



SemnanUniversity

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Preparation of Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ Electrode for Electrocatalytic Removal of Ciprofloxacin

Shima Sheikh Mohammadi, Farideh Nabizadeh Chianeh*

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Semnan University, Semnan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 20/Jan/2024

Revised: 01/May/2024

Accepted: 07/May/2024

Keywords:

Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ electrode, Anodic oxidation, Ciprofloxacin, graphitic carbon nitride.

ABSTRACT

In the present study, Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ electrode was fabricated by electrodeposition technique. The field emission scanning electron microscopy (FESEM) coupled to an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer, X-ray diffraction (XRD), linear scanning voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) and chronoamperometry (CA) analyzes were used to examine the surface morphology, the elemental composition analysis and electrochemical properties of the electrode. The findings showed that the Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ electrode has a finer particles, a more compact and uniform structure, a higher potential for oxygen evolution, a smaller charge transfer resistance, a good current density and a more desirable electrode stability. In this study, the Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ electrode performance in ciprofloxacin (CIP) removal was investigated. Electrochemical removal of CIP was done via anodic oxidation method by using generate hydroxyl radical (OH[•]) on the anode surface. The removal efficiency of ciprofloxacin in 240 minutes at pH=6.8 and ambient temperature was 44.3%. Furthermore the amount of energy consumed was 0.368 kWh m⁻³. According to the obtained results Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ anode performs better than Ti/SnO₂-Sb/PbO₂, Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb in removing Ciprofloxacin and energy consumption.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33056.2247>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: nabizadeh@semnan.ac.ir

How to cite this article: Nabizadeh Chianeh, F., & Sheikh Mohammadi, S. (2024). Preparation of Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ Electrode for Electrocatalytic Removal of Ciprofloxacin. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 71-94. (in Persian)

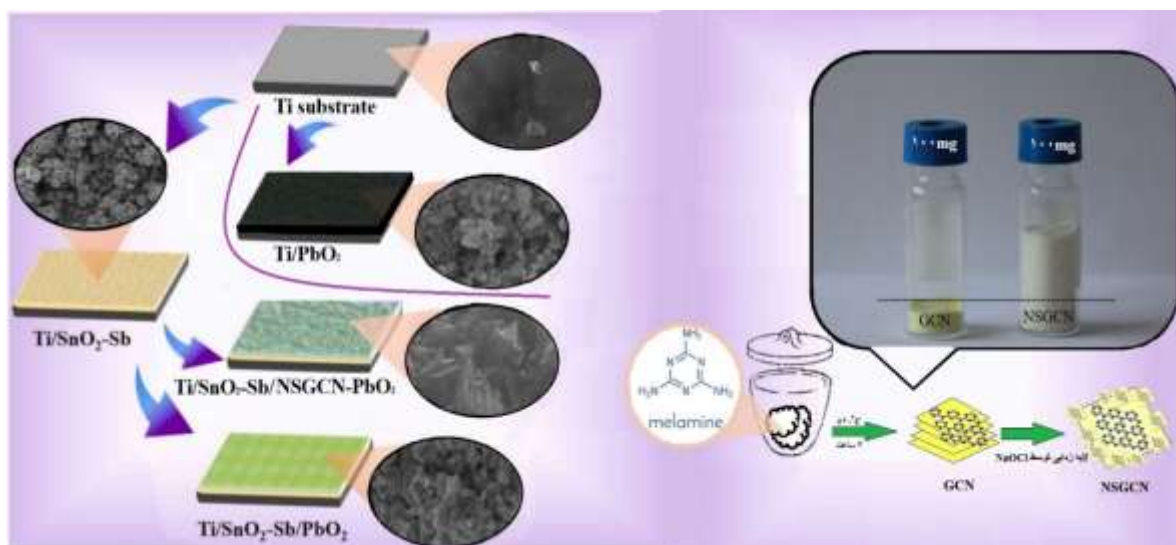
تهیه الکتروکاتالیست $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ به منظور حذف الکتروکاتالیستی

سیپروفلوکساسین

شیما شیخ محمدی، فریده نبی زاده چپانه*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰	در پژوهش حاضر، الکتروکاتالیست $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ به روش ترسیب الکتروکاتالیستی ساخته شد. جهت بررسی مورفولوژی سطح الکتروکاتالیست، تجزیه ترکیبات عنصری و بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) جفت شده با طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX)، پراش اشعه ایکس (XRD)، ولتامتری روبشی خطی (LSV)، ولتامتری چرخه ای (CV)، کرومیتانسیمتری (CP) و کرومیتانسیمتری (CA) استفاده شد. یافته‌ها نشان داد که الکتروکاتالیست $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ دارای ذرات ریزتر، ساختار منسجم‌تر و یکنواخت‌تر، پتانسیل آزادسازی اکسیژن بالاتر، مقاومت انتقال بار کوچک‌تر، دانسیته جریان خوب و پایداری الکتروشیمیایی بسیار مطلوبی می‌باشد. در این مطالعه عملکرد الکتروکاتالیست $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (CIP) مورد بررسی قرار گرفت. حذف الکتروشیمیایی CIP به روش اکسایش آندی توسط تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) در سطح آند انجام شد. راندمان حذف CIP در $pH=6/8$ و دمای محیط پس از ۲۴۰ دقیقه مقدار ۴۴/۳٪ به دست آمد. همچنین میزان انرژی مصرفی $0/368 \text{ kWh m}^{-3}$ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که آند $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ در حذف سیپروفلوکساسین و مصرف انرژی بهتر از $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و Ti/PbO_2 عمل می‌کند.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۱۲	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۱۸	
کلمات کلیدی: الکتروکاتالیست $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ ، اکسایش آندی، سیپروفلوکساسین، کربن نیتريد گرافیتی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33056.2247>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی^۱ (EAOPs)، روش‌های موثری برای حذف آلاینده‌های مقاوم بوده و می‌توانند آلاینده‌های مضر و سرسخت را به مولکول‌های کوچک تجزیه کرده و حتی آنها را به طور کامل به H_2O و CO_2 معدنی سازی کنند. همچنین EAOPs به سبب بازده بالای اکسایش، عملکرد ساده و روان، اشغال فضای کم، عدم نیاز به افزودنی‌های شیمیایی، باقی نگذاشتن لجن ثانویه و سازگاری با محیط زیست توجه زیادی را به خود معطوف ساخته است [۳۰].

اکسیداسیون آندی (AO) یکی از پر کاربردترین روش‌های مبتنی بر EAOPs می‌باشد و بر این اصل استوار است که آلاینده‌های آلی در سطح آند اکسید و حذف می‌شوند. این حذف تحت عنوان اکسیداسیون مستقیم می‌تواند مستقیماً با انتقال الکترون از آلاینده بر روی سطح آند صورت پذیرد و یا در قالب اکسیداسیون غیر مستقیم توسط تولید اکسیدکننده‌های قوی، عمدتاً به صورت رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet)، اکسایش آلاینده انجام شود [۹].

عملکرد AO به علت اکسید شدن الکتروکاتالیستی مولکول‌های آب به OH^\bullet روی سطح آند، به شدت به مواد آند وابسته است [۲۹ و ۴]. عموماً در مواد سازنده آند برقرار کردن تعادل بین ظرفیت بالای کاتالیزوری و صرفه اقتصادی دشوار است [۳۱].

آنها را می‌توان بر اساس برهمکنش بین مواد سازنده سطح آند و OH^\bullet ، به دو دسته آند فعال یا غیر فعال تقسیم کرد. آندهای فعال مانند RuO_2 ، IrO_2 و Pt قیمت بالایی دارند، با وجود حذف انتخابی گونه‌ها منجر به معدنی سازی ناقص آلاینده‌های آلی می‌شوند و پتانسیل تکامل اکسیژن (OEP) کمتری نسبت به آندهای غیر فعال دارند. آندهای غیر فعال، از جمله SnO_2 ، PbO_2 و الماس دوپ شده با بور (BDD) سایت‌های اکسایشی با قدرت اکسندگی آندهای فعال ندارند اما دارای مزایایی از قبیل قیمت به صرفه تر، پتانسیل آندی بالاتر، پایداری مناسب نسبت به خوردگی آندی و اتصال ضعیف تر با OH^\bullet هستند. لذا آندهای غیر فعال به طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب استفاده می‌شوند [۲۵]. علاوه بر این، انواع مختلفی از بسترها، از جمله تیتانیوم (Ti)، استیل، کربن و ... برای ساخت آندهای غیر فعال استفاده شده است، که در میان آنها Ti با توجه به پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی گسترده، دوام و مقاومت در برابر خوردگی و مساحت سطح مناسب، رایج ترین بستر برای فیلم اکسید فلزات محسوب می‌شود [۲۴].

الکتروود Ti/SnO_2 به دلیل قیمت پایین و فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی از محبوب‌ترین آندهای غیر فعال به شمار می‌آیند. علی‌الخصوص که دوپ کردن عناصر فلزی مانند Sb روی الکتروود Ti/SnO_2 می‌تواند قدرت کاتالیزوری و راندمان جریان آن را بهبود بخشد. با این وجود، مشکلات عمده الکتروود Ti/SnO_2-Sb ، طول عمر کوتاه و مقاومت الکتریکی نسبتاً بالای آن است که عملاً به کارگیری وسیع آنها را دشوار می‌کند. بدین منظور مواد الکتروود PbO_2 به دلیل برخورداری از پایداری

¹ Electrochemical Advanced Oxidation processes

الکترو شیمیایی و رسانایی الکتریکی مطلوب به عنوان پوششی برای جبران معایب SnO_2 مورد توجه قرار گرفته است [۲۷]. اصلاح آند $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ با PbO_2 موجب افزایش مساحت سطح، بهبود رسانایی پوشش، بیشتر شدن طول عمر الکتروود و بالا رفتن سرعت فرآیند حذف الکتروکاتالیستی می‌شود [۲۱].

در کنار مزایای ذکر شده، PbO_2 یکی از به درد سترس‌ترین و پرکاربردترین مواد آند مورد استفاده در حذف الکتروکاتالیستی آلاینده‌های آب می‌باشد که قیمت پایین، فعالیت الکتروکاتالیستی بالا، سهولت و تنوع در روش‌های پوشش‌دهی آن نویدبخش پتانسیل بالای این ماده به عنوان الکتروودی مفید و قابل تجاری‌سازی جهت حذف کارآمد انواع آلاینده‌های آبی است. از این رو از آندهای دارای پوشش PbO_2 برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف که به سختی تجزیه می‌شوند، مانند پساب فنلی، پساب روغنی، فاضلاب صنعت چاپ و رنگرزی، پساب حاوی آنتی‌بیوتیک و شیرابه زباله استفاده شده است که نتایج خوبی به همراه داشته است. با این وجود الکترودهای PbO_2 نیز دارای معایب غیرقابل چشم‌پوشی و مشکل‌سازی همچون بازده جریان کم، عمر کاری کوتاه به علت تنش‌های سطحی، پوسته‌پوسته شدن سطح و تراوش ماده سمی سرب به آب می‌باشند که کاربرد عملی این الکتروود را محدود ساخته است [۳۵].

