



Hydrothermal Synthesis of Sn(Sb)O₂ Nanoparticles and Their Electrophoretic Coating on Commercial Pure Titanium for Electrocatalytic Degradation of Methylene Blue

Majid Shirouye^{1*}, Keyvan Raeissi¹ and Mousa Farhadian²

1- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

2- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran

* Corresponding author, Email: m.shiraviyeh@ma.iut.ac.ir

(Received: 30 March 2025; Revised: 8 May 2025; Accepted: 11 May 2025; Available online: 28 October 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Pollution of wastewater from textile, pharmaceutical, and agricultural industries has always been a serious environmental problem. Due to the complex structure of existing pollutants, traditional water treatment methods are often ineffective or have low efficiency. Electrocatalytic method, which is one of the advanced oxidation processes, has a very high ability to remove organic pollutants from industrial wastewater. Tin oxide inherently has good electrocatalytic properties, which can be improved by structural modification.

Materials and Methods: In this study, antimony-doped tin oxide nanoparticles were synthesized using the hydrothermal method. Structural studies of the particles were carried out by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. These nanoparticles were coated on commercial pure titanium samples using electrophoretic method and the coating properties were investigated by surface evaluations and electrochemical methods (electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry). Their electrocatalytic performance was evaluated using methylene blue pigment as a standard pollutant.

Results: Sn(Sb)O₂ nanoparticles were successfully obtained by a hydrothermal method and their structure was confirmed by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, and fourier transform infrared spectroscopy. Surface and coating thickness examinations by scanning electron microscope showed the high quality of the electrophoretic coating.

Conclusion: The fabricated electrode showed 66 and 89 % degradation efficiency in sodium sulfate and potassium chloride solutions containing 5 ppm methylene blue, respectively, within 2 hours.

Keywords: Sn(Sb)O₂ nanoparticles, Hydrothermal synthesis, Electrophoretic coating, Electrocatalyst, Methylene blue.

How to Cite: Shirouye M, Raeissi K, Farhadian M. Hydrothermal synthesis of Sn(Sb)O₂ nanoparticles and their electrophoretic coating on commercial pure titanium for electrocatalytic degradation of methylene blue. J Adv Mater Eng. 2026;45(1):17–31. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1121>





مواد پیشرفته در مهندسی

صفحه خانگی فصلنامه: <https://jame.iut.ac.ir/>

شاپا الکترونیکی: ۲۴۲۳-۵۷۳۳

شاپا: X: ۶۰۰-۲۲۵۱



مقاله پژوهشی

سنتز هیدروترمال نانوذرات Sn(Sb)O_2 و پوشش دهی الکتروفوریتیک آن‌ها روی تیتانیوم خالص تجاری برای تخریب الکتروکاتالیستی متیلن بلو

مجید شیرویه^{*۱}، کیوان رئیسی^۱ و موسی فرهادیان^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: m.shiraviyeh@ma.iut.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۱/۱۰، بازنگری: ۱۴۰۴/۲/۱۸، پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۲۱، انتشار: ۱۴۰۴/۸/۶)

چکیده

مقدمه و اهداف: آلودگی پساب‌های حاصل از صنایع نساجی، دارویی و کشاورزی، همواره یکی از مشکلات جدی در زمینه محیط زیست بوده است. با توجه به ساختار پیچیده آلاینده‌های موجود، روش‌های سنتی تصفیه آب اغلب موثر نبوده و یا کارایی پایینی دارند. روش الکتروکاتالیستی که یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است، دارای قابلیت بسیار بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌های صنعتی است. اکسید قلع، به‌طور ذاتی دارای خاصیت الکتروکاتالیستی مناسبی است که با اصلاح ساختاری می‌توان این ویژگی را در آن بهبود بخشید.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، نانوذرات اکسید قلع دوپ شده با آنتیموان (Sn(Sb)O_2)، با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند. بررسی‌های ریزساختاری ذرات توسط پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. این نانوذرات با استفاده از روش الکتروفوریتیک روی زیرلایه‌های تیتانیوم خالص تجاری پوشش داده شد و خواص پوشش، توسط ارزیابی‌های سطحی و آزمون‌های الکتروشیمیایی (طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و ولتاژمتری چرخه‌ای) بررسی شد. سپس عملکرد الکتروکاتالیستی آن‌ها با تخریب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی، به‌عنوان آلاینده استاندارد، ارزیابی شد.

یافته‌ها: نانوذرات Sn(Sb)O_2 به روش هیدروترمال سنتز و ساختار آن‌ها توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ تایید شد. بررسی‌های سطح و ضخامت پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، کیفیت بالای پوشش الکتروفوریتیک را نشان دادند.

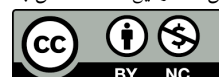
نتیجه‌گیری: الکتروکاتالیست ساخته شده در مدت دو ساعت، بازده تخریب ۶۶ و ۸۹ درصد، به‌ترتیب در محلول‌های سدیم سولفات و پتاسیم کلرید حاوی ۵ ppm متیلن بلو نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات Sn(Sb)O_2 ، سنتز هیدروترمال، پوشش‌دهی الکتروفوریتیک، الکتروکاتالیست، متیلن بلو.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۵ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر

مجاز است:



Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

۱- مقدمه

تشدید فعالیت‌های صنعتی از نیمه دوم قرن نوزدهم و در طول قرن بیستم، باعث آلودگی شدید محیطی با پیامدهای شگرف در هوا، آب و خاک شده است (۱). در این میان، آلودگی آب در اثر ورود پساب‌های رنگدانه ناشی از صنایع چاپ و رنگرزی، کشاورزی و دارویی بحرانی‌ترین مسئله جاری است. این آلاینده‌ها می‌توانند از طریق بسترهای مختلف به مناطق بسیار دور منتقل شده و در نهایت بر مصرف‌کنندگان انسانی تاثیر بگذارند. روش‌های سنتی و پیشرفته مختلفی برای تصفیه آب‌های آلوده وجود دارد. اگرچه روش‌های سنتی تصفیه فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی دارای ویژگی‌ها و مزایای متفاوتی هستند، اما بازده پایینی دارند و هزینه‌بر هستند (۲). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایندهای ازن‌زنی و فرایندهای اکسیداسیون آندی الکتروشیمیایی، به دلیل پتانسیل بالایی که دارند، توجه زیادی را در زمینه حذف مواد آلی به خود جلب کرده‌اند. استفاده از این فناوری‌ها می‌تواند جایگزین روش‌های سنتی برای تصفیه پساب، با بهره‌مندی از مزایایی مانند عملکرد عالی تصفیه پساب، تجهیزات ساده، فضای کم، تطبیق‌پذیری، سازگاری با محیط زیست و اثربخشی هزینه باشد. این فرایندها به‌طور ویژه برای فاضلاب‌های شهری و صنعتی حاوی آلاینده‌های آلی نسوز و یا سمی مانند آفت‌کش‌ها مناسب هستند (۳).

اصطلاح اکسیداسیون الکتروکاتالیستی، به یک واکنش الکترولیتی در آند اشاره دارد که توسط کاتالیزورهای فاز جامد انجام می‌شوند. کاتالیزورها، موادی هستند که روی الکترودها پوشش داده می‌شوند و یا الکترودها به این مواد آغشته شده و به‌عنوان دهنده و یا گیرنده الکترون عمل می‌کنند (۴ و ۵). بسته به ترکیب پساب و نوع الکترولیت، گونه‌های واکنش‌پذیر احتمالی به گونه‌های رادیکال آزاد فعال (مانند $\text{OH}^\bullet$ ، $\text{Cl}^\bullet$ ، $\text{O}_2^\bullet$ ، $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ، $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و گونه‌های غیرفعال (مانند Cl^- ، CO_3^{2-} ، O_2 ، SO_4^{2-} و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) تقسیم‌بندی می‌شوند (۶). در الکترولیت حاوی کلرید، فعالیت الکتروکاتالیستی به دلیل تولید موثر رادیکال‌های کلر است. درحالی‌که الکترولیت‌های حاوی سولفات و پرکلرات،

واکنش‌های الکتروکاتالیستی را به واسطه رادیکال‌های هیدروکسیل القا می‌کنند؛ بنابراین نوع الکترولیت منجر به ارائه فعالیت‌های الکتروکاتالیستی متفاوت برای یک الکتروود خاص می‌شود (۷).

