

Oxygen vacancy and Ti^{3+} self-doped TiO_2 nanorods for boosting visible-light-driven photocatalytic activity

Ali Baqaei^{1,2}, Ali Asghar sabbagh Alvani^{1,2,*}, Hassan Sameie²

1- Department of Polymer and color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Color & Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Titanium dioxide shows limited efficiency due to its wide energy gap and fast recombination of charge carriers, and considering its high light harvesting potential, it can be attempted to narrow its energy band gap by creating surface defects. Therefore, in this study, an effort was made to create surface defects, oxygen vacancy (O_V), and Ti^{3+} , which lead to the formation of mid-gap states in the TiO_2 energy gap, by reducing rutile titanium dioxide nanorods, which is prepared by hydrothermal method, in the presence of gas flow. During the reduction process, no changes were observed in the crystal phase and orientation of the nanorods, which was confirmed by XRD and FESEM results. The reduction process caused the red-shift of the TiO_{2-x} absorption edge towards the visible region (511 nm), and the formation of O_V and Ti^{3+} effectively narrowed the energy gap from 2.95 to 2.42 eV, while the creation of the mid-gap states reduced the e-h recombination, enhanced the charge carrier's lifetime and so improved the photocatalytic activity of the TiO_{2-x} nanorods.

Keywords

Synthesis, Photocatalyst, Titanium dioxide, Oxygen vacancy, Nanorods, Reduction treatment, Ti^{3+}

Article history:

Received: 21-08-2023

Accepted: 24-02-2024

Corresponding author:

* sabbagh_alvani@aut.ac.ir

تلقیح مکان خالی اکسیژن و Ti^{3+} در نانومیله‌های TiO_2 به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در ناحیه نور مرئی

علی بقایی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۱*}، حسن سامعی^۲

۱- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

تیتانیوم دی اکسید به سبب دارا بودن شکاف انرژی پهن و بازترکیب سریع حال‌های بار، کارایی محدودی از خود نشان می‌دهد و با توجه به پتانسیل برداشت بالا آن می‌توان با بهره‌گیری از ایجاد نواقص سطحی در ساختار آن سعی در باریک ساختن شکاف انرژی آن داشت. بنابراین در این پژوهش کوشش گردید تا با احیا نانومیله‌های تیتانیوم دی اکسید روتایل، که به روش هیدروترمال تهیه گردیده‌اند، در حضور محیط احیا گازی بتوان نواقص سطحی، مکان خالی اکسیژن (O_v) و Ti^{3+} که منجر به شکل‌گیری ترازهای انرژی میانی (mid gap state) در میان شکاف انرژی در TiO_2 می‌شود، ایجاد نمود. در طول عملیات احیا، هیچ‌گونه تغییری در فاز کریستالی و جهت‌گیری نانومیله‌ها رخ نداده که این امر با آزمون‌های XRD و FESEM به اثبات رسیده است. عملیات احیا سبب گردیده تا لبه جذب نور نانومیله‌ها با یک شیفت قرمز به طول موج‌های محدوده مرئی (۵۱۱ nm) منتقل شود و حضور O_v و Ti^{3+} در باریک ساختن شکاف انرژی از ۲/۹۵ eV به ۲/۴۲ موثر واقع شده‌اند و از سوی دیگر با ایجاد ترازهای انرژی میانی، میزان بازترکیب الکترون-حفره کاهش، طول عمر حامل‌ها افزایش و فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌های احیا شده بهبود یافته است.

تاریخ دریافت:
۱۴۰۲/۰۵/۳۰

تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲/۱۲/۰۵

سنتر، فوتوکاتالیست، تیتانیوم دی اکسید، مکان خالی اکسیژن، نانومیله

عملیات احیا، Ti^{3+}

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

TiO_2 به طور گسترده‌ای به عنوان یک جاذب نوری با ویژگی‌هایی نظیر پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، ضریب شکست بالا، غیرسمی بودن و شکاف انرژی پهن شناخته شده است [۱،۲]. بخش قابل توجهی از تابش نور خورشید در محدوده مرئی (۴۳%) و ناحیه امواج فرورسرخ (۵۲%) می‌باشد و تنها ۵% آن در ناحیه فرابنفش قرار دارد [۳]. مواد بی‌رنگ / سفید تنها قادر به جذب انرژی در ناحیه UV می‌باشند. TiO_2 خالص یک جامد کریستالی بی‌رنگ / سفید است که به سبب شکاف انرژی ۳ eV خود تنها در ناحیه UV جذب دارد [۳]. یکی دیگر از محدودیت‌های فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید، بازترکیب سریع الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده توسط نور در آن می‌باشد. این امر موجب کاهش بازده کوانتومی واکنش کلی می‌گردد. الکترون‌های تهییج شده با نور می‌توانند در طی واکنش بازترکیب، همراه با و یا بدون ساطع کردن نور، به نوار ظرفیت بازگردند. به طور معمول، این اتفاق می‌تواند در عیوب، ناخالصی‌ها و نواقص شبکه در سطح و یا توده ماده رخ دهد [۳]. یکی از راه‌هایی که محققان به منظور ارتقای طول موج جذب از ناحیه UV به مرئی پیشنهاد داده‌اند، تلقیح TiO_2 است. تلقیح ناموماد TiO_2 با استفاده از عناصر فلزی، موجب ایجاد ناخالصی‌های ثانویه (به مانند $CeTi_4O_{24}$ ، Al_2TiO_3 و $Ce_2Ti_2O_7$) می‌گردد. حضور این فازهای ناخالصی، با کاهش میزان بلورینگی TiO_2 ، سبب افت بازده و فعالیت فوتوکاتالیستی این ماده می‌شود [۴،۵]. تلقیح غیرفلزی نیز جهت بهبود جذب نور تیتانیوم دی‌اکسید، به طور گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است. فرایند برداشت نور در TiO_2 تلقیح شده با نافلزات بدون ایجاد هیچ‌گونه فاز ناخالصی پس از عملیات حرارت‌دهی^۳ به صورت موفقیت‌آمیزی پیاده‌سازی شد [۶]. گرچه ساختارهای TiO_2 تلقیح شده با نافلز قادر به جذب ناحیه IR نمی‌باشند [۴،۵]. بنابراین برداشت نور خورشید به طور موثر توسط TiO_2 آبی [۷]، زرد [۸]، قهوه‌ای [۹]، قرمز [۱۰] و طوسی [۱۱] گزارش شده است گرچه تمامی آن‌ها در ناحیه IR دارای جذب محدود یا حتی بدون جذب بوده‌اند.

در سال ۱۹۵۰، Gilieo و Cronzmeyer ویژگی‌های جذب نوری روتایل تک کریستال خالص و هیدروژنه شده را مقایسه نمودند. روتایل هیدروژنه شده با افزایش جذب از ناحیه مرئی به IR طیف الکترومغناطیسی به رنگ آبی درآمد. پس از آن فعالیت‌های بی‌شماری به منظور استفاده از ویژگی جذب نور وسیع TiO_2 انجام گرفت که منجر به توسعه TiO_2 سیاه، یک جاذب نهایی نور

خورشید، شد [۱۲،۱۳]. TiO_2 سیاه اولین بار توسط Chen در سال ۲۰۱۱ با حرارت‌دهی TiO_2 سفید در دمای $200^\circ C$ تحت فشار ۲۰ bar گاز هیدروژن بمدت ۵ روز بدست آمد [۱۴]. پس از کشف نانوذرات TiO_2 سیاه، تهیه نانوساختارهای TiO_2 سیاه به منظور استفاده در حوزه و کاربردهای انرژی به یک موضوع داغ در منظر زیست‌محیطی فعلی تبدیل شد [۱۵].

