

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $SbCl_3$ đến cấu trúc và tính chất của lớp màng phủ hỗn hợp oxit $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ và khả năng xử lý chất màu Rhodamine B

Study of the Effects of $SbCl_3$ Concentration on Structure, Properties of Mixed Oxide Thin Film $Sb_2O_3-SnO_2/HKC$ and Its Application for the Treatment of Rhodamine B

Huỳnh Thu Suong^{1*}, Bùi Thị Thanh Huyền², La Thế Vinh¹

¹ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Trường Đại học Xây dựng - Số 55 Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 13-8-2019; chấp nhận đăng: 20-3-2020

Tóm tắt

Bài báo trình bày ảnh hưởng của nồng độ $SbCl_3$ trong dung dịch tạo màng đến cấu trúc và tính chất của màng phủ hỗn hợp oxit kim loại trên nền thép hợp kim cao Cr18Ni12Ti và ứng dụng trong xử lý chất màu Rhodamin B bằng phương pháp oxi hóa điện hóa nâng cao. Các kết quả nghiên cứu hình thái bề mặt (SEM), cấu trúc (XRD), quét thế vòng (CV), độ dẫn (điện trở 4 mũi dò) và phổ hấp thụ (UV-Vis) cho thấy mẫu nhúng phủ trong dung dịch chứa 10 g/L $SbCl_3$, nung ở 450°C trong 5 giờ là tốt nhất. Màng không có hiện tượng nứt, điện trở suất nhỏ nhất và có tinh thể SnO_2 lớn nhất. Hiệu suất tách màu Rhodamine B khi sử dụng điện cực $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ đạt tới 95% sau 20 phút điện phân ở mật độ dòng 12 mA/cm².

Từ khóa: $SnO_2-Sb_2O_3$, thép hợp kim cao, màng phủ, thiếc pha tạp antimon

Abstract

This paper deals with the effects of $SbCl_3$ concentration on the structure and properties of mixed metal oxide thin film on high alloy steel Cr18Ni12Ti and application for the treatment of Rhodamine B by advanced electrochemical oxidation method. The obtained results of surface morphology (SEM), crystal structure (XRD), cyclic voltammetry (CV), conductivity (four point probes), and absorption spectroscopy (UV-Vis) show that the mixed oxide thin film $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ formed by dipped in a solution containing 10 g/L of $SbCl_3$, calcined at 450 °C for 5 hours provides the film with the best properties. The formed film has no crack-mud phenomenon, the smallest resistivity and the largest SnO_2 crystal size. The color removal efficiency of Rhodamine B on $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ anode reaches about 95% for 20 minutes of electrolysis time at the current density 12 mA/cm².

Keywords: $SnO_2-Sb_2O_3$, high alloy steel, thin film, antimony-doped tin

1. Giới thiệu

SnO_2 là một trong các oxit kim loại có tính bán dẫn, trong suốt và từ lâu đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong thực tế do có độ cứng cao, trơ với môi trường, cho ánh sáng nhìn thấy đi qua... Trong lĩnh vực điện hóa, SnO_2 thường được bổ sung antimon để làm tăng độ dẫn, làm điện cực ứng dụng trong xử lý chất màu hữu cơ, nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxi hóa điện hóa nâng cao. Khi pha tạp antimon, tạo ra sự mất cân bằng về điện tử và làm tăng tính dẫn điện của vật liệu [1]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy độ dẫn điện của màng phụ thuộc vào nồng độ antimon pha tạp, kích thước của các hạt tinh thể hay nồng độ hạt tải và độ linh động của hạt dẫn...[2-5].

Thuốc nhuộm Rhodamin B (RhB) là chất màu xanthene - một chất nhuộm màu cơ bản, được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp dệt nhuộm tơ, len, da và cotton... Tuy nhiên RhB là chất có tính độc hại cao, có thể gây độc hại cho đường hô hấp, gan, thận, đặc biệt là chất có thể chuyển hóa thành amin thơm gây ung thư cho con người. Ngoài ra, RhB khi thải ra môi trường làm ảnh hưởng đến môi trường sinh thái, nguồn nước mặt, nước ngầm... [6]. Một trong những phương pháp hiệu quả để xử lý chất màu RhB là sử dụng phương pháp oxi hóa điện hóa nâng cao với điện cực màng phủ hỗn hợp oxit kim loại. Cơ chế là tạo ra các gốc hydroxyl, có thể oxi hóa cao, xử lý được triệt để các chất màu hữu cơ... nên hiện nay phương pháp này đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới.

