

تهیه الکتروکاتالیست NiTiO_3 جهت تصفیه پساب حاوی آلاینده رنگ آزو به کمک فرآیند اکسایش آندی

محمد رضا مهرعلیزاده، بهمن عبدالمهی*

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: در این پژوهش، الکتروکاتالیست NiTiO_3 به روش سل-ژل تهیه گردید و به کمک روش الکتروفوریتیک روی سطح گرافیت پوشش داده شد. آنالیزهای متعددی به منظور بررسی خصوصیات ریخت شناسی میکروسکوپی و ساختاری NiTiO_3 انجام شد. ذرات NiTiO_3 به شکل کروی و در سایز نانو به دست آمد. در ادامه، نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای نشان داد که الکتروکاتالیست NiTiO_3/G نسبت به الکتروکاتالیست G با داشتن پتانسیل اکسیداسیون در محدوده $0/2\text{ mV}$ الکتروفعال بوده و بهتر در واکنش اکسایش آندی شرکت خواهد کرد. از طرفی نتایج آزمون امپدانس، مقاومت انتقال بار کمتری را برای الکتروکاتالیست NiTiO_3/G در مقایسه با الکتروکاتالیست G نشان داد که باعث تسریع در فرآیند تخریب آلاینده می‌شود. سرانجام، الکتروکاتالیست NiTiO_3 برای حذف آلاینده ری اکتیو بلک ۵ (RB5) از محلول آبی توسط فرآیند اکسایش آندی مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور راکتور واکنش با الکتروکاتالیست NiTiO_3/G و الکتروکاتالیست گرافیت به کار گرفته شد. اثر شدت جریان، pH اولیه، غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند بر راندمان حذف RB5 مورد بررسی قرار گرفت و روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی فرآیند اکسایش آندی استفاده شد. نتایج نشان داد که در شدت جریان، pH، غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند به ترتیب، 500 mA ، 20 mg/L و 200 دقیقه، حداکثر راندمان حذف RB5 حاصل می‌گردد. بر این اساس چنین روشی برای تصفیه آب‌های آلوده به RB5 کاربرد خواهد داشت.

واژه‌های کلیدی: الکتروکاتالیست، اکسایش آندی، ری اکتیو بلک، روش سطح پاسخ، NiTiO_3

KEYWORDS: Electrocatalyst, Anodic oxidation, Reactive black, Response surface methodology, NiTiO_3

مقدمه

تصفیه آب و پساب قادر به حذف موثر این آلاینده‌ها نبوده و باید از روش‌های جایگزین استفاده شود. در میان این روش‌های متعدد، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نتایج امیدوار کننده‌ای را در حوزه تصفیه آب و پساب نشان داده‌اند [۷-۴]. توانایی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تأثیرگذاری بر طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های خطرناک

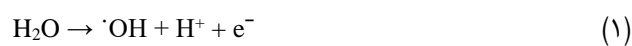
آلودگی آب به یکی از چالش برانگیزترین معضلات عصر حاضر تبدیل شده است. سالانه میلیون‌ها تن آلاینده به طور مداوم وارد آب می‌شود که کیفیت آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این آلاینده‌ها حتی در مقادیر کم، اثرات بلند مدتی بر کیفیت منابع آب دارند که به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است [۳-۱]. روش‌های متداول

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: b.abdollahi@tabrizu.ac.ir & abdollahi-b@abfaazarbaijan.ir

• نشانی دیگر: مرکز پایش و نظارت بر کیفیت شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، ایران

مورد توجه قرار گرفته است. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، واسطه‌های فعال که عمدتاً رادیکال‌های هیدروکسیل هستند، تولید می‌شوند [۹، ۲۵ و ۲۶]. استفاده از رادیکال‌های هیدروکسیل در تصفیه آب از جهت ویژگی‌هایی مانند غیر سمی بودن، طول عمر کوتاه، سهولت در تولید و استفاده، راندمان بالا، عدم خوردگی برای تجهیزات و نداشتن آلودگی ثانویه دارای مزیت است. یکی از مهم‌ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، فرآیند اکسیداسیون آندی است. در این روش از الکتروسیسته به عنوان منبع انرژی پاک برای حذف آلاینده‌های آلی و دارویی بدون افزودن مواد شیمیایی استفاده می‌شود و الکترون‌ها به عنوان واکنش‌گر اصلی در این فرآیند محسوب می‌شوند [۳۰-۳۷]. در روش اکسایش آندی، مواد آلی در خانه آندی توسط واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل که در سطح آند تولید شده تخریب می‌شوند. این رادیکال‌ها تحت اکسایش آب و مطابق معادله ۱ تشکیل می‌شوند. واکنش دیگری که در الکتروکاتدی انجام می‌گیرد، منجر به تولید H_2O_2 مطابق معادله ۲ می‌شود.



اگرچه آندهای با پتانسیل مازاد زیاد برای اکسیژن، مانند Pt آلیس نشده و آلیس شده با PbO_2 ، SnO_2 و IrO_2 به طور معمول در اکسایش آندی استفاده می‌شوند اما روی این الکترودها سرعت از بین رفتن بسیاری از مواد آلی به کندی صورت می‌گیرد که علت آن تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک در محلول است که به سختی اکسید می‌شوند [۳۱].

در سال‌های اخیر نسل جدیدی از الکترودها با پوشش‌های پروسکاتی به دلیل فعالیت الکتروشیمیایی مناسب در محیط‌های اسیدی و قلیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پروسکایت با فرمول شیمیایی ABO_3 (که در آن یون‌های A به طور کلی عناصر کمیاب یا قلیایی خاکی هستند و یون‌های B معمولاً فلزات واسطه هستند) متعلق به یک کلاس از خانواده نانومواد بوده که در حوزه تصفیه پساب کاربرد یافته است [۳۲]. این نانومواد به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، هزینه کم، سازگاری با محیط زیست و همچنین قابلیت تنظیم پذیری ساختاری، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. همچنین، این مواد با روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل،

مانند رنگ‌ها، این فناوری را به یکی از زمینه‌های تحقیقاتی پیشرو در بیست سال گذشته تبدیل کرده است. همانطور که در برخی مطالعات به آن اشاره شده است، این فرآیندها در زمان واکنش کوتاهی، ظرفیت رنگ زدایی کامل و معدنی سازی جزئی رنگ‌های صنعت نساجی را دارا می‌باشند [۱۲-۸].

انواع مختلفی از رنگ‌ها در بازار موجود است که بر اساس ساختار شیمیایی یا کروموفور، ۲۰ تا ۳۰ گروه مختلف رنگ را می‌توان تشخیص داد. رنگ‌های آنتراکینون، فتالوسیانین، تری آریل متان و آزو از نظر کمی مهم‌ترین گروه‌ها هستند. رنگ‌های آزو که با داشتن یک گروه آزو متشکل از دو اتم نیتروژن ($-N=N-$) مشخص می‌شوند و بزرگترین کلاس رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی به شمار می‌روند [۱۳]. رنگ‌های آزو شامل انواع متنوعی از رنگ‌ها مانند: رنگ‌های اسیدی، ری‌اکتیو، پراکنده، خمی، کمپلکس فلزی، رنگرزی، مستقیم، بازی و گوگردی است. در بین این موارد، بیشترین استفاده مربوط به رنگ‌های آزو ری‌اکتیو است. همچنین، این رنگ‌ها مشکل‌سازترین آلاینده‌های پساب نساجی هستند [۱۶-۱۴]. بنابراین، در این مطالعه، رنگ ری‌اکتیو بلک ۵ ($RB5^1$) را که یکی از پرمصرف‌ترین رنگ‌ها در صنایع نساجی است، به عنوان آلاینده انتخاب می‌شود.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به آن دسته از فرآیندهای اکسیداسیونی اطلاق می‌گردد که منجر به تولید یک اکسیدان بسیار واکنش پذیر به نام رادیکال هیدروکسیل ($HO\cdot$) می‌شوند که قادر به از بین بردن طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی در آب و پساب هستند [۲۰-۱۷]. این فرآیندها می‌توانند مواد شیمیایی سمی و ترکیبات مقاوم به روش‌های زیست پالایی را حذف کنند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بالا، هزینه کم، سهولت اجرا و در دسترس بودن معرف‌ها، روشی کارآمد در نظر گرفته شده‌اند [۲۱ و ۲۲]. مزیت آشکار این روش نسبت به سایر فرآیندهای تصفیه مشابه، قابلیت حذف آلاینده‌ها (در غلظت‌های پایین) در دما و فشار محیط است [۲۳ و ۲۴]. در پژوهشی که توسط اعمالی و همکاران [۵] انجام شد، استفاده از الکتروکاتالیست $Fe@Fe_2O_3/3D$ به عنوان الکتروکاتالیست کاتدی در فرآیند اکسیداسیون الکترو-فتون، منجر به حذف ۹۹ درصدی آلاینده گردید.