از سوی دیگر، نانوساختارهای آرایش یافته در جهت عمودی (بعدی) مانند نانو میله، نانو سیم و نانو لوله به دلیل ساختار کشیده در یک جهت و به وسیله کاهش تماس داخل کریستالی^۴ و نیز ایجاد یک راه مستقیم برای هدایت الکترون‌ها باعث افزایش انتقال و جمع‌آوری الکترون و حفرات می‌شوند و کم شدن مراکز بازترکیب و بهبود بارگیری در آن‌ها اتفاق می‌افتد. در واقع طول نفوذ کوتاه حفره (حامل‌های نوری اقلیت) در نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 و سطح بالای آن‌ها به جهت انتقال سریع‌تر حامل‌های بار به الکترونیست سبب شده تا این نانوساختارها توجه ویژه‌ای را به خود جلب نمایند [۱۶].

به طور کلی رنگ سفید TiO_2 به سیاه تغییر می‌کند و میزان این تغییر با پارامترهای مختلفی از جمله میزان هیدروژناسیون، میزان هیدروکسیلاسیون، تلقیح، پارامترهای مختلف سنتز به مانند مقدار ماده احیاکننده (مثل N_2 ، Ar، $NaBH_4$ ، Zn، Al)، دما و زمان فرایند تعیین می‌شود [۱۴،۱۷،۱۸]. در نانوذرات TiO_2 تغییر رنگ در بسیاری از مواردی مشاهده شده که اصلاحات بر روی ساختار الکترونی آن‌ها تاثیرگذار بوده است [۱۹]. تلقیح نیتروژن در TiO_2 سبب تغییر رنگ آن به رنگ زرد می‌شود که ناشی از کاهش جزئی شکاف انرژی آن است [۳]. لبه نوار ظرفیت TiO_2 تلقیح شده با نیتروژن، در اثر ایجاد ترازهای جدید نوار ظرفیت، به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر انتقال می‌یابد. در واقع این انتقال نتیجه در هم آمیختن اوربیتال‌های 2p اکسیژن و نیتروژن می‌باشد. به همین ترتیب، پس از تلقیح هیدروژن و اصلاح ساختار نوار TiO_2 سیاه می‌توان انتظار داشت که حالت ترازهای میانی را می‌توان با هیدروژناسیون طراحی کرد [۱۹]. البته در اینجا درهم آمیختن اوربیتال‌های اکسیژن و هیدروژن از نظر انرژی متناسب با حالت نیتروژن و اکسیژن نمی‌باشد. بنابراین تغییر رنگ شدید TiO_2 سیاه از نقطه نظر افزایش جذب به سوی محدوده IR طیف الکترومغناطیسی در جنبه‌های متفاوتی از جمله مکان‌های خالی اکسیژن و حضور Ti^{3+} مطالعه و بررسی شد [۲۰]. TiO_2 خالص دارای یک شکاف انرژی ثابت بوده که نوار ظرفیت آن از اوربیتال‌های 2p O و نوار هدایت آن از اوربیتال‌های Ti 3d تشکیل شده است. افزایش جذب

- 1- Bulk
- 2- Doping
- 3- Annealing

4- Intercrystalline contact

زمان اولتراسونیک در حین سنتز، رنگ نانومواد TiO_2 می‌تواند از سفید به سیاه تغییر نماید [۱۷].

در این پژوهش سعی شده تا با توجه به تاثیر روش احیا بر روی خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید احیا شده، در ابتدا نانومیله‌های تیتانیوم دی اکسید روتایل سفید با بهره‌وری از روش هیدروترمال تهیه شود و سپس به کمک گاز هیدروژن و آرگون آن را تبدیل به نانومیله‌های احیا شده نمود و در ادامه با بررسی و مقایسه ویژگی‌ها، خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی روش احیا مناسب تعیین گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش سنتز

جهت تهیه نانومیله تیتانیوم دی اکسید سفید، ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر آب DI را با ۳۰ میلی‌لیتر HCl (Merk، ۳۷٪) مخلوط کرده و به مدت ۱۰ دقیقه به صورت مغناطیسی هم زده می‌شوند. سپس ۱/۴ میلی‌لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید ($Ti(OC_3H_7)_4$, Merk، TTiP) به آن افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده می‌شوند تا محلول شفاف بدست آید. سپس یک قطعه FTO با زاویه 45° داخل اتوکلاو (دارای حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر) با پوشش تفلن قرار داده می‌شود و پس از ریختن محلول داخل اتوکلاو، ۵ ساعت داخل آن و تحت دمای $150^\circ C$ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد تا نانومیله سفید شکل بگیرد [۲۶، ۲۷]. در ادامه شست و شو با آب دیونیزه و اتانول انجام شده و سپس نانوساختارهای تهیه شده خشک شدند. سپس نانومیله‌های تیتانیوم دی اکسید تهیه شده به ۵ روش مختلف احیا شده که به تفصیل در زیر اشاره خواهد شد.

۲-۲- احیا نانومیله به کمک گاز هیدروژن (H_2) یا گاز آرگون (Ar)

در این روش، نانومیله‌های TiO_2 را به مدت ۱ ساعت و در دمای $400^\circ C$ داخل کوره و در معرض ترکیب گاز $N_2:H_2$ (۹۰:۱۰٪) (شکل ۱ الف) یا گاز آرگون (Ar) (شکل ۱ ب) قرار داده و نهایتاً اجازه داده شد که پودر حاصل تا دمای اتاق سرد شود. گاز هیدروژن مورد نیاز در این روش به کمک دستگاه تولیدکننده هیدروژن^۲ و به روش الکترولیز آب تامین گردیده است. روش سنتز و گراف حرارتی (شکل ۱ ج) مربوطه به صورت شماتیک نشان داده شده است.

۲-۳- مشخصه‌یابی

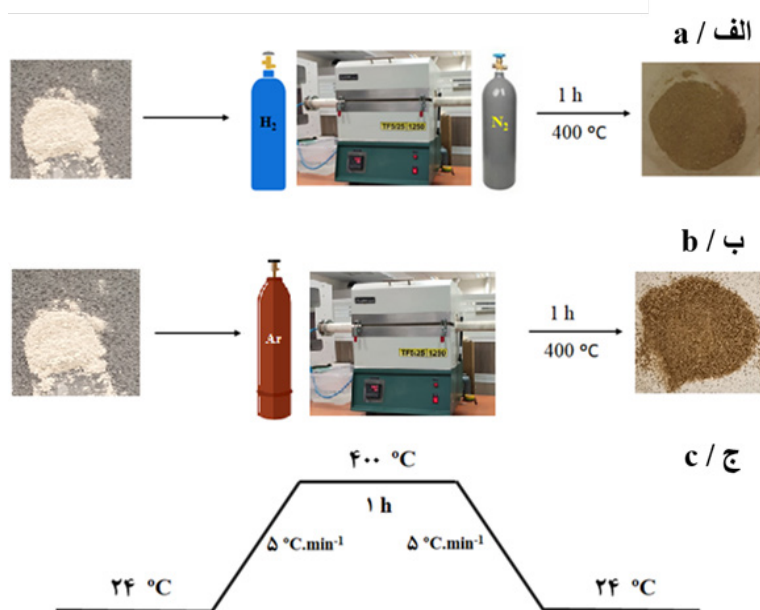
نوری TiO_2 سیاه می‌تواند ناشی از تشکیل و توزیع ترازهای انرژی اضافی mid-gap یا ترازهای دهنده باشد که در نهایت شکاف انرژی به صورت موثری کاهش پیدا می‌کند [۱۴].