Bài báo này nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $SbCl_3$ bổ sung đến cấu trúc, hình thái bề mặt của màng phủ hỗn hợp oxit $SnO_2-Sb_2O_3$ trên bề mặt thép

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 985.121.277

Email: suong.huynhthu@hust.edu.vn

hợp kim cao Cr18Ni12Ti (SnO₂-Sb₂O₃/HKC) và khả năng oxi hóa chất màu RhB. Mục tiêu tìm ra nồng độ SbCl₃ thích hợp nhất pha tạp vào dung dịch tạo màng để tạo ra vật liệu có độ dẫn tốt dùng làm điện cực cho kỹ thuật xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp điện hóa và có khả năng xử lý tốt chất màu.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và vật liệu

Hóa chất thí nghiệm gồm SnCl₄.5H₂O (AR), SbCl₃ (AR), HCl (37%, AR), isopropanol (AR) và các phụ gia khác.

Mẫu thí nghiệm là thép hợp kim cao Cr18Ni12Ti có kích thước φ8mm x10mm và φ8mm x50mm.

2.2. Tạo màng hỗn hợp SnO₂-Sb₂O₃ trên bề mặt thép hợp kim cao

Bề mặt mẫu trước mỗi thí nghiệm được làm sạch theo các bước sau: tẩy dầu mỡ, đánh bóng bằng giấy ráp từ thô đến tinh (P150 – P240 – P600 – P1000), rửa sạch bằng xà phòng, nước sạch, nước cất, làm sạch siêu âm và sấy khô.

Xử lý nền bằng dung dịch axit oxalic 15% ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ, rửa lại bằng nước sạch, nước cất và lau khô bằng cồn.

Quá trình tạo màng được tiến hành như sau: mẫu thép HKC sau khi làm sạch được nhúng trong dung dịch tạo màng (chứa 162 g/L SnCl₄ (16,2%), hàm lượng SbCl₃ bổ sung thay đổi từ 0 ÷ 15 g/L (0-1,5%) trong 5 phút ở 90 °C. Mẫu sau khi nhúng phủ, được sấy khô trong 15 phút ở nhiệt độ 70 °C và nung ở nhiệt độ 450 °C trong 1 giờ. Sau khi nung, mẫu được rửa sạch bằng nước và nước cất, sấy khô và tiếp tục được nhúng phủ trong dung dịch tạo màng. Quá trình nhúng phủ được lặp đi lặp lại 6 lần, lần cuối cùng mẫu được nung trong 5 giờ.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Hình thái bề mặt của màng được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên thiết bị SEM-JEOL-JSM-7600F (Mỹ).

- Cấu trúc bề mặt của màng được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên thiết bị XPERT PRO (Hà Lan). Kích thước tinh thể được tính toán theo công thức Scherrer:

$$D = \frac{0,94 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

trong đó:

D: Kích thước tinh thể trung bình

λ: bước sóng của tia X (λ = 1,54056 Å)

β: line broadening tại một nửa của cường độ cực đại [radians]

θ: góc Bragg [độ]

Điện trở suất của màng được xác định bằng phương pháp đo bốn mũi dò.

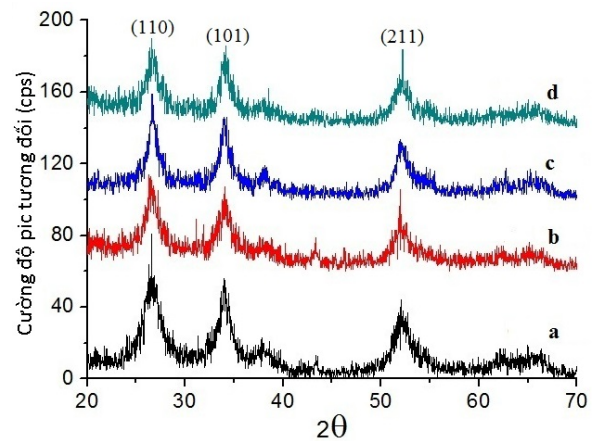
Khả năng oxi hóa của các mẫu SnO₂-Sb₂O₃/HKC được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng (CV) với khoảng quét thế -0,5 V đến 1,5 V và tốc độ quét 50 mV/s trên thiết bị đo điện hóa Autolab PGSTAT 302N (Hà Lan) với hệ ba điện cực. Điện cực nghiên cứu là điện cực SnO₂-Sb₂O₃/HKC có diện tích 3 cm²; Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa (với điện thế +0,242 V so với điện cực hydro tiêu chuẩn); Điện cực đối là điện cực lưới platin cùng một số thiết bị phụ trợ khác.