کارایی یک فرایند اکسیداسیون، به‌طور مستقیم به خواص مواد آند بستگی دارد که عمدتاً شامل الکترودهای فلزات گران‌بها، الکترودهای پایه کربن مانند آند گرافیت و الماس دپ شده با بور^۱، آندهای اکسید فلزی (SnO_2 ، PbO_2 ، IrO_2 و RuO_2) و آندهای پایدار ابعادی^۲ می‌شوند (۸ و ۹). در میان الکترودهای اکسید فلزی، الکترودهای SnO_2 به دلیل هزینه کم و اورپتانسیل نسبتاً بالا برای واکنش رهایش اکسیژن^۳، یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها در تصفیه الکتروشیمیایی محسوب می‌شوند. سطح الکتروود SnO_2 به‌عنوان یک آند غیرفعال، لایه‌ای از رادیکال‌های هیدروکسیل با جذب ضعیف تولید می‌کند که می‌توانند مواد آلی موجود در محلول را به‌طور غیرانتخابی، توسط اکسیداسیون مستقیم و یا غیرمستقیم به CO_2 و H_2O اکسید کنند (۱۰ و ۱۱). با این حال این الکترودها دارای مشکلاتی مانند عمر مفید کوتاه هستند؛ بنابراین، در سال‌های اخیر، محققان مجموعه‌ای از مطالعات را بر دپ کردن این الکترودها انجام داده‌اند. این مطالعات نشان می‌دهند که الکترودهای SnO_2 دپ شده با Sb عملکرد الکتروکاتالیزوری عالی دارند (۱۲). همچنین رسانایی و فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای Ti/SnO_2 را می‌توان با اضافه کردن مواد افزودنی مانند B، Bi، F و به‌ویژه Sb در کاربردهای الکتروشیمیایی بهبود بخشید (۱۳).

روش هیدروترمال یکی از متداول‌ترین روش‌های مبتنی بر واکنش انحلال برای سنتز نانومواد است. در این روش، تشکیل نانومواد می‌تواند در محدوده دمایی وسیعی، از دمای اتاق تا دمای بسیار بالا، اتفاق بیفتد. برای کنترل مورفولوژی موادی که باید آماده شوند، بسته به فشاربخار ترکیب اصلی در واکنش، می‌توان از شرایط فشار کم یا فشار بالا استفاده کرد. در سنتز هیدروترمال، ترکیبات نانو را می‌توان به خوبی از طریق فاز مایع یا واکنش‌های شیمیایی چندفازی کنترل کرد (۱۴). منگ لی و همکاران (۱۵)، نانوذرات SnO_2 دپ شده با Sb (Sn(Sb)O_2) را به روش

تخریب مواد آلی را بررسی کردند. در نهایت، این نتیجه به دست آمد که مقدار ناخالصی بهینه ۱۰ درصد Sb در الکتروکاتالیست Ti/Sn(Sb)O_2 ، بهترین عملکرد کاتالیزوری و دوام را برای تجزیه الکتریکی مواد آلی در الکترولیت حاوی ۱۰ گرم بر لیتر کلرید، به نمایش گذاشته است. چوی و همکاران (۲۰)، فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیستهای Sn(Sb)O_2 و Sn(Ta)O_2 را برای تخریب ترکیبات حاوی فنل در الکترولیت های سدیم سولفات و سدیم کلرید مقایسه کردند. نتایج آن ها نشان داد که الکتروکاتالیست Sn(Sb)O_2 خواص الکتروکاتالیستی مشابهی دارند و عملکرد Sn(Sb)O_2 در الکترولیت حاوی سولفات بهتر است. در حالی که Sn(Ta)O_2 در الکترولیت کلریدی دارای عملکرد بهتری است.

ساخت آندهای پایدار با خواص ساختاری مطلوب و ویژگی های ارتقاء یافته الکتروکاتالیستی، چالش اصلی در تصفیه پساب های واقعی است. با وجود روش های مختلفی که برای تثبیت نانوذرات Sn(Sb)O_2 روی زیرلایه های مختلف فلزی و اکسیدی به کار گرفته شده است، مطالعات بیشتری بر خواص نانوذرات Sn(Sb)O_2 و استفاده کارآمد از آندهای ساخته شده لازم است. در این پژوهش، روش پوشش دهی الکتروفوریتیک برای تثبیت نانوذرات Sn(Sb)O_2 روی زیرلایه تیتانیوم انتخاب شده است. با توجه به خواص خوردگی بسیار عالی تیتانیوم و ویژگی های الکتروکاتالیستی برجسته نانوذرات Sn(Sb)O_2 ، انتظار می رود آندهای ساخته شده بازده بالایی را برای تخریب الکتروکاتالیستی متیلن بلو ارائه دهند.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز نانوذرات Sn(Sb)O_2

برای سنتز نانوذرات Sn(Sb)O_2 ، از کلرید قلع پنج آبه $(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ و کلرید آنتیموان (SbCl_3) برند سیگما آلدريج به عنوان پیش ماده استفاده شد. مطابق با کار دونگ ووک و همکاران (۱۹)، $\frac{n_{\text{sb}}}{n_{\text{sn}} + n_{\text{sb}}} = 0.075$ ، انتخاب شد. فرایند سنتز به روش هیدروترمال معمول، در یک اتوکلاو از جنس فولاد

هیدروترمال با مقادیر دوپ مختلف Sb سنتز کردند و نشان دادند که یون های Sb^{3+} توسط H_2O_2 به Sb^{5+} اکسید می شوند. سپس یون های Sb^{5+} وارد شبکه SnO_2 شده تا جایگزین یون های Sn^{4+} شوند، زیرا شعاع یونی Sb^{5+} کوچک تر از Sn^{4+} است. کاروپاسمی و همکاران (۱۶)، نانوذرات Sn(Sb)O_2 را به روش های سل-ژل، سونوشیمیایی و هیدروترمال با غلظت ۸ درصد Sb به عنوان فوتوآند برای کاربرد سل خورشیدی سنتز کردند. نتایج نشان داد که نانوذراتی که با روش هیدروترمال سنتز شدند، کارایی بهتری را نشان داده اند. مایندی و همکاران (۱۷)، نانوذرات Sn(Sb)O_2 با ۵ درصد وزنی Sb را به روش هیدروترمال ساده سنتز کردند. طیف جذب UV، نشان داد که فاصله باند از ۳/۴۳ به ۳/۲۹ الکترون ولت کاهش یافته است؛ بنابراین، امکان افزایش رسانایی الکتریکی با فرآیند دوپ شدن وجود داشت.

چیان و همکاران (۲)، نانوذرات SnO_2 را روی سطح زیرلایه Ti به روش رسوب الکتروفوریتیک جهت تهیه نانوالکتروکاتالیست Ti/SnO_2 پوشش دادند. نتایج تجربی نشان داد که در بهترین شرایط، میزان رنگ زدایی ۹۳/۲ درصد را می توان در ۱۶ دقیقه به دست آورد. یانگ یون آن و همکاران (۷)، رفتار الکتروکاتالیستی و عملکرد تعدادی آندهای اکسیدی دوپ شده با فلزات مختلف را در الکترولیت های پر کاربرد $(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaClO}_4 \text{ و } \text{NaCl})$ ، بررسی کردند. پوشش Sn(Sb)O_2 در الکترولیت های سولفات و پرکلرات، به دلیل تولید موثر رادیکال های هیدروکسیل و در الکترولیت کلریدی به دلیل تولید رادیکال های کلر، فعالیت الکتروکاتالیستی عالی برای تخریب فنل از خود نشان داد. به طور خاص، فعالیت الکتروکاتالیستی بالای Sn(Sb)O_2 در تمام الکترولیت های مورد استفاده حفظ شد. سو یانگ ینگ و همکاران (۱۸)، مطالعه ای را با هدف جستجوی مواد ناخالص موثر و ترکیبات بهینه آن ها برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست SnO_2 برای تخریب آلاینده های آبی انجام دادند. برای این منظور، Sb به عنوان ناخالصی اولیه برای SnO_2 معرفی شد. دونگ ووک و همکاران (۱۹)، تاثیر محتوای Sb بر رفتار الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیستهای Ti/Sn(Sb)O_2 برای

پلیمره شده اضافه شد و حمام برای مدت ۲۴ ساعت، تحت چرخش روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آماده سازی حمام، یک سل دوالکترودی شامل نمونه تیتانیوم، به عنوان الکترود کار و دو توری تیتانیوم، به عنوان الکترودهای مقابل راه اندازی شد. الکترود کاری به قطب منفی منبع تغذیه و توری های تیتانیوم به قطب مثبت آن وصل شدند. فرایند پوشش دهی، در ولتاژ ۳۰ ولت و به مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شد. پوشش های به دست آمده، به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شدند.

