



## حذف ماده رنگزای آزو با استفاده از آندهای MWCNTs/Ti و MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti

فریده نبی‌زاده چیانه<sup>۱\*</sup>، جلال بصیری پارسا<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

۲- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران، صندوق پستی: ۶۵۱۷۸-۳۸۶۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۶/۲۰

### چکیده

هدف اصلی این تحقیق کاربرد روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) برای اصلاح الکترودهای بر پایه تیتانیم با نانو مواد و استفاده از آنها برای حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ (AR33)، با استفاده از فرآیندهای الکترولیز و فتوالکتروکاتالیست می‌باشد. در این مقاله، الکترودهای تیتانیم با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs/Ti)، کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره - دی اکسید تیتانیم (MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti) با روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک تهیه شدند. کارایی آندهای MWCNTs/Ti برای حذف ماده رنگزای AR33/ارزیابی شد و بازده بالایی برای حذف ۳۰ mg/l ماده رنگزای AR33 (۹۰٪) با استفاده از چگالی جریان ۵/۵ mA/cm<sup>2</sup>، غلظت ۱ g/l کلرید سدیم و pH=۱۰ در مدت زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد. همچنین، فعالیت الکتروکاتالیستی MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti از طریق تخریب AR33 به عنوان آلاینده نمونه بررسی شد. ۹۸٪ حذف رنگبری و ۴۱٫۶۶٪ معدنی‌سازی ماده رنگزا بعد از ۶۰ دقیقه تصفیه فتوالکتروکاتالیستی با الکتروکاتالیست MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti، چگالی جریان ۷٫۵ mA/cm<sup>2</sup>، ۳۰ mg/l ماده رنگزا و pH=۵٫۲ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، MWCNTs/Ti، MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti، اسید قرمز ۳۳.

## Removal of Azo Dye Using MWCNTs/Ti and MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti Anodes

F. Nabizadeh Chianeh<sup>\*1</sup>, J. Basiri Parsa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, Semnan University, P. O. Box: 35131- 19111, Semnan, Iran.

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, P. O. Box: 65178- 38695, Hamedan, Iran.

Received: 15-05-2016

Accepted: 06-12-2016

Available online: 11-09-2017

### Abstract

The main objective in this research was application of Electrophoretic deposition (EPD) method for modification and coating of titanium electrodes with nano materials and their application for removal of Acid Red 33 (AR33) dye, by using electrocatalysis and photoelectrocatalysis processes. In this paper the titanium electrodes coated with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs/Ti) and multiwall carbon nanotubes - titanium dioxide composite (MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti) were prepared by the electrophoretic deposition (EPD) method. The evaluation of efficiency of prepared MWCNTs/Ti anode for removal of AR33 indicated that high decolorization efficiency (90%) was achieved for dye concentration of 30 mg/L, using a current density of 5.5 mA cm<sup>-2</sup>, NaCl 1g/L and pH=10 for 60 min. Also, photoelectrocatalysis (PEC) activity of MWCNTs-TiO<sub>2</sub> composite electrode was investigated through the degradation of AR33 as a model pollutant. 98% of decolorization efficiency and 41.66% of mineralization for AR33 dye were achieved after 60 min of photoelectrocatalytic treatment using the MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti composite electrode at a current density of 7.5 mA cm<sup>-2</sup>, dye concentration of 30 mg/L and pH=5.2. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 79-90©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Electrophoretic deposition, MWCNTs/Ti, MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti, Acid Red 33.

## ۱- مقدمه

امروزه، فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، با دارا بودن ویژگی‌های از قبیل قابلیت اکسایش بالا، نیاز به فضای کم و سازگاری با محیط زیست در تصفیه آب و پساب بسیار مورد توجه می‌باشند. بازده این فرآیندها، به نوع و ساختار پوشش آند، نوع الکترولیت، ولتاژ و چگالی جریان اعمالی وابسته است، که نوع آند مهم‌ترین عامل موثر روی کارایی فرآیند الکتروشیمیایی می‌باشد و در واقع قلب این فناوری به شمار می‌رود [۳-۱۱]. فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست مورد استفاده، بایستی زیاد باشد تا بتواند آلاینده را به طور کامل معدنی نماید یعنی آن را به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تبدیل کند. بنابراین بازده فرآیند به پوشش الکتروکاتالیست وابسته است. در این پروژه برای پوشش‌دهی و اصلاح تیتانیوم از نانو لوله‌های کربنی چنددیواره، کامپوزیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم - نانو لوله‌های چنددیواره استفاده شد. مطالعات کمی در زمینه کاربرد الکتروکاتالیست نانو لوله‌های کربنی برای تصفیه پساب صورت گرفته است [۴-۷]. اخیراً تحقیقات روی اصلاح سطح الکتروکاتالیست نانو لوله‌های کربنی متمرکز شده است [۸، ۹]. نانو لوله‌های کربنی مواد بسیار ایده‌آل برای اصلاح الکتروکاتالیست می‌باشند چون دارای ویژگی‌های از قبیل نسبت سطحی زیاد، قدرت مکانیکی بالا، هدایت خوب و پایداری شیمیایی بالا می‌باشند [۱۰، ۱۱].

در دهه اخیر دی اکسید تیتانیوم یکی از بهترین گزینه‌ها برای کاربردهای فتوکاتالیستی شناخته شده است. علت آن غیرسمی بودن، ارزانی و دسترسی آسان آن در شکل‌های مختلف بلوری است. نقص عمده دی اکسید تیتانیوم قرار گرفتن لبه جذبی آن در طول موج ۳۸۸ nm یعنی در ناحیه فرابنفش است. این در حالی است که تنها ۳٪ از نور خورشید شامل طول موج‌هایی برابر یا کمتر از آن می‌باشد. به عبارت دیگر علی‌رغم پتانسیل اکسایش و احیای بالا،  $\text{TiO}_2$  قادر نیست به طور موثر و با بازدهی بالا با نور خورشید عمل اکسایش نوری را انجام دهد [۱۱-۱۳]. عیب دیگر فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  ترکیب مجدد حفره - الکترون‌های تولید شده می‌باشد. اخیراً برای غلبه بر این مشکل استفاده از نانو لوله‌های کربنی به عنوان زیرلایه پیشنهاد شده است [۱۴، ۱۵]. علاوه بر این، استفاده از نانو لوله‌های کربنی باعث کاهش ترک در فیلم دی اکسید تیتانیوم می‌شود و به طور موثری ترک‌ها را کاهش می‌دهند [۱۶]. نانو لوله‌های کربنی زیرلایه‌های عالی برای ذرات دی اکسید تیتانیوم می‌باشند چون سطح ویژه بالا، خواص مکانیکی عالی، ویژگی‌های الکتروشیمیایی و پایداری شیمیایی خوب دارند [۱۷، ۱۸، ۱۰]. ترکیب نانو لوله‌های کربنی با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات می‌گردد، چون الکترون‌های تولید شده در  $\text{TiO}_2$  به CNTs منتقل می‌شوند و ترکیب مجدد حفره - الکترون کاهش و پایداری حفره - الکترون‌های تولید شده افزایش می‌یابد [۱۹، ۱۷]. کامپوزیت‌های  $\text{CNTs/TiO}_2$  خواص فتوکاتالیستی و

فتوکاتالیستی بسیار عالی دارند که به دلیل مساحت سطح ویژه بالای آنها می‌باشد. این کامپوزیت‌ها در صنایع مختلفی از جمله تصفیه آب، هوا، فتوکاتالیست‌های هتروژن و فتوکاتالیست و سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۰، ۱۹]. براساس پژوهش‌های انجام شده، عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی از یک سو منجر به افزایش باند گپ و در نتیجه کاهش ترکیب مجدد حفره - الکترون‌های تولید شده و بهبود خواص فتوکاتالیستی می‌گردد و از سوی دیگر باعث افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل گروه‌های هیدروکسیل موجود می‌شود [۲۱، ۱۷]. روش‌های مختلفی برای تهیه کامپوزیت‌های  $\text{CNTs/TiO}_2$  از قبیل مخلوط کردن مکانیکی  $\text{TiO}_2$  با CNTs، سنتز  $\text{TiO}_2$  به روش سل - ژل در حضور CNTs، روش‌های الکترواسپین، لایه نشانی الکتروپورتیک و رسوب شیمیایی بخار به کار گرفته شده است [۲۲-۲۴، ۲۰، ۱۷].