Hiệu quả xử lý chất màu RhB bằng điện cực SnO₂-Sb₂O₃/HKC được đánh giá bằng phương pháp UV-Vis trên thiết bị Cary 100 Conc UV-Vis Spectrophotometer (Anh).

3. Kết quả và thảo luận

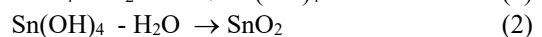
3.1. Ảnh hưởng của nồng độ SbCl₃ bổ sung đến cấu trúc và hình thái bề mặt của màng hỗn hợp oxit trên nền thép hợp kim cao Cr18Ni12Ti

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu trong dung dịch tạo màng có nồng độ SbCl₃ thay đổi từ 0 ÷ 15 g/L được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng nhúng phủ trong dung dịch có các nồng độ SbCl₃ khác nhau a. 0 g/L b. 5 g/L c. 10 g/L d. 15 g/L

So sánh kết quả chụp XRD của các mẫu được bổ sung 5, 10 và 15 g/L SbCl₃ với mẫu không bổ sung SbCl₃ [7] cho thấy các mẫu đều xuất hiện các peak đặc trưng của SnO₂ tại các vị trí 2θ ≈ 27^o, 34^o, 50^o tương ứng với các họ mặt (110), (101) và (211). Điều đó chứng tỏ SnCl₄ đã bị phân hủy nhiệt thành SnO₂ theo phương trình phản ứng (1), (2):



Mẫu không bổ sung $SbCl_3$ có cường độ peak ở họ mặt (110) lớn nhất. Khi bổ sung $SbCl_3$ vào dung dịch tạo màng, giản đồ XRD của các mẫu (hình 1b, c, d) đã xuất hiện thêm peak của oxit Sb_2O_3 tại vị trí $2\theta \approx 50,69^\circ$ tương ứng với mặt họ (212), chứng tỏ đã có sự hình thành màng hỗn hợp oxit $SnO_2-Sb_2O_3$ trên bề mặt thép hợp kim cao. Cường độ peak đặc trưng tại họ mặt (110), (101) và (211) của các mẫu này cũng giảm đi khá rõ. Mặt ưu tiên (110) chỉ xuất hiện khi dung dịch được bổ sung 10 g/L $SbCl_3$, ở hai nồng độ còn lại, peak của các mặt là tương đối đồng đều, không xuất hiện mặt ưu tiên. Kích thước tinh thể SnO_2 sau khi được bổ sung $SbCl_3$ và mẫu không bổ sung được tính toán theo phương trình Scherer (bảng 1).

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ $SbCl_3$ trong dung dịch tới hình dạng và kích thước tinh thể SnO_2

Nồng độ $SbCl_3$ trong dung dịch (g/L)	Kích thước tinh thể SnO_2 (nm)
0	3,9
5	4,2
10	6,5
15	4,5

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ $SbCl_3$ đến điện trở suất của màng

Nồng độ $SbCl_3$ trong dung dịch (g/L)	Điện trở suất ($\Omega.cm$)
0	2200
5	390
10	0,043
15	1400

Bảng 1 cho thấy nồng độ $SbCl_3$ bổ sung vào dung dịch tăng thì kích thước tinh thể SnO_2 tăng lên và đạt giá trị lớn nhất ở 10 g/L và sau đó có xu hướng giảm dần. Điều này có thể do antimon pha tạp vào sẽ ở dạng Sb^{3+} , có bán kính nguyên tử 0,076 nm thay thế vị trí của Sn^{4+} có bán kính 0,071 nm [2] làm cho kích thước của tinh thể tăng lên. Khi tăng hàm lượng $SbCl_3$ lên đến 15 g/L, kích thước tinh thể đã giảm mạnh, có thể do giới hạn bão hòa của antimon pha tạp trong mẫu SnO_2 và do không có mặt ưu tiên cho quá trình kết tinh tinh thể [2].