۳-۲- مشخصه یابی

ساختار کریستالی ذرات سنتز شده، توسط آزمون پراش پرتو ایکس^۴ (Philips X'pert) با پرتو $\text{CuK}\alpha$ در دامنه 2θ از ۲۰ تا ۹۰ درجه و اندازه کریستالیت ها توسط فرمول شرر (رابطه ۱) محاسبه شد. همچنین پیوندهای ساختاری نانوذرات توسط آزمون طیف-سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^۵ (Bruker) بررسی شد. بررسی مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (Philips XL 30) و آنالیز عناصر موجود با طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس^۷ (Philips XL 30)، انجام شد. زبری سطح پوشش در طول ۵ میلی متر، توسط دستگاه زبری سنج اِپتیکی^۸ اندازه گیری شد و کمیت های R_a ، R_z و R_y محاسبه شد.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

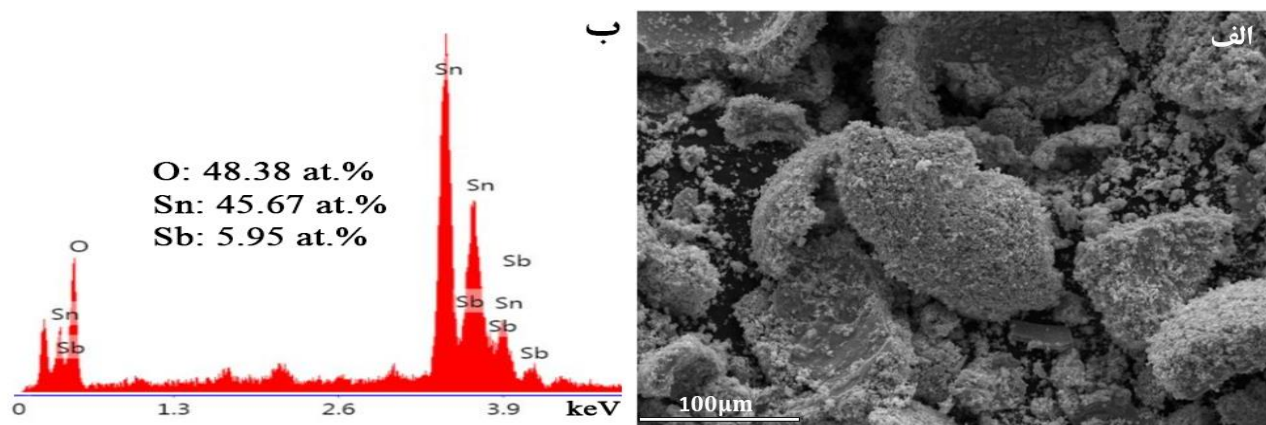
که در رابطه (۱)، λ طول موج لامپ مس ($1.54 \text{ \AA}$)، β پهن شدگی پیک در نصف ارتفاع آن، θ زاویه براگ و K ثابت و مقدار آن برابر ۰/۹ است.

ارزیابی های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو/گالوانواستات (AG&G مدل ۲۶۳ A) در دو محیط سدیم سولفات و پتاسیم کلرید، به وسیله طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۹ در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز، ولتاژتری چرخه ای در نرخ های روبش ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۳ ولت و ولتاژتری روبش خطی^{۱۰} در محدوده پتانسیل ۰ تا ۳ ولت نسبت به الکترود مرجع کلرید نقره

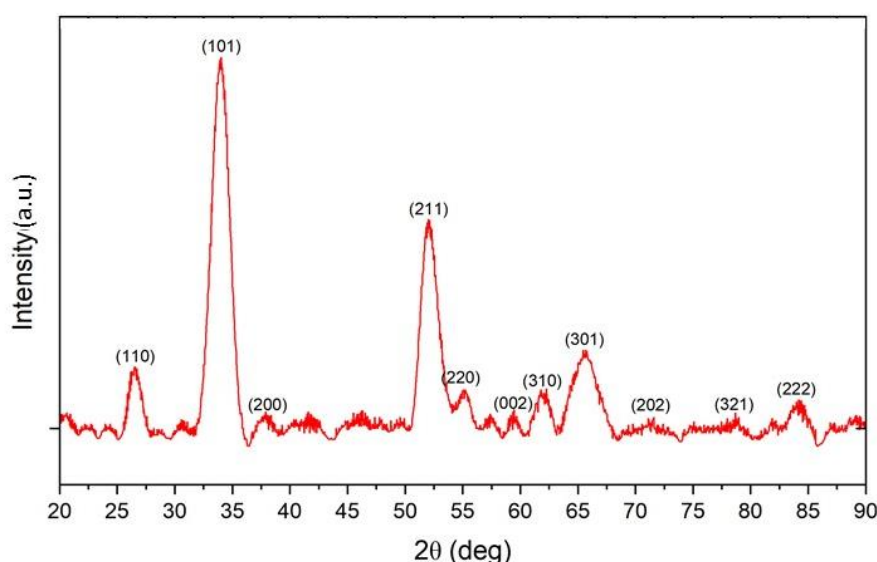
زنگزن آستیتی که حجم تفلون آن ۳۵۰ میلی لیتر بود، انجام شد. مطابق با کاروپاسمی و همکاران (۱۶)، ابتدا ۴۰ میلی لیتر اتانول ۹۶ درصد (برند دکتر مجلی)، درون یک بشر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر قرار گرفت و سپس ۰/۱۲۷ گرم کلرید آنتیموان و ۱/۷۵۰ گرم کلرید قلع به آن اضافه شد و تحت هم زدن مکانیکی برای مدت ۱۵ دقیقه، کلریدها کاملاً حل شدند. سپس ۱۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد و محلولی سفیدرنگ و یکنواخت به دست آمد. در ادامه برای افزایش pH حمام، محلول ۴ مولار سدیم هیدروکسید به حمام تزریق شد و pH آن در مقدار ۱۰ تنظیم شد. محلول نهایی درون اتوکلاو منتقل و درب آن با واشر سیلیکونی کاملاً مهر و موم شد. سپس اتوکلاو درون آون پیش-گرم شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت تا سنتر در دما و فشار بالا انجام شود. پس از آن، محلول نهایی حاوی نانوذرات Sn(Sb)O_2 توسط دستگاه سانتریفیوژ برای چندین مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. پودر به دست آمده درون آون با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت ذرات اکسیدی حاصل، درون کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد و نرخ گرمایش ۵ درجه بر دقیقه، به مدت دو ساعت کلسینه شدند.

۲-۲- پوشش دهی الکتروفوریتیک

نمونه های تیتانیوم به صورت دیسکی شکل، با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۶ و ۳ میلی متر توسط دستگاه وایرکات برش داده شد و برای برقراری اتصال در ضخامت سوراخکاری شدند. سپس سطوح آن ها با کاغذ سنباده (کاربید سیلیسیوم) تا شماره ۱۲۰۰ آماده شده و با آب و اتانول شسته و در هوا خشک شدند. برای آماده سازی حمام الکتروفوریتیک، ۰/۳ گرم از ذرات اکسیدی به همراه ۰/۰۲ گرم پلی اتیلن ایمین (برند مرک آلمان) درون یک کاپ پلیمری قرار گرفتند و ۵۰ میلی لیتر اتانول مطلق (برند سیگما آلد ریچ) به آن ها اضافه شد. سپس فرایند آسیاب مکانیکی تر برای مدت هشت ساعت با سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اتمام فرایند، ۰/۰۵ میلی گرم ید به حمام حاوی ذرات



شکل ۱- (الف) تصویر SEM و (ب) آنالیز عنصری EDS پودرهای سنتز شده.



شکل ۲- طیف XRD پودرهای سنتز شده.