به منظور رفع این معایب و بهبود عملکرد آندهای دارای پوشش PbO_2 مطالعات بسیاری بر روی اصلاح این آندها انجام شده است و راهکارهایی از جمله دوپ کردن، درج میان‌لایه، ساخت کامپوزیت، افزودن سورفکتانت و مواد پلیمری، اصلاح بستر و... انجام شده است [۱۱].

از بین روش‌های فوق تکنیک دوپ کردن توسط مواد دوپ‌کننده مختلف مانند یون‌ها، اکسید فلزات و نافلزات می‌تواند خواص عملکردی همچون ساختار کریستالی، مورفولوژی، سطح ویژه، اندازه کریستالی، استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی، فعالیت کاتالیزوری و پایداری را در الکترودهای PbO_2 به شدت ارتقا می‌دهد [۸]. در میان دوپ‌کننده‌های غیرفلزی مواد کربنی با ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل قیمت پایین، تنوع بالای ساختار ترکیبات کربنی از تک بعدی تا چند بعدی، مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا، عدم سمیت، سطح ویژه زیاد، رسانایی قابل قبول و گستره وسیع سایز بندی از نانو ذرات تا پلیمرهای ماکروسایز دوپ‌کننده‌های جذابی به نظر می‌رسد [۳۷].

در پژوهشی که در سال ۲۰۲۰ توسط ژو کونگ و همکاران بر روی الکتروود $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{graphene/PbO}_2$ در حذف دوکسوربیسین انجام شد حضور گرافن موجب کاهش اندازه کریستال پوشش و به حداقل رساندن ترک‌های سطح شده است. همچنین سطح ویژه و سایت‌های فعال در سطح افزایش یافته است. همچنین در صد حذف دوکسوربیسین در مدت ۱۵۰ دقیقه ۹۵/۸٪ گزارش شده است [۶]. در سال ۲۰۲۱ یی شیا و همکاران با ساخت الکتروود $\text{Ti/Sn-SbO}_x/\alpha\text{PbO}_2/\beta\text{PbO}_2$ و مطالعه آن در حذف ایزونیازید نشان دادند که حضور CNT موجب کاهش مقاومت انتقال بار در سطح، ریز تر شدن کریستال‌ها و متراکم‌تر شدن پوشش PbO_2 شده است و درصد حذف ایزوسیانیید در مدت ۱۲۰ دقیقه به ۹۹/۴٪ رسیده است [۳۹]. همچنین

سای هونگ یان و همکاران در سال ۲۰۲۳ با تهیه و بررسی الکتروُد $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/OP10-rGO-PbO_2$ در حذف آکریل آمید نشان دادند که دوپ کردن PbO_2 توسط گرافن اکساید کاهش یافته منجر به تشکیل سطح متراکمی از PbO_2 شده و از واکنش جانبی آزادسازی اکسیژن جلوگیری کرده است. همچنین موجب بیشتر شدن طول عمر الکتروُد و بالا رفتن OEP و افزایش ۱/۵ برابری سرعت حذف شده است و درصد حذف الکتروُد در مدت ۱۲۰ دقیقه ۹۱٪ گزارش شده است [۴۱]. متداول ترین و تجاری ترین دوپ کننده کربنی مورد استفاده، کربن سیاه است که دارای معایبی مانند خوردگی در محیط واکنش و افت فعالیت کاتالیزوری آن به دلیل جدا شدن ذرات آن از سطح است. بررسی ها نشان می دهد که قرار گرفتن اتم های نیتروژن در شبکه کربن می تواند مواد مبتنی بر کربن را با فعالیت الکتروکاتالیستی بالاتر و دوام بسیار بیشتر تولید کند [۱۸]. کربن نیتريد گرافیتی (GCN) یکی از گونه های کربنی غنی از نیتروژن است که به دلیل فراوانی، آماده سازی آسان، پایداری بالای فیزیکی شیمیایی، ساختار فوتوالکتریکی منحصربه فرد در زمینه فوتوکاتالیست ماده ای پرطرفدار و پرکاربرد است. اخیراً توجهاتی برای مطالعه کامپوزیت های مبتنی بر GCN به عنوان الکتروکاتالیست برای تصفیه آب انجام شده است؛ زیرا برخی از ویژگی های الکتریکی و خواص فیزیکی شیمیایی منحصربه فرد GCN آن را به یک جزء جذاب برای ساخت الکتروکاتالیستی با عملکرد بالا در محیط آبی تبدیل کرده است. صفحات دوعبدي نانومتری از این ماده (NSGCN) می توانند از آگلومره شدن مواد فعال حین لایه نشانی سطح جلوگیری کنند، موجب پخش بسیار یکنواخت پوشش در سطح شوند و سایت های فعال سطحی را به طور قابل توجهی افزایش دهند. علاوه بر این، پایداری شیمیایی عالی NSGCN، چسبندگی سطح به بستر را افزایش داده و دوام و پایداری الکتروُد را بهبود می بخشد [۵].

با این وجود، به علت تمرکز محققان بر روی خواص فوتوکاتالیستی نیمه هادی GCN، به ندرت پتانسیل این ماده جهت ارتقای آند در تخریب الکتروکاتالیستی آلاینده های آبی مورد توجه قرار گرفته است، در نتیجه مطالعات بسیار کمی بر روی بررسی الکترودهای بر پایه PbO_2 اصلاح شده با GCN در فرآیند AO جهت حذف پساب صورت گرفته است و براساس بررسی ها اصلاح PbO_2 توسط NSGCN در سطح الکتروُد $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ جدید و بی سابقه است؛ لذا هدف کار پژوهشی حاضر ساخت الکتروُد جدید $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ و بررسی عملکرد آن در حذف الکتروکاتالیستی آلاینده آبی است. بدیهی است یکی از اولین گام های نیل به این مقصود انتخاب روش پوشش دهی مناسب، جهت ساخت الکتروُد، می باشد.

ترسیب الکتریکی یک تکنیک پوشش دهی پرکاربرد است که در مقایسه با سایر روش های لایه نشانی، دارای مزایای زیر است: ۱- تجهیزات مورد نیاز این روش ساده و کم هزینه است و معمولاً فقط منبع تغذیه، هیتر، ستیرر، الکتروُد و الکترولیت حاوی مواد پوشش دهی مورد نیاز است. ۲- کنترل این فرآیند ساده، آسان و تکرارپذیر است. ۳- این روش محدودیتی از نظر اندازه و اشکال هندسی بستر وجود ندارد و روی سطح پیکربندی های پیچیده با هر مقیاسی پوشش دهی یکنواخت قابل انجام است. ۴- راندمان

آماده سازی بالا است و می توان به طور هم زمان به پوشش دهی دسته ای از بسترها در یک الکترولیت پرداخت. ۵- مورفولوژی سطح پوشش را می توان به راحتی با تنظیم پارامترهای در دسترس مانند ولتاژ، جریان، سرعت هم زدن، دما و زمان پوشش دهی کنترل کرد. پارامترهای مذکور به شدت بر ساختار کریستالی لایه نشانی تأثیر می گذارد و در تهیه پوشش PbO_2 می توان با تغییر هر یک از این پارامترها مورفولوژی پوشش، خواص الکتروود و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی آن را بهبود بخشید. ۶- تهیه پوشش PbO_2 با ساختار میکرو - نانو یکی از ویژگی های جالب تکنیک ترسیب الکتریکی است که برای سطح پوشش شده مزایای ارزشمندی همچون افزایش سایت های واکنش جهت انتقال الکترون، تسهیل انتقال جرم با کم کردن مقاومت انتقال الکتروشیمیایی و بالا بردن سطح ویژه را به همراه دارد [۲۲ و ۳۶]. لذا استفاده از این تکنیک جهت پوشش دهی الکتروود Ti توسط اکسید فلزات خصوصاً PbO_2 بسیار کارآمد و به صرفه است.

سیپروفلوکسازین (CIP) یکی از قوی ترین آنتی بیوتیک ها از نسل دوم فلوروکینولون های سنتزی بوده و در زمره پرمصرف ترین آنتی بیوتیک ها در سراسر جهان قرار دارد که به طور گسترده ای در درمان انواع امراض عفونی انسان، دام و طیور استفاده می شود [۱]. مطالعات نشان می دهد که قرار گرفتن طولانی مدت میکرو اورگانیه سم ها و موجودات آبی در معرض CIP منجر افزایش مقاومت باکتریایی و مسمومیت آبریان شده و از دست دادن تنوع زیستی آبریان را به دنبال دارد. از طرفی بیماری هایی که توسط باکتری های مقاوم بر انسان عارض می گردد به ندرت به درمان پاسخ داده و اغلب منجر به آسیب های جبران ناپذیر مغزی، اختلال در عملکرد کبد، بروز سرطان و حتی مرگ می گردد. لذا، پیدا کردن یک راه سریع و موثر برای تصفیه و حذف سیپروفلوکسازین ضروری است. با این حال، به دلیل زیست تخریب ناپذیری و مقاومت بالای انواع آنتی بیوتیک ها خصوصاً CIP تصفیه آن به روش های معمول چندان کارآمد نبوده و ممکن است در آب تصفیه شده باقی مانده یا در محیط انباشت شوند [۲۶]. بنابراین استفاده از روش اکسایش آندی جهت حذف آنتی بیوتیک مقاوم CIP سودمند به نظر می رسد.

در این پژوهش الکتروود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ با دوپ کردن PbO_2 توسط GCN به روش ترسیب الکتریکی تک مرحله ای تهیه شد. مجموعه ای از روش های مشخصه یابی برای مقایسه این الکتروود با الکتروودهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و Ti/PbO_2 مورد استفاده قرار گرفت. سپس آنتی بیوتیک سیپروفلوکسازین به عنوان آلاینده هدف برای مطالعه عملکرد حذف الکتروکاتالیستی این الکتروود انتخاب شد. بازده جریان و میزان حذف الکتروود محاسبه گشت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش عبارت است از: اگزالیک اسید ۸۰٪ صنعتی، اسید کلریدریک ۳۷٪ امرتات شیمی، اسید سولفوریک ۹۸٪ دکتر مجلی، اسید سیتریک ۹۹٪ نوترون، اسید نیتریک ۶۵٪ دکتر مجلی، سدیم هیپوکلریت ۱۴٪ امرتات شیمی، سدیم هیدروکساید ۹۸٪ نوترون، سدیم فلوراید ۹۹٪ مرک، سدیم سولفات ۹۹٪ مرک، سدیم دودسیل

سولفونات ۹۶٪، دکتر مجلی، نترات مس ۹۹٪، سیگما، استون ۸۵٪، فطران شیمی، متانول ۹۸٪، هامون طب، اتانول ۹۹٪، هامون طب، ملامین ۹۸٪، پتروشیمی ارومیه، کلرور قلع ۹۸٪، مرک، آنتیموان تری کلراید ۹۹٪.

