌های الکترولیت بهینه کرد. اکثر مطالعات بر روی تیتانیوم نشان داده‌اند که شرایط ولتاژ/جریان که منجر به تشکیل لایه‌ی غنی از آناپاز می‌شوند، فعالیت بهتری را فراهم می‌آورند. زمان کوتاه‌تر PEO اغلب برای این منظور توصیه شده است، زیرا می‌تواند از انتقال فاز آناپاز به روتیل جلوگیری کند. با این حال، دستیابی به یک نتیجه‌گیری دقیق ساده نیست، زیرا ریزساختار و ترکیب فازی لایه‌های PEO ایجادشده در هر مطالعه متفاوت بوده است.

ریخت‌شناسی سطح و تخلخل نقش مهمی در بازده فوتوکاتالیستی دارند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که شرایط PEO منجر به تشکیل حفره‌های سطحی کوچک و همگن مفید هستند. در مقابل، زمان‌های طولانی‌تر PEO و تشکیل حفره‌های تخلیه‌ای بزرگ‌تر می‌تواند سطح فعال مؤثر را کاهش دهد. همچنین، غلظت سطحی عناصر با زمان PEO تغییر می‌کند. به‌ویژه، مطالعات بر روی TiO_2 ایجادشده در الکترولیت‌های حاوی W نشان داده‌اند که با افزایش زمان PEO، غلظت W بر روی سطح افزایش یافته و در مقابل Ti کاهش می‌یابد. بنابراین، بهینه‌سازی دقیق پارامترهای PEO برای دستیابی به اثرات فوتوکاتالیستی بهتر حیاتی است.

با وجود گزارش‌های فراوان در زمینه تیتانیوم، مطالعات بیشتری برای بهینه‌سازی دقیق پارامترها جهت کاربردهای صنعتی مورد نیاز است. تحقیقات آینده می‌تواند تمرکز بیشتری بر روی آلیاژهای تیتانیوم داشته باشد، به‌طوری‌که اجزای فعال بتوانند مستقیماً از بستر به لایه‌ی PEO منتقل شوند. همچنین، نانوکربن‌ها در ترکیب با W و Fe می‌توانند بیشتر مورد بررسی قرار گیرند. علاوه بر این، مطالعات بیشتری بر روی روی و آلیاژهای آن قابل انجام است. پژوهش‌های مکانیزمی عمیق‌تر نیز ضروری هستند تا درک بهتری از بهبود فوتوکاتالیستی در سامانه‌های مختلف به دست آید. انتظار می‌رود که اگر تکنیک PEO به‌طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار گیرد، بتواند بینش‌های نوینی در زمینه تولید الکترودهای فوتوکاتالیستی خودپایدار در مقیاس صنعتی فراهم کند، به‌ویژه با بهبود پایداری الکترودها، که این موضوع آن را به یک مسیر تحقیقاتی امیدبخش برای آینده تبدیل می‌سازد.

تقدیر و تشکر

تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

منابع:

1. Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999;122(2–3): 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
2. Curran JA, Clyne TW. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2005;199(2–3): 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.037>.
3. Saji VS, Sankara Narayanan TSN, Chen X, [eds.]. *Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys*. Cham: Springer International Publishing; 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-89976-9>.
4. Kaseem M, Fatimah S, Nashrah N, Ko YG. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science*. 2021;117: 100735. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735>.
5. Karbasi M, Nikoomanzari E, Hosseini R, Bahramian H, Chaharmahali R, Giannakis S, et al. A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110027>.
6. Saji VS, Ogunlakin N, Madhan Kumar A. Effects of in-situ incorporation of h-BN nanosheets, low-melting nanoclays and corrosion-inhibiting stannate on plasma electrolytic oxidized AZ31B Mg alloy. *Applied Surface Science*. 2024;669. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.160476>.
7. Saji VS. Advances in plasma electrolytic oxidation (PEO) on metal-matrix composites (MMCs) – A critical review. *Chemical Engineering Journal*. 2024;498. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.155066>.
8. Yang C, Sheng L, Zhao C, Chen P, Ouyang W, Xu D, et al. Improved lubricating and corrosion resistance of MAO coatings on ZK61 Mg alloy by co-doping with graphite and nano-zirconia. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024;33: 2275–2291. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2024.09.232>.
9. Yang C, Huang J, Cui S, Fu R, Sheng L, Xu D, et al. NaF assisted preparation and the improved corrosion resistance of high content ZnO doped plasma electrolytic oxidation coating on AZ31B alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(9): 3602–3615. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2023.02.008>.
10. Jiang BL, Wang YM. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*. 2010; 110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>.
11. Hassaan MA, El-Nemr MA, Elkatory MR, Ragab S, Niculescu VC, El Nemr A. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*. 2023;381(6). <https://doi.org/10.1007/S41061-023-00444-7>.
12. Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 2004;55(1): 35–43. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2003.10.046>.