برای پوشش‌دهی تیتانیوم با نانومواد ذکر شده از روش لایه‌نشانی الکتروپورتیک (EPD) استفاده شد، این روش شامل دو مرحله می‌باشد در مرحله اول ذرات معلق و باردار موجود در سوسپانسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی به سمت الکتروکاتالیست حرکت می‌کنند، در مرحله دوم ذرات روی سطح الکتروکاتالیست تجمع و لایه نشانی می‌کنند و تشکیل یک لایه چسبنده روی سطح الکتروکاتالیست می‌دهند [۲۵-۲۷]. در مقایسه با دیگر روش‌های پوشش‌دهی، EPD مزایایی از قبیل دستیابی به پوشش یکنواخت، سرعت نسبتاً بالای پوشش‌دهی، قابلیت استفاده برای محدوده وسیعی از مواد و زیرلایه‌های با شکل پیچیده، کنترل آسان ترکیب پوشش‌دهی، هزینه نسبتاً پایین، تجهیزات ساده و قابلیت سازگاری با محیط زیست دارد. با توجه به این ویژگی‌ها EPD برای انواع پوشش‌ها و در زمینه‌های متنوع به کار گرفته شده است [۲۸، ۲۹].

در این تحقیق، کاربرد الکتروکاتالیست‌های پوشش داده شده با نانو مواد روی بستر تیتانیوم برای حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ مورد بررسی قرار گرفت. در بخش اول، الکتروکاتالیست  $\text{MWCNTs/Ti}$  ساخته شد و کارایی آن در حذف آلاینده AR33 به عنوان آلاینده نمونه، مورد بررسی قرار گرفت. در بخش دوم، الکتروکاتالیست پوشش داده شده با کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره - نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{MWCNTs-TiO}_2/\text{Ti}$ ) برای تصفیه فتوکاتالیستی ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تحت شرایط بهینه، توانایی تخریب و معدنی سازی محتویات آروماتیک محیط مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تمام مواد مصرفی در این پژوهش بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. اسید اگزالیک ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما-

ولتاژ ۱۵ V به مدت ۵ دقیقه به الکترودها اعمال شد، طی این زمان، الکتروکاتد به طور کامل توسط MWCNT-COOH پوشش داده شد. پس از آن ابتدا الکترودها در هوا به مدت ۲۴ ساعت جهت تبخیر حلال و سپس در کوره با دمای ۳۰۰°C به مدت ۱ ساعت، جهت تشکیل لایه چسبنده، قرار داده می‌شوند.

برای تهیه الکتروکاتد MWCNTs - TiO<sub>2</sub>/Ti محلول مورد نیاز برای پوشش دادن سطح الکترودهای تیتانیومی، از حل کردن MWCNT-COOH و TiO<sub>2</sub> در آب به عنوان حلال به ترتیب با غلظت‌های ۰,۲ mg/ml، ۲,۲ mg/ml و اضافه کردن مقدار کمی NiCl<sub>2</sub>(II) و سپس قرار دادن سوسپانسیون در حمام فراصوت به مدت ۶۰ دقیقه تهیه شد. توری‌های تیتانیومی کاملاً تمیز شده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک در محلول تهیه شده پوشش داده می‌شوند. بدین صورت که از توری تیتانیومی به عنوان کاتد و استیل ضد زنگ با ابعاد ۶۰ × ۳۰ میلی‌متر به عنوان آند استفاده شد و ولتاژ ۲۰V به مدت ۴ دقیقه به الکترودها اعمال شد، طی این زمان، الکتروکاتد به طور کامل توسط کامپوزیت MWCNTs - TiO<sub>2</sub> پوشش داده شد. پس از آن ابتدا الکترودها در هوا به مدت ۲۴ ساعت جهت تبخیر حلال و سپس در کوره با دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت، جهت تشکیل لایه چسبنده، قرار داده می‌شوند.

حجم واکنشگاه شیمیایی در فرآیند الکتروشیمیایی با آند MWCNTs/Ti ۶۰۰ میلی‌لیتر می‌باشد. برای فرآیند فوتوالکتروکاتالیستی با آند MWCNTs - TiO<sub>2</sub> محفظه واکنشگاه یک استوانه دو جداره از جنس پیرکس با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر می‌باشد. دو جداره بودن واکنشگاه به دلیل جریان آب در آن و کنترل دمای واکنشگاه می‌باشد. منبع نور یک لامپ جیوه‌ای ۲۵۰ وات با طول موج محدوده نشری ۲۸۰ تا ۴۰۰ nm است که جهت محافظت آن، درون یک لوله کوارتز در امتداد طول واکنشگاه قرار گرفته است. در هر دو فرآیند از الکتروکاتد استیل ضد زنگ ۳۰۴، به عنوان کاتد استفاده شد. الکترودها در یک راستا و موازی به فاصله ۱ سانتی‌متر قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که به منظور تعیین خطای احتمالی، تمامی آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شدند و میزان خطا کمتر از ۵٪ به دست آمد.

مشاهدات میکروسکوپی الکترونی (SEM - FE) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) از سطح الکترودها به ترتیب توسط دستگاه‌های Hitachi S4160 (Cold Field Emission) و CM120 (شرکت سازنده Philips) انجام شده است. برای اعمال ولتاژ از منبع تغذیه مدل ۲۰۵۰ شرکت به پژوه ایران، در هر دو سیستم الکترولیز و فتو الکتروکاتالیستی استفاده شد. در این کار تحقیقاتی از آون D-550 ساخت شرکت Alfa و کوره ساخت شرکت Exciton برای ساخت الکتروکاتد استفاده شد. همچنین، جهت تعیین pH محلول‌ها از دستگاه pH متر UB-10 ساخت شرکت دنور (Denver) استفاده شد. آنالیز مقدار اکسیژن مورد نیاز

آلدريج، برای شستشوی توری‌های تیتانیومی (Dexmet, USA) استفاده شده است. کلرید سدیم، سولفات سدیم، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک و کلرید نیکل (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شدند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار ( قطر خارجی ۸-۱۵ nm، قطر داخلی ۳-۵ nm و درصد گروه‌های عاملی COOH ۲،۵٪) و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (متوسط اندازه ذرات ۱۵-۱۰ nm، ۷۸،۸٪ آناز و ۲۱،۲٪ روتایل) از شرکت نوترینو تهیه شدند.