که در رابطه (۲)، %Deg بیانگر درصد تخریب، C_0 غلظت اولیه متیلن بلو و C غلظت آن پس از تخریب است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار نانوذرات

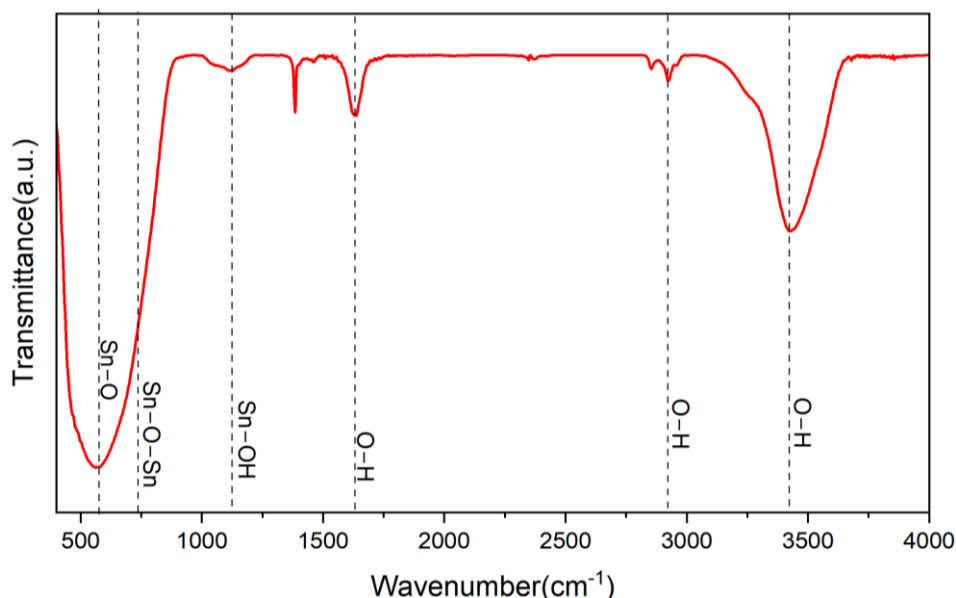
تصویر SEM و آنالیز EDS مربوط به ذرات Sn(Sb)O_2 در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. آنالیز EDS نشان می‌دهد که درصد مشارکت آنتیموان در ساختار اکسید (~۶ درصد اتمی)، در حدود مقادیر افزوده شده است. الگوی XRD ذرات در شکل (۲)، نشان

اشباع از یون کلرید، انجام شد. ارزیابی خواص الکتروکاتالیستی پوشش توسط یک سل دوالکترودی در حضور ۵ ppm متیلن بلو، به عنوان رنگدانه و در دو محیط ۰/۱ مولار سدیم سولفات و ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید به عنوان الکترولیت‌های پشتیبان، در حجم ۵۰ میلی‌لیتر در ولتاژ ثابت ۵ ولت و به مدت دو ساعت انجام شد. برای دقت بیشتر، هر آزمون سه بار تکرار شد. بازده فرایند تخریب الکتروکاتالیستی، توسط اندازه‌گیری شدت طیف نور مرئی و با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$\% \text{Deg} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۱- پارامترهای کریستالی سلول واحد کاسیتريت Sn(Sb)O_2 و محاسبه شده از الگوی XRD

نمونه	a=b (Å)	c (Å)	V _{uc} (Å ³)
کاسیتريت	۴,۷۳۷۰	۳,۱۸۵۰	۷۱,۴۶۸۸
Sn(Sb)O_2	۴,۷۲۲۵	۳,۱۶۰۶	۷۰,۴۸۷۷

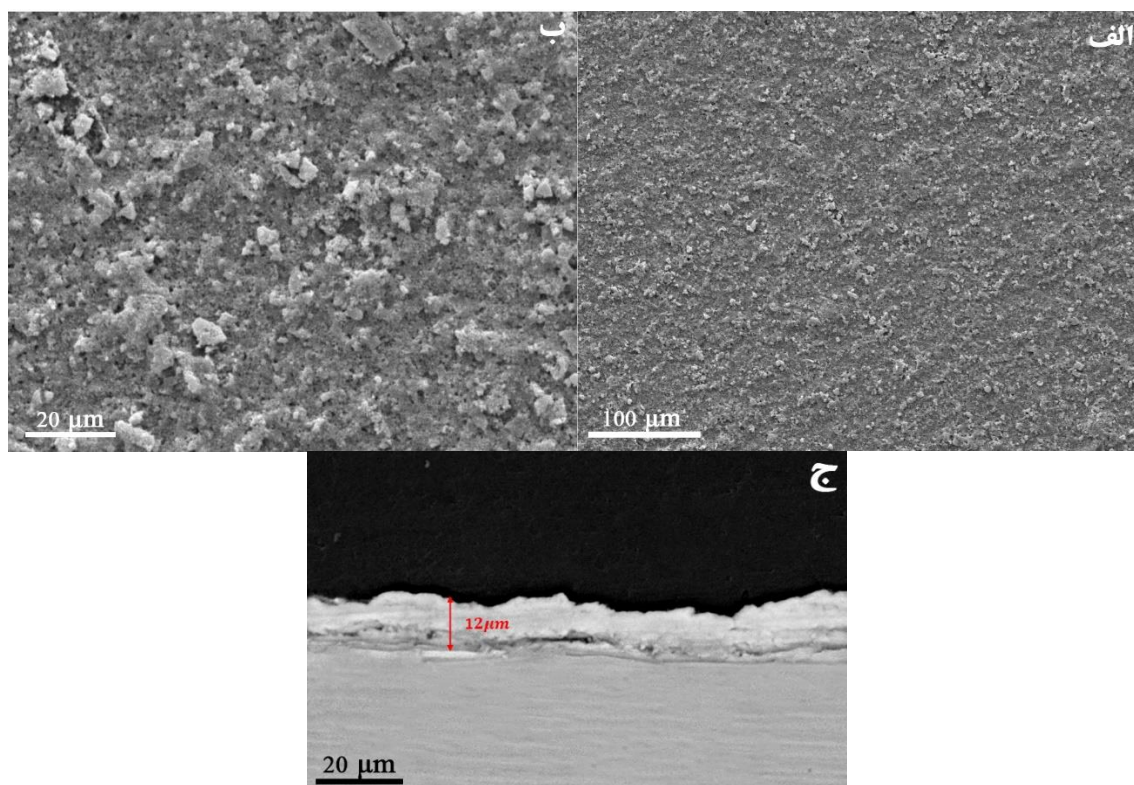


شکل ۳- طیف FTIR پودرهای سنتز شده.

انقباض اندکی در ساختار ایجاد کرده‌اند. پهنای زیاد پیک‌ها نشان- دهنده نانوساختار بودن ذرات Sn(Sb)O_2 است. مطابق با رابطه شرر، اندازه کریستالیت‌های نانوذرات Sn(Sb)O_2 در حد ۵/۵۲ نانومتر به‌دست آمد.

شکل (۳)، طیف FTIR نانوذرات Sn(Sb)O_2 را نشان می‌دهد که از نوارهای ارتعاشی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} رسم شده است. مطابق با گزارش‌های معماری و همکاران (۲۱)، پیوند مربوط به Sn-O در عدد موج ۶۱۰ cm^{-1} و ارتعاش نامتقارن Sn-O-Sn در عدد موج ۷۴۰ cm^{-1} ظاهر شده و به علت نزدیکی موقعیت این دو پیک، درهم ادغام شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت این پیک‌ها به میزان قابل توجهی بالا است که نشان‌دهنده دانسیته بیشتر این نوع پیوندها است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عمده پیوندهای مربوط به ساختار SnO_2 شکل گرفته‌اند. مطابق با گزارش تیروکاجی و همکاران (۲۲)، پیوندهای O-H

می‌دهد که ذرات Sn(Sb)O_2 با ساختار تتراهدرال روتایل با موفقیت سنتز شده‌اند. تمامی پیک‌های نشان داده شده در این الگو، مربوط به ساختار کاسیتريت^{۱۱} (SnO_2) مطابق با کارت JCPDS با شماره ۷۴۳۴-۹۰۰-۹۶ هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ پیک اضافی مربوط به اکسید آنتیموان در الگو یافت نمی‌شود که بیان‌گر این است که اتم‌های آنتیموان به‌طور کامل در ساختار کاسیتريت دوپ شده و ساختار کریستالی جداگانه اکسیدی را تشکیل نمی‌دهند. پارامترهای کریستالی مربوط به شبکه کاسیتريت و ذرات Sn(Sb)O_2 در جدول (۱) ارائه شده است. تغییرات حجم سلول واحد شبکه کاسیتريت، نشان می‌دهد که اتم‌های آنتیموان درون ساختار قرار گرفته و منجر به تغییر حجم شبکه شده‌اند. با توجه به این که شعاع یونی Sn^{4+} نزدیک به Sb^{5+} و Sb^{3+} است، عنصر آنتیموان در میزان افزوده شده درون ساختار کاسیتريت، به راحتی جایگزین یون‌های Sn^{4+} شده و



شکل ۴- تصاویر SEM در بزرگنمایی (الف) ۲۰۰ و (ب) ۱۰۰۰ و (ج) ۱۰۰۰ از سطح مقطع پوشش.