13. Samadi P, Binczarski MJ, Pawlaczyk A, Rogowski J, Szykowska-Jozwik MI, Witonska IA. CO Oxidation over Pd Catalyst Supported on Porous TiO₂ Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of a Ti Metallic Carrier. *Materials*. 2022;15(12). <https://doi.org/10.3390/MA15124301>.
14. Krishnan A, Swarnalal A, Das D, Krishnan M, Saji VS, Shibli SMA. A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2024;139: 389–417. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2023.02.051>.
15. Coto M, Troughton SC, Knight P, Joshi R, Francis R, Kumar R V., et al. Optimization of the microstructure of TiO₂ photocatalytic surfaces created by Plasma Electrolytic Oxidation of titanium substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2021;411. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127000>.
16. Wan L, Li JF, Feng JY, Sun W, Mao ZQ. Anatase TiO₂ films with 2.2 eV band gap prepared by micro-arc oxidation. *Materials Science and Engineering: B*. 2007;139(2–3): 216–220. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2007.02.014>.
17. Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*. 1966;15(2): 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
18. Lin GW, Huang YH, Tseng W, Lu FH. Production of N-doped anatase TiO₂ on TiN-coated Ti substrates by plasma electrolytic oxidation for visible-light photocatalysts. *Ceramics International*. 2019;45(17): 22506–22512. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.07.275>.
19. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Alizad S, Babaei K, Stojadinović S. A review on the revealed improved photocatalytic activity of PEO coatings applied on Al alloys. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024;39: 101233. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2024.101233>.
20. Acar C, Dincer I, Zamfirescu C. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*. 2014;38(15): 1903–1920. <https://doi.org/10.1002/ER.3211>.
21. Mashtlyar D V., Imshinetskiy IM, Nadaraia K V., Gnedenkov AS, Suchkov SN, Opra DP, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(2): 735–752. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.10.021>.
22. Pezzato L, Colusso E, Cerchier P, Settimi AG, Brunelli K. Production and Characterization of Photocatalytic PEO Coatings Containing TiO₂ Powders Recovered from Wastes. *Coatings*. 2023;13(2). <https://doi.org/10.3390/COATINGS13020411>.

23. Stojadinović S, Ćirić A. Ce³⁺/Eu²⁺ Doped Al₂O₃ Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum: Photoluminescence Enhancement by Ce³⁺→Eu²⁺ Energy Transfer. *Coatings*. 2019;9(12). <https://doi.org/10.3390/COATINGS9120819>.
24. An TC, Zhu XH, Xiong Y. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere*. 2002;46(6): 897–903. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00157-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00157-6).
25. Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde MS, Madras G. Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO₂. *Environmental Science and Technology*. 2004;38(5): 1600–1604. <https://doi.org/10.1021/ES034696I>.
26. Aliofkhazraei M, Macdonald DD, Matykina E, Parfenov E V., Egorkin VS, Curran JA, et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*. 2021;5. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2021.100121>.
27. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R, Tadić N. One-pot plasma electrolytic oxidation synthesis of TiO₂/Sb₂O₃ coatings for photocatalysis. *Materials Letters*. 2022;309. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.131404>.
28. Lu X, Blawert C, Zheludkevich ML, Kainer KU. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. *Corrosion Science*. 2015;101: 201–207. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.09.016>.
29. Nikoomanzari E, Fattah-alhosseini A. Maximizing the potential applications of plasma electrolytic oxidation coatings produced on Mg-based alloys in anti-corrosion, antibacterial, and photocatalytic targeting through harnessing the LDH/PEO dual structure. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(7): 2674–2694. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2024.07.002>.
30. Saji VS. Electrophoretic (EPD) coatings for magnesium alloys. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;103: 358–372. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2021.08.002>.
31. Samadi P, Witonska IA. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application. *Catalysis Communications*. 2023;181. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2023.106722>.
32. Yang C, Sheng L, Zhao CC, Wu D, Zheng Y. Regulating the ablation of nanoparticle-doped MAO coating on Mg alloy by MgF₂ passivation layer construction. *Materials Letters*. 2024;355. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2023.135559>.
33. Lukiyanchuk I V., Rudnev VS, Tyrina LM. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307: 1183–1193. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.06.076>.
34. Lederer S, Benfer S, Bloh J, Javed R, Pashkova A, Fuerbeth W. Development of Photocatalytically Active Anodized Layers by a Modified Phosphoric Acid Anodizing Process for Air Purification. *Corrosion and Materials Degradation*. 2023;4(1): 18–30. <https://doi.org/10.3390/CMD4010002>.
35. Le MT, Nguyen HL, Vu AT, Nguyen VC, Wu JCS. Synthesis of TiO₂ on different substrates by chemical vapor deposition for photocatalytic reduction of Cr(VI) in water. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2019;66(12): 1713–1720. <https://doi.org/10.1002/JCCS.201800492>.
36. Huang H fan, An Y qiong, Hu X, Wu D, Cao H wei, Zhang X, et al. A plasma sprayed superhydrophobic coating prepared with Al@WO₃ core-shell powder and photocatalytic degradation performance. *Surface and Coatings Technology*. 2019;369: 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.055>.