۲-۲- روش سنتز کربن نیتريد گرافیتی

مقدار مورد نیاز ملامین جهت شستشو به مدت ۱۰ ساعت با نسبت یکسان آب و اتانول همزده شد و بعد از صاف کردن متناوباً با آب دیونیزه شستشو شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای $80^{\circ}C$ خشک شد و تا نرم شدن کامل در هاون سابیده شد. ملامین پودر شده در کپسول چینی بزرگ پخش شد و به صورت در بسته به کوره انتقال یافت. نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای $520^{\circ}C$ (با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه) پخت قرار گرفت و توده GCN به رنگ لیمویی تشکیل شد. پس از خنک شدن نمونه تا دمای محیط، کربن نیتريد حاصل هاون کاملاً سابیده شد. در ادامه مقدار یک گرم از GCN به ۱۸۰ میلی لیتر سدیم هیپوکلریت یک مولار اضافه شد و در ظرف در بسته و محیطی کاملاً تاریک در دمای $110^{\circ}C$ همزده شد و نانو شیت کربن نیتريد گرافیتی (NSGCN) به رنگ شیری تشکیل شد. در ادامه محلول تا دمای محیط خنک شد و پس از صاف کردن، متناوباً با آب دیونیزه شستشو شد تا به pH خنثی برسد. سرانجام به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای $80^{\circ}C$ خشک شد و پس از ساییدن در ظرف در بسته و تیره نگهداری شد [۳۴].

۲-۳- تهیه الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/GCN-PbO_2$ و Ti/PbO_2

الکتروده تیتانیوم با جوش دادن میله های تیتانیومی به صفحات تیتانیوم خالص برش داده شده در ابعاد $2/0 \times 2/0 \times 0/5 \text{ cm}^3$ و $1/0 \times 1/0 \times 0/5 \text{ cm}^3$ تهیه شد. سپس الکترودها صورت مکانیکی توسط کاغذهای سنباده ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ صیقل داده شد و همزمان با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفت تا زبری سطح و لایه مزاحم TiO_2 حذف شود و الکتروده سطح آینه مانند پیدا کند. الکترودهای صیقل یافته در $1/0 \text{ M}$ نیتريك اسید به مدت ۱ دقیقه TiO_2 زدایی شد و بعد از شستشو با آب دیونیزه در سود ۴۰٪ وزنی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه چربی گیری شد. در ادامه الکترودها متناوباً با آب دیونیزه شسته و در معرض هوا خشک شدند و پس از آن به مدت ۲ ساعت در اسید اگزالیک $1/0 \text{ w/w}$ با دمای $95^{\circ}C$ جو شونده شدند تا تمام TiO_2 باقی مانده لایه برداری شده و سطحی مات با زبری یکنواخت ایجاد شود. سرانجام الکترودها با نسبت مساوی آب، استون و اتانول سونیکه شدند. آن گاه متناوباً با آب دیونیزه شسته و در دمای محیط خشک شدند. الکترودهای آماده سازی شده تا زمان پوشش دهی در اتانول ۹۹٪ نگهداری شدند. آماده سازی بستر تیتانیوم برای یکنواختی، چسبندگی و پایداری پوشش بسیار مفید است [۳۰].

به منظور تهیه الکتروده Ti/SnO_2-Sb ، در مرحله اول ۵۰ mL محلول $0/5 \text{ M}$ هیدروکلریک اسید حاوی $0/1 \text{ M}$ قلع (II) کلرید به مدت ۱۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا کاملاً همگن شود. به منظور تهیه Ti/SnO_2-Sb به روش ترسیب الکتریکی کاتدی دومرحله ای، بستر تیتانیومی در نقش کاتد در میان دو آند تیتانیومی (جهت پوشش دهی همزمان طرفین بستر) در

محلول فوق قرار گرفت و دانسیته جریان ثابت 5 mA/cm^2 به مدت ۱۰ دقیقه اعمال گردید. در ادامه الکتروپوشش شده به مدت ۵ دقیقه در کوره با دمای 500°C پخت شد.

در مرحله دوم ۵۰ mL محلول ۰/۱ M سیتریک اسید حاوی $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ آنتیموان (III) کلرید به مدت ۲۰ دقیقه تحت اولترا سونیک قرار گرفت تا کاملاً بی‌رنگ و شفاف شود. سپس الکتروپوشش داده شده در مرحله اول، در نقش کاتد در این محلول قرار گرفت و در سیستمی مشابه مرحله قبل با دانسیته جریان ثابت 3 mA/cm^2 به مدت ۳ دقیقه لایه نشانی شد. سپس الکتروپوشش شده به مدت ۱۵ دقیقه در آن با دمای 60°C خشک شد. مراحل اول و دوم به تعداد ۵-۷ مرتبه تکرار شد تا لایه پوشش داده شده به ضخامت مطلوب برسد. در آخرین مرحله، به منظور اکسیداسیون فلزات رسوب داده شده، الکترودها به مدت ۴ ساعت در دمای 500°C کلسینه شدند و الکتروپوشش $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ آماده شد [۲].

در مرحله سوم، لایه نشانی PbO_2 در الکتروپوشش $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ توسط ترسیب الکتریکی آندی تک‌مرحله‌ای انجام شد. برای این کار ابتدا به ۱۰۰ mL محلول ۰/۱ M نیتریک اسید مقادیر ۱۶/۵۶۰ g سرب (II) نیترات، ۰/۰۴۲ g سدیم فلوراید، ۱w/w٪ سدیم دودسیل سولفونات و ۲/۴۱۶ g مس (II) نیترات افزوده شد و تحت ۲۰ دقیقه اولتراسونیک در دمای 50°C قرار گرفت. الکتروپوشش ساخته شده در دمای ثابت 65°C و تحت هم‌زدن 400 rpm در سلی متشکل از آند $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ و کاتد استیل به مدت ۲ ساعت تحت دانسیته جریان 20 mA/cm^2 لایه نشانی شد. این مرحله برای رسیدن به پوششی با یکنواختی مطلوب ۲-۳ مرتبه تکرار شد. سرانجام الکتروپوشش ساخته شده متناوباً توسط آب دیونیزه 80°C شسته شد و در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و الکتروپوشش $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ ساخته شد. برای تهیه الکتروپوشش $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2\text{-NSGCN}$ تمامی مراحل فوق انجام شد و تنها به محلول مرحله سوم مقدار ۰/۰۱۰ g GCN افزوده شد. همچنین برای ساخت الکتروپوشش Ti/PbO_2 تنها مرحله سوم و با آندی از جنس Ti انجام شد [۳]. شایان ذکر است تمامی آندهای فوق در دو اندازه $2/0 \times 2/0 \times 0/5 \text{ cm}^3$ (جهت بررسی حذف آلاینده) و $1/0 \times 1/0 \times 0/5 \text{ cm}^3$ (جهت انجام تمامی آنالیزها و تست‌های مربوطه) ساخته شدند.

۴-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در پژوهش حاضر، بررسی مورفولوژی و ساختار سطح الکترودهای تهیه شده به کمک آنالیز اسکن میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و توسط دستگاه TE-SCAN مدل MIRA3 محصول کشور چک صورت گرفت. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) جهت ارزیابی عناصر و آنالیز خصوصیات شیمیایی نمونه‌ها توسط دستگاه Oxford محصول انگلستان انجام شد. طیف UV-Vis جهت بررسی حذف دارو به وسیله اسپکتروفتومتر SHIMADZU UV-1650PC ساخت ژاپن به دست آمد. همچنین الگوهای XRD در طول موج $1/540^\circ \text{ A}$ و با اشعه Cu Ka به کمک

د دستگاه Bruker D8 XRD محصول آلمان تهیه شد. در ادامه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده توسط تست‌های ولتامتری روبه‌شی خطی (LSV)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، کرونیپتاز سیومتری (CP) و کرونیآمپرومتری (CA) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از گالوانو - پتانسیواستات Orignalys مدل Origa flex 1A ساخت فرانسه استفاده شد و تمامی تست‌ها در یک سیستم سه الکترودی اعم از الکتروُد مورد ارزیابی در نقش الکتروُد کار، الکتروُد کمکی میله پلاتین و الکتروُد مرجع (Ag/AgCl (sat KCl انجام شد.

۵-۲- حذف الکتروشیمیایی CIP

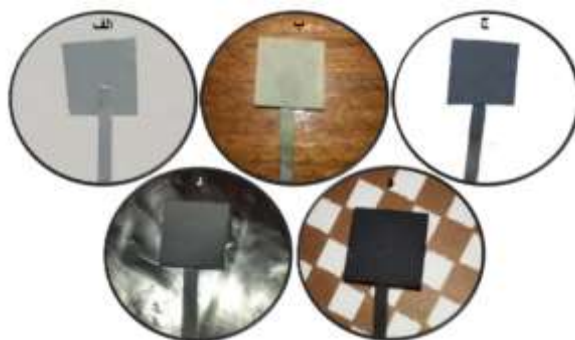
محلول حاوی آلاینده نمونه با ساخت محلول آبی حاوی 0.5 M سدیم سولفات و 10 ppm CIP تهیه شد. برای بررسی الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ به طور مجزا از این الکترودها در ابعاد $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ به‌عنوان آند به همراه استیل ضدزنگ در ابعاد $3.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$ به‌عنوان کاتد با فاصله $1/5 \text{ cm}$ برای حذف نمونه دارویی استفاده شد. در مدت حذف طی بازه‌های زمانی مشخص از پساب نمونه‌برداری و بررسی شد. CIP دارای جذب در ناحیه خطی بیر لامبرت است، لذا بازده حذف CIP توسط اسپکتروفتومتر UV-VIS مورد بررسی قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مشخصه‌یابی ویژگی‌های ساختاری و بررسی الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

$Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

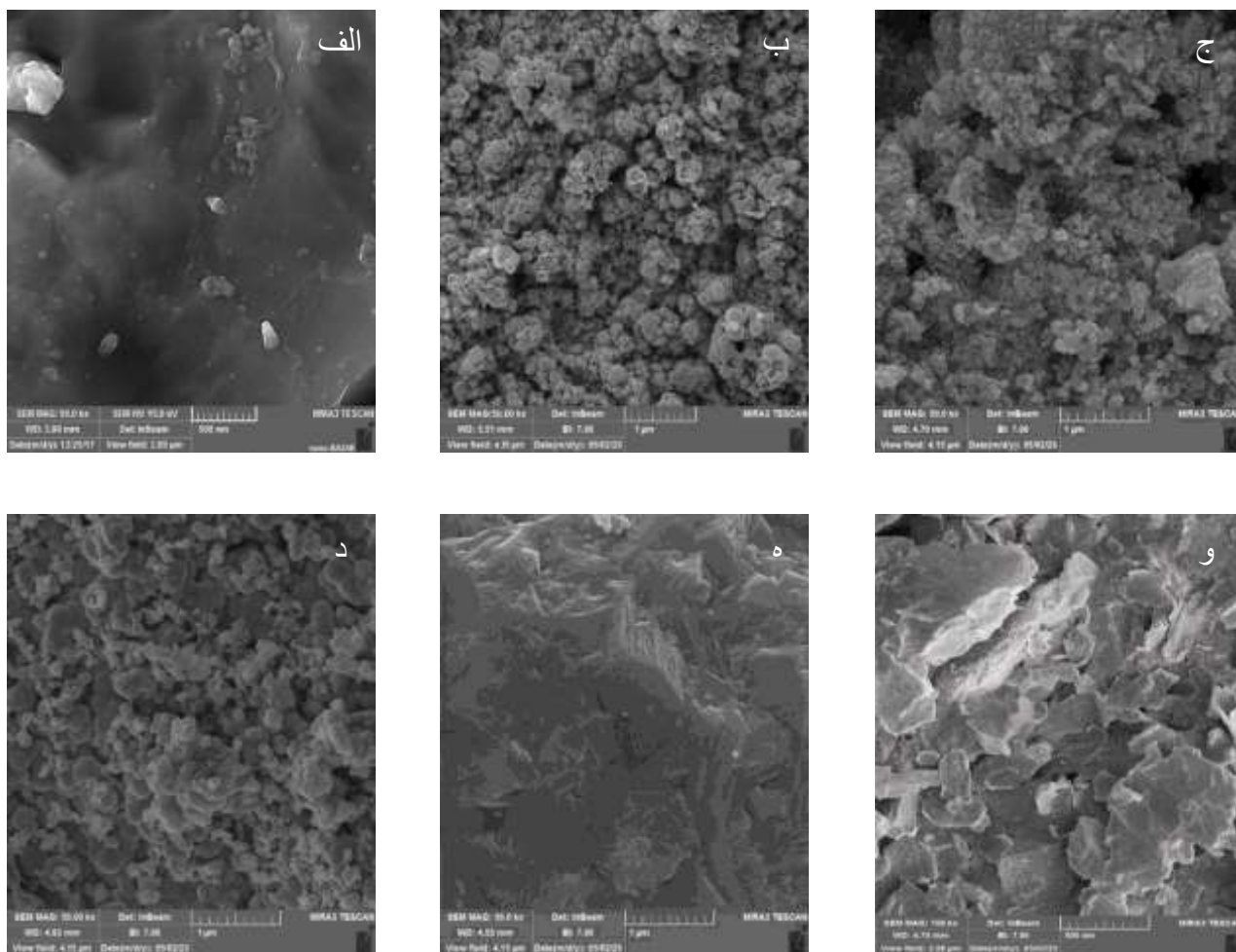
تصاویر دیجیتالی موجود در شکل ۱ نشان‌گر الکترودهای (الف) تیتانیم آماده‌سازی شده، (ب) Ti/SnO_2-Sb ، (ج) تیتانیم پوشش داده شده با PbO_2 ، (د) $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و (ه) $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ می‌باشد. به وضوح یکنواختی سطح الکتروُد در تمامی قسمت‌های شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱: (الف) تیتانیم آماده‌سازی شده، (ب) Ti/SnO_2-Sb ، (ج) تیتانیم پوشش داده شده با PbO_2 ، (د) $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، (ه) $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

به‌منظور مطالعه و بررسی مورفولوژی سطح، ساختار بلوری کریستال و عنصرهای تشکیل‌دهنده لایه پوشش داده شده بر روی بستر Ti، به ترتیب از تکنیک‌های مختلفی همچون XRD، FE-SEM، EDX استفاده شده است.

شکل ۲ تصاویر آنالیز FESEM مربوط به (الف) الکتروُد Ti، (ب) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb، (ج) الکتروُد Ti/PbO₂، (د) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb/PbO₂، (ه) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb/NSGCN-PbO₂ و (و) ماده NSGCN را نشان می‌دهد.



شکل ۲: تصاویر FE-SEM الکتروُد Ti، (ب) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb، (ج) الکتروُد Ti/PbO₂، (د) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb/PbO₂، (ه) الکتروُد Ti/SnO₂-Sb/GCN-PbO₂ و (و) پودر NSGCN

قسمت الف شکل ۲ نشان می‌دهد که بستر Ti به شکل یکنواخت به ترتیب صیقل دهی فیزیکی و زدایش شیمیایی شد که نشان‌گر آماده بودن بستر برای فرآیند ترسیب الکتریکی می‌باشد. همانطور که در قسمت الف شکل ۲ دیده می‌شود سطح بستر دارای الگوی نسبتاً خشنی گردیده و پستی بلندی‌های پراکنده‌ای در اثر زدایش شیمیایی در سطح آن ایجاد شده است که این امر موجب ایجاد یک مساحت سطح ویژه کارآمد در بستر می‌شود و همچنین ناهمواری به چسبندگی بهتر لایه پوشش به بستر کمک می‌کند. قسمت ب در شکل ۲ مورفولوژی سطح لایه میانی SnO₂-Sb بر روی بستر Ti را نشان می‌دهد. این تصویر به وضوح یکنواختی و پراکندگی مناسب ذرات Sb روی لایه SnO₂ را تایید می‌کند، که منجر به تشکیل سایت‌های واکنش‌پذیر بیشتر شده و بنابراین فعالیت کاتالیستی سطح را بالا می‌برد [۴۰].

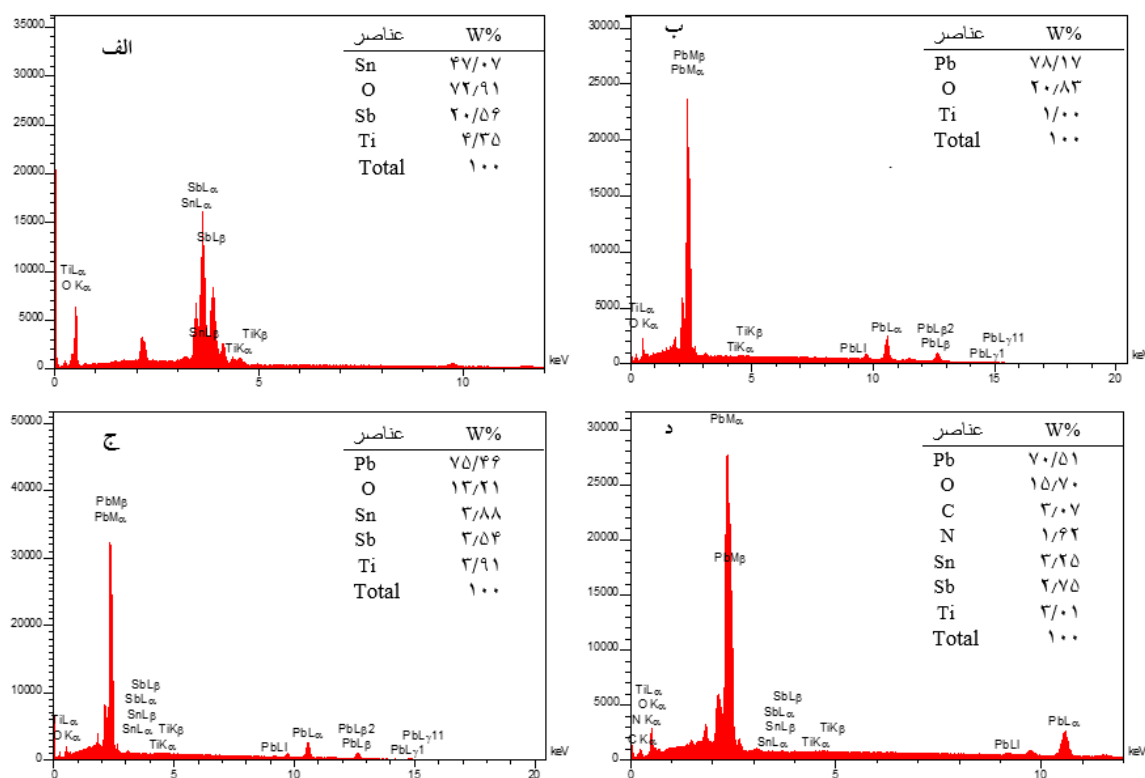
قسمت ج در شکل ۲ مورفولوژی لایه $\beta-PbO_2$ را بر روی بستر Ti نشان می‌دهد. به علت حضور SDS در محلول پوشش دهی، چینش ذرات $\beta-PbO_2$ در پوشش به فرم گل کلم (Cauliflower) شکل است. مطالعات حاکی از آن است که افزودن SDS به محلول الکتروولیت به پوشش‌دهی با ذرات PbO_2 ریزتر، ساختاری فشرده‌تر و سطحی منسجم‌تر بر روی بستر کمک می‌کند [۱۵]. همانطور که در قسمت ج مشهود است دانه‌های PbO_2 به خوبی روی سطح الکتروُد پخش شده‌اند و این عامل به طور قابل توجهی سطح ویژه الکتروُد را بهبود بخشیده است [۱۰]، اما با دقت در تصویر مشاهده می‌شود که حفرات پراکنده، بزرگ و عمیق در سطح پوشش وجود دارد که پوشش را شکننده و مستعد به تنش می‌کند [۴۴ و ۱۴]، زیرا نقص‌های حفره‌ای در این پوشش منجر به قرار گرفتن سریعتر لایه زیرین در معرض پساب و خوردگی بستر می‌گردد [۲۰]. از طرفی برآمدگی‌های خارمانندی در برخی نقاط تصویر مشهود است که عمدتاً به دلیل تنش غیریکنواخت در برخی نقاط سطح در طول فرآیند ترسیب الکتروکی است [۳۳]. به کار بردن میان‌لایه در الکتروُد می‌تواند با کاهش مقاومت بین بستر و لایه فعال سطح، عملکرد الکتروشیمیایی الکتروُد را ارتقا دهد [۴۳ و ۱۳]. همچنین افزودن یک فیلم میان‌لایه موجب بهبود هر چه بیشتر پایداری الکتروُد و در نتیجه دستیابی به هدف بهبود عمر الکتروُد می‌گردد [۲].

تصویر مربوط به قسمت د در شکل ۲ مورفولوژی سطح لایه فعال $\beta-PbO_2$ را بر روی میان‌لایه SnO_2-Sb نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با لایه نشانی Ti/SnO_2-Sb توسط $\beta-PbO_2$ ، سطحی صاف‌تر، متراکم‌تر و یکنواخت‌تر از $Ti/\beta-PbO_2$ را نشان می‌دهد و دلیل آن این است که مقدار معینی از دوپ‌کننده $Sb(V)$ در شبکه SnO_2 می‌تواند الکترون‌های بیشتری را در نوار رسانایی ایجاد کند، که سبب کاهش شدید مقاومت سطحی بین پوشش $\beta-PbO_2$ و بستر Ti می‌شود، در نتیجه یک سطح صاف با چسبندگی خوب $\beta-PbO_2$ به بستر را تشکیل می‌دهد. همچنین لایه $\beta-PbO_2$ در الکتروُد $Ti/SnO_2-Sb/GCN-PbO_2$ کریستال‌های کوچکتر با ساختاری منسجم‌تر از $Ti/\beta-PbO_2$ و Ti/SnO_2-Sb را نمایش می‌دهد. متوسط اندازه $\beta-PbO_2$ در تصویر کمتر از ۵۰۰ nm است. ساختار متراکم و پخش گسترده و مناسب ذرات $\beta-PbO_2$ شمار زیادی سایت فعال جهت اکسایش الکتروشیمیایی فراهم می‌کند [۳۳ و ۱۷].

قسمت ه در شکل ۲ مورفولوژی الکتروُد $Ti/SnO_2-Sb/GCN-PbO_2$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تصویر، ساختار صخره‌مانندی را ارائه می‌کند، اما سطح کاملاً یکدست و منسجم است. پوشش $GCN-PbO_2$ دارای یک سطح یکنواخت، فاقد ترک و فشرده است که میان‌لایه SnO_2-Sb را به طور کامل پوشانده است [۱۹].