Để làm rõ hơn ảnh hưởng của hàm lượng $SbCl_3$ tới cấu trúc và tính chất của màng phủ, điện trở suất của màng được đo theo phương pháp bốn mũi dò. Kết quả thu được từ bảng 2 cho thấy điện trở suất của màng khi nhúng phủ trong dung dịch không pha tạp antimon là khá lớn ($2,2.10^3 \Omega.cm$), nhưng khi được bổ sung $SbCl_3$ vào dung dịch tạo màng, điện trở suất của màng

có xu hướng giảm mạnh (độ dẫn điện tăng). Điện trở suất đạt giá trị nhỏ nhất bằng $4,3.10^{-2} \Omega.cm$ khi nhúng phủ trong dung dịch được bổ sung 10 g/L $SbCl_3$. Tuy nhiên, điện trở suất lại tăng mạnh khi dung dịch tạo màng được bổ sung 15 g/L $SbCl_3$.

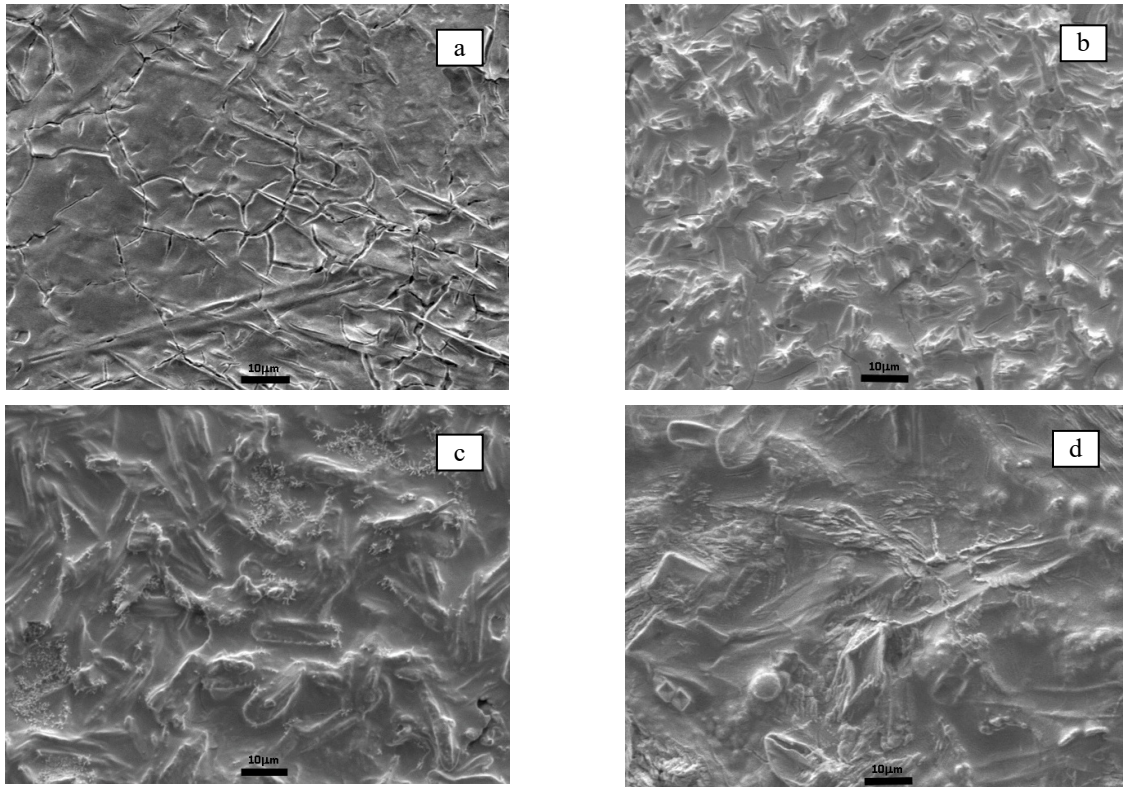
Điều này có thể do khi bổ sung Sb^{3+} với hàm lượng nhỏ hơn 15g/L vào dung dịch tạo màng, Sb^{3+} thay thế Sn^{4+} làm tăng kích thước tinh thể, tăng nồng độ hạt tải điện và làm giảm sự tán xạ chất mang điện trên ranh giới hạt làm cho điện trở suất của màng giảm. Khi tăng nồng độ Sb^{3+} lên 15 g/L, có thể do hàm lượng Sb^{3+} bổ sung vượt quá giới hạn có thể thay thế vào Sn^{4+} , lượng Sb^{3+} dư tạo thành oxit Sb_2O_3 trên lớp màng phủ, làm giảm độ dẫn của màng. Ngoài ra, khi nồng độ pha tạp vượt quá giới hạn có thể làm cho các hạt tải điện không còn linh động và có sự tạo thành các hạt trung hòa về điện, làm giảm số lượng Sb^{3+} hoạt tính điện trong màng giảm, làm tăng điện trở suất của màng (giảm độ dẫn điện) [2,5]. Các kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán kích thước tinh thể SnO_2 (bảng 1).