37. Levchuk I, Guillard C, Dappozze F, Parola S, Leonard D, Sillanpää M. Photocatalytic activity of TiO₂ films immobilized on aluminum foam by atomic layer deposition technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;328: 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.03.034>.
38. Ho W, Yu JC, Lee S. Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films coated on aluminum substrate. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;73(1–2): 135–143. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.06.019>.
39. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Babaei K, Nouri M, Keshavarz MK, Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022;10(9): 2354–2383. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.09.002>.
40. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Alizad S, Kaseem M. Corrosion behavior of composite coatings containing hydroxyapatite particles on Mg alloys by plasma electrolytic oxidation: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(9): 2999–3011. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2023.09.003>.
41. Sikdar S, Menezes P V., Maccione R, Jacob T, Menezes PL. Plasma electrolytic oxidation (Peo) process—processing, properties, and applications. *Nanomaterials*. 2021;11(6). <https://doi.org/10.3390/NANO11061375>.
42. Vakili-Azghandi M, Fattah-alhosseini A, Keshavarz MK. Optimizing the electrolyte chemistry parameters of PEO coating on 6061 Al alloy by corrosion rate measurement: Response surface methodology. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*. 2018;124: 252–259. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2018.04.038>.
43. Fattah-Alhosseini A, Vakili-Azghandi M, Keshavarz MK. Influence of concentrations of KOH and Na₂SiO₃ electrolytes on the electrochemical behavior of ceramic coatings on 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2016;29(3): 274–281. <https://doi.org/10.1007/S40195-016-0384-3>.
44. Vakili-Azghandi M, Fattah-alhosseini A. Effects of Duty Cycle, Current Frequency, and Current Density on Corrosion Behavior of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Al Alloy in Artificial Seawater. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2017;48(10): 4681–4692. <https://doi.org/10.1007/S11661-017-4205-8>.
45. Li G, Ma F, Liu P, Qi S, Li W, Zhang K, et al. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;948. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.169773>.
46. Hussein RO, Nie X, Northwood DO. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*. 2013;112: 111–119. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.137>.

47. Yu X, Chen L, Qin H, Wu M, Yan Z. Formation process of in situ oxide coatings with high porosity using one-step plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*. 2016;366: 432–438. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.01.144>.
48. Polunin A V., Cheretaeva AO, Borgardt ED, Rastegaev IA, Krishtal MM, Katsman A V., et al. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast Al–Si alloy by incorporating TiC nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*. 2021;423. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127603>.
49. Zhang Y, Wu Y, Chen D, Wang R, Li D, Guo C, et al. Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities. *Surface and Coatings Technology*. 2017;321: 236–246. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.04.064>.
50. Mortazavi G, Jiang J, Meletis EI. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied Surface Science*. 2019;488: 370–382. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.05.250>.
51. Zakaria A, Shukor H, Todoh M, Jusoff K. Bio-functional coating on Ti6Al4V surface produced by using plasma electrolytic oxidation. *Metals*. 2020;10(9): 1–16. <https://doi.org/10.3390/MET10091124>.
52. Makurat-Kasprolewicz B, Ossowska A. Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods. *Materials Today Communications*. 2023;34. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105425>.
53. Rogov AB, Matthews A, Yerokhin A. Relaxation Kinetics of Plasma Electrolytic Oxidation Coated Al Electrode: Insight into the Role of Negative Current. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(43): 23784–23797. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C07714>.
54. Wilke BM, Zhang L, Li W, Ning C, Chen CF, Gu Y. Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. Earle's Balance Salt Solution. *Applied Surface Science*. 2016;363: 328–337. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.12.026>.
55. Ratna Sunil B, Sampath Kumar TS, Chakkingal U, Nandakumar V, Doble M, Devi Prasad V, et al. In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering C*. 2016;59: 356–367. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.10.028>.
56. Sowa M, Worek J, Derez G, Korotin DM, Kukhareno AI, Kurmaev EZ, et al. Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- A nd P-containing solution under sparking conditions. *Electrochimica Acta*. 2016;198: 91–103. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.03.069>.
57. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020;8(3): 799–818. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2020.05.001>.
58. Babaei K, Fattah-alhosseini A, Molaei M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review. *Surfaces and Interfaces*. 2020;21. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2020.100677>.
59. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Keshavarz MK, Babaei K. Surface characterization of bioceramic coatings on Zr and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. *Surfaces and Interfaces*. 2021;25. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101283>.
60. Bai W, Zhu X, Zhu Z, Chu J. Synthesis of zinc oxide nanosheet thin films and their improved field emission and photoluminescence properties by annealing processing. *Applied Surface Science*. 2008;254(20): 6483–6488. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.04.033>.
61. Goodarzi N, Ashrafi-Peyman Z, Khani E, Moshfegh AZ. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. *Catalysts*. 2023;13(7). <https://doi.org/10.3390/CATAL13071102>.