از ماده رنگزای آنیونی، اسید قرمز ۳۳ (AR33) با فرمول شیمیایی C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>، شماره ایندکس ۱۷۲۰۰ و جرم مولکولی ۴۶۹،۴۴ ساخت شرکت الوان ثابت همدان با خلوص بیش از ۹۹٪ به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد، عامل رنگزا در این ترکیب گروه آزو (-N=N-) متصل به سیستم آروماتیک است. طیف جذبی اسید قرمز ۳۳ دارای باند اصلی در طول موج ۵۳۰ nm می‌باشد که مربوط به گروه آزو است. همچنین، پیک جذبی در طول موج‌های پایین‌تر از ۳۴۰ nm مربوط به انتقال الکترونی ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) حلقه‌های بنزنی می‌باشد. همچنین، از آب دیونیزه، برای ساخت محلول‌هایی با غلظت اولیه ۳۰ mg/l از ماده رنگزا در تمامی آزمایش‌ها استفاده شد. لازم به ذکر است که pH طبیعی ماده رنگزا ۵،۲ می‌باشد.

## ۲-۲- روش کار

تهیه هر دو الکتروکاتد، شامل مراحل پیش آماده‌سازی سطح الکترودها، تهیه محلول پوشش‌دهی، لایه نشانی الکتروفوریتیک و حرارت‌دهی می‌باشد. برای تهیه الکتروکاتد مورد نظر، ابتدا توری‌های تیتانیومی ضد زنگ به ابعاد ۲۰ × ۲۰ میلی‌متر برش زده شده و به میله‌هایی به قطر ۱ میلی‌متر و طول ۱۵ سانتی‌متر از جنس تیتانیوم و استیل ضد زنگ توسط جوش نقطه‌ای اتصال داده می‌شود. الکترودها سپس در محلول ۱۰٪ (W/V) اسید اگزالیک طی دو مرحله، جهت زدودن چربی‌ها و آلودگی‌های سطح، به مدت ۱ ساعت در دمای تقریبی ۱۰۰°C جوشانده می‌شوند. پس از آن، توری‌ها در یک حمام فراصوت طی سه مرحله، هر مرحله ۱۵ دقیقه، تحت تأثیر امواج مافوق صوت قرار می‌گیرند. در بین مراحل فراصوت، توری‌ها توسط استن و آب یون‌زدایی‌شده، شستشو داده می‌شوند.

برای تهیه الکتروکاتد MWCNTs/Ti محلول مورد نیاز برای پوشش دادن سطح الکتروکاتد تیتانیومی، از حل کردن MWCNT-COOH در آب به عنوان حلال با غلظت ۰,۱۶۶ mg/ml و اضافه کردن مقدار کمی کلرید نیکل NiCl<sub>2</sub>(II) و سپس قرار دادن سوسپانسیون در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه تهیه شد. توری‌های تیتانیومی کاملاً تمیز شده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک در محلول تهیه شده پوشش داده شدند. بدین صورت که از توری تیتانیومی به عنوان کاتد و استیل ضد زنگ با ابعاد ۶۰ × ۳۰ میلی‌متر به عنوان آند استفاده شد و

همچنین منافذ موجود در سطح الکتروود MWCNTs/Ti سایت‌های جذبی تشکیل می‌دهند که کانال‌های نفوذی سریع در فرآیندهای کاهش الکتروشیمیایی می‌باشند [۸].

### ۳-۱-۲- اثر چگالی جریان روی حذف ماده رنگزای AR33 با

#### آند MWCNTs/Ti

از نتایج حاصل از بررسی اثر چگالی جریان روی بازده حذف ماده رنگزای AR33 شکل ۲ مشخص است، که با افزایش چگالی جریان از  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  به  $5.5 \text{ mA/cm}^2$  بازده حذف افزایش می‌یابد، اما افزایش بیشتر تا حد  $7.5 \text{ mA/cm}^2$  منجر به کاهش میزان رنگبری می‌گردد. این کاهش غیر منطقی به نظر می‌رسد، چون افزایش چگالی جریان باید منجر به اکسایش بیشتر ماده رنگزا و در نتیجه افزایش میزان رنگبری شود. کاهش حذف ماده رنگزا با افزایش چگالی جریان، را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که افزایش تشکیل حباب‌های گاز الکترولیتی (آند  $\text{O}_2$  و کاتد  $\text{H}_2$ ) ممکن است باعث مسدود شدن منافذ و مکان‌های الکتروشیمیایی و یا شکستن پیوندهای MWCNT-MWCNT شوند که نتیجه هر دو مورد می‌تواند کاهش فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود MWCNTs/Ti باشد [۳۱، ۳۰، ۴].

شیمیایی COD و کل کربن آلی TOC که برای بررسی معدنی شدن و تخریب آلاینده استفاده شده‌اند، به ترتیب، توسط روش تقطیر برگشتی بسته در واکنشگاه HACK, DRB 200 و دستگاه اسپکتروسکوپی HACK, DR2800، و یک دستگاه TOC سنج (TOC-V CSH, SHIMADZU) در طی پیشرفت فرآیند اندازه‌گیری شدند.

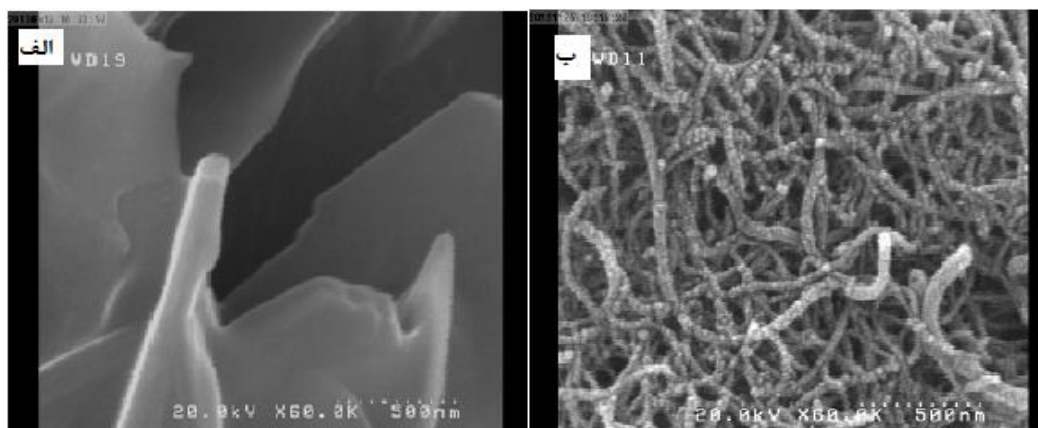
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ با آند MWCNTs/Ti

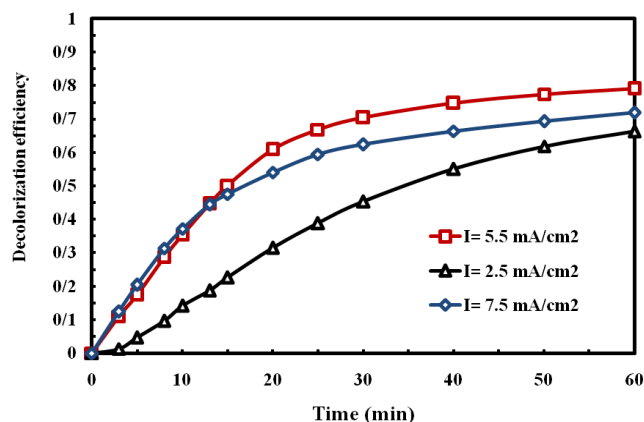
#### ۳-۱-۱- ریخت‌شناسی نانولوله‌های کربنی چند دیواره روی

##### سطح تیتانیم

شکل ۱ تصاویر FE-SEM سطح الکتروودهای Ti (الف) و MWCNTs/Ti (ب) را در سه مقیاس  $500 \text{ nm}$  نشان می‌دهد. از مقایسه تصاویر الف و ب می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌نشانی کامل سطح تیتانیم با MWCNTs صورت گرفته است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است تمام سطح الکتروود MWCNTs/Ti نسبتاً مشابه و دارای ساختار متخلخل، مانند اسفنج می‌باشد. نانو لوله‌های کربنی به طور موثری دور هم پیچیده شده‌اند و ساختار مش مانند با مکان‌های فعال الکتروشیمیایی روی سطح تیتانیم ایجاد کرده‌اند.