روش‌های الکتروشیمیایی که قابلیت تولید گونه‌های اکسید کننده را دارند، به جهت سادگی عملیات اجرا، عدم استفاده از مواد شیمیایی و همچنین راکتور عملیاتی ساده، در زمینه تصفیه آب بسیار

(۱) Reactive Black 5

مشخصه یابی

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD^2)، مدل Bruker D8 ADVANCE در محدوده $2\theta = 20-80$ درجه با استفاده از آند Cu به عنوان منبع تابش اشعه ایکس انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM^3) مدل Tescan MIRA 3 مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS^4) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^5) مدل Philips EM 208S برای مطالعه خواص ریخت‌شناسی کاتالیزور سنتز شده و آنالیز عنصری آنها استفاده شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR^6) توسط دستگاه TENSOR 27 با وضوح $1/0 \text{ cm}^{-1}$ در در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} ثبت شد. زبری نمونه آماده شده با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM^7) مدل Nanosurf Mobile S مشخص گردید. ترکیب عنصری و حالت اکسایش عناصر با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS^8) مدل Thermo Scientific K-Alpha تعیین شد. آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای تعیین غلظت آلاینده به کار گرفته شد. از منبع تغذیه آداک برای اعمال ولتاژ DC استفاده گردید. نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV^9) کروم آمپرومتری (CA^{10}) و طیف سنجی الکتروشیمیایی امپدانس (EIS^{11}) برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه تهیه شده توسط دستگاه Autolab ثبت گردید.

تهیه الکتروآندی

الکتروکاتالیست تهیه شده توسط روش رسوب الکتروفوریتیک روی الکتروگرافیت قرار گرفت. در این روش مقدار 0.08 g از الکتروکاتالیست توزین شده و همراه با 0.2 g از نیترات منیزیم درون 40 mL از محلول ایزوپروپانول پراکنده گردید. عمل پراکنده کردن به کمک حمام التراسونیک و به مدت 20 دقیقه انجام شد. الکتروگرافیت به قطب منفی منبع تغذیه متصل گردید و در فاصله 0.5 cm آن الکترودی از جنس استیل ضد زنگ قرار داده شد که در اتصال با قطب مثبت منبع تغذیه است. سرانجام با قرار دادن الکترودها در داخل محلول حاوی ماده پراکنده شده و اعمال ولتاژ 40 V به مدت 10 min فرآیند الکتروفوریتیک انجام شد. در گام بعدی، الکترودها حاصل داخل کوره تحت دمای 200°C به مدت 30 min قرار گرفت [۳۷].

هم‌رسوبی، احتراق، هیدروترمال، واکنش حالت جامد و خود آرایی سنتز می‌شوند [۳۳]. در پژوهش‌های پیشین از فلزات مختلفی مانند کبالت، آهن، منگنز و بسیاری از کاتیون‌های فلزی در محل B پروسکایت استفاده شده است و نقش مهمی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و تخریب آلاینده‌های آلی دارند. این پروسکایت‌ها بسته به ساختار و مکانیسم فعال سازی، کارایی و پایداری عالی را در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان می‌دهند. به عنوان مثال در پژوهش انجام یافته توسط گائو^۱ و همکاران [۳۴]، LaNiO_3 را به عنوان کارآمدترین کاتالیزور در جهت تخریب افلوکسازین با مکانیسم فعال‌سازی پراکسی سولفات در بین پروسکایت‌های LaBO_3 ($\text{B} = \text{Fe, Zn, Mn, Ni}$) معرفی کرده‌اند. این ترکیبات در سایر حوزه‌ها از جمله در فرآیندهای آزاد سازی اکسیژن و آزاد سازی هیدروژن کاربرد فراوانی دارند [۳۵].

در این پژوهش، از پروسکایت NiTiO_3 به جهت داشتن ساختار شبکه مکعبی لایه‌ای که باعث ایجاد پایداری شیمیایی و حرارتی آن می‌شود به عنوان الکتروکاتالیست در فرآیند اکسایش آندی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، از رسوب دهی الکتروفوریتیک برای پوشش الکتروکالیست تهیه شده روی الکتروگرافیتی استفاده گردید. از بستر گرافیتی جهت افزایش رسانایی الکترودها و از فرآیند الکتروفوریتیک به جهت ارزان بودن بهره گرفته شد. سرانجام الکترودها تهیه شده در فرآیند اکسایش آندی جهت تخریب آلاینده RB5 مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی**سنتز NiTiO_3**

سنتز NiTiO_3 به روش سل-ژل و مطابق با دستور گزارش شده در منابع انجام شد [۳۶]. بر این اساس، $2/48 \text{ g}$ نیکل استات ۴ آبه (آکروس) و $3/4 \text{ mL}$ تیتانیوم ایزوپروپوکسید (مرک) به 60 mL اتانول مطلق (مجللی) افزوده شد و محلول حاصل به مدت نیم ساعت تحت امواج التراسونیک قرار گرفت تا محلولی سبز رنگ حاصل شود. سپس محلول در آون خلاء (60°C) و به مدت ۴ ساعت خشک شد و یک پودر سبز به دست آمد. نمونه آماده شده در دمای 600°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد تا نانوذرات NiTiO_3 به دست آید.

(۱) Gao

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۵) Transmission Electron Microscopy

(۷) Atomic Force Microscopy

(۹) Cyclic Voltammetry

(۱۱) Electrochemical Impedance Spectroscopy

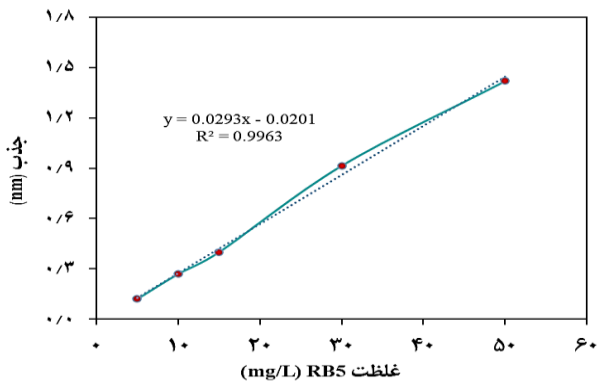
(۲) X-ray Diffraction

(۴) Energy Dispersive Spectroscopy

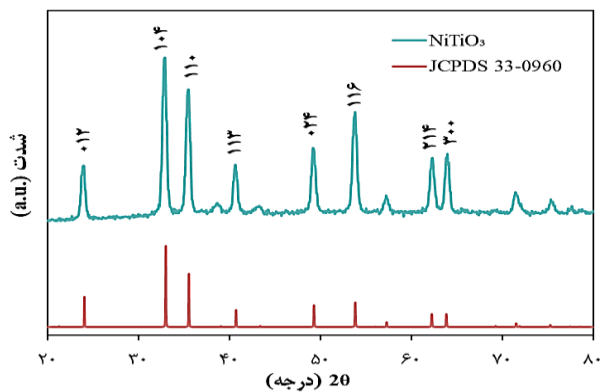
(۶) Fourier Transform Infrared

(۸) X-ray Photoelectron Spectroscopy

(۱۰) Chronoamperometry



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون رنگ RB5



شکل ۳- الگوی پراش ایکس برای نمونه NiTiO3

کالیبراسیون به دست آمده برای رنگ RB5 (شکل ۲)، میزان درصد حذف طبق معادله ۳ محاسبه گردید.

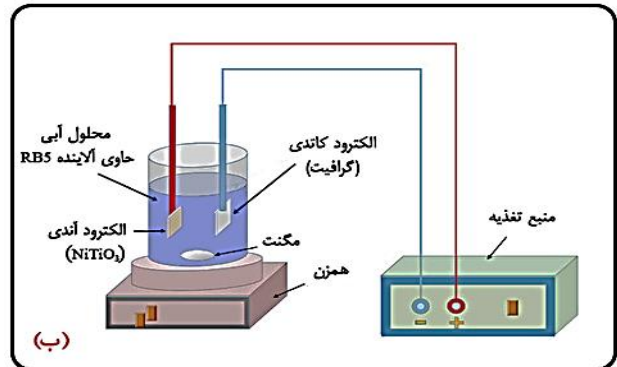
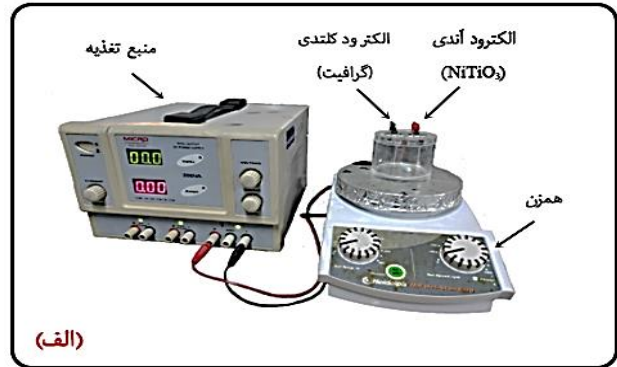
$$DE = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که DE بیانگر درصد تخریب رنگ، C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگ و C بیانگر غلظت رنگ در زمان مشخص می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

پراش اشعه ایکس

الگوی XRD برای نانو ذره NiTiO3 در شکل ۳ نشان داده شده است. امواج بازتابی به دست آمده برای NiTiO3 در موقعیت‌های $24/21^\circ$ ، $33/18^\circ$ ، $35/18^\circ$ ، $40/9^\circ$ ، $49/51^\circ$ ، $54/01^\circ$ ، $57/59^\circ$ و $62/53^\circ$ با $64/24^\circ$ موقعیت پیک‌های مربوط به شماره کارت JCPDS 33-0960 تطابق دارد. همچنین طیف به دست آمده عاری از هر گونه پیک اضافی می‌باشد که عدم وجود ناخالصی در نمونه سنتز شده را نشان می‌دهند.