62. Al-Madanat O, Alsalka Y, Ramadan W, Bahnemann DW. WTiO₂ photocatalysis for the transformation of aromatic water pollutants into fuels. *Catalysts*. 2021;11(3): 1–45. <https://doi.org/10.3390/CATAL11030317>.
63. Shishido T, Teramura K, Tanaka T. A unique photo-activation mechanism by 'in situ doping' for photo-assisted selective NO reduction with ammonia over TiO₂ and photooxidation of alcohols over Nb₂O₅. *Catalysis Science and Technology*. 2011;1(4): 541–551. <https://doi.org/10.1039/C1CY00104C>.
64. Chai OJH, Liu Z, Chen T, Xie J. Engineering ultrasmall metal nanoclusters for photocatalytic and electrocatalytic applications. *Nanoscale*. 2019;11(43): 20437–20448. <https://doi.org/10.1039/C9NR07272A>.
65. Thien GSH, Chan KY, Marlinda AR, Yap BK. Polymer-enhanced perovskite oxide-based photocatalysts: a review. *Nanoscale*. 2023;15(47): 19039–19061. <https://doi.org/10.1039/D3NR03874B>.
66. Friedemann AER, Thiel K, Gesing TM, Plagemann P. Photocatalytic activity of TiO₂ layers produced with plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344: 710–721. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.03.049>.
67. Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, Kramer A, Sutter E, Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*. 2015;4. <https://doi.org/10.1038/SREP04043>.
68. Levinas R, Pakstas V, Selskis A, Murauskas T, Viter R, Anspoks A, et al. Plasma Electrolytic Oxidation Synthesis of Heterostructured TiO₂/Cu_xO Films for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2024;171(3): 036501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AD2BA7>.
69. Chaharmahali R, Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Giannakis S, Bahramian H, Oulego P. A systematic study on modulation of plasma electrolytic oxidation parameters for optimizing photocatalytic coatings on titanium substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;963. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.171234>.
70. Mirelman LK, Curran JA, Clyne TW. The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207: 66–71. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.076>.
71. Cai N, Mai Y, Su R, Lv D. Synthesis of porous TiO₂ and Fe-doped TiO₂ films for photocatalysis by a cooling enhanced plasma electrolytic oxidation approach. *Materials Letters*. 2024;365. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2024.136464>.
72. Han Y, Hong SH, Xu K. Synthesis of nanocrystalline titania films by micro-arc oxidation. *Materials Letters*. 2002;56(5): 744–747. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00606-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00606-7).

73. Shin YK, Chae WS, Song YW, Sung YM. Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti-6Al-4V alloys. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(3): 465–470. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2006.01.003>.
74. Jiang X, Shi A, Wang Y, Li Y, Pan C. Effect of surface microstructure of TiO₂ film from micro-arc oxidation on its photocatalytic activity: A HRTEM study. *Nanoscale*. 2011;3(9): 3573–3577. <https://doi.org/10.1039/C1NR10533G>.
75. Stojadinović S, Radić N, Grbić B, Maletić S, Stefanov P, Pačevski A, et al. Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*. 2016;370: 218–228. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.02.131>.
76. Wu KR, Hung CH, Yeh CW, Wu JK. Microporous TiO₂-WO₃/TiO₂ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2012;263: 688–695. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.09.142>.
77. Shin YK, Chae WS, Song YW, Sung YM. Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti-6Al-4V alloys. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(3): 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.003>.
78. Bayati MR, Moshfegh AZ, Golestani-Fard F. Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation. *Electrochimica Acta*. 2010;55(8): 2760–2766. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.12.043>.
79. Bayati MR, Golestani-Fard F, Moshfegh AZ, Molaei R. In situ derivation of sulfur activated TiO₂ nano porous layers through pulse-micro arc oxidation technology. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(10): 1642–1647. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2011.06.017>.
80. Bayati MR, Golestani-Fard F, Moshfegh AZ, Molaei R. A photocatalytic approach in micro arc oxidation of WO₃-TiO₂ nano porous semiconductors under pulse current. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;128(3): 427–432. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.03.056>.
81. Zhang Y, Fan W, Du HQ, Zhao YW, Song RG, Xiang N. Microstructure and photocatalytic property of TiO₂ and Fe³⁺:TiO₂ films produced by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2017;315: 196–204. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.02.043>.
82. Stojadinović S, Radić N, Tadić N, Vasilic R, Stefanov P, Grbić B. Influence of iron doping on photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(11): 9427–9434. <https://doi.org/10.1007/S10854-018-8975-6>.
83. Lin GW, Chen JS, Tseng W, Lu FH. Formation of anatase TiO₂ coatings by plasma electrolytic oxidation for photocatalytic applications. *Surface and Coatings Technology*. 2019;357: 28–35. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.10.010>.
84. Lee JH, Youn J Il, Kim YJ, Kim IK, Jang KW, Oh HJ. Photocatalytic characteristics of boron and nitrogen doped titania film synthesized by micro-arc oxidation. *Ceramics International*. 2015;41(9): 11899–11907. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.05.157>.