بخش (و) از شکل ۲ نمایانگر ساختار NSGCN است. تصویر ساختار پوسته‌پوسته گُرک مانند با ورقه‌های متعدد نانو متری را نشان می‌دهد که تصدیق‌کننده تشکیل نانو شیت است. همچنین در فضای‌های تشکیل شده میان پوسته‌ها حفره‌مانندگی دوبعدی فراوانی به اندازه ۱۰۰-۲۰۰ nm به چشم می‌خورد که گویای ساختاری مزوپور در سطح نانو صفحات NSGCN است که به طرز موثری سطح ویژه NSGCN را افزایش می‌دهد [۲۳].

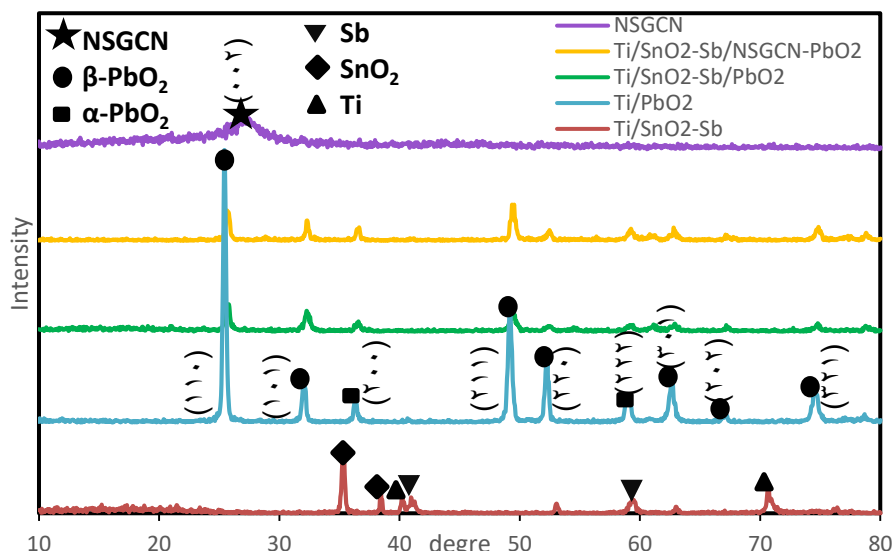
آنالیز EDX نیز به جهت ارزیابی توزیع در صد عناصر موجود در پوشش و تصدیق حضور اجزای لایه‌نشانی شده در سطح الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/GCN-PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2, Ti/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb انجام شد. همان‌طور که از تصویر الف در شکل ۳ مشاهده می‌شود، طیف EDX به‌وضوح بیانگر حضور عناصر Sn، Sb، O و Ti در الکترود Ti/SnO_2-Sb می‌باشد [۱۲]. همچنین در قسمت ب و ج از شکل ۳ شاهد حضور PbO_2 و Ti در سطح الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2, Ti/PbO_2$ می‌باشیم. در بخش د از شکل ۳ علاوه بر PbO_2 و Ti حضور عناصر C و N نیز دیده می‌شود که مربوط به حضور NSGCN است. در جدول‌های شکل ۳ نیز ترکیب درصد عناصر موجود در هر یک از الکترودها آورده شده است.



شکل ۳: نمودار EDX و درصد عناصر الف) الکترود Ti/SnO_2-Sb ، ب) الکترود Ti/PbO_2 ، ج) الکترود $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، د) الکترود $Ti/SnO_2-Sb/GCN-PbO_2$

در شکل ۴ نمودار XRD الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2, Ti/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2, Ti/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ نمایش داده شده است. بر اساس شکل پیک‌های (110) ، (101) ، (211) ، (220) ، (310) ، (301) و (202) مختص سطوح $\beta-PbO_2$ مشاهده می‌شود و پیک (321) ، (101) و (301) مختص بلورهای $\beta-PbO_2$ با ساختار تتراگونال است و پیک‌های (200) و (222) متعلق به $\alpha-PbO_2$ است. با توجه به نمودار متعلق به Ti/PbO_2 غلظت $\beta-PbO_2$ بیشترین شدت و خالص‌ترین صورت نسبت به $\alpha-PbO_2$ را دارد. $\beta-PbO_2$ که نسبت به $\alpha-PbO_2$ فعالیت الکتروشیمیایی بالاتر و رسانایی بهتر نشان می‌دهد و عملکرد الکتروکاتالیستی الکترود را بهبود می‌بخشد [۷]. همچنین در نمودار $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در زاویه 2θ درجه انتظار می‌رود که پیک مربوط به NSGCN مشاهده شود که عدم حضور آن ممکن است به دلیل مقدار ناچیز دوپ

کننده NSGCN نسبت به $\beta-PbO_2$ و شدت پراش کم آن نسبت $\beta-PbO_2$ باشد و وجود آن در سطح توسط EDX به اثبات رسیده است. پیک (۰۰۲) با ارتفاع کم نشان دهنده کم بودن فاصله صفحات بین NSGCN است و پهن بودن پیک به آمورف بودن NSGCN اشاره دارد [۴۲].



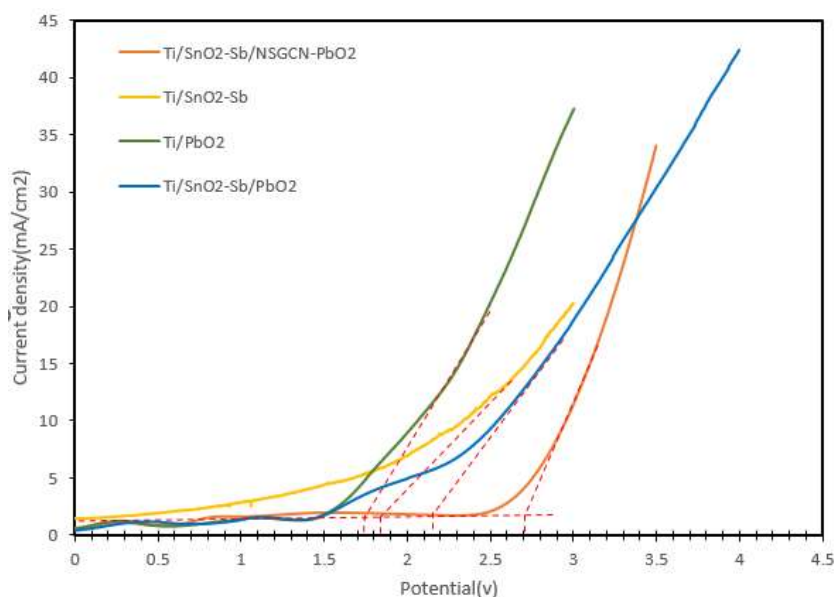
شکل ۴: نمودار XRD مربوط به الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ و NSGCN

همچنین با توجه نمودار موجود در شکل ۴ مشاهده می شود که پس از پوشش دهی Ti/SnO_2-Sb با لایه فعال PbO_2 یا $NSGCN-PbO_2$ ، پیک Ti به طور کامل ناپدید شد و پیک های SnO_2 و Sb به طور قابل توجهی کاهش یافت که تصدیق می کند لایه فعال PbO_2 یا $NSGCN-PbO_2$ به طور مؤثر بستر Ti را از عایق بندی می کند که برای افزایش طول عمر الکترود سازنده است [۳].

۳-۲- بررسی ویژگی های الکتروشیمیایی الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

در مطالعه حاضر به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ از آنالیزهای CV، LSV، CP و CA استفاده شد. در تمامی این آنالیزها الکترود مورد بررسی به عنوان الکترود کار، الکترود $Ag/AgCl$ به عنوان الکترود مرجع و الکترود میله پلاتین در نقش الکترود کمکی به کار برده شد. تشکیل و آزادسازی اکسیژن، واکنش جانبی نامطلوب و رقابتی در حذف الکتروشیمیایی آلاینده است که منجر به کاهش جریان مؤثر در حذف آلاینده می شود. در این پژوهش عملکرد الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در رابطه با آزادسازی اکسیژن توسط تکنیک LSV ارزیابی شد. نمودار پلاریزاسیون خطی آندهای فوق با سرعت اسکن $50 mV s^{-1}$ در محلول الکترولیت $0.5 M$ سدیم سولفات و در دمای اتاق انجام شد. نتایج نشان

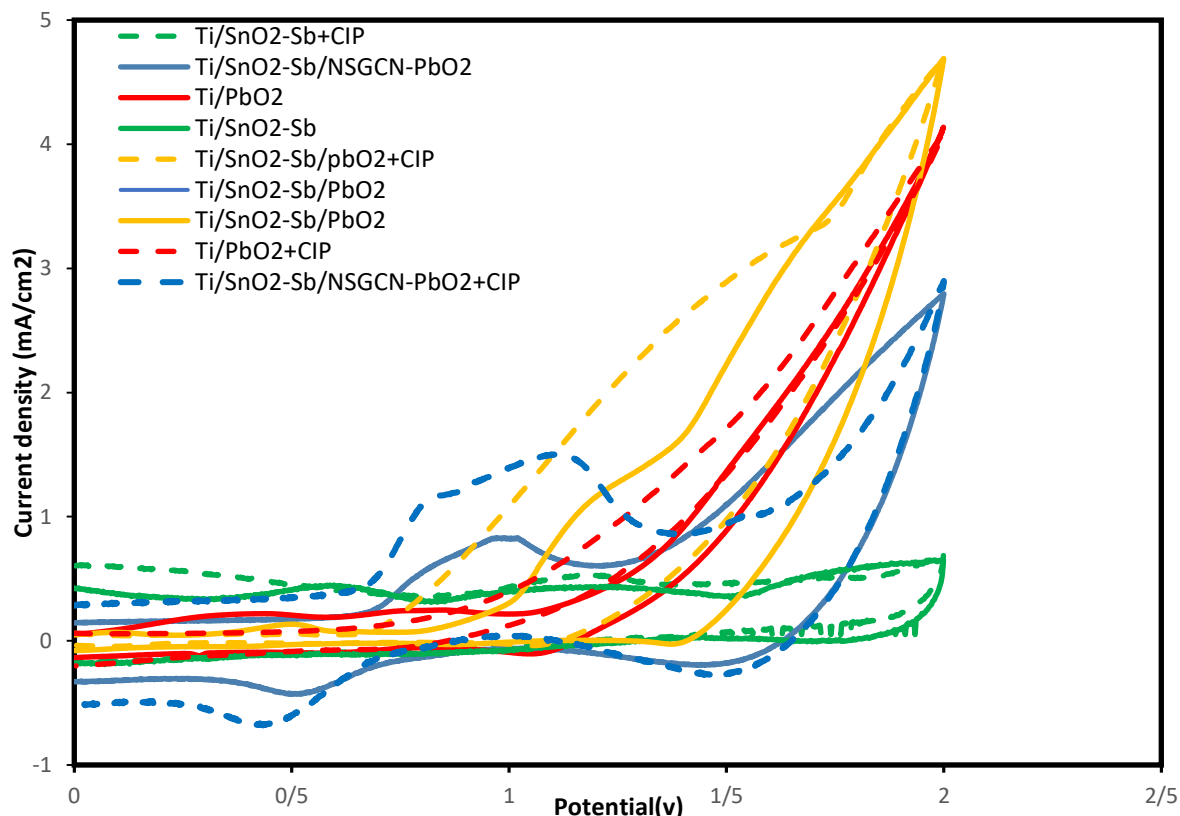
می‌دهد که اضافه ولتاژ برای آزاد سازی اکسیژن در الکتروده $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ بالاتر از الکترودهای Ti/SnO_2-Sb و Ti/PbO_2 است. واکنش آزاد سازی اکسیژن (OER) زمانی رخ می‌دهد که شدت جریان به طور ناگهانی در منحنی پلاریزاسیون خطی افزایش می‌یابد و به پتانسیل این نقطه اصطلاحاً پتانسیل آزاد سازی اکسیژن (OEP) می‌گویند. شکل ۵ نمودار LSV الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۵ مقدار OEP را در الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ به ترتیب $1/84$ ، $1/74$ ، $2/15$ و $2/71$ است.