Cronzmeier در مطالعات ابتدایی خود غلظت مکان‌های خالی اکسیژن را در تک کریستال‌های روتایل بر اساس کاهش وزن اندازه‌گیری نمود و اندازه‌گیری ثابت Hall نشان داد که تعداد الکترون‌های هدایت تقریباً دو برابر تعداد مکان‌های خالی اکسیژن می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که این مدل با یک اتم He شبیه‌سازی و انرژی‌های یونیزاسیون اول و دوم آن بترتیب برابر با ۰/۷۵ و ۱/۶۴ محاسبه شد. این نتایج با مشاهدات آزمایشگاهی مربوط به گسترش دم‌های دو نوار مرئی بسمت محدوده IR مطابقت داشت. همچنین مشاهده شد که وقتی تعداد مکان‌های خالی اکسیژن افزایش می‌یابد، انرژی گرمایی یونیزاسیون بدلیل برهم‌کنش مراکز دهنده در فاصله نزدیک کاهش پیدا می‌کند [۲۱]. شواهد تجربی بر این امر اذعان دارند که سیاه شدن رنگ تیتانیوم دی اکسید به روش تهیه وابسته است. Wang با استفاده از احیاکننده Al در دماهای مختلف $400^\circ C$ و $500^\circ C$ و $600^\circ C$ درجه سلسیوس، TiO_2 سیاه سنتز کرد [۲۲]. TiO_2 سیاه سنتز شده در دمای $500^\circ C$ دارای رنگ سیاه، جذب و فعالیت نوری قوی بود. در حضور احیاکننده یکسان، شدت رنگ سیاه به گاز مورد استفاده وابسته است. برای مثال زمانیکه از $NaBH_4$ به عنوان یک احیاکننده جهت تهیه TiO_2 سیاه استفاده شد، نمونه سنتز شده در دمای $350^\circ C$ در حضور جریان گاز Ar دارای شدت رنگ بیشتری بوده است [۲۳] این در حالی است که این شدت رنگ در حضور گاز N_2 در دمای $500^\circ C$ قابل مشاهده است [۲۴]. بنابراین TiO_{2-x} در دماهای مختلف ($300-700^\circ C$) تحت جریان 150 sccm گاز N_2 به مدت ۳ ساعت تشکیل شده و بیشترین سیاهی برای نمونه سنتز شده در دمای $500^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. همچنین شایان ذکر است که هر چه دما افزایش یابد، شدت پیک‌های آنا تا ز نیز بیشتر می‌شود.

در دیگر پژوهش صورت گرفته، از Zn به عنوان احیاکننده در تشکیل نانومیله‌های TiO_2 روتایل سیاه استفاده شده است. با افزایش میزان احیاکننده Zn (از ۰/۵ تا ۲/۵ میلی‌مول) میزان سیاهی رنگ نمونه‌ها افزایش یافته است [۲۵]. شدت رنگ سیاه TiO_2 تهیه شده با روش کندوسوز لیزری^۱ متناسب با بازه زمانی تابش لیزر قابل تغییر است. به عبارتی دیگر، رنگ نمونه‌ها از سفید تا آبی تیره با تغییر زمان تابش لیزر از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر می‌کند [۱۸]. همچنین در تحقیقات دیگری ثابت شده است که با تغییر

2- Hydrogen generator

1- Laser ablation



شکل ۱. روند فرآیند احیا TiO_2 به کمک گاز $N_2:H_2$ ، (ب) روند فرآیند احیا TiO_2 به کمک گاز Ar و (ج) گراف حرارتی فرآیند احیا.

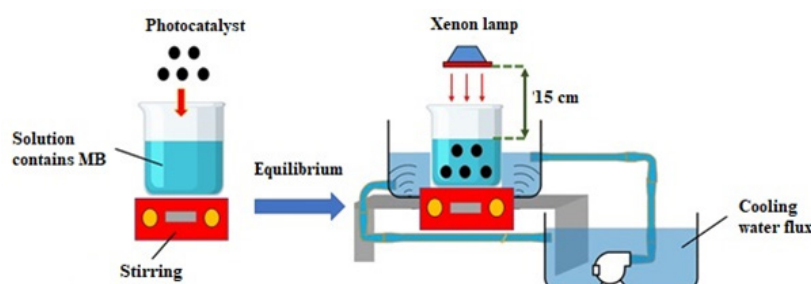
Figure 1. Reduction treatment by (a) H_2 , (b) Ar and (c) thermal graph of reduction treatment.

مدل Autosorb-1 اندازه‌گیری شد. جهت ارزیابی دقیق‌تر حالت شیمیایی و ماهیت پیوندها در کامپوزیت‌های فوتوکاتالیست و اکسید گرافن احیا شده، از طیف-سنج فوتوالکترون اشعه ایکس مدل Physical Electronics PHI Quantera SXM استفاده شد.

۲-۴- آزمون ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانومواد تهیه شده از طریق اندازه‌گیری میزان تخریب ماده رنگزای متیلن بلو (MB) در یک فوتوراکتور که با تابش‌دهی لامپ زنون با توان ۴۰۰ وات (شار تابشی 270 mW.cm^{-2}) روشن می‌شود، ارزیابی گردید. قبل از انجام واکنش فوتوکاتالیستی، کلوئید حاوی فوتوکاتالیست و ماده رنگزا به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفتند تا یک تعادل جذب-واجذب بین آنها ایجاد شود و سپس به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش‌دهی مستقیم مطابق با سازوکار ارائه شده در شکل ۲ قرار گرفتند. دمای کلوئید در حین پرتودهی به کمک جریان خنک‌کننده آب، ثابت نگه داشته شد. فاصله منبع نوری تا کلوئید ۱۵ cm در نظر گرفته شد. در این شرایط، چگالی تابشی در سطح کلوئید به کمک یک تابش‌سنج متحرک $68/4 \times 10^3 \text{ cd}$ اندازه‌گیری شد. به منظور حذف نور محیط، پرتودهی در داخل محفظه تاریک انجام گرفت. در فواصل زمانی معین (هر ۱۵ دقیقه)، با برداشت حدود ۵ ml از کلوئید، غلظت ماده رنگزا از روی قله ۶۶۵ nm متعلق به متیلن بلو به کمک طیف‌سنجی UV-Vis و قانون بیر-لامبرت تخمین زده شد. جهت تهیه کلوئید و بررسی