شکل ۱: تصاویر FE-SEM (الف): الکتروود Ti و (ب): الکتروود MWCNTs/Ti.

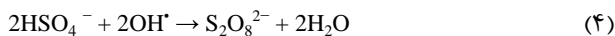


شکل ۲: اثر چگالی جریان روی بازده حذف ماده رنگزا ( $C_{\text{AR33}} = 30 \text{ mg/l}$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH} = 5/2$ ).

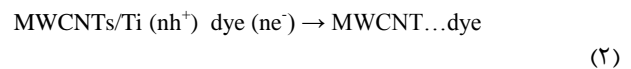
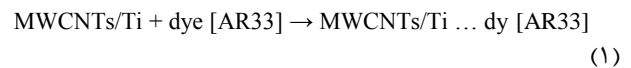
دست آوردن بازده حذف یکسان با NaCl به زمان بیشتری نیاز دارد. تفاوت رنگبری با این دو نوع الکترولیت را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که الکترولیت سولفات سدیم منجر به اکسایش غیرمستقیم ماده رنگزا از طریق تولید S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> مطابق واکنش ۳ می‌شود [۳۲].



همچنین پراکسو دی سولفات S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> از طریق گیراندازی رادیکال هیدروکسیل مطابق واکنش ۴ نیز تشکیل می‌شود که قدرت اکسیدکنندگی آن نسبت به رادیکال هیدروکسیل کمتر است، بنابراین بخشی از رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده از سطح آند توسط گونه‌های سولفات به دام انداخته می‌شود و تبدیل به گونه‌های پراکسو می‌شود، که این گونه‌های پراکسو منجر به حذف ماده رنگزا می‌گردند. اما رنگبری سریع AR33 با الکترولیت NaCl مربوط به تشکیل گونه‌های کلردار می‌باشد. مولکول‌های AR33 با گونه‌های کلر یا اسی کلر واکنش می‌دهند. مطالعات نشان داده گونه‌های کلردار از قبیل ClO<sup>-</sup> و Cl<sub>2</sub> نقش فعالی در اکسید کردن آلاینده‌ها دارند. این نتایج تایید می‌کنند که نوع اکسندگی تولید شده برای حذف ماده رنگزا یا آلاینده به نوع الکترولیت مورد استفاده بستگی دارند و میزان حذف آلاینده را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱، ۳۳].



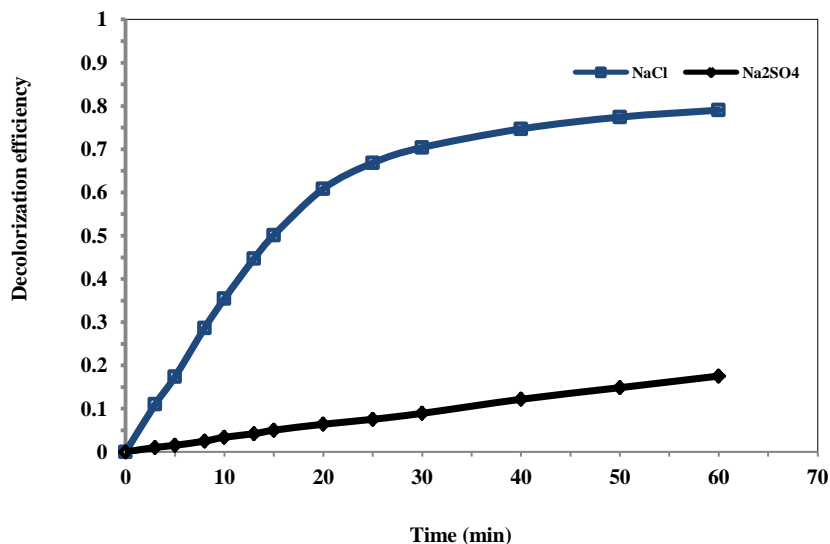
ماده رنگزای AR33 در مرحله اول روی سطح آند MWCNTs/Ti به صورت زیر جذب می‌شود؛ و در مرحله دوم (۲) مولکول ماده رنگزای جذب شده در طی فرآیند انتقال الکترون اکسید می‌گردد.



همچنین در سطح آند اکسندگی‌هایی از قبیل [HO<sup>•</sup>, Cl<sup>•</sup>] تولید و در مرحله بعدی این اکسندگی‌ها می‌توانند منجر به اکسایش ماده رنگزا شوند. واکنش بین ماده رنگزا و اکسندگی ممکن است در محلول، سطح الکتروود و یا هر دو صورت گیرد [۳۱].

### ۳-۱-۳- اثر نوع الکترولیت

اثر دو نوع الکترولیت NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> روی بازده حذف ماده رنگزا در شرایط عملیاتی چگالی جریان ۵،۵، ۵،۲ mA/cm<sup>2</sup>، pH=۵،۲، C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l و غلظت ۱ g/l الکترولیت بررسی شد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، میزان حذف ماده رنگزا در حضور نمک NaCl به عنوان الکترولیت در مدت ۶۰ دقیقه نسبت به الکترولیت Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بسیار بیشتر است و در شرایط یکسان الکترولیت Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> برای به



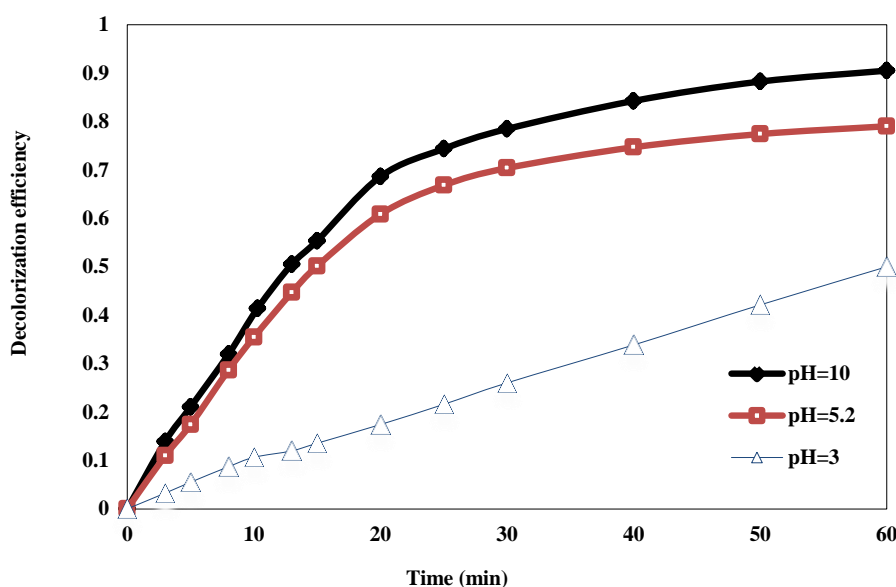
شکل ۳: اثر نوع الکترولیت مصرفی روی میزان حذف ماده رنگزا (I=۵،۵ mA/cm<sup>2</sup> و C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l، C<sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>= ۱g/l، C<sub>NaCl</sub>= ۱ g/l، pH=۵،۲).