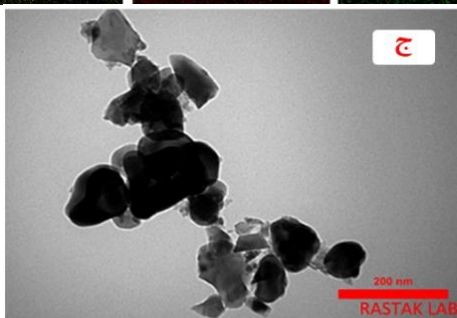
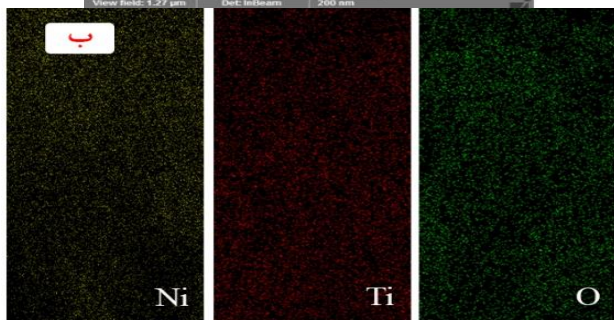
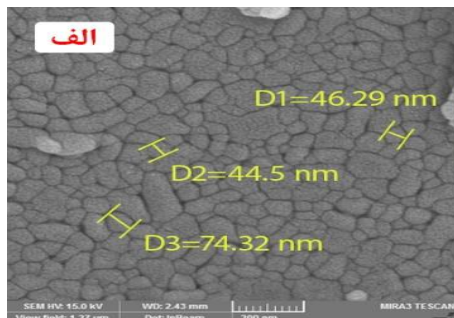
شکل ۱- (الف) طرح واقعی مورد استفاده برای اجرای آزمایشات و (ب) طرح شماتیک از راکتور مورد استفاده برای اجرای آزمایشات

راکتور مورد استفاده و فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی

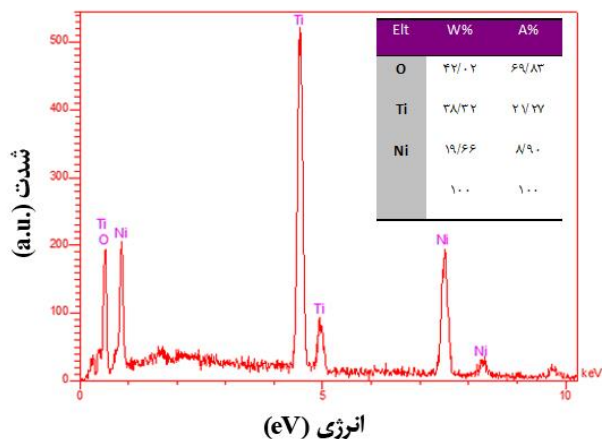
تمام آزمایشات در پروژه حاضر در یک راکتور ناپیوسته (سلول تقسیم نشده) انجام شده است (شکل ۱-الف و ب). سیستم استفاده شده در این پژوهش شامل یک همزن مغناطیسی، یک استوانه شیشه‌ای با حجم ۱۰۰ mL، منبع تغذیه، الکترود آند گرافیتی اصلاح شده (NiTiO3/G) و اصلاح نشده و الکترود کاتد گرافیتی است. برای هر آزمایش، محلولی از RB5 در غلظت مشخص و حجم ۵۰ mL تهیه شد. در صورت لزوم، pH محلول با محلول ۰/۱ M اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. در تمام آزمایش‌ها، فرآیند اختلاط کامل محلول‌ها توسط همزن مغناطیسی انجام شد. الکترودهای کاتد و آند در فاصله حدود ۳ cm نسبت به یکدیگر در درون راکتور قرار داده شدند. برای محاسبه راندمان حذف RB5 از طریق فرآیند اکسایش آندی، نمونه برداری در زمان‌های مشخص انجام شد.

محاسبه درصد حذف رنگ RB5

به منظور بررسی درصد حذف رنگ RB5 در طول آزمایشات، نمونه گیری در بازه‌های زمانی مشخص انجام شده و جذب نمونه به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتری اندازه گیری شد. به کمک نمودار

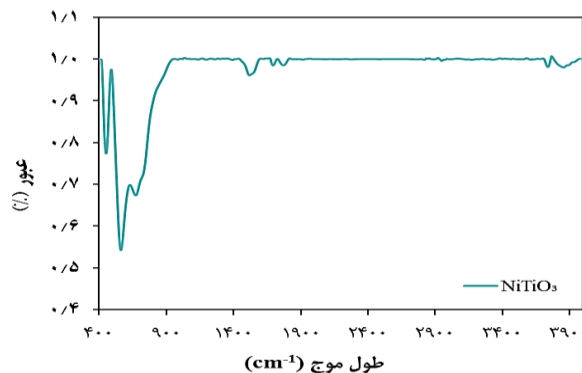


شکل ۵- تصاویر (الف) SEM، (ب) توزیع عناصر (ج) TEM



شکل ۶- نمودار EDS برای نمونه NiTiO_3

در نمونه وجود ندارد. تجزیه و تحلیل کمی درصد عنصری $\text{O} : \text{Ti} : \text{Ni} = ۶۹/۸۳ : ۲۷/۲۷ : ۸/۰۹$ و درصد جرمی $\text{O} : \text{Ti} : \text{Ni} = ۴۲/۰۲ : ۳۸/۳۲ : ۱۹/۶۶$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طیف FT-IR برای نمونه NiTiO_3

آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه NiTiO_3 ، آنالیز FT-IR در محدوده عدد موجی $۴۰۰۰-۴۰۰ \text{ cm}^{-1}$ انجام شد (شکل ۴). بر این اساس، ظاهر شدن پیک‌هایی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ cm^{-1} به تشکیل پیوند اکسیدهای فلزی نسبت داده می‌شود [۲۸]. جذب ایجاد شده در محدوده ۴۵۱ cm^{-1} ناشی از حضور پیوندهای Ti-O-Ni می‌باشد [۳۹]. همچنین، وجود پیوندهای کششی Ti-O و Ni-O منجر به ایجاد پیک‌هایی به ترتیب در نواحی ۵۶۱ و ۶۷۳ cm^{-1} شده است [۴۰].

بررسی مورفولوژی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

مورفولوژی و ریزساختار تشکیل شده برای نمونه NiTiO_3 توسط آنالیزهای SEM و TEM بررسی شد. همان طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، نمونه سنتز شده دارای ظاهر دانه‌ای کروی شکل می‌باشد که مرز بین دانه‌ها کاملاً مشخص است و اندازه این دانه‌ها در محدوده ۵۰ nm می‌باشد. در پژوهشی که توسط رضائی و همکاران [۳۷] انجام یافته، توزیع اندازه ذرات NiTiO_3 را در محدوده $۴۰-۱۲۰ \text{ nm}$ گزارش کرده‌اند. نانو ذرات به جهت ایجاد مساحت سطح بیشتر و جلوگیری از کلوخه شدن در هنگام پوشش دهی الکتروفوریتیک دارای مزیت هستند که سبب بهبود فرآیند الکتروشیمیایی می‌گردد [۴۱]. شکل ۵-ب توزیع عنصری یکنواخت عناصر نیکل، تیتانیوم و اکسیژن در سطح نمونه را نشان می‌دهد. تصویر TEM به دست آمده کروی بودن ذرات را به وضوح نشان می‌دهد (شکل ۵-ج).