Như vậy, trong khoảng nồng độ $SbCl_3$ nghiên cứu bổ sung từ 0 đến 15 g/L vào dung dịch tạo màng hỗn hợp oxit, đều có sự xuất hiện oxit SnO_2 với cấu trúc tứ diện rutil. Tinh thể SnO_2 được tạo ra có kích thước lớn nhất khi tạo màng trong dung dịch chứa 10 g/L $SbCl_3$ và ở nồng độ này màng có điện trở nhỏ nhất (độ dẫn điện lớn nhất).

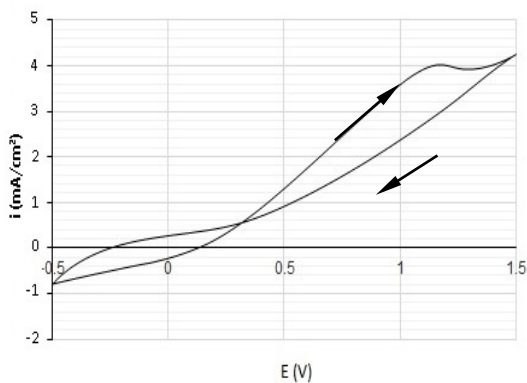
Hình 2 là kết quả chụp hiển vi điện tử quét của các mẫu nhúng phủ với nồng độ $SbCl_3$ bổ sung khác nhau. So sánh hình thái bề mặt mẫu khi được bổ sung từ 0÷10 g/L $SbCl_3$ với mẫu được bổ sung 15 g/L $SbCl_3$ [12] cho thấy nồng độ $SbCl_3$ trong dung dịch tạo màng phủ hỗn hợp oxit có ảnh hưởng tới hình thái bề mặt của màng trên nền thép hợp kim cao. Tất cả các mẫu đều không có sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt (hiện tượng crack-mud) như khi tạo màng hỗn hợp $SnO_2-Sb_2O_3$ trên nền titan [8]. Hiện tượng crack-mud là nguyên nhân làm giảm độ bền điện hóa do dung dịch điện ly dễ dàng thấm qua các vết nứt của màng, làm hiện tượng ăn mòn vật liệu nền trở nên dễ dàng hơn mà tài liệu [9] đã công bố.

3.2. Đánh giá khả năng ứng dụng điện cực $SnO_2-Sb_2O_3$ /HKC trong xử lý chất màu RhB bằng phương pháp oxi hóa điện hóa nâng cao

Tiến hành quét thế vòng (CV) với điện cực thép hợp kim cao phủ màng hỗn hợp oxit HKC/ $SnO_2-Sb_2O_3$ trong dung dịch 20 mg/L Rhodamin B (có bổ sung 2 g/L NaCl) với tốc độ quét 50 mV/s để đánh giá khả năng oxi hóa của vật liệu điện cực. Kết quả được trình bày ở hình 3.