شکل ۵: منحنی LSV الکترودهای Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ در محلول $0.5 M Na_2SO_4$ با سرعت روبش $50 mV/s$

نتایج نشان می‌دهد که الکتروده $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ در میان الکترودهای فوق از بیشترین OEP برخوردار است، بنابراین می‌توان گفت افزودن NSG-CN به طور قابل توجهی OEP الکتروده $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ را افزایش داده است. OEP بالاتر به کاهش واکنش آزاد شدن اکسیژن، افزایش تولید OH^\ominus و افزایش میزان حذف با مصرف حداقل انرژی کمک می‌کند [۳].

نمودار موجود در شکل ۶، ولتامتری چرخشی آندهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/NSG-CN-PbO_2$ در محلول $0.5 M$ سدیم سولفات در دمای اتاق و با سرعت اسکن $50 mV/s$ و با پتانسیل آغاز $0.7 V$ پتانسیل سوئیچ $2.7 V$ و پتانسیل پایانی $0.7 V$ را نشان می‌دهد.

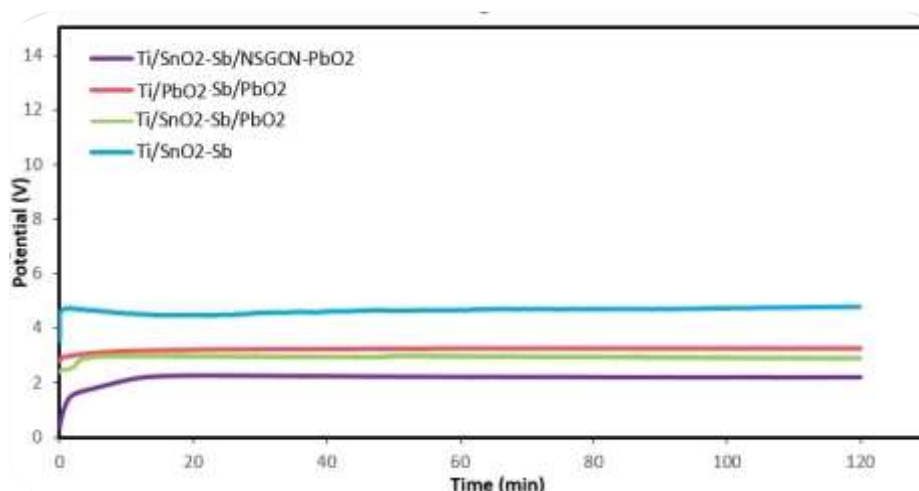


شکل ۶: نمودار ولتامتری چرخشی آندهای Ti/SnO_2-Sb ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در محلول $0.5 M Na_2SO_4$ در دمای اتاق و با سرعت اسکن $50 mV/s$ و با پتانسیل آغاز $0V$ ، پتانسیل سوئیچ $2V$ و پتانسیل پایانی $0V$.

در شکل ۶، نمودار CV آندهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در محدوده پتانسیل $2V-0V$ ، با سرعت اسکن $50 mV/s$ و در محلول $0.5 M$ سدیم سولفات نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ صعود نمودار CV تا دانسیته جریان بالاتر در آندهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/GCN-PbO_2$ ، Ti/PbO_2 و Ti/SnO_2-Sb صعود نمودار CV تا دانسیته جریان بالاتر در پتانسیل یکسان، به راندمان بالاتر به کارگیری جریان برای آندهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، $Ti/GCN-PbO_2$ ، Ti/PbO_2 و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ اشاره می کند. همچنین، بزرگتر بودن ناحیه بسته در نمودار CV الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ نسبت به الکترودهای Ti/SnO_2-Sb و Ti/PbO_2 بر سطح فعال الکترودشیمیایی بیشتر در الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و Ti/SnO_2-Sb نسبت به Ti/PbO_2 و Ti/SnO_2-Sb دلالت دارد که نشان می دهد به کاربردن میان لایه SnO_2-Sb و همچنین اصلاح سطح PbO_2 توسط GCN می تواند سطح فعال الکترودهای Ti/PbO_2 را افزایش دهد. سطح فعال بالاتر منجر به توانایی بیشتر الکترود در تولید OH^- می گردد و در نتیجه منجر به بهبود فعالیت الکترود کاتالیستی آن می شود. الکترودها $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در محدوده $1/0V$ الی $1/5V$ دارای پیک آندی هستند که احتمالاً

مربوط به اکسایش Pb^{2+} به Pb^{4+} در تعادل $PbO_2/PbSO_4$ است [۳۸]. به علاوه پیک کاتدی که در محدوده ۰/۴ الی ۰/۸۷ V الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ مشاهده می‌شود می‌تواند حاکی از کاهش Pb^{4+} به Pb^{2+} و Pb باشد [۱۶]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور CIP هیچ پیک اکسایش و کاهش جدیدی در نمودار CV (نمودارهای خط‌چین) آیندهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/PbO_2 ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ مشاهده نمی‌شود که اثبات می‌کند مسیر اصلی اکسایش آلاینده در سطح این الکترودها عمدتاً به‌صورت اکسایش غیرمستقیم است و در نتیجه این الکترودها از نوع غیرفعال هستند و تولید OH^\ominus روی سطح آن‌ها نقش حیاتی در حذف آلاینده دارد.

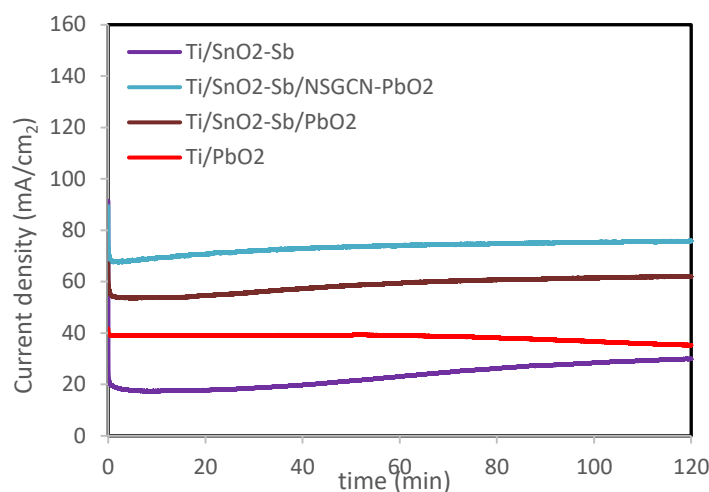
نمودار شکل ۷، CP حاصل از تست کرونیپتانسیومتری الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ را نشان می‌دهد. تست CP در محلول ۲/۰ M سولفوریک اسید و با دانسیته جریان 200 mA/cm^2 در دمای اتاق انجام شد. الکترود مورد بررسی دارای ابعاد 1 cm^2 بوده و به‌عنوان الکترود کار مورد تست قرار گرفت.



شکل ۷: نمودار کرونیپتانسیومتری الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ تحت دانسیته جریان 200 mA/cm^2 در محلول $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$

باتوجه به نمودار شکل ۷ پتانسیل پایدار برای الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در حدود ۲/۲-۰/۵ V است و این ولتاژ برای تمامی الکترودهای مورد بررسی به مدت ۱۲۰ دقیقه ثابت ماند. طبق نمودار، پتانسیل الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ کوچکترین مقدار را در میان الکترودهای مورد بررسی دارد. با مقایسه پتانسیل الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ نسبت به $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ کاهش قابل توجهی در حدود ۳۰٪ مشاهده می‌شود که ناشی از بهبود رسانایی سطح و در نتیجه افزایش طول عمر الکترود با افزودن NSGCN می‌باشد. کمترین پتانسیل متعلق به $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ است که رسانایی بالاتر و طول عمر بیشتر این الکترود را نشان می‌دهد [۲].

تست CA به جهت مطالعه پایداری و دوام الکتروشیمیایی الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در محلول 0.5 M سدیم سولفات انجام شد.



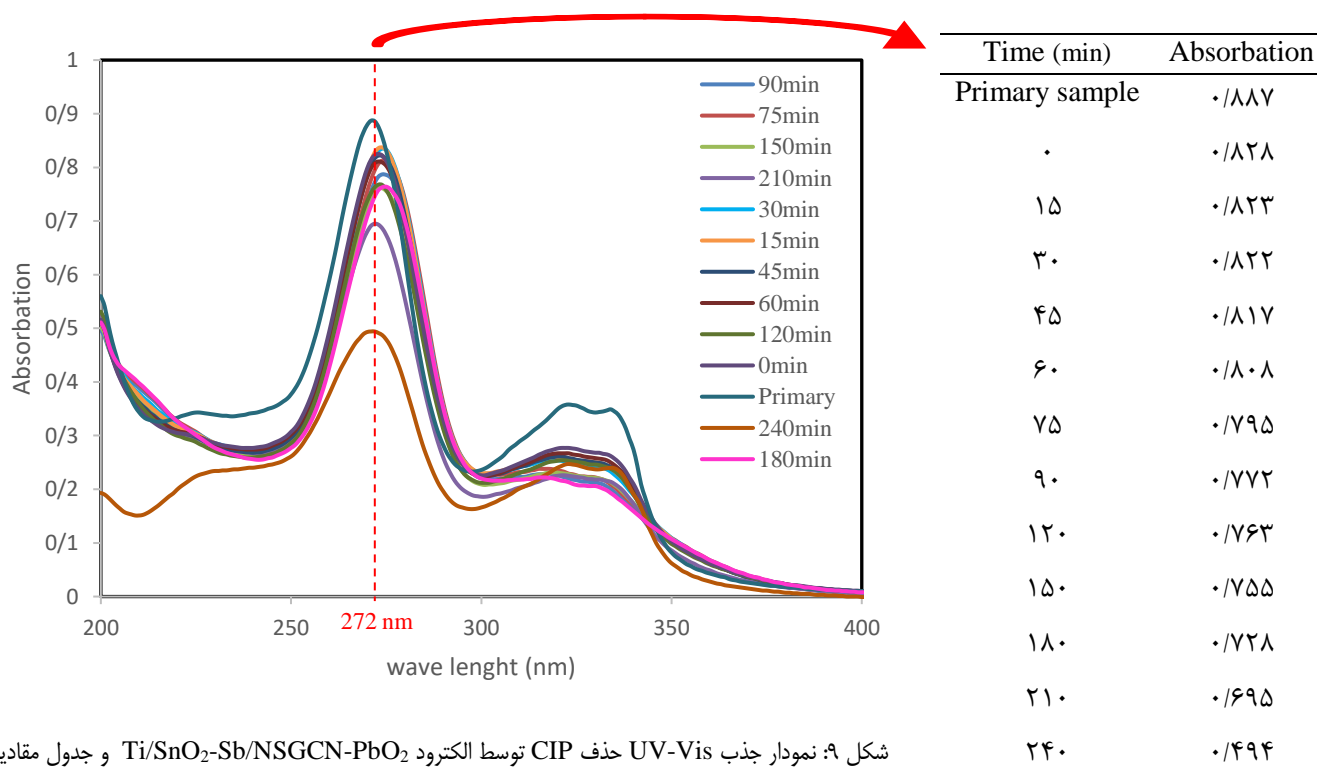
شکل ۸: تست کروئوآمپرومتری الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 در محلول 0.5 M Na_2SO_4 در دمای اتاق

در شکل ۸ این تست به مدت ۱۲۰ دقیقه در پتانسیل ثابت ۴/۰ V و در دمای اتاق صورت گرفت. در دوره قطبش اولیه در ثانیه ابتدایی جریان ثبت شده به سرعت چند میلی آمپر بر سانتی متر مربع کاهش یافت که نشان گرفت اولیه عملکرد این الکترودها است که احتمالاً به دلیل آغاز تخریب به سبب ازدست دادن برخی ذرات الکتروکاتالیست فعال، انحلال مقداری از پوشش واقع در لبه های لایه فیلم و گوشه های الکترود، واکنش انتشار کنترل شده و یا تبخیر قسمتی از الکترولیت می باشد.