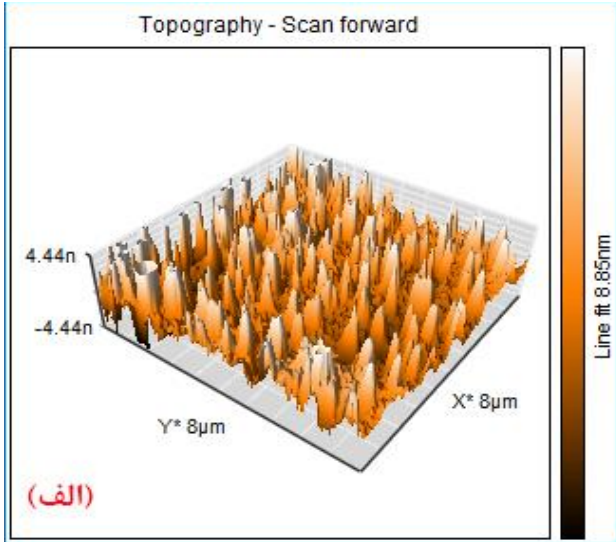
با توجه به آنالیز EDS (شکل ۶) مشاهده می‌شود که عنصر Ti در سطوح انرژی $۰/۲۸ \text{ keV}$ ، $۰/۴۲ \text{ keV}$ ، $۴/۵۱ \text{ keV}$ و $۴/۹۲ \text{ keV}$ عنصر Ni در سطوح انرژی $۰/۹۵ \text{ keV}$ و $۵/۶۲ \text{ keV}$ و عنصر O در سطح انرژی $۰/۵۳ \text{ keV}$ نمایان شده‌اند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که هیچ عنصر ناخالصی به جز عناصر تشکیل دهنده (Ni، Ti، O)

جدول ۱- پارامترهای زبری سطح الکترودهای G و NiTiO₃/G

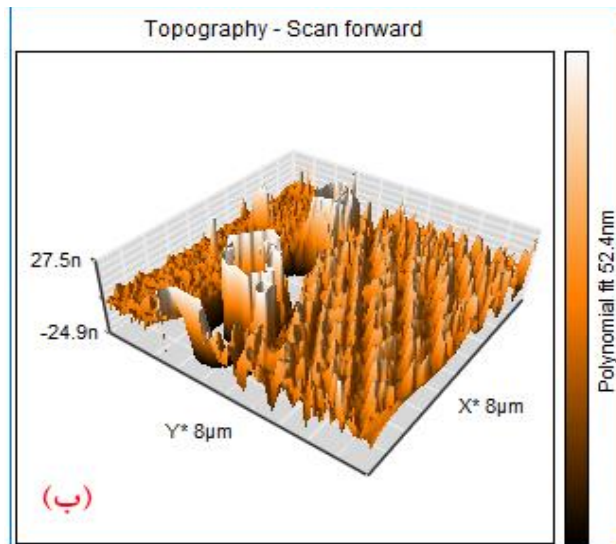
پارامترهای زبری				نمونه
Sv (nm)	Sp (nm)	Sy (nm)	Sa (nm)	
-۱۰/۲۲	۴۰/۸۷	۵۱/۱	۱/۴۱	G
-۱۵۳/۶۲	۲۰۹/۹۴	۳۶۳/۵۶	۱۱/۹۴	NiTiO ₃ /G

آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی

آنالیز AFM برای بررسی توپوگرافی سطح و زبری میکروسکوپی الکترودهای گرافیت برهنه (G) و الکترودهای اصلاح شده با NiTiO₃ (NiTiO₃/G) به کار گرفته شد. شکل ۷-الف و ب تصاویر سطح سه بعدی الکترودهای G و NiTiO₃/G را نشان می‌دهند. نواحی روشن، نشان دهنده قله‌ها و مناطق تیره رنگ نشان دهنده دره‌ها هستند. افزایش منافذ روی سطح الکترودها باعث افزایش سطح و افزایش نفوذ آلاینده‌ها و احتمال برخورد آن با محل‌های فعال الکترودها می‌گردد. همچنین برای به دست آوردن اطلاعات کمی در مورد سطح الکترودها، آنالیز پارامترهای زبری مانند میانگین زبری (Sa)، ریشه میانگین مربعات زبری (RMS)، ارتفاع قله (Sp) و عمق دره (Sv) انجام شد و نتایج در جدول ۱ ارائه گردید. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که زبری سطح و عمق حفره‌ها روی سطح NiTiO₃/G به طور قابل توجهی بالا هستند و عملکرد عالی این الکترودها در مقایسه با گرافیت برهنه مورد انتظار است. مساحت سطح بالاتر منجر به تولید HO[•] بیشتر در آند و سرعت انتقال الکترون در کاتد می‌شود و سینتیک واکنش اکسایش آندی را افزایش می‌دهد که منجر به حذف بهتر RB5 در طول فرآیند می‌شود.



(الف)



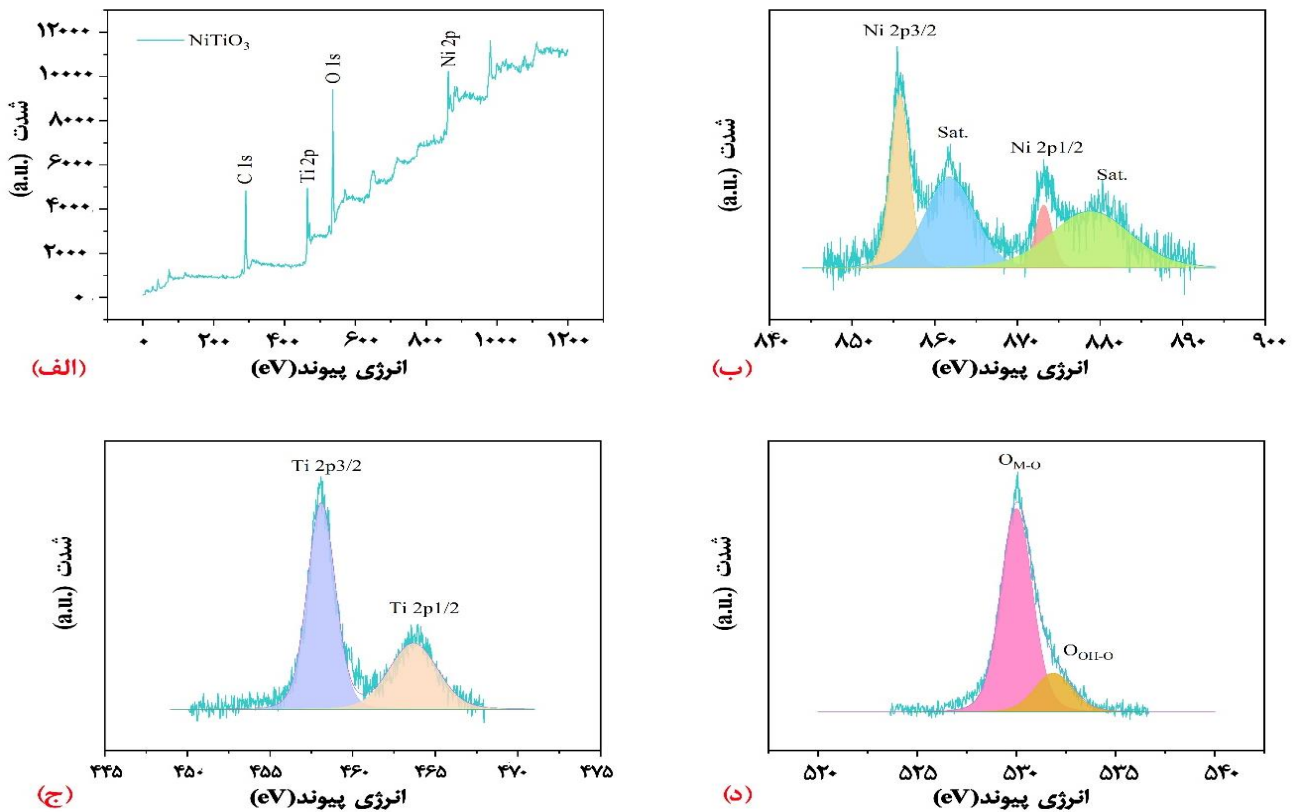
(ب)

شکل ۷- تصاویر AFM مربوط به الکترودهای G (الف) و NiTiO₃/G (ب)

طیف سنجی فتوالکترونی پرتو ایکس

آنالیز XPS برای مطالعه ترکیب شیمیایی سطح و حالت‌های ظرفیت عنصری نمونه NiTiO₃ مورد استفاده قرار گرفت. طیف گسترده XPS (شکل ۸)، عناصر اصلی تشکیل دهنده (O، Ti، Ni) و سطح نمونه نسبتاً تمیز را نشان می‌دهد. به جز عنصر کربن که در همه جا وجود دارد. طیف‌های XPS با وضوح بالا برای موقعیت‌های Ni 2p، Ti 2p و O 1s در شکل ۸-ب-د به صورت دقیق مورد بررسی قرار گرفت. موقعیت پیک C 1s در محدوده ۲۸۴/۴۶ eV برای کالیبره کردن طیف هر جزء استفاده شد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده ۴۵۳/۵۳ eV و ۴۶۴/۱۸ eV به ترتیب نشان دهنده سیگنال‌های Ti 2p_{3/2} و Ti 2p_{1/2} هستند (شکل ۸-ب). میزان