جهت مشخصه‌یابی ساختاری بلوری و ارزیابی میزان بلورینگی ریخت‌شناسی نانوساختارهای تهیه شده از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD , Bruker AXS:P8) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در بازه 20° تا 70° با نرخ پویش $2^\circ/\text{min}$ ثبت شدند. این دستگاه در ولتاژ ۴۰ KV و تحت جریان ۳۰ mA با تشعشع $K\alpha$ radiation -Cu تنظیم شده بود. جهت تحلیل الگوهای آزمون پراش اشعه ایکس نیز از مجموعه اطلاعات JCPDS2 استفاده شد. ریخت‌شناسی، ریزساختار، آنالیز عنصری و نقشه توزیع فراوانی عناصر نانومواد تهیه شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) Tescan مدل Mira 3 مجهز به طیف‌نگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) مدل Thermo Noran تعیین شد. ولتاژ شتاب در حین انجام آزمون ۵ و ۲۰ کیلوولت بود. جهت آنالیز و اندازه‌گیری طیف بازتاب و ارزیابی خواص نوری و شکاف انرژی نمونه‌ها طیف‌سنجی بازتابی تفرقی (DRS, Avaspec2048Tech) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور درک دقیق‌تر از وضعیت بازترکیب جفت‌های الکترون و حفره در نمونه‌ها از طیف‌سنجی فوتولومینسانس مدل Perkin-ElmerLS-55 در دمای اتاق با تهییج در محدوده فرابنفش نزدیک بهره گرفته شد. اندازه‌گیری در حالت تحریک/پس‌تاب و با پویش طول موج‌های ایجاد شده از طریق یک مونوکروماتور انجام گرفت. در حین آزمون، شکاف تهییج و گسیل هر دو ۵ nm و ولتاژ PMT، ۹۵۰ V در نظر گرفته شد. سطح ویژه براساس سنسج حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده، با استفاده از دستگاه Quantachrome BET



شکل ۲. طرح کلی از نحوه انجام آزمون اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای تهیه شده.

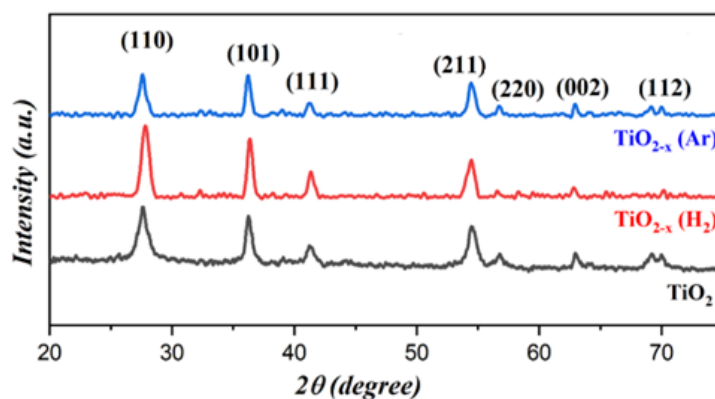
Figure 2. The scheme of photodegradation process.

معنی است که بلورینگی نمونه‌ها افزایش یافته است. در حقیقت؛ زمانی که یون‌های Ti^{3+} جایگزین یون‌های Ti^{4+} در شبکه TiO_2 می‌شود، عدم تعادل بار می‌تواند منجر به انحراف شبکه و تشکیل عیوب اکسیژن‌دار شود که این امر خصوصاً در هنگامی که عملیات احیا تحت حضور هر دو عامل احیاکننده صورت می‌گیرد، منجر به افزایش بلورینگی می‌شود [۲۹]. البته در پژوهش‌ها و تحقیقات مشابه نیز اشاره شده است که بعد از عملیات احیا، شدت پیک‌ها کاهش یافته است (نمونه احیا شده به کمک گاز Ar) و این امر به افزایش میزان عیوب ایجاد شده در ساختار TiO_2 مرتبط است [۳۲]. با استفاده از رابطه دبای-شرر، اندازه بلورک‌ها، ثوابت شبکه و حجم سلول واحد نمونه‌های احیا شده در جدول ۱ آورده شده است. حرارت دیدن نمونه‌ها در عملیات احیا، تغییری در آرایش‌یافتگی فوتوکاتالیست‌ها در راستا (۱۱۰) و نیز در مقایسه با نمونه احیا نشده، نداشته است [۲۹]. این امر در تصاویر FESEM آورده شده در شکل ۴ نیز قابل مشاهده می‌باشد. تصاویر بیانگر آن است که فوتوکاتالیست‌های TiO_{2-x} تهیه شده با روش‌های مختلف احیا (شکل ۴ (ج-ط))، دارای قطر و طول تقریبی ۹۰ nm و $1 \mu m$ بوده و ظاهر آن‌ها تفاوت قابل ملاحظه‌ای با نمونه TiO_2 سفید (شکل ۴ (الف و ب)) نداشته است اگرچه می‌توان دریافت که حرارت‌دهی در عملیات احیا حتی تا حدودی سبب فشردگی نانومیله‌ها شده است. از سوی دیگر و با توجه به نتایج آنالیز عنصری EDS انجام گرفته که در جدول ۲ آورده شده است، می‌توان دریافت که عملیات احیا موفقیت‌آمیز بوده چرا که نسبت اتمی $Ti:O$ از ۱:۲ خارج شده و کم‌تر بودن این نسبت، حاکی از تشکیل و حضور O_v در ساختار TiO_{2-x} تهیه شده می‌باشد. آزمون BET انجام شده نیز نشان می‌دهد (جدول ۲) که سطح ویژه نمونه‌های احیا شده از $13/34 m^2 \cdot g^{-1}$ نمونه سفید ابتدایی به $19/21 m^2 \cdot g^{-1}$ افزایش یافته است و این موضوع را می‌توان با نواقص سطحی ایجاد شده توسط عوامل احیاکننده مرتبط دانست. لذا توانایی جذب بالاتر و سطح ویژه بیشتر TiO_{2-x} تهیه شده نسبت به TiO_2 اولیه یک مزیت به شمار آمده و انتظار عملکرد فوتوکاتالیستی بالاتری می‌دهد. علاوه

میزان فعالیت فوتوکاتالیستی، میزان ۱۵ mg از فوتوکاتالیست به ۵۰ ml از محلول MB با غلظت اولیه ۵ ppm افزوده شد. پس از هر بار اندازه‌گیری، با جداسازی ذرات فوتوکاتالیست به کمک سانتریفیوژ و بازگرداندن پودرها به ظرف واکنش، تلاش شد غلظت فوتوکاتالیست در کلوتید تا حد امکان ثابت بماند [۲۷].