لازم به ذکر است که دانسیته جریان در این الکترودها پس از قطبش اولیه، در تمام مدت ۱۲۰ دقیقه پایدار بود که بیانگر دوام مطلوب الکترودهای فوق است. ثابت بودن جریان پیش بینی می کند که برهم کنش اجزای سطح فعال می تواند به طور مؤثری انسجام داشته و می تواند از تخریب اساسی یا از بین رفتن الکتروکاتالیست های سطح الکترود در طول مدت الکترولیز جلوگیری کند. با توجه به اثر حمایتی الکتروکاتالیست GCN بر سطح PbO_2 ، اثر مطلوب SnO_2-Sb بر افزایش چسبندگی لایه فعال به بستر و انسجام بالای فیلم در روش ترسیب الکتروکاتیکی، پایداری و دوام مناسبی همراه با دانسیته جریان بالا در الکترودها مشاهده می شود. بنا بر شکل ۸ دانسیته جریان نمودار به ترتیب در الکترودهای Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ افزایش می یابد. در این میان الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ از دانسیته جریان بالاتری برخوردار است که نشان می دهد که حضور NSGCN در الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ موجب بیشتر شدن سایت های فعال در سطح الکترود، بالا رفتن رسانایی الکتروکاتیکی سطح، افزایش دوام الکترود و به طور کلی بالا رفتن فعالیت الکتروکاتالیستی آن شده است [۳۲].

۳-۳- بررسی کارایی حذف CIP و محاسبه مصرف انرژی

برای بررسی روند حذف CIP توسط الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb ، Ti/PbO_2 و Ti/SnO_2 در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی، از سل استوانه‌ای به حجم ۲۵۰ mL استفاده شد. فرآیند حذف به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵°C، pH اولیه ۶/۸، دانسیته جریان 10 mA/cm^2 و سرعت هم‌زدن ۴۰۰ rpm انجام شد. در فواصل زمانی مشخص، ۲ mL نمونه جمع‌آوری و توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis آنالیز شد. پیک به طول موج ۲۷۲ nm مشخصه ساختار مولکولی CIP است و از مقدار جذب آن در محاسبات مربوط به حذف استفاده شد. ارتفاع پیک جذب CIP با گذشت زمان الکترولیز کاهش یافت که نشان‌دهنده صحت روند حذف CIP است. شکل ۹ نمودار جذب UV-Vis حذف CIP توسط الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ و جدول مقادیر متناظر جذب CIP بر حسب زمان در ۲۷۲ nm نشان می‌دهد.



شکل ۹: نمودار جذب UV-Vis حذف CIP توسط الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ و جدول مقادیر

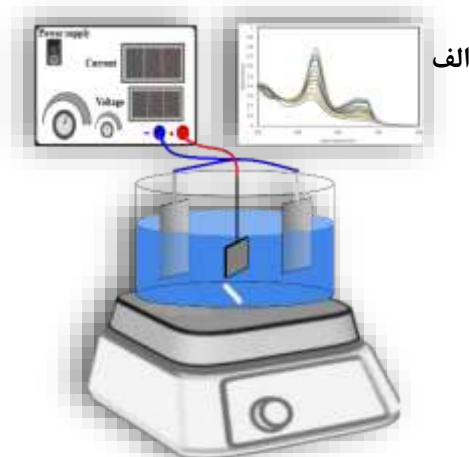
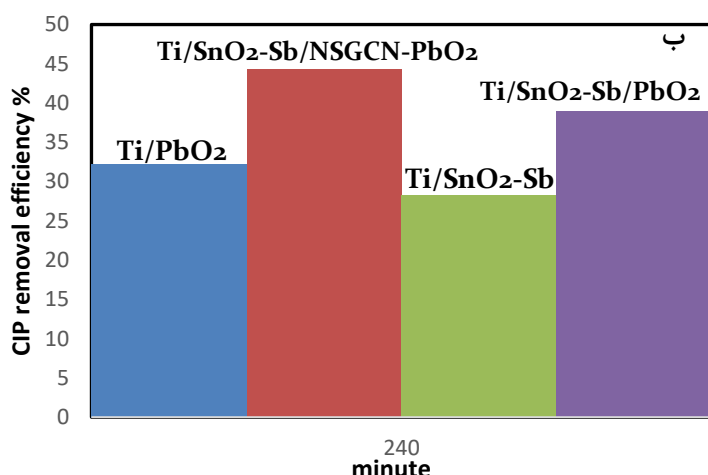
جذب CIP در ۲۷۲ nm بر حسب زمان

درصد کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با اندازه‌گیری پیک شاخص نمودار UV-VIS آن در ابتدا و بعد از آن و طبق رابطه ۱ به دست آمد.

$$\text{Removal Efficiency}(\%) = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} \times 100$$

رابطه ۱

در رابطه ۱ $\text{Removal Efficiency}(\%)$ همان درصد کارایی حذف می‌باشد. A_t و A_i نیز به ترتیب میزان جذب پیک UV-VIS آنتی‌بیوتیک در ابتدا و بعد از گذشت زمان t از انجام فرآیند می‌باشد.



شکل ۱۰: الف) شماتیکی از فرآیند حذف (ب) درصد کارایی حذف الکترودهای Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در محلول $0.5M Na_2SO_4$ و $10 ppm$ CIP در دمای محیط، $pH=6/8$ ، دانسیته جریان $10 mA/cm^2$ و در مدت ۲۴۰ دقیقه

با توجه به شکل ۱۰ در قسمت (الف) نمایی از فرآیند حذف الکتروشیمیایی CIP مشاهده می شود. در قسمت (ب) از شکل ۱۰ نیز نمودار در صد کارایی حذف CIP بر حسب زمان فرآیند حذف قرار دارد. بر اساس نمودار شکل ۱۰، در صد کارایی حذف CIP در الکترودهای Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه به ترتیب 32% ، 44% ، 28% و 39% است که نشان می دهد افزودن NSGCN به $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ به مراتب موجب بالا رفتن کارایی الکترود در حذف CIP شده است.

انرژی مصرفی برای الکترودهای Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ با توجه به رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$E = UIt/V_R$$

رابطه ۲

در رابطه ۲، E معادل انرژی مصرفی ($kWh m^{-3}$)، U متوسط ولتاژ ورودی (V) به سل الکتروشیمیایی و V_R حجم مؤثر سل الکتروشیمیایی (dm^3) می باشد [۲۸].

جدول ۱: هزینه انرژی برای الکترودهای Ti/PbO_2 ، $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

الکترود	E ($kWh m^{-3}$)
Ti/SnO ₂ -Sb	۰/۴۷۹
Ti/PbO ₂	۰/۴۶۴
Ti/SnO ₂ -Sb/PbO ₂	۰/۴۴۸
Ti/SnO ₂ -Sb/NSGCN-PbO ₂	۰/۳۶۸

با توجه به جدول ۱ انرژی مصرفی طی ۴ ساعت حذف برای الکترودهای $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$ ، Ti/SnO_2-Sb و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

و $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$ محاسبه شد و مشخص گردید در شرایط حذف کاملاً برابر، الکترود $Ti/SnO_2-Sb/NSGCN-PbO_2$

حذف CIP بالاتری برخوردار است و به کارگیری آن صرفه اقتصادی بیشتری را به دنبال دارد. $E=0/368 \text{ kWh m}^{-3}$ با Sb/NSGCN-PbO_2 دارای کمترین میزان انرژی مصرفی است و با کمترین میزان انرژی از درصد

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، الکترودهای Ti/PbO_2 ، $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ ، $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ و $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ به روش ترسیب الکتروکاتیسی تهیه شد. حضور SnO_2 ، PbO_2 ، Sb و NSGCN در الکترودهای ساخته شده توسط آنالیزهای EDX و XRD اثبات شد. وجود $\beta\text{-PbO}_2$ در سطح الکترودها توسط XRD تأیید شد و تصاویر FESEM نشان‌دهنده آن بود که الکترودهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ دارای ساختاری زبرتر و منسجم‌تر از $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ ، Ti/PbO_2 و $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ بوده و حضور NSGCN ساختار صخره‌شکلی را در سطح PbO_2 نشان داد. همچنین، در آنالیز CV عدم وجود پیک اضافه در حضور CIP گویای آن بود که تمامی الکترودهای تهیه شده ماهیتی غیرفعال دارند. پایداری بیشتر و دانسیته جریان بالاتر $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ به ترتیب توسط تکنیک‌های CP و CA تأیید شد. به منظور بررسی عملکرد الکترودها در اکسیداسیون آندی CIP، درصد راندمان حذف CIP محاسبه شد. نتایج نشان داد که الکترودهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ توانایی حذف ۴۴/۳٪ از آنتی‌بیوتیک CIP طی ۲۴۰ دقیقه را داشته است که در بین الکترودهای مورد بررسی از بالاترین درصد راندمان حذف برخوردار است و علاوه بر این انرژی مصرفی آن در مدت ۴ ساعت به مقدار $0/368 \text{ kWh m}^{-3}$ است که در شرایط یکسان کمتر از سایر الکترودهای تحت بررسی می‌باشد. در نتیجه استفاده از NSGCN جهت اصلاح PbO_2 در سطح الکترودهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ منجر به بهبود محسوس خصوصیات الکتروشیمیایی آن شده است و همچنین می‌توان گفت الکترودهای $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/NSGCN-PbO}_2$ یک آند با توانایی قابل قبول جهت حذف سیپروفلوکساسین است.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان و دست‌اندرکاران این پژوهش از حمایت‌های بی‌دریغ دانشگاه سمنان نهایت سپاس و قدردانی را دارند.