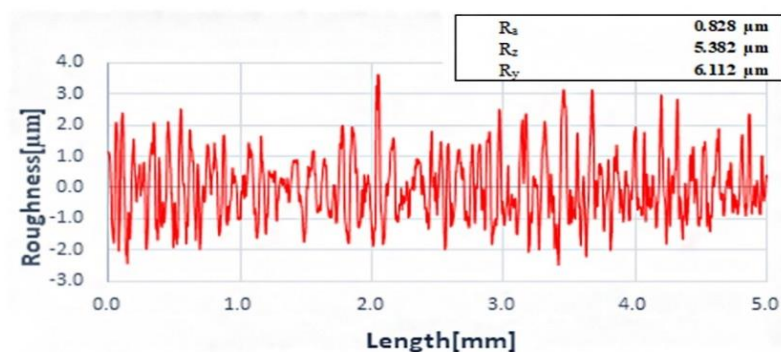
همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش در تمام نقاط، اتصال مناسبی به زیرلایه دارد که نشان می‌دهد ذرات با سرعت مناسبی روی زیرلایه قرار گرفته و لذا پوششی با ساختار منظم و یکنواخت تشکیل می‌دهند. همچنین ضخامت پوشش، تغییرات زیادی ندارد و با توجه به شکل (۴-ج)، میانگین ضخامت در حدود ۱۲ میکرومتر ارزیابی می‌شود.

پروفایل زبری سطح پوشش در شکل (۵) نشان داده شده است. از میان پارامترهای زبری محاسبه شده، پارامتر R_a زبری محاسباتی است که میانگین اختلاف بین ارتفاع متوسط سطح و ارتفاع هر نقطه را نشان می‌دهد؛ بنابراین، این پارامتر مناسب‌ترین توصیف را از تغییرات زبری سطح ارائه می‌دهد (۲۳). مقدار R_a به دست آمده از این نمودار، برابر 0.828 میکرومتر است که نشان می‌دهد سطح پوشش دارای زبری بسیار کم در مقیاس میکرومتر است. این مقدار R_a در حدود مقادیر به دست آمده از کار فرهادیان و همکاران (۲۴)، مربوط به پوشش‌های الکتروفوریتیک کامپوزیتی زیرکونیا/سیلیکا روی زیرلایه فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L است؛

مربوط به گروه هیدروکسیل که در اثر جذب رطوبت از هوا در ساختار حضور دارند، در نوار ارتعاشی 3330 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک‌های ضعیف‌تر در نوارهای 2920 cm^{-1} و 1625 cm^{-1} این مشاهده را تایید می‌کنند. همچنین پیوندهای مربوط به Sn-OH در نوار ارتعاشی 1125 cm^{-1} قابل مشاهده است که نشان می‌دهد گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات جذب می‌شوند.

۳-۲- بررسی مورفولوژی پوشش

شکل (۴)، تصاویر SEM از پوشش‌های حاصل از الکتروفوریتیک نانوذرات Sn(Sb)O_2 در دو بزرگنمایی ۵۰ (الف) و ۱۰۰۰ (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، نانوذرات به صورت یکنواخت و منظم روی زیرلایه تیتانیوم قرار گرفته‌اند و یک پوشش یکنواخت را تشکیل داده‌اند. ساختار پوشش کاملاً همگن بوده و غیریکنواختی ساختاری در آن دیده نمی‌شود و این موضوع با تصویر سطح مقطع پوشش (شکل ۴-ج) مطابقت دارد.



شکل ۵- نمودار زبری سطح پوشش.

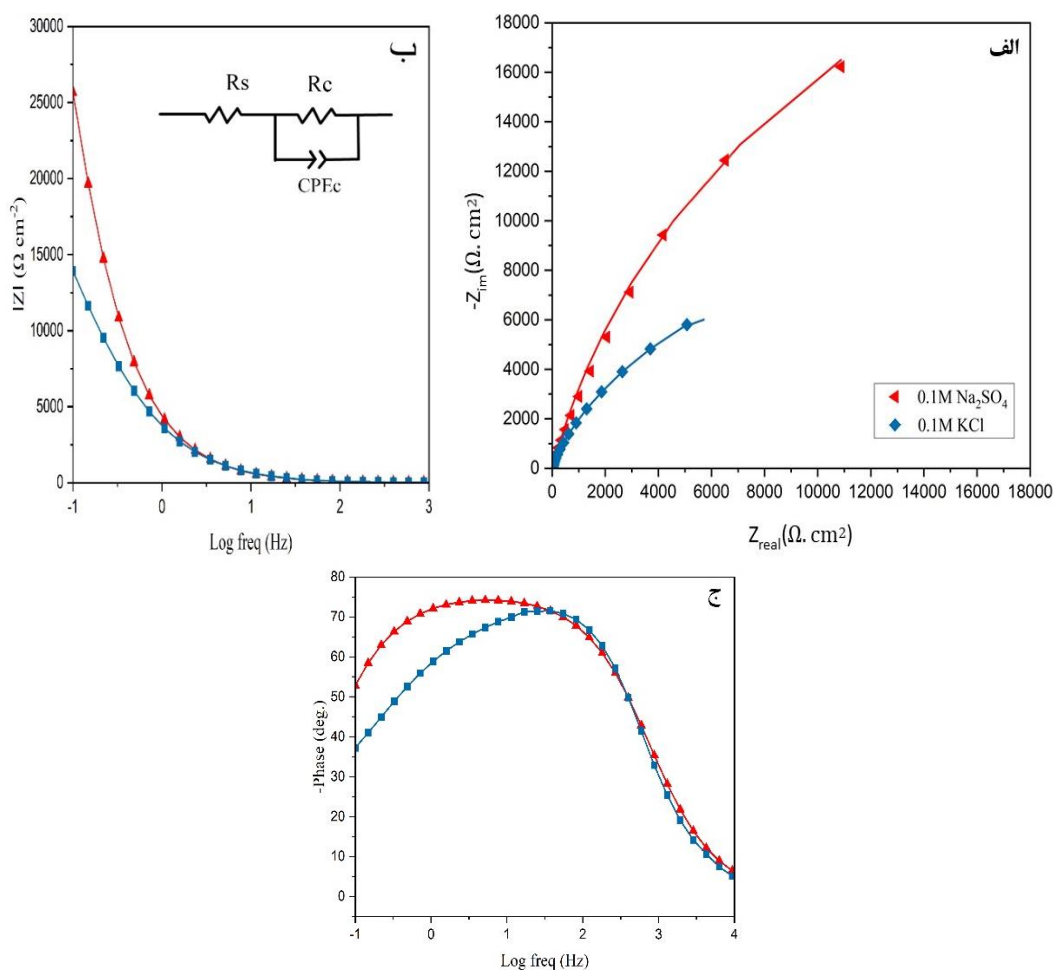
بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش تشکیل‌شده دارای خواص سطحی عالی و زبری بسیار پایینی است. از طرفی، فرایند تخریب الکتروکاتالیستی یک فرایند فصل‌مشرکی و وابسته به سطح پوشش است. براین اساس، هرچه زبری سطح پوشش بیشتر باشد، سطح ویژه آن برای انجام فعالیت‌های الکتروکاتالیستی و تولید رادیکال‌های اکسیدکننده بیشتر خواهد بود و تخریب آلاینده‌ها از نظر سینتیکی تسریع می‌شود (۲۵). اما باید توجه داشت که رادیکال‌های اکسیدکننده، مقیاسی بسیار کمتر از پارامترهای زبری پوشش (در حدود نانومتر) دارند که در آن مقیاس، زبری مورد نیاز برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی تخریب آلاینده‌ها فراهم می‌شود؛ بنابراین، پوشش‌های تشکیل‌شده در مقیاس میکرومتری، زبری بسیار کمی دارند که از نظر سطح مطلوب است و در مقیاس نانومتر دارای زبری و سطح ویژه کافی برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی با هدف تخریب آلاینده‌های آلی هستند.