اختلاف ۵/۷ eV در انرژی پیوند بین Ti 2p_{3/2} و Ti 2p_{1/2} تأیید می‌کند که Ti در حالت اکسیداسیونی ۴+ است. همان طور که در شکل ۸-ج نشان داده شده است، انرژی‌های اتصال Ni 2p_{3/2} و Ni 2p_{1/2} به ترتیب در ۸۵۵/۷۸ eV و ۸۷۳/۳ eV قرار دارند. همچنین وجود دو پیک ماهواره‌ای در موقعیت‌های ۸۶۱/۷ eV و ۸۸۰/۵۵ eV نشان دهنده وجود Ni²⁺ در حالت اسپین بالا است. طیف O 1s (شکل ۸-د) وجود گونه O²⁻ در پیوند M-O (M=Ti, Ni) را به دلیل پیک ایجاد شده در موقعیت ۵۳۰ eV تأیید می‌کند. همچنین، پیک ایجاد شده در موقعیت ۵۳۱/۷۳ eV به دلیل وجود گونه‌های OH در سطح نمونه می‌باشد.



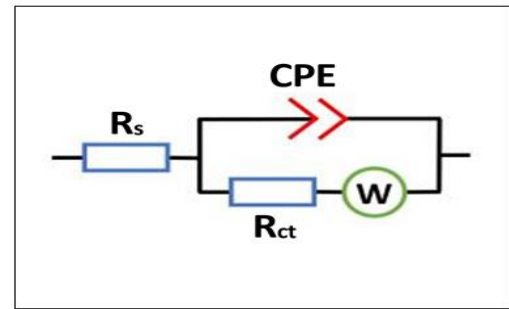
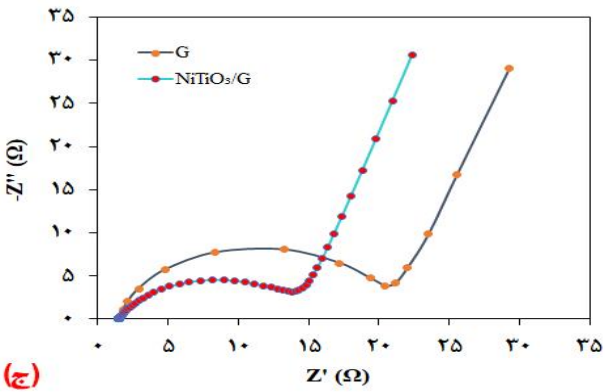
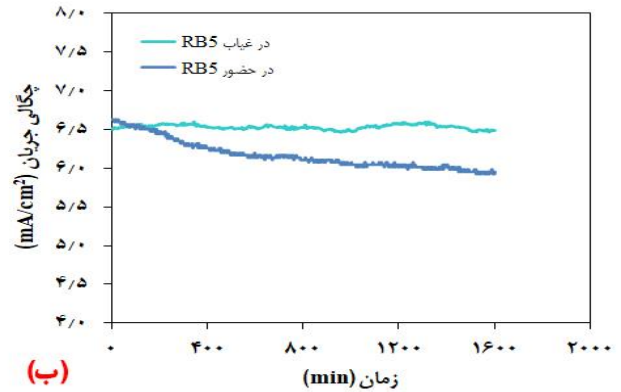
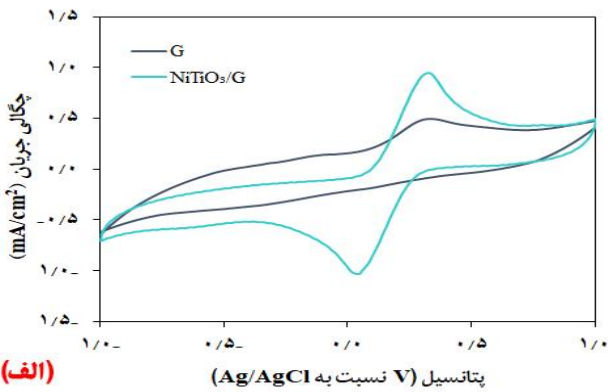
شکل ۸- (الف) طیف گسترده برای نمونه NiTiO_3 ، (ب) طیف وضوح بالا مربوط به O 1s (ج) طیف وضوح بالا مربوط به Ti 2p (د) طیف وضوح بالا مربوط به Ni 2p

آنالیزهای الکتروشیمیایی

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای NiTiO_3/G و G منحنی CV الکترودها در محلول ۱۰۰ mM از الکترولیت حاوی Na_2SO_4 (pH = 6) و در حضور اکسیژن با سرعت روبش ۵۰ mV/s رسم شد. بر این اساس، از یک سیستم سه الکترودی که در آن الکترودهای ذکر شده به عنوان الکتروکاتالیز، الکتروکاتالیز به عنوان کمکی و الکتروکاتالیز استاندارد Ag/AgCl به عنوان مرجع استفاده گردید. شکل ۹-الف منحنی‌های به دست آمده برای الکترودهای مختلف در پنجره پتانسیل ۱ تا ۱- V را نشان می‌دهد. یکی از ویژگی‌های بارز الکترودهای فعال در فرآیند اکسایش آندی، اکسید شدن آلاینده‌ها در سطح فعال الکتروکاتالیز قبل از پنجره اکسیداسیون آب است. در این منحنی مشاهده می‌شود که هر دو الکتروکاتالیز با پتانسیل اکسیداسیون ۰/۳ V قادر به انجام فرآیند اکسیداسیون آب می‌باشند، اما پیک اکسیداسیون الکتروکاتالیز NiTiO_3/G نسبت به G قوی‌تر است. به همین جهت الکتروکاتالیز NiTiO_3/G طی فرآیند اکسایش آندی، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کند و در نتیجه راندمان حذف RB5 را افزایش می‌دهد.

نمودار کروم‌آمپرومتری برای الکتروکاتالیز NiTiO_3/G یک بار در غیاب RB5 و بار دیگر در حضور RB5 رسم شد (شکل ۹-ب). مشاهده می‌شود که در غیاب آلاینده، چگالی جریان تولید شده روند ثابتی داشته و نشان از پایداری کاتالیست مورد نظر است. با افزودن آلاینده، نمودار i -V برای الکتروکاتالیز NiTiO_3/G روند نزولی پیدا می‌کند. دلیل احتمالی این است که RB5 متعلق به مولکول‌های رنگ آلی با وزن مولکولی بزرگ است که در طول فرآیند تخریب به حدواسط‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شود. با گذشت زمان و تولید حدواسط‌های بیشتر و جذب آن روی سطح الکتروکاتالیز، به تدریج سایت‌های فعال کاتالیست از دسترس خارج شده و راندمان الکتروکاتالیز از نظر تولید جریان کاهش می‌یابد.

توانایی انتقال بار در سطح مشترک الکتروکاتالیز/الکترولیت، به شدت بر سرعت واکنش آندی و همچنین مصرف انرژی تأثیر می‌گذارد. شکل ۹-ج نمودارهای نایکوئیست را برای آندهای آماده شده نشان می‌دهد. در شکل ۹-د نیز مدار معادل به دست آمده بر اساس داده‌های EIS، که در آن R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار است و W مقاومت نفوذ را نشان می‌دهد. آند NiTiO_3/G با مقدار R_{ct} کمتر (۱۳/۵۶ Ω)



شکل ۹- منحنی‌های (الف) CV، (ب) CA، (ج) EIS و (د) مدار معادل استفاده برای استخراج داده‌های امپدانس برای الکترودهای آندی مختلف

جدول ۲- متغیرها و محدوده انتخابی برای انجام فرآیند اکسایش آندی

محدوده			متغیرها
-۱	۰	۱	
۲۰	۳۰	۴۰	غلظت اولیه آلاینده RB5 (mg/L)
۴	۶	۸	pH
۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	شدت جریان (mA)
۶۰	۱۲۰	۱۸۰	زمان (min)

بنابراین، طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح می‌تواند در یافتن شرایط بهینه موثر باشد. آزمایشات طراحی شده به کمک نرم افزار Minitab انجام شده است و متغیرها و محدوده انتخابی در جدول ۲ گزارش شده است.