۶- منابع و مآخذ

- [1] Al-Buriahi, A. K., Al-shaibani, M. M., Mohamed, R. M. S. R., Al-Gheethi, A. A., Sharma, A., & Ismail, N. (2022). Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102725.
- [2] Ansari, A., & Nematollahi, D. (2020). Convergent paired electrocatalytic degradation of p-dinitrobenzene by $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}/\beta\text{-PbO}_2$ anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118226.
- [3] Chen, S., He, P., Zhou, P., Wang, X., Xiao, F., He, Q., Li, J., Jia, L., Zhang, H., & Jia, B. (2021). Development of a novel graphitic carbon nitride and multiwall carbon nanotube co-doped Ti/PbO_2 anode for electrocatalytic degradation of acetaminophen. *Chemosphere*, 271, 129830.

- [4] Chen, S., Zhou, L., Yang, T., He, Q., Zhou, P., He, P., Dong, F., Zhang, H., & Jia, B. (2020). Thermal decomposition based fabrication of dimensionally stable Ti/SnO_2-RuO_2 anode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin cyanin green. *Chemosphere*, 261, 128201.
- [5] Chen, Y., Zhou, Q., Zhao, G., Yu, Z., Wang, X., Dou, S. X., & Sun, W. (2018). Electrochemically inert g-C₃N₄ promotes water oxidation catalysis. *Advanced Functional Materials*, 28(5), 1705583.
- [6] Cong, X., & Bao, J. (2020). Preparation of a PbO_2 electrode with graphene interlayer and for electrochemical oxidation of doxycycline. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(5), 4352-4367.
- [7] Fang, Y., Liu, B., Liu, X., Peng, Q., Li, H., & Yang, Z. (2021). PbO_2 electrode modified by graphene oxide to boost electrodegradation of 4-hydroxybenzophenone. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 37636-37646.
- [8] Fu, F., Yang, W., & Ke, C. (2018). Structure dependent electrochemical performance of PbO_2 thin-film electrode. *Materials Chemistry and Physics*, 220, 155-160.
- [9] Gao, G., Zhang, X., Wang, P., Ren, Y., Meng, X., Ding, Y., Zhang, T., & Jiang, W. (2022). Electrochemical degradation of doxycycline hydrochloride on Bi/Ce co-doped Ti/PbO_2 anodes: Efficiency and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108430.
- [10] Gui, L., Chen, Z., Chen, B., Song, Y., Yu, Q., Zhu, W., Hu, Q., Liu, Y., Zheng, Z., & Ze, L. (2020). Preparation and characterization of $ZnO/PEG-Co(II)-PbO_2$ nanocomposite electrode and an investigation of the electrocatalytic degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123018.
- [11] Guo, H., Hu, W., Zhang, Z., Yang, D., Guo, S., Jing, X., Xu, H., & Yan, W. (2023). Quick fabrication of evenly porous PbO_2 through potential linear increase electrodeposition. *Chinese Chemical Letters*, 34(7), 108030.
- [12] Hao, X., Wei, Y., & Honghui, Y. (2015). Surface analysis of $Ti/Sb-SnO_2/PbO_2$ electrode after long time electrolysis. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(11), 2637-2641.
- [13] He, Y., Wang, X., Huang, W., Chen, R., Zhang, W., Li, H., & Lin, H. (2018). Hydrophobic networked PbO_2 electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics. *Chemosphere*, 193, 89-99.
- [14] Hossain, M. D., Islam, M. M., Hossain, M. J., Yasmin, S., Shingho, S. R., Ananna, N. A., & Mustafa, C. M. (2020). Effects of additives on the morphology and stability of PbO_2 films electrodeposited on nickel substrate for light weight lead-acid battery application. *Journal of Energy Storage*, 27, 101108.
- [15] Hossain, M. D., Mustafa, C. M., & Islam, M. M. (2017). Effect of deposition parameters on the morphology and electrochemical behavior of lead dioxide. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 8(3), 197-205.

- [16] Jia, Y., Wen, Y., Han, X., Qi, J., Liu, Z., Zhang, S., & Li, G. (2018). Electrocatalytic degradation of rice straw lignin in alkaline solution through oxidation on a Ti/SnO₂-Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ anode and reduction on an iron or tin doped titanium cathode. *Catalysis Science & Technology*, 8(18), 4665-4677.
- [17] Jin, H., Zhang, X., Yu, Y., & Chen, X. (2022). High-performance Ti/IrO₂-RhOx-TiO₂/α-PbO₂/β-PbO₂ electrodes for scale inhibitors degradation. *Chemical Engineering Journal*, 435, 135167.
- [18] Lewalska-Graczyk, A., Pieta, P., Garbarino, G., Busca, G., Holdynski, M., Kalisz, G., Sroka-Bartnicka, A., Nowakowski, R., Naushad, M., & Gawande, M. B. (2020). Graphitic carbon nitride-nickel catalyst: from material characterization to efficient ethanol electrooxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(18), 7244-7255.
- [19] Li, W., Lyu, J., Zhou, K., Ma, H., Ma, C., Dong, X., & Fu, Y. (2020). Fabrication and photoelectrocatalytic performance of C₃N₄-modified Ti/PbO₂ anode with surface hydrophobicity. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24, 1577-1585.
- [20] Li, X., Pletcher, D., & Walsh, F. C. (2011). Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3879-3894.
- [21] Lin, H., Niu, J., Ding, S., & Zhang, L. (2012). Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water research*, 46(7), 2281-2289.
- [22] Liu, J., Fang, X., Zhu, C., Xing, X., Cui, G., & Li, Z. (2020). Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 607, 125498.
- [23] Liu, Y., Shen, S., Li, Z., Ma, D., Xu, G., & Fang, B. (2021). Mesoporous g-C₃N₄ nanosheets with improved photocatalytic performance for hydrogen evolution. *Materials Characterization*, 174, 111031.
- [24] Merati, Z., & Parsa, J. B. (2018). Enhancement of the catalytic activity of Pt nanoparticles toward methanol electro-oxidation using doped-SnO₂ supporting materials. *Applied Surface Science*, 435, 535-542.
- [25] Ni, Y., Yue, W., Liu, F., Bi, W., Sun, Z., & Wu, Y. (2023). Efficient electrochemical oxidation of cephalosporin antibiotics by a highly active cerium doped PbO₂ anode: Parameters optimization, kinetics and degradation pathways. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 666, 131318.
- [26] Qalyoubi, L., Al-Othman, A., & Al-Asheh, S. (2022). Removal of ciprofloxacin antibiotic pollutants from wastewater using nano-composite adsorptive membranes. *Environmental Research*, 215, 114182.
- [27] Samarghandi, M. R., Dargahi, A., Shabanloo, A., Nasab, H. Z., Vaziri, Y., & Ansari, A. (2020). Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: optimization

of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6847-6864.

[28] Santos, J. E. L., de Moura, D. C., da Silva, D. R., Panizza, M., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Application of TiO₂-nanotubes/PbO₂ as an anode for the electrochemical elimination of Acid Red 1 dye. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 351-360.

[29] Shao, D., Li, W., Wang, Z., Yang, C., Xu, H., Yan, W., Yang, L., Wang, G., Yang, J., & Feng, L. (2022). Variable activity and selectivity for electrochemical oxidation wastewater treatment using a magnetically assembled electrode based on Ti/PbO₂ and carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 301, 122008.

[30] Sun, Y., Cheng, S., Mao, Z., Lin, Z., Ren, X., & Yu, Z. (2020). High electrochemical activity of a Ti/SnO₂-Sb electrode electrodeposited using deep eutectic solvent. *Chemosphere*, 239, 124715.

[31] Tan, X., Zhao, Y., Sun, W., Jin, C., Chen, L., Wei, H., & Sun, C. (2020). Three-dimensional hierarchically porous PbO₂ electrode for electrochemical degradation of m-cresol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856, 113726.

[32] Tong, J., Liu, Y., Peng, Q., Hu, W., & Wu, Q. (2017). An efficient Sb-SnO₂-supported IrO₂ electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acidic medium. *Journal of Materials Science*, 52(23), 13427-13443.

[33] Wan, C., Zhao, L., Wu, C., Lin, L., & Liu, X. (2022). Bi⁵⁺ doping improves the electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode and its electrocatalytic performance for phenol. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135005.

[34] Wang, H., Fang, L., Hu, S., Pei, Y., & Ma, W. (2018). A green and facile method to prepare graphitic carbon nitride nanosheets with outstanding photocatalytic H₂O₂ production ability via NaClO hydrothermal treatment. *New journal of chemistry*, 42(22), 18335-18341.

[35] Wang, J., Xu, M., Liang, X., Zhang, Y., Yang, D., Pan, L., Fang, W., Zhu, C., & Wang, F. (2021). Development of a novel 2D Ni-MOF derived NiO@C nanosheet arrays modified Ti/TiO₂NTs/PbO₂ electrode for efficient electrochemical degradation of salicylic acid wastewater. *Separation and Purification Technology*, 263, 118368.

[36] Wang, X., Wang, L., Wu, D., Yuan, D., Ge, H., & Wu, X. (2023). PbO₂ materials for electrochemical environmental engineering: A review on synthesis and applications. *Science of The Total Environment*, 855, 158880.

[37] Wang, Y.-J., Fan, H., Ignaszak, A., Zhang, L., Shao, S., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2018). Compositing doped-carbon with metals, non-metals, metal oxides, metal nitrides and other materials to form bifunctional electrocatalysts to enhance metal-air battery oxygen reduction and evolution reactions. *Chemical Engineering Journal*, 348, 416-437.

- [38] Xia, Y., Bian, X., Xia, Y., Zhou, W., Wang, L., Fan, S., Xiong, P., Zhan, T., Dai, Q., & Chen, J. (2020). Effect of indium doping on the PbO₂ electrode for the enhanced electrochemical oxidation of aspirin: An electrode comparative study. *Separation and Purification Technology*, 237, 116321.
- [39] Xia, Y., Feng, J., Fan, S., Zhou, W., & Dai, Q. (2021). Fabrication of a multi-layer CNT-PbO₂ anode for the degradation of isoniazid: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 263, 128069.
- [40] Xing, X., Ni, J., Zhu, X., Jiang, Y., & Xia, J. (2018). Maximization of current efficiency for organic pollutants oxidation at BDD, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂, and Ti/SnO₂-Sb anodes. *Chemosphere*, 205, 361-368.
- [41] Yan, C., Shen, Y., Lu, S., Yuan, J., Li, Y., Yang, X., Han, E., & He, Y. (2023). Surfactant-Assisted rGO-PbO₂ Electrode to Boost Acrylamide Degradation in Industrial Sewage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(19), 7373-7383.
- [42] Yang, Y., Chen, J., Mao, Z., An, N., Wang, D., & Fahlman, B. D. (2017). Ultrathin gC₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC advances*, 7(4), 2333-2341.
- [43] Zhang, Y., He, P., Jia, L., Li, C., Liu, H., Wang, S., Zhou, S., & Dong, F. (2019). Ti/PbO₂-Sm₂O₃ composite based electrode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin yellow R. *Journal of colloid and interface science*, 533, 750-761.
- [44] Zhuo, Q., Xiang, Q., Yi, H., Zhang, Z., Yang, B., Cui, K., Bing, X., Xu, Z., Liang, X., & Guo, Q. (2017). Electrochemical oxidation of PFOA in aqueous solution using highly hydrophobic modified PbO₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 235-243.