Hình 2. Hình thái bề mặt của màng nhúng phủ trong dung dịch có các nồng độ $SbCl_3$ khác nhau
 a. 0 g/L b. 5 g/L c. 10 g/L d. 15 g/L



Hình 3. Quét thể vòng của điện cực $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$, trong dung dịch 20 mg/L RhB (có bổ sung 2 g/L NaCl)

Kết quả đo CV cho thấy đã xuất hiện một peak oxi hóa tại điện thế 1,18 V với cường độ peak oxi hóa đạt 0,00401 A/cm² (4,01 mA/cm²). Điều này cho thấy điện cực $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ đã oxi hóa được chất màu Rhodamin B. Tuy nhiên peak oxi hóa không sắc nhọn mà doãng rộng, có dạng tù, có thể do quá trình oxi hóa Rhodamin B không đến ngay sản phẩm cuối là CO_2 và H_2O mà tạo thành các sản phẩm trung gian trước và cùng các sản phẩm trung gian bị oxi hóa đến sản phẩm cuối.

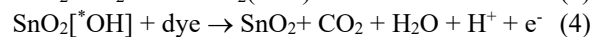
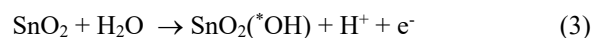
Tiến hành điện phân xử lý chất màu RhB nồng độ 20 mg/L, có bổ sung 2 g/L NaCl với điện cực anot

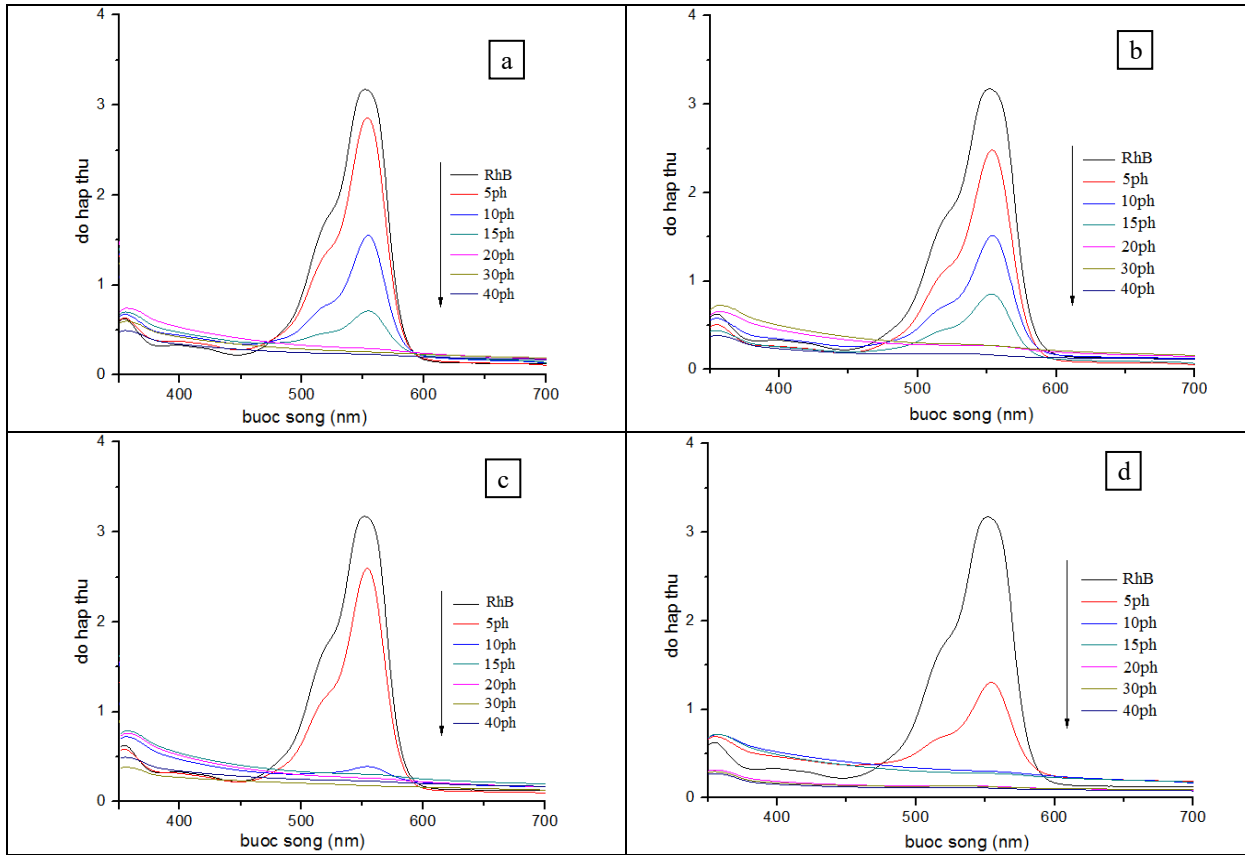
là $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ và catot là thép không gỉ ở các mật độ dòng 6, 8, 10 và 12 mA/cm². Dung dịch sau điện phân được lấy theo thời gian điện phân thay đổi từ 5 đến 40 phút, lọc bỏ bã, quét phổ UV-Vis, kết quả được trình bày ở hình 4.