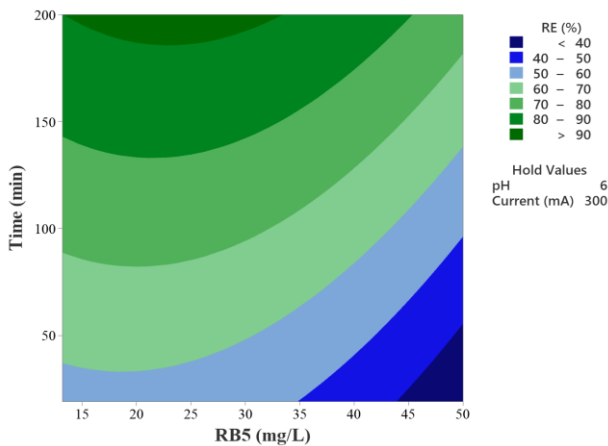
تأثیر شدت جریان و زمان فرآیند بر راندمان حذف آلاینده

نمودار راندمان حذف RB5 به صورت تابعی از شدت جریان و زمان فرآیند برای محلولی با غلظت اولیه ۳۰ mg/L و pH = ۶ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شدت جریان یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در راندمان فرآیند اکسایش آندی است، زیرا اساس فرآیند اکسیداسیون مصرف جریان و تولید رادیکال‌های

نسبت به الکترود G ($19/64 \Omega$)، نشان می‌دهد که دارای مقاومت انتقال بار کمتری بوده و در نتیجه سرعت فرآیند را بهبود می‌بخشد. این در حالی است که مقدار R_{ct} در پژوهشی که توسط رضائی و همکاران [۳۷]، برای الکترود NiTiO₃/G گزارش شده است، بسیار بزرگتر است ($R_{ct} = 7002 \Omega$). در با توجه به اینکه از الکترولیت یکسانی برای انجام واکنش بهره گرفته شده است، بنابراین مقدار R_s برای هر دو الکترود تقریباً یکسان بود ($1/5 \Omega$). پایین بودن مقاومت نفوذ برای الکترود NiTiO₃/G ($1/7 \Omega$) نسبت به الکترود G ($3/6 \Omega$)، منجر به انتقال بیشتر آلاینده به سایت‌های فعال و خروج محصولات تولید شده از سایت‌های فعال می‌گردد.

ارزیابی فاکتورهای عملیاتی و تعیین شرایط بهینه بر میزان حذف RB5

در این بخش، تأثیر پارامترهای مؤثر شامل شدت جریان اعمالی، pH اولیه محلول آزمایش، غلظت RB5 و زمان جهت به دست آوردن حداکثر راندمان حذف و یافتن شرایط عملیاتی بهینه بررسی شد. به جهت اینکه پارامترهای متغیر متعددی در این بررسی وجود دارد، تعیین دقیق شرایط عملیاتی بهینه نیازمند انجام آزمایشات بیشتری است.

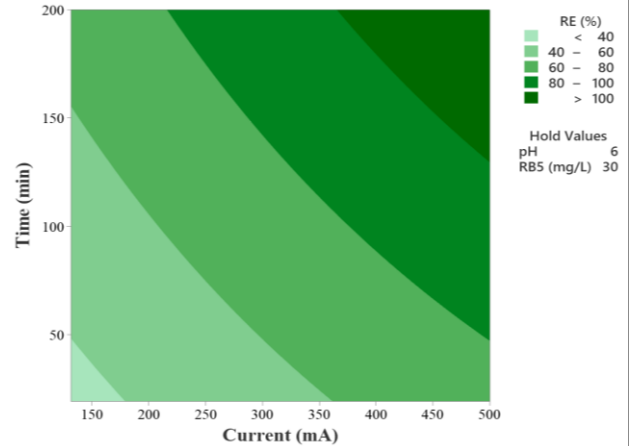


شکل ۱۱- نمودار میزان حذف RB5 در غلظت‌های متغیر از آلاینده و زمان‌های متفاوت

مسدود شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه انتقال بار به عنوان عاملی برای کنترل میزان حذف آلاینده پیشنهاد شده است، سرعت حذف آلودگی در غلظت‌های پایین‌تر، بیشتر به سبب افزایش سرعت انتقال به سطح الکتروود است [۴۴].

اثر pH و زمان فرآیند بر راندمان حذف آلاینده

pH محلول یکی از عوامل مهم در فرآیند اکسایش آندی جهت حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از آندهای پروسکاتی است. تاثیر pH بر فرآیند اکسایش آندی بسته به نوع آلاینده‌ها، الکترولیت‌ها و نوع آند متفاوت است. به طور کلی، راندمان حذف آلاینده‌های آلی با اکسیداسیون الکتروشیمیایی در محدوده pH پایین افزایش می‌یابد. چنین فرآیندی را می‌توان از نظر ترمودینامیکی نیز توضیح داد زیرا قدرت اکسید کنندگی گونه‌های اکسید کننده محلول در pH پایین افزایش می‌یابد. برای ارزیابی اثر pH اولیه، آزمایش‌هایی با محلول‌های حاوی 30 mg/L RB5 تحت جریان 300 mA در pHهای مختلف انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، افزایش pH از ۶ به ۹ و یا کاهش آن از ۶ به ۳، راندمان حذف RB5 را کاهش می‌دهد. این کاهش قابل توجه در راندمان حذف RB5 ممکن است به دلیل کاهش اکسیداسیون آب و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باشد. باتوجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که در $\text{pH}=6$ بیشترین میزان حذف RB5 حاصل می‌شود. از آن جایی که pH ذاتی محلول ۶ است، بنابراین برای کار در این pH نیازی به افزودن اسید یا باز نمی‌باشد. علاوه بر این، اگر محلول اسیدی یا قلیایی باشد، پس از انجام فرآیند برای خنثی کردن pH نیاز به افزودن مواد شیمیایی بوده که مطلوب نیست.



شکل ۱۰- نمودار دو بعدی میزان حذف RB5 در جریان‌ها و زمان‌های متفاوت

هیدروکسیل است. مطابق شکل ۱۰، با افزایش شدت جریان از ۱۰۰ به 500 mA پس از 200 min ، راندمان حذف RB5 افزایش یافته است. با در نظر گرفتن نتایج، شدت جریان 500 mA به عنوان شدت جریان بهینه برای حذف RB5 در طول فرآیند اکسایش آندی انتخاب شد. به طور کلی با افزایش شدت جریان، الکترولیز آب و تشکیل گونه‌های اکسید کننده افزایش می‌یابد. برای دستیابی به شدت جریان بالاتر، لازم است پتانسیل‌های بالاتری در سیستم الکترولیز اعمال شود. اما طبق منابع مختلف، در جریان‌های بالاتر از 500 mA ، کاهش چهار الکترونی اکسیژن منجر به تولید H_2O و کاهش تشکیل گونه‌های اکسید کننده می‌شود. علاوه بر این، در شدت جریان بالاتر از 500 mA مقداری از این شدت جریان اعمال شده برای تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی حرارتی استفاده می‌شود [۴۲ و ۴۳].

اثر غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند بر راندمان حذف آلاینده

نمودار راندمان حذف به عنوان تابعی از غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۱ آورده شده است، با کاهش غلظت اولیه RB5 از ۵۰ به 15 mg/L ، راندمان حذف پس از 200 min آزمایش افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه تحت شرایط پایدار سیستم الکترولیز، مانند شدت جریان ثابت، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده ثابت می‌باشد. بنابراین افزایش تعداد مولکول‌های RB5 منجر به ایجاد رقابت برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده می‌گردد و بدیهی است که راندمان حذف برای غلظت‌های بالای RB5 کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالا، به دلیل تجمع آلاینده‌ها و واسطه‌های ناشی از تخریب آنها در سطح الکتروود، محل‌های فعال الکتروود NiTiO_3/G

جدول ۳- شرایط بهینه برای حداکثر راندمان حذف RB5

مقدار بهینه	متغیرها
۲۰	غلظت اولیه آلاینده (mg/L)
۲۰۰	زمان (min)
۶	pH اولیه محلول
۵۰۰	جریان اعمال شده (mA)

جدول ۴- مقایسه نتایج به دست آمده با دیگر بررسی‌ها

منبع	راندمان حذف (%)	نوع آند	نوع آلاینده
[۴۴]	۹۲	Si/BDD ^۱	متیلن بلو
[۴۵]	۷۸/۴	Ti/SnO ₂ -Sb	متیلن بلو
[۴۶]	۹۴	Graphite Rods	متیلن بلو
[۴۷]	۸۷	TiO ₂ _Ti	متیلن بلو
بررسی حاضر	۹۵	NiTiO ₃ /G	RB5