## ۳-۱-۴ اثر pH

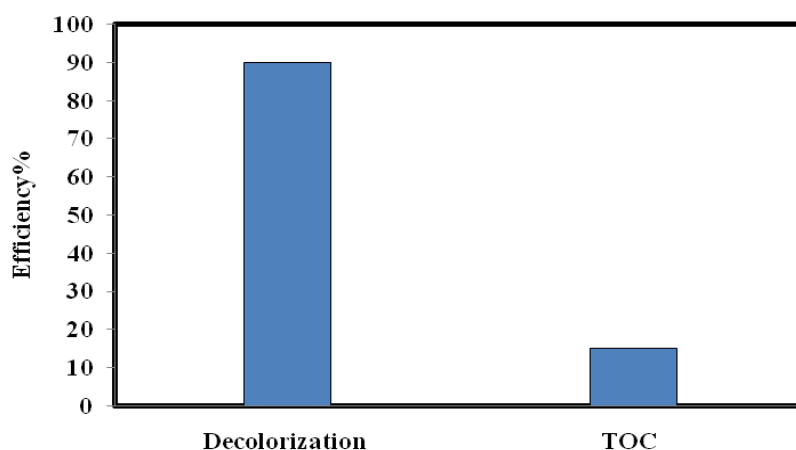
میزان حذف ماده رنگزای AR33 در سه pH ۳، ۵.۲ و ۱۰ بررسی شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش pH از ۳ به ۱۰ بازده حذف ماده رنگزا افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان اینگونه توجیه نمود که با افزایش pH تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ساده‌تر و بیشتر شده و باعث اکسیدکردن ماده رنگزا و افزایش میزان رنگبری می‌شوند. مطالعه اثر pH روی فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود تهیه شده برای حذف آلاینده پیچیده است و به نوع آند و ساختار آلاینده وابسته بوده و نیاز به مطالعات بیشتری دارد [۳۴].

## ۳-۱-۵ میزان تخریب ماده رنگزای AR33

در مورد مولکول‌های ماده رنگزای آزو، شکستن گروه آزو یعنی  $N=N$  منجر به بی‌رنگ شدن محلول می‌گردد. همانطور که از شکل ۵ مشخص است، در مورد ماده رنگزای AR33 میزان رنگبری در ۶۰ دقیقه بعد از واکنش در شرایط بهینه تقریباً ۹۰٪ است، اما کاهش TOC در ۹۰ دقیقه تنها کمی بیشتر از ۱۵٪ بوده است. پایین بودن مقدار TOC در مقایسه با میزان رنگبری، بیانگر عدم توانایی فرآیند الکترولیزی در حذف کامل حد واسط‌های تشکیل شده از تخریب AR33 است و برای تخریب کامل آنها و افزایش میزان حذف TOC به زمان بیشتری نیاز است.



شکل ۴: اثر pH روی حذف ماده رنگزای AR33 ( $I=5.5 \text{ mA/cm}^2$  و  $C_{AR33}=30 \text{ mg/l}$ ,  $C_{NaCl}=1 \text{ g/l}$ ).



شکل ۵: مقایسه بین بازده رنگبری و TOC ( $I=5.5 \text{ mA/cm}^2$  و  $C_{AR33}=30 \text{ mg/l}$ ,  $C_{NaCl}=1 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH}=10$ ).

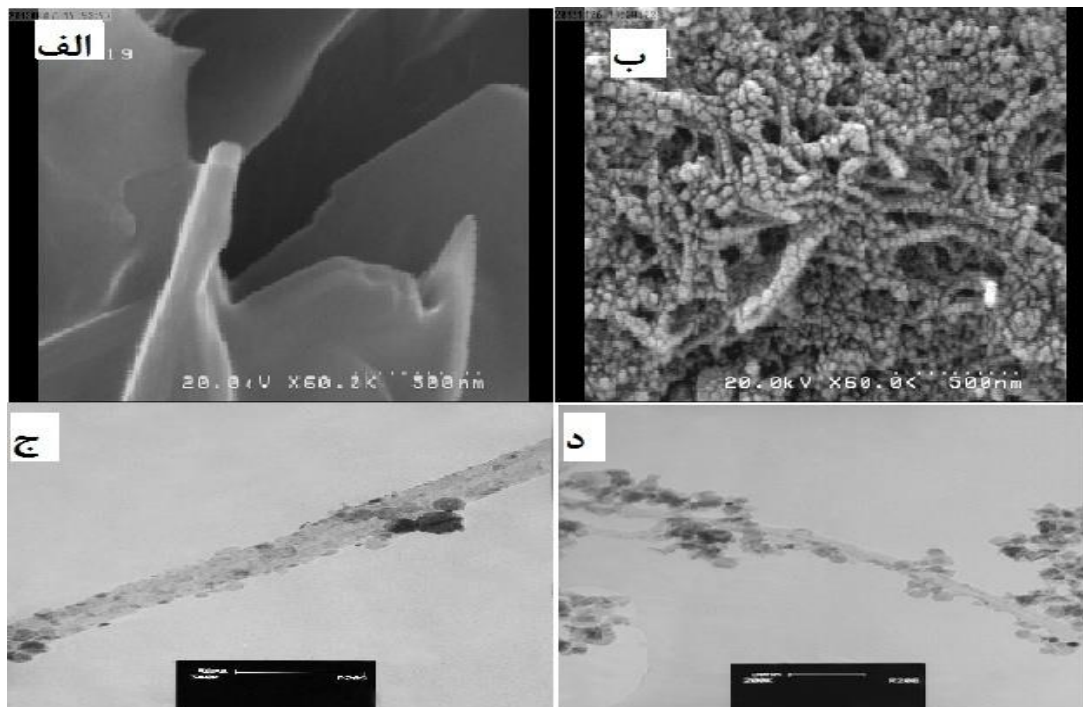
### ۲-۲-۳ حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ با استفاده از روش‌های مختلف

در واقع فرآیند فتوالکتروکاتالیستی (PEC) در سه شاخه اکسایش الکتروشیمیایی (رنگبری در حضور الکتروکاتالیستی و جریان الکتریکی، بدون نور فرابنفش) (EO)، فتوکاتالیست (رنگبری در حضور الکتروکاتالیستی و نور فرابنفش، بدون جریان الکتریکی) (PC) و فوتولیز مستقیم (رنگبری تنها در حضور نور فرابنفش، بدون الکتروکاتالیستی و جریان الکتریکی) پیشرفت می‌کند. لذا میزان تأثیرگذاری هر یک از این فرآیندها در رنگبری و تصفیه ماده رنگزای AR33 مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج با فرآیند فتوالکتروکاتالیستی مقایسه گردید. شکل ۷ ترتیب بازده‌های حاصله بر حسب رنگبری برای این چهار فرآیند را به‌طور زیر نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۷ مشخص است بازده رنگبری در فرآیند فتوالکتروکاتالیستی بیشتر از سایر فرآیندهاست و در مدت زمان ۵ دقیقه واکنش بازده رنگبری به صورت اکسایش الکتروشیمیایی <فتولیز> <فتوکاتالیست> <فتوالکتروکاتالیستی> می‌باشد.

### ۲-۳ حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۳۳ با آند MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti

#### ۱-۲-۳ ریخت شناسی سطح الکتروکاتالیست MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti

در شکل ۶ تصاویر FE-SEM و TEM سطح الکترودهای Ti و MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti نشان داده شده است، که تصویر الف مربوط به سطح تیتانیم و تصویر ب مربوط به سطح الکتروکاتالیست MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti می‌باشد. از مقایسه تصاویر الف و ب می‌توان نتیجه گرفت که لایه نشانی کامل سطح تیتانیم با کامپوزیت MWCNTs-TiO<sub>2</sub> صورت گرفته است. پوشش‌دهی سطح با کامپوزیت MWCNTs-TiO<sub>2</sub> برای واکنش‌های فتوکاتالیستی و فتوالکتروکاتالیستی به دلیل انجام این واکنش‌ها روی سطح کامپوزیت و شبکه نانو لوله‌های کربنی مفید است [۲۰]. همچنین تصاویر TEM تهیه شده از سطح الکتروکاتالیست و د نشان می‌دهند که نانو ذرات دی اکسید تیتانیم روی سطح و داخل نانولوله‌های کربنی را به خوبی پوشش داده‌اند [۱۷، ۳۵].