85. Li J, Wan L, Feng J. Micro arc oxidation of S-containing TiO₂ films by sulfur bearing electrolytes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209(2): 762–766. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2008.02.053>.
86. Bayati MR, Moshfegh AZ, Golestani-Fard F. On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nano-porous films derived via micro-arc oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2010;389(1–2): 60–67. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.09.003>.
87. Li JF, Wan L, Feng JY. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006;90(15): 2449–2455. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2006.03.017>.
88. Tucci A Pietro, Fumagalli S, Livolsi S, Chiarello GL, Selli E, Ruiz-Delgado A, et al. Doping of photoactive TiO₂ films by DC plasma electrolytic oxidation: Effect of transition metals. *Catalysis Today*. 2024;441. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2024.114851>.
89. Soejima T, Yagyu H, Ito S. One-pot synthesis and photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ films with anatase-rutile nanojunction prepared by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Materials Science*. 2011;46(16): 5378–5384. <https://doi.org/10.1007/S10853-011-5476-X>.
90. Alizad S, Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Chaharmahali R. Exploring the impact of iron doping on the photocatalytic efficiency of TiO₂ coatings produced on Ti via PEO. *Ceramics International*. 2024;50(22): 45083–45093. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.08.347>.
91. Yao Z, Jia F, Tian S, Li C, Jiang Z, Bai X. Microporous Ni-Doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2010;2(9): 2617–2622. <https://doi.org/10.1021/AM100450H>.
92. Stojadinović S, Radić N, Vasilic R, Tadić N, Tsanev A. Photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of transition metals (Mn, Ni, Co) modified TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Solid State Sciences*. 2022;129. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2022.106896>.
93. Stojadinović S, Radić N, Tadić N, Vasilic R, Tsanev A. TiO₂/Bi₂O₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022;33(7): 4467–4481. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-07637-0>.
94. Stojadinović S, Tadić N, Radić N, Grbić B, Vasilic R. CdS particles modified TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation with enhanced photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344: 528–533. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.03.080>.
95. Bayati MR, Moshfegh AZ, Golestani-Fard F. Synthesis of narrow band gap (V₂O₅)_x-(TiO₂)_{1-x} nano-structured layers via micro arc oxidation. *Applied Surface Science*. 2010;256(9): 2903–2909. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.11.048>.
96. Bayati MR, Moshfegh AZ, Golestani-Fard F. In situ growth of vanadia-titania nano/micro-porous layers with enhanced photocatalytic performance by micro-arc oxidation. *Electrochimica Acta*. 2010;55(9): 3093–3102. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.01.045>.
97. Vasilyeva MS, Lukiyanchuk I V., Yarovaya TP, Ustinov AY, Nedozorov PM, Fedorets AN, et al. Degradation of methyl orange in heterogeneous photo-Fenton reaction over V(IV)-containing oxide-phosphate coatings formed on

- titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2021;410. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.126898>.
98. Kim YS, Shin KR, Kim GW, Ko YG, Shin DH. Photocatalytic activity of TiO₂ film containing Fe₂O₃ via plasma electrolytic oxidation. *Surface Engineering*. 2016;32(6): 443–447. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000077>.
99. Vasilyeva MS, Rudnev VS, Zvereva AA, Ustinov AY, Arefieva OD, Kuryavyi VG, et al. FeO_x/SiO₂/TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018;356: 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.12.007>.
100. Kaseem M, Aadil M, Thanaa TT, Alkaseem M. Improving the photocatalytic performance of TiO₂ coating via the dual incorporation of MoO₃ and V₂O₅ by plasma electrolytic oxidation. *Surfaces and Interfaces*. 2025;56. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2024.105558>.
101. Hoseini A, Yarmand B. Immobilization of Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst on the metallic substrate via plasma electrolytic oxidation process: degradation efficiency. *Journal of Nanoparticle Research*. 2020;22(11). <https://doi.org/10.1007/S11051-020-05043-X>.
102. Hoseini A, Yarmand B. Immobilization of Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst on the metallic substrate via plasma electrolytic oxidation process: degradation efficiency. *Journal of Nanoparticle Research*. 2020;22(11). <https://doi.org/10.1007/S11051-020-05043-X>.
103. Bahramian H, Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Nikoomanzari E, Giannakis S. Synergy of Cu²⁺-Cu(OH)₂-CuO with TiO₂ coatings, fabricated via plasma electrolytic Oxidation: Insights into the multifaceted mechanism governing visible light-driven photodegradation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*. 2023;476. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.146588>.
104. Bayati MR, Golestani-Fard F, Moshfegh AZ. Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO₃-loaded TiO₂ nano-porous layers. *Applied Catalysis A: General*. 2010;382(2): 322–331. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.05.017>.
105. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R, Petković M, Stefanov P, Zeković L, et al. Photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;126: 334–341. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.07.031>.