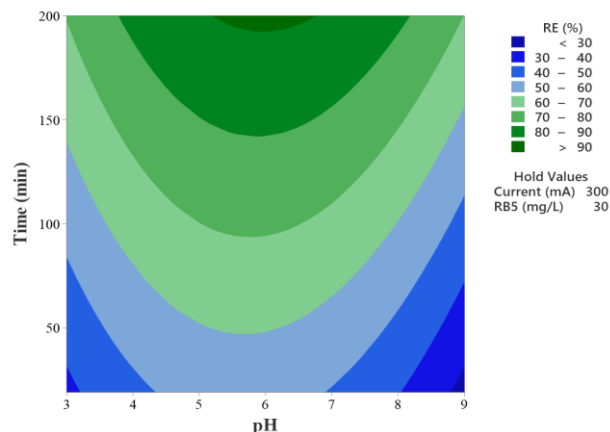
نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، الکتروآندی گرافیت پوشش داده شده با پروسکایت NiTiO₃ و کاتد گرافیت برای حذف آلاینده RB5 از محلول آبی استفاده شد. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی الکتروکاتالیست NiTiO₃ توسط آنالیزهای SEM، EDS و AFM مورد مطالعه قرار گرفت و خواص الکتروشیمیایی الکتروآند NiTiO₃/G از طریق آنالیز CV مورد بررسی قرار گرفت، که نشان داد الکتروآند NiTiO₃/G نسبت به گرافیت برهنه کارایی بهتری دارد. همچنین، آنالیز AFM نشان داد که الکتروآند NiTiO₃/G نسبت به الکتروآند گرافیت برهنه زبری بیشتری دارد که باعث ایجاد بیشتر مکان‌های فعال واکنش می‌شود. بررسی متغیرهای عملیاتی به دست آمده از طراحی آزمایش در فرآیند اکسایش آندی، نشان داد که مقادیر بهینه برای شدت جریان، pH، غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند به ترتیب ۵۰۰ mA، ۶ mg/L، ۲۰ min و ۱۸۰ min می‌باشد. در چنین شرایطی راندمان حذف RB5 ۹۵٪ به دست آمد.

قدردانی

نویسندگان این اثر قدردانی صمیمانه خود را از شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی و دانشگاه تبریز به پاس حمایت‌های مادی و معنوی‌شان اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۵



شکل ۱۲- نمودار میزان حذف RB5 در pHها و زمان‌های متفاوت

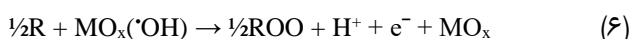
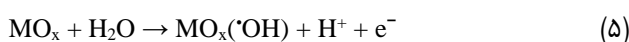
شرایط عملیاتی بهینه و مقایسه نتایج به دست آمده با سایر بررسی‌ها

در حذف آلاینده‌ها از آب، دستیابی به حداکثر راندمان حذف یکی از اهداف عملیاتی چنین فرآیندهایی به شمار می‌رود. با بررسی پارامترهای موثر در راندمان حذف RB5، شرایط بهینه فرآیند تعیین شده و در جدول ۳ ذکر گردید.

جدول ۴ مقایسه پژوهش‌های مشابه با این بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روش اکسایش آندی از طریق آند NiTiO₃/G، دارای راندمان حذف عالی برای ترکیبات آلی در مقایسه با سایر آندها می‌باشد.

مکانیسم کلی برای فرآیند اکسایش آندی

در سلول الکترولیتی استفاده شده، کاتالیزور آند NiTiO₃ بوده که روی الکتروآند گرافیتی پوشش داده شده است و کاتد نیز از جنس گرافیت است. در فرآیند اکسایش آندی، محلول حاوی آلاینده آلی (R) در یک سلول الکترولیتی به جهت انتقال مستقیم الکترون به آند (M) برای تولید MO_x⁺¹ روی آند جذب می‌شود. در جریان‌های بالا تولید گونه MO_x(OH)، پس از جذب مولکول‌های آب روی الکتروآند، انجام می‌شود (معادلات ۴-۶).



مکانیسم، در دسترس بودن و فعالیت این رادیکال‌ها بستگی به ماده آند (M) دارد.

(۱) Boron-Doped Diamond

منابع

- [1] Ansari Ouzi Z., Aber S., Nofouzi K., Khajeh R. T., Rezaei A., [Carbon Paste/LDH/Bacteria Biohybrid for the Modification of the Anode Electrode of a Microbial Fuel Cell](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **142**: 104668 (2023).
- [2] Zafar S., Bukhari D. A., Rehman A., [Azo Dyes Degradation by Microorganisms – An Efficient and Sustainable Approach](#), *Saudi J. Biol. Sci.*, **29(12)**: 103437 (2022).
- [3] Shokri A., [Using Mn Based on Lightweight Expanded clay Aggregate \(LECA\) as an Original Catalyst for the Removal of \$\text{NO}_2\$ Pollutant in Aqueous Environment](#), *Surf. Interfaces*, **21**: 100705 (2020).
- [4] Rajendran S., Priya T.A.K., Khoo K. Sh., Hoang T. K.A., Ng H.S., Halimatul Munawaroh H. S., Karaman C., Orooji Y., Show P. L., [A Critical Review on Various Remediation Approaches for Heavy Metal Contaminants Removal from Contaminated Soils](#), *Chemosphere*, **287**: 132369 (2022).
- [5] Amali S., Zarei M., Ebratkhahan M., Khataee A., [Preparation of \$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/3\text{D}\$ Graphene Composite Cathode for Electrochemical Removal of Sulfasalazine](#), *Chemosphere*, **273**: 128581 (2021).
- [6] Padervand M., Ghasemi Sh., Hajiahmadi S., Rhimi B., Ghobadi Nejad Z., Karima S., Shahsavari Z., Wang Ch., [Multifunctional \$\text{Ag/AgCl/ZnTiO}_3\$ Structures as Highly Efficient Photocatalysts for the Removal of Nitrophenols, \$\text{CO}_2\$ Photoreduction, Biomedical Waste Treatment, and Bacteria Inactivation](#), *Appl. Catal. Gen.*, **643**: 118794 (2022).
- [7] Pezhhanfar S., Farajzadeh M. A., Abdollahi B., Hosseini-Yazdi S. A., Ashar Mogaddam M. R., [Development of an Extraction Method Based on a Zirconium-based Metal Organic Framework for the Detection and Determination of some Pesticides in Juice Samples Using GC-FID](#), *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, **9(4)**: 319–330 (2022).
- [8] Bilińska L. and Gmurek M., [Novel Trends in AOPs for Textile Wastewater Treatment. Enhanced Dye by-Products Removal by Catalytic and Synergistic Actions](#), *Water Resour. Ind.*, **26**: 100160 (2021).
- [9] Ismail G. A. and Sakai H., [Review on Effect of Different Type of Dyes on Advanced Oxidation Processes \(AOPs\) for Textile Color Removal](#), *Chemosphere*, **291**: 132906 (2022).
- [10] Saghi M., Shokri A., Arastehnodeh A., Khazaeinejad M., Nozari A., [The Photo Degradation of Methyl red in Aqueous Solutions by \$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\$ Nano Photocatalyst](#), *J. Nanoanalysis*, **5(3)**: 163–170 (2018).
- [11] Habibi R., Gilani N., Pasikhani J. V., Pirbazari A. E., [Improved Photoelectrocatalytic Activity of Anodic \$\text{TiO}_2\$ Nanotubes by Boron in Situ Doping Coupled with Geometrical Optimization: Application of a Potent Photoanode in the Purification of Dye Wastewater](#), *J. Solid State Electrochem.*, **25(2)**: 545–560 (2021).

- [12] Najafidoust A., Abdollahi B., Asl E. A., Karimi R., [Synthesis and Characterization of Novel M@ZnO/UiO-66 \(M = Ni, Pt, Pd and Mixed Pt&Pd\) as an Efficient Photocatalyst Under Solar Light](#), *J. Mol. Struct.*, **1256**: 132580 (2022).
- [13] Liu L., Chen Z., Zhang J., Shan D., Wu Y., Bai L., Wang B., [Treatment of Industrial dye Wastewater and Pharmaceutical Residue Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Its Combination with Nanocatalysts: A Review](#), *J. Water Process Eng.*, **42**: 102122 (2021).
- [14] Dihom H. R., Al-Shaibani M. M., Radin Mohamed R. M. S., Al-Gheethi A. A., Sharma A., Khamidun M. H. B., [Photocatalytic Degradation of Disperse azo Dyes in Textile Wastewater Using Green Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized in Plant Extract: A Critical Review](#), *J. Water Process Eng.*, **47**: 102705 (2022).
- [15] Rezaei A., Karami Z., Feli F., Aber S., [Oxygen Reduction Reaction Enhancement in Microbial Fuel Cell Cathode using Cesium Phosphomolybdate Electrocatalyst](#), *Fuel*, **352**: 129040 (2023).
- [16] Khataee A., Arefi-Oskoui S., Abdollahi B., Hanifehpour Y., Joo S. W., [Synthesis and Characterization of PrxZn1-xSe Nanoparticles for Photocatalysis of Four Textile Dyes with Different Molecular Structures](#), *Res. Chem. Intermed.*, **41(11)**: 8425-8439 (2015).
- [17] Honarmandrad Z., Sun X., Wang Z., Naushad M., Boczkaj G. [Activated Persulfate and Peroxymonosulfate Based Advanced Oxidation Processes \(AOPs\) for Antibiotics Degradation – A Review](#), *Water Resour. Ind.*, **29**: 100194 (2023).
- [18] Abdollahi B., Zarei M., Salari D., [Synthesis, Characterization, and Application of Diethylenetriamine Functionalized MIL-53\(Fe\) Metal-Organic Framework for Efficient As\(V\) Removal from Surface and Groundwater](#), *J. of Solid State Chem.*, **311**: 123132 (2022).
- [۱۹] عبدالمحمدی، شهرزاد؛ جانی تبار درزی، سیمین؛ ایران فر، شیدا، کاربرد نانوذره‌های ZnO آلاینده شده با رنگ رز بنگال در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های فنلی با تابش نور مرئی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۳): ۴۷-۵۳**، (۱۳۹۹).
- [20] Shokri A. and Mahanpoor K., [Removal of Ortho-Toluidine from Industrial Wastewater by UV/TiO₂ Process](#), *J. Chem. Health Risks*, **6(3)**: (2016).
- [21] M'Arimi M. M., Mecha C. A., Kiprop A. K., Ramkat R., [Recent Trends in Applications of Advanced Oxidation Processes \(AOPs\) in Bioenergy Production: Review](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **121**: 109669 (2020).
- [22] Mohammadi R., Masoumi B., Mashayekhi R., Hosseinian A., [Fe₃O₄/Polystyrene-Alginate Nanocomposite as a Novel Adsorbent for Highly Efficient Removal of Dyes](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41(11)**: 3632-3645 (2022).
- [23] Giannakis S., Lin K.-Y. A., Ghanbari F., [A Review of the Recent Advances on the Treatment of Industrial Wastewaters by Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes \(SR-AOPs\)](#), *Chem. Eng. J.*, **406**: 127083 (2021).