۳-۲-۱- بررسی‌های خواص الکتروشیمیایی پوشش

نمودارهای نایکوئیست، باد-زد و باد-فاز حاصل از آزمون EIS، برای بررسی رفتار فصل‌مشرک الکتروکاتالیست در دو محلول سدیم سولفات و پتاسیم کلرید در شکل (۶) ارائه شده‌اند. نمودارهای حاصل با یک مدار معادل شامل سه المان مقاومت جبران‌نشده محلول (R_s)، مقاومت پوشش (R_c) و المان فاز ثابت پوشش (C_c)، برازش شدند که مقادیر آن‌ها در جدول (۲) ارائه شده‌اند. در نمودارهای نایکوئیست در هر دو الکترولیت، یک

حلقه خازنی با قطر زیاد مشاهده می‌شود که بیان‌گر مقاومت بالای پوشش است. با توجه به تصاویر سطح مقطع پوشش در شکل (۴-ج) که نشان می‌دهد پوشش کاملاً فشرده و متراکم است، می‌توان چنین مقاومت بالایی را انتظار داشت. همچنین عدم مشاهده تخلخل در ساختار پوشش (شکل ۵-ج)، با عدم مشاهده رفتار نفوذی (واربورگ) در نمودار نایکوئیست مطابقت دارد. با مقایسه رفتار دو منحنی، می‌توان دریافت که مقاومت پوشش در الکترولیت پتاسیم کلرید پایین‌تر از این مقدار در الکترولیت سدیم سولفات است. از آنجایی که هیچ فرایند فارادیکی (فرایند انتقال بار) در فصل‌مشرک الکتروکاتالیست اتفاق نمی‌افتد، میزان مقاومت مذکور را باید به فرایندهای انتقال یون در پوشش اکسیدی منسوب داشت؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که میزان هدایت یونی پوشش، حاصل از قرارگیری آن در محلول پتاسیم کلرید، بیشتر از محلول سدیم سولفات است. مطابق با کار مک دونالد (۲۶)، آنیون کلرید تمایل به قرارگیری در جاهای خالی اکسیژن در یک ساختار اکسیدی را دارد؛ بنابراین، ورود کلرید به زیرشبکه آنیونی اکسید منجر به ایجاد هدایت یونی بالاتر پوشش در محلول پتاسیم کلرید، در مقایسه با محلول سدیم سولفات شده است. منحنی‌های باد-زد نشان داده شده در شکل (۶) نیز هدایت یونی بالاتر پوشش در محلول پتاسیم کلرید را با مقدار کمتر قدر مطلق امپدانس $|Z|$ در فرکانس‌های کم تایید می‌کنند.

شکل (۷)، نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای پوشش در الکترولیت سدیم سولفات و پتاسیم کلرید در محدوده پتانسیل ۰٫۲ تا ۰٫۳ ولت (نسبت به الکتروکاتالیست مرجع کلرید نقره) و نرخ‌های



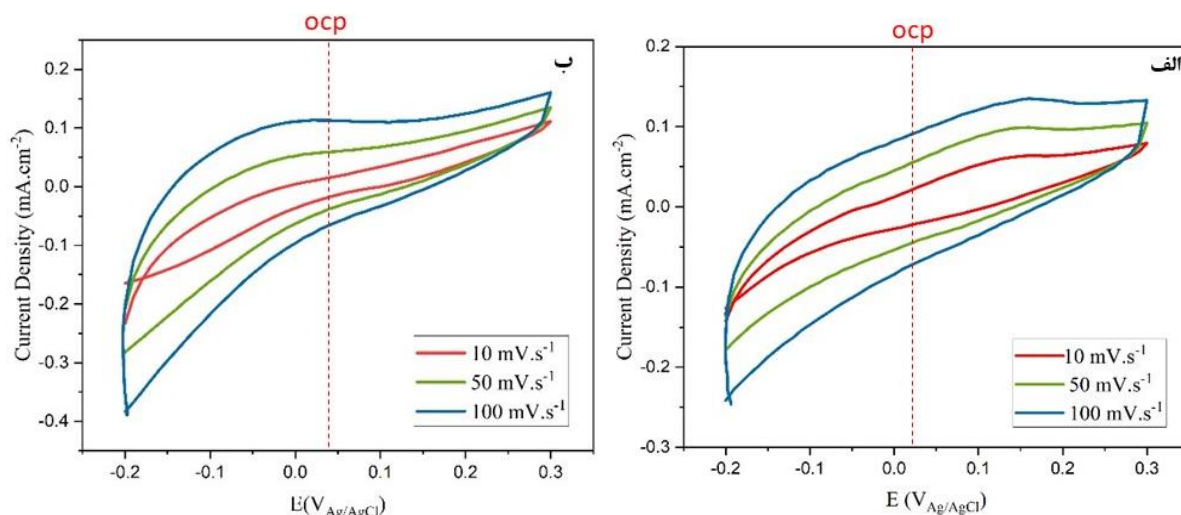
شکل ۶- نمودارهای (الف) نایکوئیست، (ب) باد-زد و (ج) باد-فاز پوشش حاصل از آزمون EIS.

جدول ۲- مقادیر المان‌های الکتریکی مدار معادل برازش شده از آزمون EIS

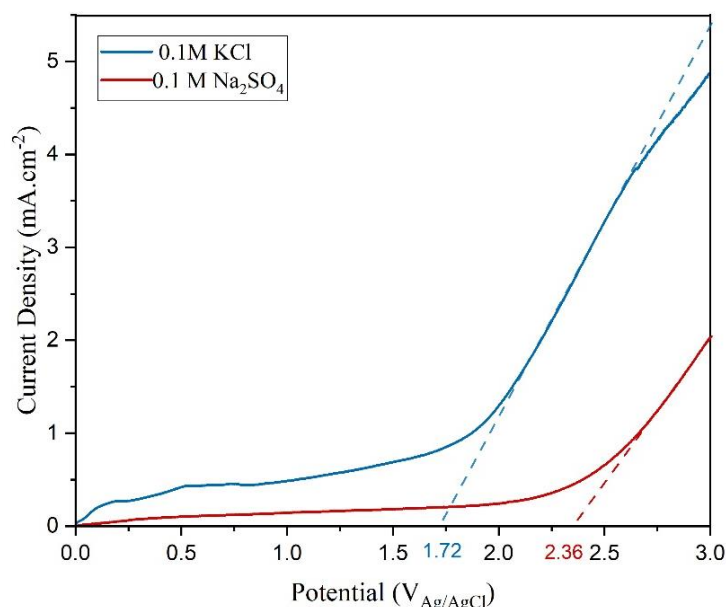
المان	محلول سدیم سولفات	محلول پتاسیم کلرید
$R_s (\Omega.cm^2)$	۱۶٫۶۵	۱۶٫۵۱
$R_c (\Omega.cm^2)$	۵۷۰۷۶٫۷۶	۱۵۳۶۸٫۳۴
$CPE_c (\mu F.cm^{-2}S^n)$	۴۶٫۱۸	۴۹٫۸۹
n	۰٫۸۴۷۷	۰٫۸۳۴۹
χ^2	۰٫۰۰۵۳	۰٫۰۰۱۴

دریافت که رفتار الکتروشیمیایی پوشش در این الکترولیت بهتر از الکترولیت سدیم سولفات است. این رفتار به خصوص در نرخ‌های روبش بالاتر بهتر نمایان می‌شود و بیانگر جذب برگشت‌پذیر روی سطح الکتروود است که با افزایش نرخ روبش،

رویش مختلف را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که هیچ قله‌ای مربوط به فرایندهای فاردیک (اکسیداسیون/احیا) در منحنی‌ها مشاهده نمی‌شود. باتوجه به شکل نزدیک به مستطیل نمودارها در محلول پتاسیم کلرید (شکل ۷-الف)، می‌توان



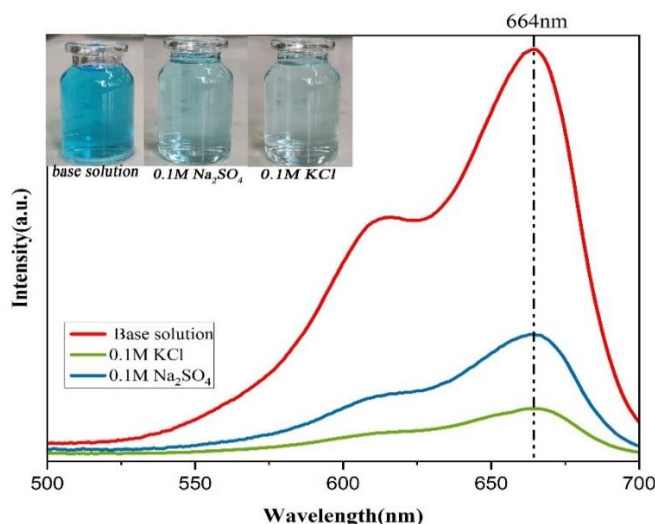
شکل ۷- نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت (الف) 0.1M KCl و (ب) 0.1M Na₂SO₄ در نرخ‌های روبش مختلف.