106. He J, Cai QZ, Ji YG, Luo HH, Li DJ, Yu B. Influence of fluorine on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ film prepared in tungstate-electrolyte via micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;482(1–2): 476–481. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.04.063>.
107. Bayati MR, Moshfegh AZ, Golestani-Fard F, Molaei R. (WO₃)_x-(TiO₂)_{1-x} nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124(1): 203–207. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.06.020>.
108. He J, Luo Q, Cai QZ, Li XW, Zhang DQ. Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129(1–2): 242–248. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.04.011>.
109. Budnikova YB, Vasilyeva MS, Lukiyanchuk I V., Egorkin VS, Ustinov AY, Kuryavyi VG, et al. Fe_xCo_{1-x}WO₄ films on titanium: plasma electrolytic synthesis, optical, electrochemical and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023;34(28). <https://doi.org/10.1007/S10854-023-11408-4>.
110. Qin H, Chen L, Yu X, Wu M, Yan Z. Preparation and photocatalytic performance of ZnO/WO₃/TiO₂ composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(3): 2060–2071. <https://doi.org/10.1007/S10854-017-8119-4>.
111. Qin Y, Ding Z, Guo W, Guo X, Hou C, Jiang BP, et al. A Full Solar Light Spectrum Responsive B@ZrO₂-OV Photocatalyst: A Synergistic Strategy for Visible-to-NIR Photon Harvesting. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020;8(34): 13039–13047. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C04380>.
112. Yang C, Wang C, Shen Z, Zhou L, Sheng L, Xu D, et al. Simultaneous improvement of wear and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on ZK61 Mg alloy by doping with ZrO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science and Technology*. 2025;224: 312–327. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2024.10.023>.
113. Babaei M, Dehghanian C, Taheri P, Babaei M. Effect of duty cycle and electrolyte additive on photocatalytic performance of TiO₂-ZrO₂ composite layers prepared on CP Ti by micro arc oxidation method. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307: 554–564. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.09.050>.
114. Luo Q, Cai QZ, Li XW, Pan ZH, Li YJ, Chen X Di, et al. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2013;23(10): 2945–2950. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62818-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62818-6).
115. Salami N, Bayati MR, Golestani-Fard F, Zargar HR. UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(4): 1080–1088. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2011.12.022>.
116. Xiang N, Song RG, Xiang B, Li H, Wang ZX, Wang C. A study on photocatalytic activity of micro-arc oxidation TiO₂ films and Ag⁺/MAO-TiO₂ composite films. *Applied Surface Science*. 2015;347: 454–460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.136>.
117. Radić N, Ilić M, Stojadinović S, Milić J, Avdalović J, Šaponjić Z. Photocatalytically active Ag-doped TiO₂ coatings developed by plasma electrolytic oxidation in the presence of colloidal Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2024;188: 111918. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111918>.
118. Oh HJ, Chi CS. Eu–N-doped TiO₂ photocatalyst synthesized by micro-arc oxidation. *Materials Letters*. 2012;86: 31–33. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.021>.
119. Orsetti FR, Bukman L, Santos JS, Nagay BE, Rangel EC, Cruz NC. Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO₂-Nb₂O₅ coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium. *Applied Surface Science Advances*. 2021;6: 100143. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100143>.

120. Jiang X, Wang Y, Pan C. Micro-arc oxidation of TC4 substrates to fabricate TiO₂/YAG:Ce³⁺ compound films with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(8): L137–L141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.131>.
121. Gao Y, Yang W, Xu D, Chen J, Jiang B. Microstructure and Properties of Graphene Oxide-doped TiO₂ Coating on Titanium by Micro Arc Oxidation. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2018;33(6): 1524–1529. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-2001-y>.
122. Manojkumar P, Lokeshkumar E, Premchand C, Saikiran A, Rama Krishna L, Rameshbabu N. Facile preparation of immobilised visible light active W–TiO₂/rGO composite photocatalyst by plasma electrolytic oxidation process. *Physica B: Condensed Matter*. 2022;631: 413680. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413680>.
123. Han Y, Chen DH, Zhang L. Nanocrystallized SrHA/SrHA–SrTiO₃ / SrTiO₃–TiO₂ multilayer coatings formed by micro-arc oxidation for photocatalytic application. *Nanotechnology*. 2008;19(33): 335705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/335705>.
124. Hosseini R, Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Giannakis S. Tailoring surface defects in Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) treated 2-D black TiO₂: Post-treatment role, and intensification by peroxymonosulfate activation in visible light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024;340. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123197>.
125. Luo Q, Cai Q, Li X, Chen X. Characterization and photocatalytic activity of large-area single crystalline anatase TiO₂ nanotube films hydrothermal synthesized on Plasma electrolytic oxidation seed layers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;597: 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.216>.
126. Manojkumar P, Premchand C, Lokeshkumar E, Subrahmanyam C, Viswanathan A, Krishna LR, et al. Development of immobilised sunlight active W-Mo/Mo-V/V-W co-doped TiO₂ photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;919. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165781>.