۳- نتایج و بحث

با مشاهده طیف XRD مربوط به نمونه‌های احیا شده با روش‌های مختلف و مقایسه آن با نمونه خالص (TiO_2 احیا نشده) می‌توان دریافت که در نمونه‌های آماده شده هیچ‌گونه تغییر فاز کریستالی به چشم نخورده و کماکان دارای فاز روتایل و صفحات غالب (۱۱۰)، JCPDS به شماره ۰۱-۰۸۷-۰۷۱۰ که بیانگر ساختار کریستالی تیتانیوم دی‌اکسید روتایل می‌باشد، مطابقت خوبی دارد (شکل ۳) و علاوه بر آن، هیچ‌گونه پیک ناخالصی نیز دیده نمی‌شود که نمایانگر خلوص بالای محصولات تهیه شده می‌باشد. لذا عملیات احیا بر روی ساختار کریستالی تغییری از نوع تغییر فاز ایجاد نکرده و تنها تغییرات مربوط به نواقص ساختاری ایجاد شده است که این امر می‌تواند در تغییرات نوار هدایت و ظرفیت فوتوکاتالیست‌ها و در نتیجه کاهش شکاف انرژی آن‌ها موثر باشد. پس از انجام فرآیند احیا نیز پیک ناشی از حضور گروه‌های $Ti-H$ سطحی به چشم نمی‌خورد که حاکی از عدم تشکیل این گروه‌ها طی عملیات احیا با عوامل هیدروژنی می‌باشد [۲۸]. با دقت نظر در برخی از پیک‌ها نسبت به نمونه خالص نیز می‌توان گفت که عملیات احیا به کمک H_2 منجر به انتقال برخی از پیک‌ها به سمت درجات بالاتر شده است و فاصله میان صفحات کریستالی کاهش یافته است که این امر نشان می‌دهد که شبکه کریستالی متراکم‌تر شده است و ممکن است به حذف اتم‌های O از ساختار TiO_2 و تشکیل O_v و نیز جایگزینی جزئی یون‌های Ti^{4+} با Ti^{3+} نسبت داده شود [۲۹-۳۱] حتی شدت پیک‌ها (بعنوان مثال (۱۱۰)) در این نمونه احیا شده نسبت به نمونه خالص، افزایش یافته است و این بدین



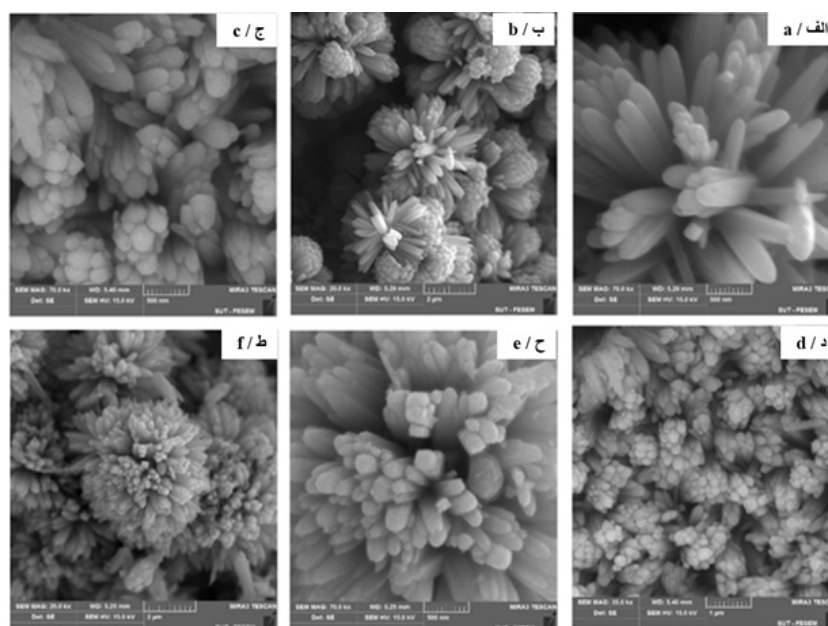
شکل ۳. الگو XRD مربوط به نمونه‌های TiO_2 احیا شده.

Figure3. XRD patterns of reduced TiO_2 .

جدول ۱. مقادیر ثوابت شبکه، اندازه بلورک‌ها و حجم سلول واحد مربوط به نمونه‌های TiO_2 احیا شده.

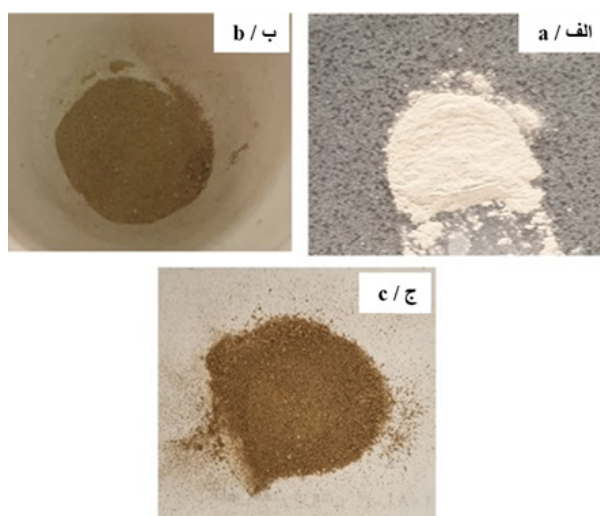
Table1. lattice constants, cell volume and crystallite size of pristine and reduced TiO_2 .

Vcell ($^{\circ}A^3$)	Crystallite size	Lattice constants		Sample (Reducing type)
		a, b ($^{\circ}A$)	c ($^{\circ}A$)	
32.5	61.9	2.95	4.58	Reduced TiO_2 (H_2)
32.0	61.2	2.93	4.57	Reduced TiO_2 (Ar)
32.0	61.6	2.95	4.57	TiO_2 NRs



شکل ۴. تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های TiO_2 (الف و ب)، TiO_{2-x} (ج و د) به روش H_2 و TiO_{2-x} (ح و ط) به روش Ar.

Figure4. FESEM images of (a,b) TiO_2 , (c,d) reduced TiO_{2-x} by H_2 and (e,f) reduced TiO_{2-x} by Ar.



شکل ۵. تصاویر پودر حاصل از تهیه نمونه‌های (الف) TiO_2 ، (ب) TiO_{2-x} به روش H_2 و (ج) TiO_{2-x} به روش Ar. **Figure 5.** Obtained powder of (a) TiO_2 , (b) reduced TiO_{2-x} by H_2 and (c) reduced TiO_{2-x} by Ar.

جدول ۲. میانگین درصد اتمی عناصر موجود در نمونه‌های TiO_2 احیا شده با استفاده از آزمون EDS و نیز سطح ویژه اندازه‌گیری شده به روش BET.

Table 2. Element contents and specific surface of TiO_2 , reduced TiO_{2-x} by H_2 and (e,f) reduced TiO_{2-x} by Ar.

Specific surface (m^2/g)	O (%atomic)	Ti (%atomic)	Reduction sample	No.
19.21	65.15	34.85	Reduced TiO_2 (H_2)	1
17.59	65.87	34.13	Reduced TiO_2 (Ar)	2
13.34	68.21	31.79	TiO_2 NRs	3

شیفتم قرمز به سمت طول موج‌های بالاتر داشته است و در واقع؛ لبه جذب TiO_2 که کمتر از 330 nm و دارای شکاف انرژی پهن بود، پس از احیا شدن و تهیه TiO_{2-x} به حدود 511 nm رسیده است. در واقع، با وجود آنکه روند جذب نور نمونه‌ها به مانند TiO_2 بوده اما پس از عملیات احیا، نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده شدت جذب بالاتری در محدوده UV و خصوصاً مرئی داشته‌اند چرا که حضور O_V و Ti^{3+} در نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده سبب ایجاد ترازهای ناخالصی (ترازهای انرژی میانی) در شکاف انرژی و معمولاً پایین‌تر ($0.8 \text{ eV} - 0.3 \text{ eV}$) از تراز هدایت شده $[29, 31]$ که این امر می‌تواند سبب انتقال الکترون‌های تحریک شده از تراز ظرفیت به ترازهای ناخالصی شود، در نتیجه شکاف انرژی کاهش پیدا کرده و جذب نور از طریق شیفت باتوکرومیک بهبود یافته است.