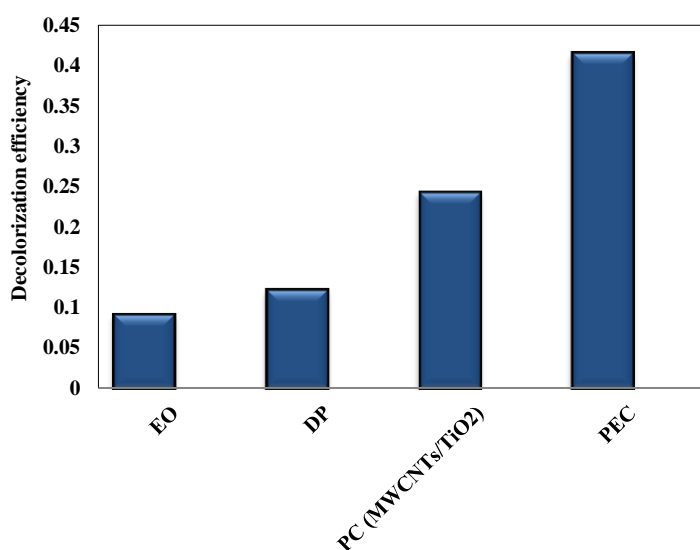


شکل ۶: تصاویر الف): FE-SEM الکتروکاتالیست تیتانیم (Ti)، ب) FE-SEM الکتروکاتالیست MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti، ج و د) تصاویر TEM الکتروکاتالیست MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti.

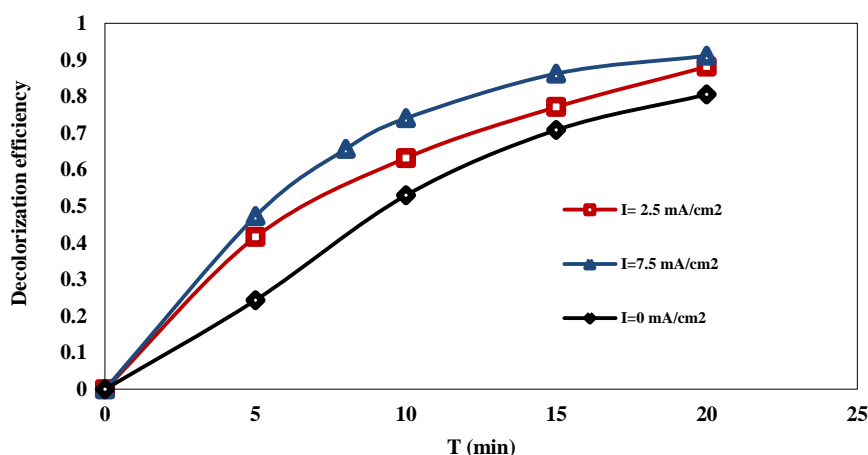
### ۳-۲-۳- اثر چگالی جریان

شکل ۸ اثر چگالی جریان را روی بازده رنگبری با استفاده از فرآیند فتوالکتروکاتالیستی نشان می‌دهد. از شکل مشخص است که بازده رنگبری در مدت زمان ۲۰ دقیقه با افزایش چگالی جریان اعمالی از صفر تا ۷,۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش می‌یابد، که نشان‌دهنده ارتباط خطی بین انتقال الکترون و تخریب ماده رنگزا می‌باشد. به عبارت دیگر، جفت‌های حفره - الکترون که توسط نور تولید شده‌اند در اثر اعمال ولتاژ به خوبی جدا می‌شوند و افزایش ولتاژ منجر به افزایش جداسازی جفت‌های حفره - الکترون تولید شده می‌گردد [۳۷، ۳۸].

میزان بازده حذف ماده رنگزا در مدت زمان ۵ دقیقه برای فرآیند فتوالکتروکاتالیستی ۴۱,۵۷٪ و برای فرآیندهای فتوکاتالیست، فتولیز و اکسایش الکتروشیمیایی در زمان مشابه به ترتیب ۲۴,۳۴٪، ۱۲,۲۸٪ و ۹,۲۲٪ می‌باشد. لازم به ذکر است که چگالی جریان و غلظت الکترولیت برای فرآیندهای فتوالکتروکاتالیستی و اکسایش الکتروشیمیایی ۲,۵ mA/cm<sup>2</sup> و ۱ g/l می‌باشند. این نتایج نشان می‌دهند که اعمال دانسیته جریان ۲,۵ mA/cm<sup>2</sup> به الکتروود MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti باعث افزایش قابل توجه بازده رنگبری شده است، که نشان‌دهنده اثر ترکیبی فتوکاتالیست با اکسایش الکتروشیمیایی می‌باشد [۳۶].



شکل ۷: مقایسه بازده حذف ماده رنگزای AR33 با استفاده از روش‌های مختلف (I=۲,۵ mA/cm<sup>2</sup> و C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l, Time=۵ min, C<sub>NaCl</sub>= ۱ g/l, pH=۵,۲) از روش‌های مختلف.



شکل ۸: اثر چگالی جریان روی حذف فتوالکتروکاتالیستی ماده رنگزای AR33 (C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l و C<sub>NaCl</sub>= ۱ g/l, pH=۵,۲).

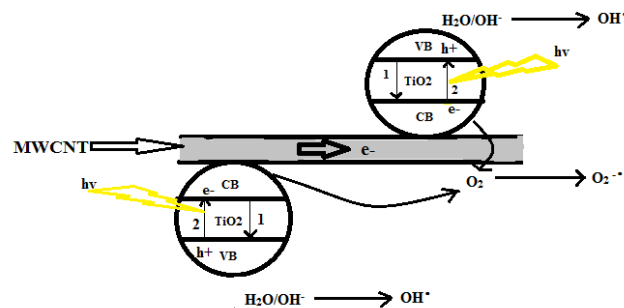


غیرمستقیم یعنی تولید گونه‌های شیمیایی از الکترولیت حامل اکسید شوند. در حضور الکترولیت NaCl گونه‌های کلر فعال از قبیل Cl<sup>•</sup>، Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> و HOCl/ClO<sup>-</sup> از اکسایش مستقیم کلر در سطح آند تولید می‌شوند و باعث تخریب ماده رنگزا می‌شوند.