127. Grishina EP, Kudryakova NO, Rumyantsev PA, Zhirov A V., Gladiy YuP, Belkin PN. Photoelectrochemical properties of oxide films formed by anode plasma electrolytic oxidation on titanium in water solutions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013;49(1): 83–90. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060026>.
128. Franz S, Perego D, Marchese O, Lucotti A, Bestetti M. Photoactive TiO₂ coatings obtained by Plasma Electrolytic Oxidation in refrigerated electrolytes. *Applied Surface Science*. 2016;385: 498–505. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.032>.
129. Vargas-Villanueva S, Velásquez-Tamayo JP, Torres-Cerón DA, Mercado DF, Torres-Palma RA, Riassetto D, et al. Impact of the duty cycle on the morphology and photocatalytic properties of S-TiO₂ obtained by plasma electrolytic oxidation to treat real electroplating wastewater contaminated with Cr⁶⁺. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(5): 110246. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110246>.
130. Hoseini A, Yarmand B. Photoelectrocatalytic and photocorrosion behavior of MoS₂- and rGO-containing TiO₂ bilayer photocatalyst immobilized by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;984: 173976. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173976>.
131. Shin KR, Ko YG, Shin DH. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(SUPPL. 1). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.02.056>.
132. CHENG Y lin, XIE H jun, CAO J hui, CHENG Y liang. Effect of NaOH on plasma electrolytic oxidation of A356 aluminium alloy in moderately concentrated aluminate electrolyte. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2021;31(12): 3677–3690. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65756-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65756-4).
133. Student M, Pohrelyuk I, Padgurskas J, Posuvailo V, Hvozdet's'kyi V, Zadorozhna K, et al. Influence of Plasma Electrolytic Oxidation of Cast Al-Si Alloys on Their Phase Composition and Abrasive Wear Resistance. *Coatings*. 2023;13(3). <https://doi.org/10.3390/COATINGS13030637>.
134. Božović N, Mojsilović K, Stojanović S, Damjanović-Vasilčić L, Stojadinović S, Vasilčić R. The influence of electrolyte on photocatalytic activity of PEO coatings with incorporated Ce-ZSM5 formed on aluminum. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023;27(7): 1945–1953. <https://doi.org/10.1007/S10008-023-05455-4>.
135. Ignjatović S, Blawert C, Serdechnova M, Karpushenkov S, Damjanović M, Karlova P, et al. Formation of multifunctional TiO₂ surfaces on AA2024 alloy using plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*. 2021;544. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148875>.
136. Iqbal MA, Asghar H, Maurino V, Matykina E, Arrabal R, Mohedano M. Evaluating the energy consumption, structural, and corrosion resistance properties of photocatalytic TiO₂-based PEO coatings on pre-anodized AA2024-Al. *Surfaces and Interfaces*. 2024;44: 103659. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103659>.
137. Tadić N, Stojadinović S, Radić N, Grbić B, Vasilčić R. Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2016;305: 192–199. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.045>.
138. Stojadinović S, Vasilčić R, Radić N, Tadić N, Stefanov P, Grbić B. The formation of tungsten doped Al₂O₃/ZnO coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis. *Applied Surface Science*. 2016;377: 37–43. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.03.104>.
139. Stojadinović S, Radić N, Tadić N, Vasilčić R, Grbić B. Enhanced ultraviolet light driven photocatalytic activity of ZnO particles incorporated by plasma electrolytic oxidation into Al₂O₃ coatings co-doped with Ce³⁺. *Optical Materials*. 2020;101. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2020.109768>.
140. Mojsilović K, Božović N, Stojanović S, Damjanović-Vasilčić L, Serdechnova M, Blawert C, et al. Zeolite-containing photocatalysts immobilized on aluminum support by plasma electrolytic oxidation. *Surfaces and Interfaces*. 2021;26. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101307>.
141. Tang M, Li G, Li W, Liu H, Zhu L. Photocatalytic performance of magnesium alloy microarc oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;562: 84–89. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.02.051>.
142. Li W, Tang M, Zhu L, Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 2012;258(24): 10017–10021. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.06.066>.

143. Lu X, Schieda M, Blawert C, Kainer KU, Zheludkevich ML. Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307: 287–291. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.09.006>.
144. Chen WH, Huang SY, Chu YR, Yang SH, Cheng IC, Jian SY, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the corrosion resistance, wear, and antibacterial properties of microarc oxidation coatings applied on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2024;476: 130238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130238>.
145. Al Zoubi W, Kim MJ, Yoon DK, Salih Al-Hamdani AA, Kim YG, Ko YG. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;823: 153787. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153787>.
146. Stojadinović S, Tadić N, Radić N, Grbić B, Vasilčić R. MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: Structural, photoluminescence and photocatalytic investigation. *Surface and Coatings Technology*. 2017;310: 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.073>.
147. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R. ZnO Particles Modified MgAl Coatings with Improved Photocatalytic Activity Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of AZ31 Magnesium Alloy in Aluminate Electrolyte. *Catalysts*. 2022;12(12). <https://doi.org/10.3390/CATAL12121503>.