شکل ۸- نمودار ولتامتری روبش خطی در الکترولیت‌های 0.1M KCl و 0.1M Na₂SO₄.

اکسیداسیون است (۲۵)، در هر نرخ روبش تایید کرد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های CV و EIS در دو الکترولیت مختلف، می‌توان خواص الکتروشیمیایی بهتری را برای الکتروود در محلول پتاسیم کلرید نسبت به محلول سدیم سولفات انتظار داشت؛ بنابراین، انتظار می‌رود که در محلول پتاسیم کلرید، نرخ انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی تخریب آلاینده‌های آلی بیشتر باشد. شکل (۸)، نمودار ولتامتری روبش خطی پوشش در دو

فرایندهای جذبی تسریع می‌شوند (۲۷). در محلول سدیم سولفات، رفتار الکتروشیمیایی ضعیف‌تری نسبت به محلول پتاسیم کلرید نمایان شده است، اما در نرخ روبش بالاتر تا حدودی بهتر می‌شود. در کل رفتار الکتروشیمیایی پوشش در محلول پتاسیم کلرید بهتر است. این مساله را می‌توان با مساحت بیشتر منحنی‌ها در محلول پتاسیم کلرید که بیانگر وجود مکان‌های فعال الکتروشیمیایی بیشتر برای انجام واکنش‌های



شکل ۹- نمودار میزان جذب طیف نور مرئی در محدوده طول موج ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر.

داده‌های ولتامتری چرخه‌ای (شکل ۷) است.

واکنش رهایش اکسیژن یا کلر، همواره به‌عنوان یک واکنش جانبی در رقابت با واکنش‌های الکتروکاتالیستی تخریب آلاینده‌ها توسط رادیکال‌های فعال قرار می‌گیرد. براین‌اساس، هر چه پتانسیل رهایش اکسیژن/کلر برای یک الکتروکاتالیست باشد، بازده فرایند الکتروکاتالیستی در نتیجه افزایش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل/کلر بیشتر خواهد بود (۳۰).

۳-۲-۲- بررسی عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش

نتایج آزمون تخریب الکتروکاتالیستی رنگدانه متیلن بلو به مدت دو ساعت توسط الکتروکاتالیست ساخته‌شده در دو محیط سدیم سولفات و پتاسیم کلرید، به‌عنوان الکترولیت پشتیبان در شکل (۹) نشان داده شده است. در این شکل، میزان جذب نور مرئی در طول موج‌های ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشینه جذب متیلن بلو در طول موج ۶۶۴ نانومتر اتفاق افتاده است که برای بررسی درصد تخریب متیلن بلو از این پیک استفاده شد (۳۱). نمودارهای آبی و سبز، به‌ترتیب مربوط به تخریب در محلول‌های سدیم سولفات و پتاسیم کلرید و نمودار قرمز، مربوط به نمونه شاهد است. میزان جذب که بیان‌گر غلظت متیلن بلو در محلول است، در هر دو محلول کاهش یافته است.

محلول سدیم سولفات و پتاسیم کلرید را نشان می‌دهد. شیب خط مماس بر منحنی در ناحیه فارادیک، پتانسیل رهایش اکسیژن در محلول سدیم سولفات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این مقدار برابر با ۲/۳۶ ولت است. این مقدار در مقایسه با پتانسیل رهایش اکسیژن اکسید قلع خالص، ۱/۴۸ ولت (۱۲)، به مراتب بیشتر است که حاکی از رفتار الکتروکاتالیستی بهتر پوشش الکتروکاتالیستی حاصل از نانوذرات Sn(Sb)O_2 است. مقدار پتانسیل رهایش اکسیژن به‌دست‌آمده در این کار، در مقایسه با نتایج حاصل از کار لی و همکاران (۲۸) که این مقدار برای الکترودهای مشابه ساخته‌شده به روش سل-ژل ۱/۹۵ ولت و پژوهش داوون و همکاران (۲۹) برای پوشش‌های مشابه به روش غوطه‌وری ۱/۷۵ ولت بدست آوردند، به‌میزان قابل‌توجهی بالاتر به‌دست آمده است که نشان دهنده خواص الکتروکاتالیستی برتر پوشش‌های الکتروکاتالیست است. همچنین، شیب خط مماس در محلول پتاسیم کلرید، پتانسیل رهایش کلر را در مقدار ۱/۷۲ ولت نشان می‌دهد که در مقایسه با کار چوی و همکاران (۲۰) که این مقدار را ۱/۶۵ ولت به‌دست آوردند، برتری داشته است. همچنین شیب بیشتر ناحیه خطی در منطقه غیرفارادیک (قبل از پتانسیل رهایش گاز) در محلول پتاسیم کلرید بیشتر از سدیم سولفات است که تاییدکننده هدایت بیشتر یونی پوشش در تطابق با

روش هیدروترمال سنتز شد و سپس با استفاده از فرایند الکتروفوریتیک روی زیرلایه تیتانیوم خالص تجاری پوشش داده شدند. الکتروده دست آمده به عنوان آنده در فرایند الکتروکاتالیستی در دو محلول پشتیبان سدیم سولفات و پتاسیم کلرید جهت تخریب رنگدانه متیلن بلو استفاده شد و عملکرد الکتروکاتالیستی آن در این دو محلول مقایسه شدند. نتایج به دست آمده به صورت زیر است:

۱- پوشش ساخته شده دارای خواص الکتروشیمیایی مناسبی در هر دو الکترولیت سدیم سولفات و پتاسیم کلرید بودند اما بازده فرایند الکتروکاتالیستی در محلول پتاسیم کلرید (۸۹ درصد)، در مقایسه با محلول سدیم سولفات (۶۶ درصد)، بیشتر بود.

۲- پتانسیل رهاش اکسیژن/کلر، به عنوان یکی از ویژگی های مهم الکتروده، از نمودار ولتامتری روبش خطی برای دو الکترولیت سدیم سولفات و پتاسیم کلرید، به ترتیب ۲/۳۶ و ۱/۷۲ ولت به- دست آمد که در مقایسه با پژوهش های قبلی این مقادیر افزایش قابل توجهی داشته اند.

۳- بازده فرایند الکتروکاتالیستی توسط خواص الکتروشیمیایی پوشش (شامل هدایت یونی و پتانسیل رهاش اکسیژن/کلر) و نوع الکترولیت مصرفی (گونه رادیکال فعال)، تخمین زده می- شود.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

مجید شیرویه: نوشتن مقاله، جمع آوری داده ها، تحلیل و تفسیر

محاسبات کمی انجام شده با استفاده از رسم منحنی کالیبراسیون، بازده ۶۶ درصد در محلول سدیم سولفات و ۸۹ درصد را در محلول پتاسیم کلرید به دست می دهند. بازده بیشتر تخریب متیلن بلو در محلول پتاسیم کلرید، از طرفی به رفتار الکتروشیمیایی بهتر پوشش در این محلول نسبت به محلول سدیم سولفات بازمی- گردد. همچنین بازده بیشتر تخریب الکتروکاتالیستی در محیط پتاسیم کلرید را می توان به قدرت اکسیداسیونی بالاتر رادیکال- های کلر (Cl[•]) در مقایسه با رادیکال های سولفات (SO₄^{•-}) و همچنین طول عمر و پایداری بیشتر آن ها نسبت داد (۳۲).