- [24] Najafidoust A., Abdollahi B., Abbasi Asl E., Karimi R., [Synthesis and Characterization of Novel \$\text{M@ZnO}/\text{UiO-66}\$ \(\$\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}\$ and Mixed \$\text{Pt\&Pd}\$ \) as an Efficient Photocatalyst Under Solar Light](#), *J. of Mole. Str.*, **1256**: 132580 (2022).
- [25] Fu R., Zhang P.-S., Jiang Y.-X., Sun L., Sun X.-H., [Wastewater Treatment by Anodic Oxidation in Electrochemical Advanced Oxidation Process: Advance in Mechanism, Direct and Indirect Oxidation Detection Methods](#), *Chemosphere*, **311**: 136993 (2023).
- [26] Shokri A. and Karimi S., [Treatment of Aqueous Solution Containing Acid Red 14 using an Electro Peroxone Process and a Box-Behnken Experimental Design](#), *Muq-Hyg.*, **9(1)**: 48–57 (2020).
- [27] Luna Y. De and Bensalah N., [Review on the Electrochemical Oxidation of Endocrine-Disrupting Chemicals using BDD Anodes](#), *Curr. Opin. Electrochem.*, **32**: 100900 (2022).
- [28] Shokri A., [Employing Electro-Peroxone Process for Degradation of Acid Red 88 in Aqueous Environment by Central Composite Design: A New Kinetic Study and Energy Consumption](#), *Chemosphere*, **296**: 133817 (2022).
- [29] Padervand M., Rhimi B., Wang C., [One-pot Synthesis of Novel Ternary \$\text{Fe}_3\text{N}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{N}_4\$ Photocatalyst for Efficient Removal of Rhodamine B and \$\text{CO}_2\$ Reduction](#), *J. Alloys Compd.*, **852**: 156955 (2021).
- [30] Padervand M., Lammel G., Bargahi A., Mohammad-Shiri H., [Photochemical Degradation of the Environmental Pollutants Over the Worm-Like \$\text{Nd}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3\$ Nanostructures](#), *Nano-Struct. Nano-Objects*, **18**: 100258 (2019).
- [31] Hodges B. C., Cates E. L., Kim J.-H., [Challenges and Prospects of Advanced Oxidation Water Treatment Processes using Catalytic Nanomaterials](#), *Nat. Nanotechnol.*, **13(8)**: 642–650 (2018).
- [32] Lin N., Gong Y., Wang R., Wang Y., Zhang X., [Critical Review of Perovskite-Based Materials in Advanced Oxidation System for Wastewater Treatment: Design, Applications and Mechanisms](#), *J. Hazard. Mater.*, **424**: 127637 (2022).
- [33] Zhang H., Ji X., Xu H., Zhang R., Zhang H., [Design and Modification of Perovskite Materials for Photocatalytic Performance Improvement](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **11(1)**: 109056 (2023).
- [34] Gao P., Tian X., Nie Y., Yang C., Zhou Z., Wang Y., [Promoted Peroxymonosulfate Activation Into Singlet Oxygen Over Perovskite for Ofloxacin Degradation by Controlling the Oxygen Defect Concentration](#), *Chem. Eng. J.*, **359**: 828–839 (2019).
- [35] Barman S. and Sahu P. P., [\$\text{NiTiO}_3\$ Perovskite Nanoparticles for Highly Durable Hydrogen and Oxygen Evolution in Water Splitting](#), in *2022 IEEE Global Conference on Computing, Power and Communication Technologies (GlobConPT)*, (2022).
- [36] Rezaei A., Aber S., Roberts D. J., Javid GA A., [Synthesis and Study of \$\text{CuNiTiO}_3\$ as an ORR Electrocatalyst to Enhance Microbial Fuel Cell Efficiency](#), *Chemosphere*, **307**: 135709 (2022).

- [37] Pavithra C. and Madhuri W., [Electrical and Magnetic Properties of NiTiO₃ Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Synthesis Method and Microwave Sintering](#), *Mater. Chem. Phys.*, **211**: 144–149 (2018).
- [38] Yuvaraj S., Nithya V.D., Saiadali Fathima K., Sanjeeviraja C., Kalai Selvan G., Arumugam S., Kalai Selvan R., [Investigations on the Temperature Dependent Electrical and Magnetic Properties of NiTiO₃ by Molten Salt Synthesis](#), *Mater. Res. Bull.*, **48(3)**: 1110–1116 (2013).
- [39] Kim S.-R. and Jo W.-K., [Application of a Photostable Silver-Assisted Z-Scheme NiTiO₃ Nanorod/g-C₃N₄ Nanocomposite for Efficient Hydrogen Generation](#), *Int. J. Hydrog. Energy*, **44(2)**: 801–808 (2019).
- [40] Du X., Oturan, M. A., Minghua Z., Belkessa N., Su P., Cai J., Trelu C., Mousset E., [Nanostructured Electrodes for Electrocatalytic Advanced Oxidation Processes: From Materials Preparation to Mechanisms Understanding and Wastewater Treatment Applications](#), *Appl. Catal. B Environ.*, **296**: 120332 (2021).
- [41] Yang X., Zou R., Huo F., Cai D., Xiao D., [Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ Thin Film as Electrode Material for the Degradation of Phenol](#), *J. Hazard. Mater.*, **164(1)**: 367–373 (2009).
- [42] Babaei T., Zarei M., Hosseini M. G., Hosseini M. M., [Electrochemical Advanced Oxidation Process of Phenazopyridine Drug Waste Using Different Ti-Based IrO₂-Ta₂O₅ Anodes](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **117**: 103–111 (2020).
- [43] Jamal Sisi A., Fathinia M., Khataee A., Orooji Y., [Systematic Activation of Potassium Peroxydisulfate with ZIF-8 Via Sono-Assisted Catalytic Process: Mechanism and Ecotoxicological Analysis](#), *J. Mol. Liq.*, **308**: 113018 (2020).
- [44] Azzaz A. A., Jellali S., Akrouit H., Assadi A. A., Bousselmi L., [Dynamic Investigations on Cationic Dye Desorption from Chemically Modified Lignocellulosic Material Using a Low-Cost Eluent: Dye Recovery and Anodic Oxidation Efficiencies of the Desorbed Solutions](#), *J. Clean. Prod.*, **201**: 28–38 (2018).
- [45] Zhang L., Xu L., He J., Zhang J., [Preparation of Ti/SnO₂-Sb Electrodes Modified by Carbon Nanotube for Anodic Oxidation of Dye Wastewater and Combination with Nanofiltration](#), *Electrochimica Acta*, **117**: 192–201 (2014).
- [46] Abdel-Aziz M. H., Bassyouni M., Zoromba M. S., Alshehri A. A., [Removal of Dyes from Waste Solutions by Anodic Oxidation on an Array of Horizontal Graphite Rods Anodes](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(2)**: 1004–1018 (2019).
- [47] Li J., Zheng L., Li L., Xian Y., Jin L., [Fabrication of TiO₂/Ti Electrode by Laser-Assisted Anodic Oxidation and Its Application on Photoelectrocatalytic Degradation of Methylene Blue](#), *J. Hazard. Mater.*, **139(1)**: 72–78 (2007).