148. Liu M, Yang X, Wang Z, Wu Y, Zhou J, Cao X, et al. Extreme environmental micro-plasma electrolyte oxidation induced defect-rich Au nanoparticles catalyst improving the nitrophenol hydrogenation reaction. *Materials Letters*. 2024;363: 136321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136321>.
149. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R. Photoluminescent and Photocatalytic Properties of Eu³⁺-Doped MgAl Oxide Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of AZ31 Magnesium Alloy. *Coatings*. 2022;12(12): 1830. <https://doi.org/10.3390/coatings12121830>.
150. Chen X, Peng X, Jiang L, Yuan X, Fei J, Zhang W. Photocatalytic removal of antibiotics by MOF-derived Ti³⁺- and oxygen vacancy-doped anatase/rutile TiO₂ distributed in a carbon matrix. *Chemical Engineering Journal*. 2022;427: 130945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130945>.
151. Safira AR, Fattah-alhosseini A, Kaseem M. Surface growth of novel MOFs on AZ31 Mg alloy coated via plasma electrolytic oxidation for enhanced corrosion protection and photocatalytic performance. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(6): 2413–2432. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.016>.
152. Saji VS. Electrolyte and electrolyte-additives for improved plasma electrolytic oxidation on magnesium alloys. *Applied Surface Science Advances*. 2025;26: 100700. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2025.100700>.
153. Stojadinović S, Tadić N, Radić N, Grbić B, Vasilčić R. MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: Structural, photoluminescence and photocatalytic investigation. *Surface and Coatings Technology*. 2017;310: 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.073>.
154. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R. ZnO Particles Modified MgAl Coatings with Improved Photocatalytic Activity Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of AZ31 Magnesium Alloy in Aluminate Electrolyte. *Catalysts*. 2022;12(12): 1503. <https://doi.org/10.3390/catal12121503>.
155. Stojadinović S, Radić N. Photocatalytic performance of ZnO and ZnO/Zn₃(PO₄)₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of zinc. *Solid State Sciences*. 2024;153: 107578. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107578>.
156. Ebrahimi S, Bordbar-Khiabani A, Yarmand B. Immobilization of rGO/ZnO hybrid composites on the Zn substrate for enhanced photocatalytic activity and corrosion stability. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;845: 156219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156219>.
157. Di Mauro A, Fragalà ME, Privitera V, Impellizzeri G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017;69: 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.
158. Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Fardosi A, Kaseem M. Optimization of electrolyte composition for enhanced photocatalytic performance of the ceramic coating produced on brass by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*. 2024;50(14): 25822–25831. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.319>.
159. Shimosako N, Sakama H. Basic photocatalytic activity of ZrO_2 thin films fabricated by a sol-gel method under UV-C irradiation. *Thin Solid Films*. 2021;732: 138786. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138786>.
160. Stojadinović S, Radić N, Perković M. Highly efficient ZrO₂ photocatalysts in the presence of UV radiation synthesized in a very short time by plasma electrolytic oxidation of zirconium. *Optical Materials*. 2023;146: 114608. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114608>.
161. Stojadinović S, Vasilčić R, Radić N, Grbić B. Zirconia films formed by plasma electrolytic oxidation: Photoluminescent and photocatalytic properties. *Optical Materials*. 2015;40: 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.041>.
162. Wu T, Blawert C, Serdechnova M, Karlova P, Dovzhenko G, Florian Wieland DC, et al. Formation of plasma electrolytic oxidation coatings on pure niobium in different electrolytes. *Applied Surface Science*. 2022;573: 151629. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151629>.
163. Stojadinović S, Radić N, Perković M. Nb₂O₅ and AlNbO₄ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium: synthesis, characterization, and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024;35(6): 410. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12168-5>.
164. Stojadinović S, Radić N, Vasilčić R. Application of Micro-Arc Discharges during Anodization of Tantalum for Synthesis of Photocatalytic Active Ta₂O₅ Coatings. *Micromachines*. 2023;14(3): 701. <https://doi.org/10.3390/mi14030701>.
165. Wang YL, Wang M, Qin YM, Shi XF, Guo HR, He ZJ. Characterization of TiO₂/ZnO Composite Film on Steel Obtained in Aluminate Electrolyte by PEO and the Photocatalytic Activities. *Advanced Materials Research*. 2013;690–693: 1676–1679. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1676>.
166. Wang Y, Zhu L, Wang M, Ren N. A facile route of synthesizing Fe doped amorphous SiO₂ film-containing crystal TiO₂ on carbon steel by PEO. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(35): 15710–15716. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.178>.

167. Wang Y, Zhu L, Wang M, Zhang M, Yang Y, Zhu Q, et al. Microstructure and photocatalytic activity of porous TiO₂-Fe₂O₃ composite film by PEO coupled with post heat treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(35): 15703–15709. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.182>.

مقاله پذیرفته شده