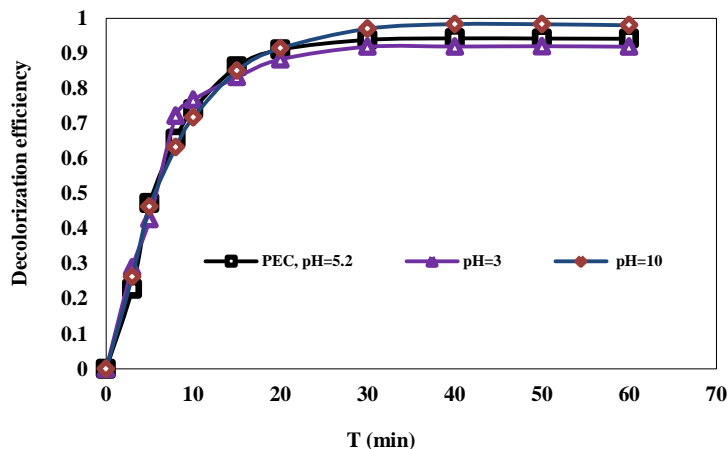
### ۳-۲-۴- اثر pH

بررسی اثر pH در محدوده ۳ تا ۱۰ روی حذف ماده رنگزای AR33 با ثابت نگه داشتن سایر عوامل در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حداقل ۹۰٪ رنگبری در مدت زمان ۲۰ دقیقه بدست می‌آید و حذف ماده رنگزای AR33 تحت شرایط اسیدی یا بازی فرق چندانی با هم ندارد. در محیط‌های قلیایی رادیکال‌های هیدروکسیل گونه‌های غالب موجود در محیط می‌باشند و باعث تسریع رنگبری می‌شوند. دلیل افزایش رنگبری در محیط اسیدی، انتقال بیشتر الکترون‌های نوار هدایت به سطح الکتروود کامپوزیتی MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti می‌باشد که با اکسیژن واکنش داده و منجر به افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند. بنابراین با توجه به نتایج، تنظیم pH برای فرآیند فتوالکتروشیمیایی با آند MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti لازم نیست [۴۱].

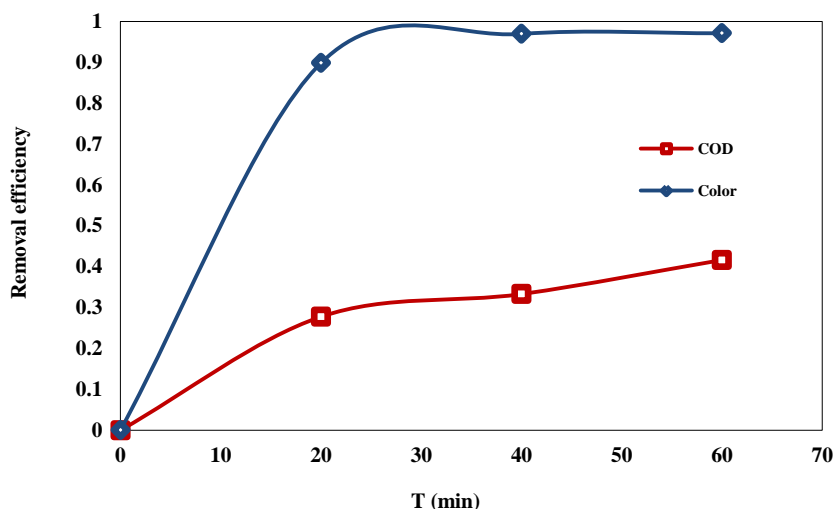
سازوکار حذف ماده رنگزا با فرآیند فوتوالکتروکاتالیستی و آند MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti در شکل ۹ نشان داده شده است. در اثر تابش پرتو فرابنفش، الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ذرات دی‌اکسید تیتانیوم منتقل می‌شود در نوار ظرفیت حفره با بار مثبت تولید می‌شود. در مورد الکتروود MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti نانولوله‌های کربنی به عنوان حساس‌کننده و پذیرنده الکترون‌های تحریک شده از باند هدایت TiO<sub>2</sub> در اثر تابش فرابنفش می‌باشند. بنابراین در فرآیند انتقال الکترون، طول عمر حفره‌ها و الکترون‌های تولید شده افزایش می‌یابد و باعث کاهش ترکیب مجدد جفت‌های حفره - الکترون تولید شده و افزایش بازده فرآیند فوتوالکتروکاتالیستی می‌گردد. الکترون‌های منتقل شده به MWCNTs می‌توانند با مولکول‌های اکسیژن ترکیب شده و تولید رادیکال‌های اکسیژن پراکساید O<sub>2</sub><sup>-•</sup> نمایند. حفره‌های تولید شده در نانو ذرات TiO<sub>2</sub> نیز می‌توانند با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید نمایند که منجر به تخریب ماده رنگزا می‌شوند. در این پژوهش، اعمال ولتاژ منجر به کاهش ترکیب مجدد حفره - الکترون و افزایش طول عمر آنها شده است [۳۹، ۴۰]. همچنین مولکول‌های ماده رنگزا می‌توانند از طریق الکترولیز



شکل ۹: شمای سازوکار فعال سازی الکتروود MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti در اثر پرتو فرابنفش [۳۹، ۴۰].



شکل ۱۰: اثر pH اولیه محلول روی حذف فوتوالکتروشیمیایی ماده رنگزا (I=۷,۵ mA/cm<sup>2</sup> و C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l, C<sub>NaCl</sub>= ۱g/l).



شکل ۱۱: مقایسه بین بازده حذف ماده رنگزا و COD (I=۷,۵ mA/cm<sup>2</sup> و C<sub>AR33</sub>=۳۰ mg/l, C<sub>NaCl</sub>= ۱ g/l, pH=۵,۲).

کربنی و کامپوزیت نانولوله‌های کربنی - دی اکسید تیتانیم با روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک انجام شد و پوشش‌های یکنواخت با چسبندگی خوب برای هر دو الکتروود به دست آمد.

۲- تصاویر FESEM و TEM گرفته شده از سطح الکتروودها حضور نانولوله‌های کربنی و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم را روی سطح تیتانیم تایید نمودند.

۳- در فرآیند الکتروولیز با آند MWCNTs/Ti تحت شرایط بهینه یعنی I=۵,۵ mA/cm<sup>2</sup> و C<sub>NaCl</sub>=۱ g/l, pH=۱۰، میزان رنگبری ۹۰٪ می‌باشد.

۴- بیشترین میزان رنگبری ۹۸٪ و COD (۴۱,۶۶٪) در شرایط بهینه یعنی pH=۵,۲، چگالی جریان ۷,۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان ۶۰ دقیقه با تصفیه فوتوالکتروکاتالیستی و آند MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti به دست آمد.

نتایج نشان دادند که هر دو الکتروود تهیه شده کارایی خوبی در حذف ماده رنگزا دارند و می‌توانند برای تصفیه پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرند.

### ۳-۲-۵- میزان تخریب ماده رنگزای AR33 با فرآیند فوتوالکتروکاتالیستی

در شکل ۱۱ میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD و میزان رنگبری نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است بازده رنگبری و COD به ترتیب ۹۸٪ و ۴۱,۶۶٪ می‌باشد. علت کمتر بودن بازده حذف COD در مقایسه با بازده حذف رنگبری تبدیل مولکول‌های ماده رنگزا به مولکول‌های آلی کوچک و اکسایش ناقص حدواسط‌های تولید شده توسط فرآیند فوتوالکتروکاتالیستی می‌باشد.

### ۴- نتیجه‌گیری

از داده‌های حاصل از این مقاله، که بررسی حذف الکتروشیمیایی و فوتوالکتروشیمیایی ماده رنگزای AR33 با استفاده از آند تیتانیمی پوشش داده شده با نانولوله‌های کربنی (MWCNTs) و کامپوزیت نانولوله‌های کربنی - دی اکسید تیتانیم (MWCNTs-TiO<sub>2</sub>/Ti) بوده است، نتایج زیر استنتاج می‌شود:

۱- ساخت الکتروودهای تیتانیمی پوشش داده شده با نانولوله‌های

### ۵- مراجع

1. S. Kim, S.K. Choi, B.Y. Yoon, S.K. Lim, H. Park, Effects of electrolyte on the electrocatalytic activities of RuO<sub>2</sub>/Ti and Sb-SnO<sub>2</sub>/Ti anodes for water treatment. *Appl. Catal B: Environ.* 97(2010), 135-141.
2. S. Y. Yang, Y. S. Choo, S. Kim, S. K. Lim, J. Lee, H. Park, Boosting the electrocatalytic activities of SnO<sub>2</sub> electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals. *Appl. Catal B: Environ.* 111-112(2012), 317-325.
3. Y. Feng, Y.-H. Cui, J. Liu, B. E. Logan, Factors affecting the electro-catalytic characteristics of Eu doped SnO<sub>2</sub>/Sb electrode. *J. Hazard. Mater.* 178(2010), 29-34.
4. J. He, H. Yu, B. Fugetsu, S. Tanaka, L. Sun, Electrochemical removal of bisphenol A using a CNT-covered polyester yarn electrode. *Sep. Purif. Technol.* 110 (2013) 81-85.
5. X. Li, S. Chen, L. Li, X. Quan, H. Zhao, Electrochemically enhanced adsorption of nonylphenol on carbon nanotubes: Kinetics and isotherms study. *J. Colloid. Interf. Sci.* 415(2014), 159-164.