در ادامه؛ با کمک معادله و نمودار Tauc (شکل ۶ (ب)) شکاف انرژی نمونه‌ها محاسبه گردید و با توجه به نتایج حاصل می‌توان مشاهده نمود که شکاف انرژی نمونه‌ها کاهش محسوس پس از عملیات احیا داشته است به طوری که از 2.95 eV (TiO_2) به 2.42 eV (TiO_{2-x}) تهیه شده

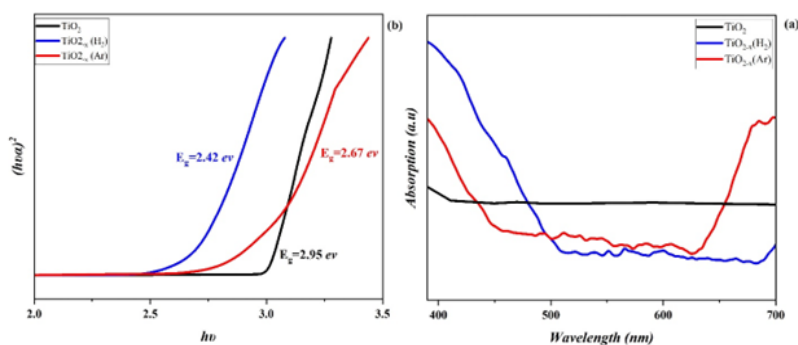
بر آن، تغییر رنگ پودرهای فوتوکاتالیستی TiO_{2-x} تهیه شده به رنگ قهوه‌ای (شکل ۵ (ب و ج)) نسبت به TiO_2 ابتدایی (شکل ۵ (الف)) نیز دیگر عامل تاییدکننده این امر می‌باشد. لذا با توجه به مطالعات پیشین صورت گرفته، می‌توان این احتمال را داد که پوسته ناقص در سطح تیتانیوم دی‌اکسید احیا شده تشکیل گردیده و این امر به معنای از بین رفتن ساختار کریستالی در سطح تیتانیوم دی‌اکسید ($2-3 \text{ nm}$ از سطح) و تبدیل آن به یک ساختار هسته کریستالی/پوسته بی‌نظم می‌باشد [۳۳]. وجود مکان‌های خالی اکسیژن و نیز حضور یون‌های Ti^{3+} سبب ایجاد ترازهای فرعی در ساختار نوار انرژی TiO_{2-x} شده و انتظار می‌رود که جذب نور بالاتری نسبت به TiO_2 داشته باشند. بدین منظور و به جهت بررسی خواص نوری TiO_{2-x} ‌های تهیه شده آزمون طیفسنجی UV-Vis DRS انجام و نتیجه آن در شکل ۶ (الف) به نمایش درآمده است. طیف‌های DRS نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای جذب بالا در ناحیه UV بوده و پس از آن با افزایش طول موج، میزان جذب رفته رفته کاهش یافته است. البته لبه جذب نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده یک

الکترون گذاشته است و این تاثیر در محیط کاهنده هیدروژن بیش از محیط کاهنده آرگون بوده و شدت انتشار PL کاهش قابل توجهی یافته است به طوری که TiO_{2-x} تهیه شده به کمک H_2 کمترین انتشار را دارد، بدین معنی که این نمونه کمترین میزان بازترکیب و در واقع بهترین میزان جدایش الکترون-حفره را دارا می‌باشد. به احتمال فراوان، دلیل این کاهش شدت انتشار را می‌توان ایجاد نواقص سطحی، حضور Ti^{3+} و مکان‌های خالی اکسیژن و یا نتیجه تاثیری که O_V بر روی قطبش یون‌های شبکه اطراف O_V گذاشته است، دانست.

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_{2-x} تهیه شده، متیلن بلو بعنوان ماده آلاینده آلی مورد هدف انتخاب شد و تخریب نوری آن تحت منبع نوری لامپ زنون ۴۰۰ وات توسط فوتوکاتالیست‌های آماده شده مورد ارزیابی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۸ نمایش داده شده است، MB بدون حضور فوتوکاتالیست‌ها تقریباً هیچ‌گونه تخریبی نداشته است و این امر نشان از پایداری آن دارد. به صورت کلی، میزان تخریب فوتوکاتالیستی MB توسط نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده نسبت به TiO_2 سفید (۴۳/۸ %) بالاتر بوده است. این افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به سبب

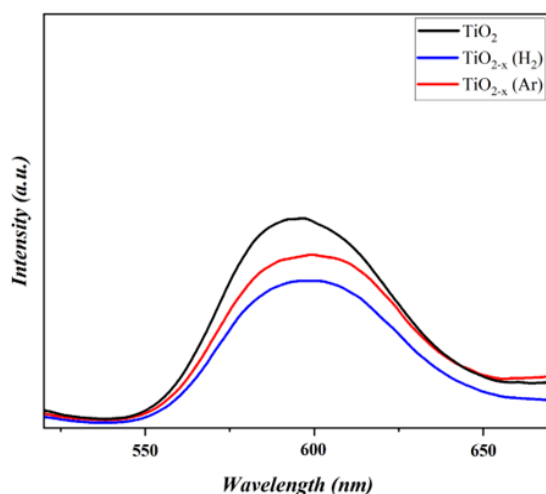
با کمک H_2 کاهش یافته است. این امر پتانسیل فوتوکاتالیست آماده شده در کاربردهای فوتوکاتالیستی نظیر تخریب نوری آلاینده‌های آلی را نشان می‌دهد. اگرچه باریک شدن شکاف انرژی، جذب نور مرئی توسط نانوساختارهای TiO_{2-x} را بهبود می‌بخشد و افزایش ترازهای انرژی میانی (بعنوان ترازهای دهنده الکترون) منجر به تقویت خاصیت n-type بودن نانومیله‌های TiO_{2-x} و در نتیجه بهبود انتقال الکترون در طول نانومیله خواهد شد با این حال بازترکیب الکترون-حفره‌های ایجاد شده نیز عامل موثری در کاهش فعالیت نوری آن‌ها خواهد بود.

بنابراین به سبب مطالعه عیوب سطحی ایجاد شده و مقایسه طول عمر الکترون-حفره‌های تشکیل شده، آزمون PL با طول موج تحریک ۳۲۰ nm انجام گرفت. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، نانومیله‌های TiO_{2-x} تهیه شده در محدوده ۵۴۰-۶۶۰ nm یک پیک انتشار پهنی از خود نشان داده که ناشی از بازترکیب الکترون-حفره‌ها در اثر نواقص سطحی می‌باشد. شدت پیک انتشار برای نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده به کمک گاز کمتر از نانومیله سفید بوده و در واقع می‌توان گفت که عملیات احیا به کمک گاز تاثیر مثبتی بر روی انتقال



شکل ۶. (الف) طیف جذبی و (ب) نمودار Tauc نمونه‌های احیا شده.

Figure 6. (a) UV-Vis absorption spectra and (b) Tauc plot of reduced TiO_2 .