تشکیل این رادیکال ها که قادر به واکنش در بالک محلول هستند، ابتدا از طریق اکسیداسیون مستقیم در سطح آنده رخ می- دهد. در سطح آنده، تشکیل این رادیکال ها از آنیون های سولفات و کلرید با روابط (۳) و (۴) توضیح داده می شود. تشکیل OH[•] نیز در طی اکسیداسیون آندهی آب (رابطه ۵)، رخ می دهد. از آنجایی که اکسیداسیون ترکیبات آلی به CO₂ توسط واکنش با OH[•] مطلوب است، آندهایی با اورپتانسیل رهاش O₂ بالا، نسبت به آندهایی با اورپتانسیل رهاش O₂ کم، برای حذف مواد دارویی ترجیح داده می شوند (۶).



با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون ولتامتری روبش خطی، می توان نتیجه گرفت که الکتروده ساخته شده دارای خاصیت الکتروکاتالیستی مطلوبی برای تخریب متیلن بلو بوده و محیط الکترولیت نیز تاثیر قابل توجهی بر بازده آن دارد، زیرا نوع الکترولیت هم از طریق تاثیر بر هدایت یونی پوشش و هم از طریق ایجاد گونه های مختلف رادیکال های فعال بر شدت فرایند الکتروکاتالیستی تاثیر گذار است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات اکسید قلع دوپ شده با آنتیموان، توسط

داده‌ها. موسی فرهادیان: اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، تحلیل و تفسیر داده‌ها.

داده‌ها، مدیریت منابع. کیوان رئیسی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، تحلیل و تفسیر

واژه‌نامه

1. boron doped diamond (BDD)
2. dimensionally stable anodes (DSA)
3. oxygen evolution reaction (OER)
4. X-ray diffraction (XRD)
5. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
6. scanning electron microscope (SEM)
7. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
8. infinite focused microscopy
9. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
10. linear sweep voltammetry (LSV)
11. cassiterite

مراجع

1. Martínez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev*. 2006;35(12):1324-40. <https://doi.org/10.1039/B517632H>
2. Qiao J, Xiong Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. *J Water Process Eng*. 2021;44:102308. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102308>
3. Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone-Sci Eng*. 2006;28(6):353-414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
4. Balu S, Chuaicham C, Balakumar V, Rajendran S, Sasaki K, Sekar K, et al. Recent development on core-shell photo(electro)catalysts for elimination of organic compounds from pharmaceutical wastewater. *Chemosphere*. 2022;298:134311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134311>
5. Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone-Sci Eng*. 2006;28(6):353-414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
6. Marinho BA, Suhadolnik L, Likozar B, Huš M, Marinko Ž, Čeh M. Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors. *J Clean Prod*. 2022;343:131061. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131061>
7. Ahn YY, Yang SY, Choi C, Choi W, Kim S, Park H. Electrocatalytic activities of Sb-SnO₂ and Bi-TiO₂ anodes for water treatment: Effects of electrocatalyst composition and electrolyte. *Catal Today* 2017;282:57-64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.011>
8. Sun W, Liu D, Zhang M. Application of electrode materials and catalysts in electrocatalytic treatment of dye wastewater. *Front Chem Sci Eng*. 2021;15(6):1427-43. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2108-0>
9. Wan C, Zhao L, Wu C, Lin L, Liu X. Bi⁵⁺ doping improves the electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode and its electrocatalytic performance for phenol. *J Clean Prod*. 2022;380:135005. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135005>
10. Anglada Á, Urtiaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol*. 2009;84(12):1747-55. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
11. 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*. 2023;311:136993. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>
12. Zhang J, Wei X, Miao J, Zhang R, Zhang J, Zhou M, et al. Enhanced performance of an Al-doped SnO₂ anode for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Mater Today Commun*. 2020;24:101164. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101164>
13. Shu Y, Hu M, Zhou M, Yin H, Liu P, Zhang H, et al. Emerging electrocatalysts for electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs): recent progress and perspectives. *Mater Chem Front*. 2023;7(13):2528-53. <https://doi.org/10.1039/D2QM01294D>
14. Gan YX, Jayatissa AH, Yu Z, Chen X, Li M. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *J Nanomater*. 2020;2020(1):8917013. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
15. Li M, Cai Z, Yang Y, Wang Y, Zhong H, Li T. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ (ATO) nanoparticles with NIR shielding by an oxidation coprecipitation hydrothermal method. *J Disper Sci Technol*. 2020;41(11):1607-15. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1645020>

16. Balasubramanian K, Venkatachari G. Synthesis and characterization of Sb doped SnO₂ for the photovoltaic applications: different route. *Mater Res Express*. 2019;6(12):1250k6. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab82c6>
17. Mayandi J, Marikkannan M, Ragavendran V, Jayabal P. Hydrothermally synthesized Sb and Zn doped SnO₂ nanoparticles. *J NanoSci Nanotechnol*. 2014;2:707-10.
18. Yang SY, Choo YS, Kim S, Lim SK, Lee J, Park H. Boosting the electrocatalytic activities of SnO₂ electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals. *Appl Catal B: Environ*. 2012;111-112:317-25. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.014>
19. Lim D, Kim Y, Nam D, Hwang S, Shim SE, Baeck S-H. Influence of the Sb content in Ti/SnO₂-Sb electrodes on the electrocatalytic behaviour for the degradation of organic matter. *J Clean Prod*. 2018;197:1268-74. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.301>
20. Choi W, Choi JH, Park H. Electrocatalytic activity of metal-doped SnO₂ for the decomposition of aqueous contaminants: Ta-SnO₂ vs. Sb-SnO₂. *J Chem Eng*. 2021;409:128175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128175>
21. Ammari A, Trari M, Zebbar N. Transport properties in Sb-doped SnO₂ thin films: Effect of UV illumination and temperature dependence. *Mat Sci Semicon Proc*. 2019; 89:97-104. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.003>
22. Suvama T, Ganga Reddy K, Mohan VM, Lavanya G, Ramana Reddy MV, Vardhani CP. Investigation on Sb-doped SnO₂ as an efficient sensor for the detection of formaldehyde. *Mater Today Commun*. 2023;37:107438. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107438>
23. Khaskhoussi A, Calabrese L, Proverbio E. Tailoring Superhydrophobic Surfaces on AA6082 Aluminum Alloy by Etching in HF/HCl Solution for Enhanced Corrosion Protection. *La Metall Ital*. 2022;113(9):8-14.
24. Farhadian M, Raeissi K, Golozar MA, Labbaf S, Hajilou T, Barnoush A. Electrophoretic deposition and corrosion performance of Zirconia-Silica composite coating applied on surface treated 316L stainless steel: Toward improvement of interface structure. *Surf Coat Technol*. 2019;380:125015. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125015>
25. Zhang H, Qian J, Zhang J, Xu J. Enhancing the electrochemical activity and stability of Sb-SnO₂ based electrodes by the introduction of nickel oxide. *J Alloys Compd*. 2021;882:160700. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160700>
26. Macdonald DD. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochim Acta*. 2011;56(4):1761-72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005>
27. Kou T, Wang S, Hauser JL, Chen M, Oliver SRJ, Ye Y, et al. Ni Foam-Supported Fe-Doped β-Ni(OH)₂ Nanosheets Show Ultralow Overpotential for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Energy Lett*. 2019;4(3):622-8. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00047>
28. Li D, Tang J, Zhou X, Li J, Sun X, Shen J, et al. Electrochemical degradation of pyridine by Ti/SnO₂-Sb tubular porous electrode. *Chemosphere*. 2016;149:49-56. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.078>
29. Duan T, Wen Q, Chen Y, Zhou Y, Duan Y. Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets. *J Hazard Mater*. 2014;280:304-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.018>
30. Wang Z, Xu M, Wang F, Liang X, Wei Y, Hu Y, et al. Preparation and characterization of a novel Ce doped PbO₂ electrode based on NiO modified Ti/TiO₂NTs substrate for the electrocatalytic degradation of phenol wastewater. *Electrochim Acta*. 2017;247:535-47. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.057>
31. Zhang H, Qian J, Zhang J, Xu J. Preparation of TiO₂@Sn(Sb)O₂ core-shell composites and their applications for electrocatalytic degradation of methylene blue. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2021;32(2):2026-40. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04969-1>
32. Jose J, Philip L. Effect of various electrolytes and other wastewater constituents on the degradation of volatile organic compounds in aqueous solution by pulsed power plasma technology. *Environ Sci: Water Res Technol*. 2020;6(8):2209-22. <https://doi.org/10.1039/D0EW00388C>