6. Y. X. Liu, D. X. Yuan, J. M. Yan, Q. L. Li, T. Ouyang, Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 186(2011), 473-480.
  7. Y. Liu, J. Yan, D. Yuan, Q. Li, X. Wu, The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 218(2013), 81-88.
  8. Y. Wang, S. Sun, G. Ding, H. Wang, Electrochemical degradation characteristics of refractory organic pollutants in coking wastewater on multiwall carbon nanotube-modified electrode. *J. Nanomater.* 2012(2012), 3-7.
  9. M. Rivera, M. Pazos, M. Á. Sanromán, Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. *Desalination.* 274(2011), 39-43.
  10. H. Zhao, H. Song, Z. Li, G. Yuan, Y. Jin, Electrophoretic deposition and field emission properties of patterned carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 251(2005), 242-244.
  11. D. Zhang, C. Pan, L. Shi, H. Mai, X. Gao, Controllable synthesis and highly efficient electrocatalytic oxidation performance of SnO<sub>2</sub>/CNT core-shell structures. *Appl. Surf. Sci.* 255(2009), 4907-4912.
  12. Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis, characterization and evaluation of efficiency of new hybrid Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> nanocomposite as photocatalyst for decolorization of methyl orange using visible light irradiation. *Appl. Catal A: Gen.* 411-412(2012), 139-145.
  13. Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectrosc.* 92(2012), 148-153.
  14. C. H. Wu, C. Y. Kuo, S. T. Chen, Synergistic effects between TiO<sub>2</sub> and carbon nanotubes (CNTs) in a TiO<sub>2</sub>/CNTs system under visible light irradiation. *Environ. Technol.* 34(2013), 2513-2519.
  15. S.-M. Lam, J.-C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube nanocomposites for environmental applications: An overview and recent developments. *Fuller. Nanotub. Car. N.* 22(2013), 471-509.
  16. W. Jareenboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, Effects of multiwall carbon nanotubes in reducing microcrack formation on electrophoretically deposited TiO<sub>2</sub> film. *J. Alloys. Compd.* 476(2009), 840-846.
  17. J. Cho, S. Schaab, J. Roether, A. Boccaccini, Nanostructured carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> composite coatings using electrophoretic deposition (EPD). *J. Nanopart. Res.* 10(2008), 99-105.
  18. M. D. Ganji, M. Hesami, M. Shokry, S. Mahmoudi, Interaction between methanol and single-walled carbon nanotubes: Density functional theory study. *Phys B: Condens. Matter.* 406(2011), 1295-1299.
  19. Z. Li, B. Gao, G. Z. Chen, R. Mokaya, S. Sotiropoulos, G. Li Puma, Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO<sub>2</sub>) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties. *Appl. Catal B: Environ.* 110(2011), 50-57.
  20. M. I. Chen, F. j. Zhang, W. c. Oh, Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO<sub>2</sub> composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New. Carbon. Mater.* 24(2009), 159-166.
  21. E. R. Morales, N. R. Mathews, D. Reyes-Coronado, C. R. Magaña, D. R. Acosta, G. Alonso-Nunez, O. S. Martinez, X. Mathew, Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Sol. Energy.* 86(2012), 1037-1044.
  22. L. C. Chen, Y. C. Ho, W. S. Guo, C. M. Huang, T. C. Pan, Enhanced visible light-induced photoelectro-catalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 3884-3891.
  23. G. Hu, X. Meng, X. Feng, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles/carbon nanotubes nanofibers: preparation, characterization and photocatalytic properties. *J. Mater. Sci.* 42(2007), 7162-7170.
  24. H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, TiO<sub>2</sub>-Multiwalled Carbon Nanotube Heterojunction Arrays and Their Charge Separation Capability. *The. J. Phys. Chem C.* 111(2007), 12987-12991.
  25. A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, E. Jane Minay, M. S. P. Shaffer, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon.* 44(2006), 3149-3160.
  26. T. Talebi, B. Raissi, M. Haji, A. Maghsoudipour, The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 35(2010), 9405-9410.
  27. F. Nabizadeh Chianeh, J. Basiri Parsa, Degradation of azo dye in aqueous solution using Ti anode coated with MWCNTs-TiO<sub>2</sub>. *J. Iran. Chem. Soc.* 12(2015), 175-182.
  28. B. Aksakal, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of selenium. *Mater. Lett.* 76(2012), 177-180.
  29. K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. Xiong, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques. *Solid. State. Ionics.* 175(2004), 165-169.
  30. Y. Ding, C. Yang, L. Zhu, J. Zhang, Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO<sub>2</sub> film for degradation of benzotriazole. *J. Hazard. Mater.* 175(2010), 96-103.
  31. C. D. Vecitis, G. Gao, H. Liu, Electrochemical carbon nanotube filter for adsorption, desorption, and oxidation of aqueous dyes and anions. *The. J. Phys. Chem C.* 115(2011), 3621-3629.
  32. Z. Ai, P. Yang, X. Lu, Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method. *J. Hazard. Mater.* 124(2005), 147-152.
  33. M. Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, N. Uehara, T. Shirakashi, Electrochemical degradation of 17β-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochim. Acta.* 52(2007), 3242-3249.
۳۴. م. محمدی زاد، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، تعیین شرایط بهینه حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلیانیلین/اگرافن، تحت تابش نور مرئی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۴۲-۳۱.
35. Y. Zhao, Y. Hu, Y. Li, H. Zhang, S. Zhang, L. Qu, G. Shi, L. Dai, Super-long aligned TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube arrays. *Nanotechnology.* 21(2010), 505702(7pp).
  36. D. Wang, X. Li, J. Chen, X. Tao, Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> composite films for dye degradation, *Chem. Eng. J.* 198-199(2012), 547-554.
  37. X. S. Hua, Y. J. Zhang, N. H. Ma, X. F. Li, H. W. Wang, A new coral structure TiO<sub>2</sub>/Ti film electrode applied to photoelectrocatalytic degradation of Reactive Brilliant Red. *J. Hazard. Mater.* 172(2009), 256-261.
  38. J. H. Chang, A. V. Ellis, Y. H. Hsieh, C. H. Tung, S. Y. Shen, Electrocatalytic characterization and dye degradation

- of Nano-TiO<sub>2</sub> electrode films fabricated by CVD. *Sci. Total Environ.* 407(2009), 5914-5920.
39. Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han, X. Zhang, F. Shen, S. Deng, H. Xiao, X. Yang, G. Yang, H. Peng, Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview. *Chemosphere.* 88(2012). 145-154.
40. Y. Yu, J. C. Yu, C. Y. Chan, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Appl. Catal B: Environ.* 61(2005), 1-11.
41. N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, G. Chen, Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO<sub>2</sub> nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Eng. J.* 146(2009), 30-35.