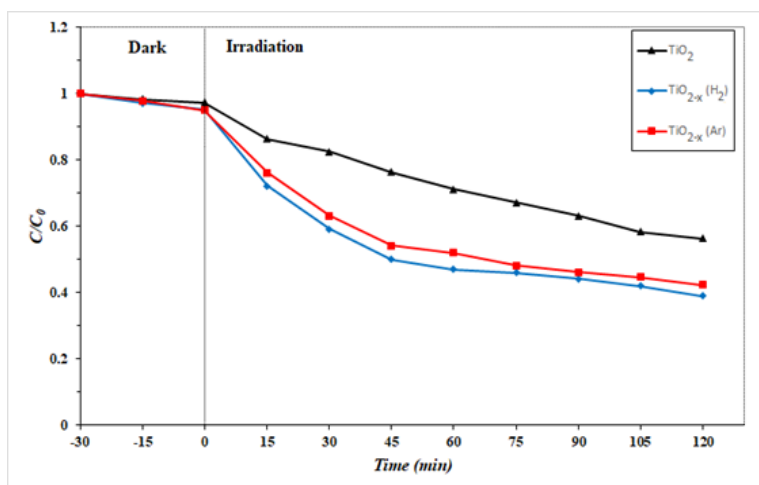
شکل ۷. طیف PL مربوط به نمونه‌های TiO_2 احیا شده.

Figure 7. The PL spectra of reduced TiO_2 .

TiO₂ به عنوان یک نیمه‌رسانا برجسته و بعلاوه خواص عالی آن مانند پایداری شیمیایی بالا، سنتر آسان و غیر سمی بودن، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه فوتوکاتالیست‌ها دارد. با این وجود محدودیت‌هایی همچون شکاف انرژی بزرگ آن سبب شده تا بازده پایداری در ناحیه مرئی داشته باشند. به همین منظور در این پژوهش سعی گردید، در گام نخست نانومیله‌های TiO₂ سفید به صورت هیدروترمال تهیه گردد. سپس با احیا نانومیله‌های TiO₂ با کمک گاز هیدروژن و آرگون و مشخصه‌یابی ساختاری و خواص نوری آن‌ها می‌توان دریافت که انجام عملیات احیا در حضور H₂ پایین‌ترین شدت پیک در طیف PL را در میان سایر روش‌ها داشته که بیانگر کاهش میزان باز ترکیب الکترون-حفره‌ها بوده است. ایجاد نواقص سطحی، مکان‌های خالی اکسیژن و Ti³⁺ از عواملی بوده که سبب تغییر قرمز لبه جذب نور TiO_{2-x} به ناحیه مرئی (511 nm) گردیده و با ایجاد ترازهای انرژی میانی، منجر به باریک ساختن شکاف انرژی (2/42 eV) TiO₂ احیا شده نسبت به TiO₂ خالص شده است. ثابت سرعت واکنش تخریب محاسبه شده برای TiO_{2-x} احیا شده به کمک H₂ (0/0091 min⁻¹) بیش از ۲ برابر بزرگتر از TiO₂ سفید (0/004 min⁻¹) می‌باشد و لذا نمونه TiO_{2-x} احیا شده به کمک H₂ بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب متیلن بلو را از خود نشان داده است.

حضور مکان‌های خالی اکسیژن و یون‌های Ti³⁺ بوده که منجر به ایجاد ترازهای انرژی میانی در شکاف انرژی TiO_{2-x} شده است و این ترازهای انرژی ایجاد شده سبب بهبود جذب نور در ناحیه مرئی، تسریع انتقال الکترون‌ها، جلوگیری موثر از باز ترکیب حامل‌های بار ایجاد شده و در نتیجه بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی گردیده است. اما در میان نمونه‌های TiO_{2-x} تهیه شده، نمونه احیا شده با کمک گاز هیدروژن تخریب بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشته و در واقع میزان تخریب MB توسط نمونه‌های احیا شده به کمک H₂ و Ar پس از ۱۲۰ دقیقه تحت تابش لامپ زنون قرار گرفتن به ترتیب حدوداً برابر با ۶۱ و ۵۷ درصد بوده است. علاوه بر آن، با استفاده از مدل L-H و سینتیک مرتبه اول واکنش فوتوکاتالیستی [۳۹، ۳۸، ۲۶]، ثابت سرعت واکنش (k) محاسبه شده برای نمونه‌های تهیه شده محاسبه گردید. ثابت سرعت واکنش محاسبه شده برای نمونه‌های مربوطه در جدول ۳ اشاره شده است و با توجه به آن، k محاسبه شده برای TiO_{2-x} احیا شده به کمک H₂ (0/0091 min⁻¹) بیش از ۲ برابر بزرگتر از TiO₂ سفید (0/004 min⁻¹) می‌باشد و لذا نمونه TiO_{2-x} احیا شده به کمک H₂ بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب متیلن بلو را از خود نشان داده است.

۴- نتیجه گیری



شکل ۸. تخریب فوتوکاتالیستی MB توسط نمونه‌های TiO₂ احیا شده.

Figure 8. Photo-degradation of MB over different catalysts under light irradiation.

جدول ۳. ثابت سرعت (k) واکنش تخریب فوتوکاتالیستی مربوط به نمونه‌های TiO₂ احیا شده.

Table 3. The value of rate constant (k) for as-prepared photocatalysts.

R ²	k (min ⁻¹)	Photocatalyst
0.984	0.004	TiO ₂
0.991	0.0091	TiO _{2-x} (H ₂)
0.979	0.0077	TiO _{2-x} (Ar)

۵- مراجع

- [1] Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. and Pillai, S.C., 2015. Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, pp.1-29.
- [2] Shi, H., Magaye, R., Castranova, V. and Zhao, J., 2013. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and fibre toxicology*, 10, pp.1-33.
- [3] R. Asahi, Y. Taga, and W. Mannstadt, "Electronic and optical properties of anatase," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 11, pp. 7459-7465, 2000.
- [4] Moriarty, P. and Honnery, D., 2012. What is the global potential for renewable energy?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), pp.244-252.
- [5] Li, W., Li, D., Lin, Y., Wang, P., Chen, W., Fu, X. and Shao, Y., 2012. Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl orange on TiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), pp.3552-3560.
- [6] Ansari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O. and Cho, M.H., 2016. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 40(4), pp.3000-3009.
- [7] Zhou, Y., Chen, C., Wang, N., Li, Y. and Ding, H., 2016. Stable Ti^{3+} self-doped anatase-rutile mixed TiO_2 with enhanced visible light utilization and durability. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(11), pp.6116-6124.
- [8] Kong, L., Wang, C., Zheng, H., Zhang, X. and Liu, Y., 2015. Defect-induced yellow color in Nb-doped TiO_2 and its impact on visible-light photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(29), pp.16623-16632.
- [9] Wang, M., Nie, B., Yee, K.K., Bian, H., Lee, C., Lee, H.K., Zheng, B., Lu, J., Luo, L. and Li, Y.Y., 2016. Low-temperature fabrication of brown TiO_2 with enhanced photocatalytic activities under visible light. *Chemical Communications*, 52(14), pp.2988-2991.
- [10] Zhao, J., Zhang, L., Xing, W. and Lu, K., 2015. A novel method to prepare B/N codoped anatase TiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14), pp.7732-7737.
- [11] Yu, X., Kim, B. and Kim, Y.K., 2013. Highly enhanced photoactivity of anatase TiO_2 nanocrystals by controlled hydrogenation-induced surface defects. *ACS Catalysis*, 3(11), pp.2479-2486.
- [12] D. C. Cronemeyer and M. A. Gilleo, "The optical absorption and photoconductivity of rutile" *Physical Review*, vol. 82, no. 6. pp. 975-976, 1951.
- [13] Tian, L., Xu, J., Juš, M., Green, M., Liu, L. and Chen, X., 2017. Broad range energy absorption enabled by hydrogenated TiO_2 nanosheets: from optical to infrared and microwave. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(19), pp.4645-4653.
- [14] Tian, L., Xu, J., Juš, M., Green, M., Liu, L. and Chen, X., 2017. Broad range energy absorption enabled by hydrogenated TiO_2 nanosheets: from optical to infrared and microwave. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(19), pp.4645-4653.
- [15] X. Chen, L. Liu, and F. Huang, "Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 7. Royal Society of Chemistry, pp. 1861-1885, 07-Apr-2015.
- [16] ع. بقایی، ع.ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی، بررسی تاثیر دما در تهیه دی اکسید تیتانیوم نانومیله روتایل به روش هیدروترمال جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی. *علوم و فناوری رنگ*، 12، 4، 259-251 (1397).
- [17] Fan, C., Chen, C., Wang, J., Fu, X., Ren, Z., Qian, G. and Wang, Z., 2015. Black hydroxylated titanium dioxide prepared via ultrasonication with enhanced photocatalytic activity. *Scientific reports*, 5(1), pp.1-10.
- [18] Chen, X., Zhao, D., Liu, K., Wang, C., Liu, L., Li, B., Zhang, Z. and Shen, D., 2015. Laser-modified black titanium oxide nanospheres and their photocatalytic activities under visible light. *ACS applied materials & interfaces*, 7(29), pp.16070-16077.
- [19] Chen, X., Liu, L., Liu, Z., Marcus, M.A., Wang, W.C., Oyler, N.A., Grass, M.E., Mao, B., Glans, P.A., Yu, P.Y. and Guo, J., 2013. Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation. *Scientific reports*, 3(1), p.1510.
- [20] Wang, Z., Yang, C., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X. and Jiang, M., 2013. Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania. *Energy & Environmental Science*, 6(10), pp.3007-3014.
- [21] Cronemeyer, D.C., 1959. Infrared absorption of reduced rutile TiO_2 single crystals. *Physical review*, 113(5), p.1222.
- [22] Wang, H., Lin, T., Zhu, G., Yin, H., Lü, X., Li, Y. and Huang, F., 2015. Colored titania nanocrystals and excellent photocatalysis for water cleaning. *Catalysis Communications*, 60, pp.55-59.
- [23] Tan, H., Zhao, Z., Niu, M., Mao, C., Cao, D., Cheng, D., Feng, P. and Sun, Z., 2014. A facile and

- versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity. *Nanoscale*, 6(17), pp.10216-10223.
- [24] Xin, X., Xu, T., Yin, J., Wang, L. and Wang, C., 2015. Management on the location and concentration of Ti³⁺ in anatase TiO₂ for defects-induced visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, pp.354-362.
- [25] Zhao, Z., Tan, H., Zhao, H., Lv, Y., Zhou, L.J., Song, Y. and Sun, Z., 2014. Reduced TiO₂ rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 50(21), pp.2755-2757.
- [26] Baqaie, A., Sabbagh Alvani, A.A., Sameie, H. and Rosei, F., 2023. Role of pH in the Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanorod Photocatalysts. *Chemistryselect*, doi.org/10.1002/slct.202300792.
- [27] Baqaie, A., Alvani, A.A.S. and Sameie, H., 2022. Enhancement of visible-light photo-activity of TiO₂ arrays for environmental water purification. *Pigment & Resin Technology*, 52, 349-356.
- [28] Zhang, C., Yu, H., Li, Y., Gao, Y., Zhao, Y., Song, W., Shao, Z. and Yi, B., 2013. Supported Noble Metals on Hydrogen-Treated TiO₂ Nanotube Arrays as Highly Ordered Electrodes for Fuel Cells. *ChemSusChem*, 6(4), pp.659-666.
- [29] Deng, X., Zhang, H., Guo, R., Ma, Q., Cui, Y., Cheng, X., Xie, M. and Cheng, Q., 2018. Effect of Ti³⁺ on enhancing photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanorods/nanosheets photoelectrode. *Separation and Purification Technology*, 192, pp.329-339.
- [30] Abdelmaksoud, M., Mohamed, A., Sayed, A. and Khairy, S., 2021. Physical properties of PVDF-GO/black-TiO₂ nanofibers and its photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp.30613-30625.
- [31] Gao, J., Xue, J., Jia, S., Shen, Q., Zhang, X., Jia, H., Liu, X., Li, Q. and Wu, Y., 2021. Self-doping surface oxygen vacancy-induced lattice strains for enhancing visible light-driven photocatalytic H₂ evolution over black TiO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(16), pp.18758-18771.
- [32] Zhang, S., Zhang, S., Peng, B., Wang, H., Yu, H., Wang, H. and Peng, F., 2014. High performance hydrogenated TiO₂ nanorod arrays as a photoelectrochemical sensor for organic compounds under visible light. *Electrochemistry communications*, 40, pp.24-27.
- [33] Tian, M., Mahjouri-Samani, M., Eres, G., Sachan, R., Yoon, M., Chisholm, M.F., Wang, K., Puretzky, A.A., Rouleau, C.M., Geohegan, D.B. and Duscher, G., 2015. Structure and formation mechanism of black TiO₂ nanoparticles. *ACS nano*, 9(10), pp.10482-10488.
- [34] Tian, J., Hu, X., Wei, N., Zhou, Y., Xu, X., Cui, H. and Liu, H., 2016. RuO₂/TiO₂ nanobelt heterostructures with enhanced photocatalytic activity and gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151, pp.7-13.
- [35] Li, L., Yu, L., Lin, Z. and Yang, G., 2016. Reduced TiO₂-graphene oxide heterostructure as broad spectrum-driven efficient water-splitting photocatalysts. *ACS applied materials & interfaces*, 8(13), pp.8536-8545.
- [36] Xiao, Y., Yu, X., Gao, Y., Liu, J. and Li, Z., 2017. Synthesis of Ti³⁺ and P⁵⁺ co-doped TiO₂ nanocrystal with enhanced visible light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 102, pp.1-4.
- [37] Boppella, R., Lee, J.E., Mota, F.M., Kim, J.Y., Feng, Z. and Kim, D.H., 2017. Composite hollow nanostructures composed of carbon-coated Ti³⁺ self-doped TiO₂-reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(15), pp.7072-7080.
- [38] Shilpa, G., Kumar, P.M., Kumar, D.K., Deepthi, P.R., Sukhdev, A. and Bhaskar, P., 2022. A rutile phase-TiO₂ film via a facile hydrothermal method for photocatalytic methylene blue dye decolorization. *Materials Today: Proceedings*, 62, pp.5477-5482.
- [39] Hamed, N.K.A., Ahmad, M.K., Hairom, N.H.H., Faridah, A.B., Mamat, M.H., Mohamed, A., Suriani, A.B., Soon, C.F., Fazli, F.I.M., Mokhtar, S.M. and Shimomura, M., 2022. Photocatalytic degradation of methylene blue by flowerlike rutile-phase TiO₂ film grown via hydrothermal method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(3), pp.637-648.