Kết quả quét phổ UV-Vis (hình 4) cho thấy sau điện phân, cường độ hấp thụ các peak đặc trưng của Rb giảm mạnh theo thời gian. Sau khoảng 20 phút điện phân ở mật độ dòng thay đổi từ 6-12 mA/cm², các peak đặc trưng của Rb không còn xuất hiện trên phổ UV-Vis. Điều này cho thấy điện cực $SnO_2-Sb_2O_3/HKC$ đã oxi hóa, phá vỡ được cấu trúc mạng màu của Rb.

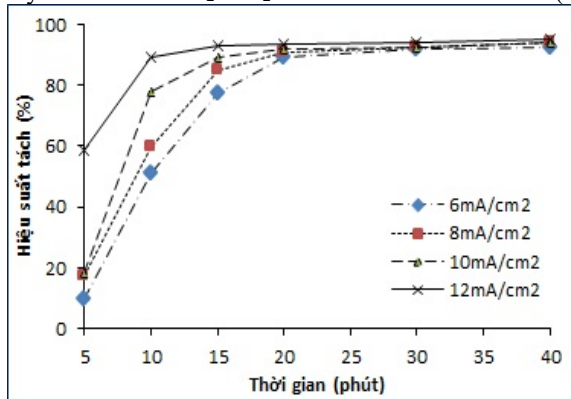
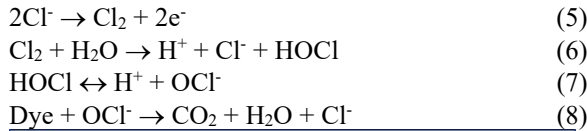
Dựa trên kết quả quét phổ UV-Vis đã tính toán được hiệu suất mất màu theo thời gian, kết quả được trình bày ở hình 5.

Kết quả cho thấy trong 20 phút đầu điện phân, mật độ dòng điện tăng thì hiệu suất mất màu tăng. Sau 20 phút, mật độ dòng tăng thì hiệu suất tăng không đáng kể. Do khi mật độ dòng điện tăng, làm tăng khả năng hình thành các tác nhân oxy hóa như *OH hay $Cl_2/HClO$. Quá trình phân hủy chất màu Rhodamin B bằng các tác nhân oxy hóa trên diễn ra như sau [10, 11]:





Hình 4. Phổ UV-Vis của các mẫu ở các mật độ dòng khác nhau
a. 6 mA/cm²; b. 8 mA/cm²; c. 10 mA/cm²; d. 12 mA/cm²



Hình 5. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới hiệu suất mất màu Rhodamin B

Khi mật độ dòng tăng và nồng độ chất màu ban đầu lớn, tốc độ phản ứng oxy hóa màu trong dung dịch lớn, dẫn đến hiệu suất xử lý màu tăng lên. Sau 20 phút điện phân, nồng độ chất màu đã giảm đi rõ rệt vì tốc độ phân hủy thấp nên hiệu suất mất màu tăng không đáng kể.

Như vậy, điện cực SnO₂-Sb₂O₃/HKC có thể oxy hóa, làm mất màu của dung dịch Rhodamin B. Hiệu quả xử lý màu cao nhất đạt 95% khi tiến hành oxy hóa điện hóa ở mật độ dòng $i = 12 \text{ mA/cm}^2$ với thời gian 20 phút.

4. Kết luận

Nồng độ SbCl₃ có ảnh hưởng khá lớn tới kích thước tinh thể SnO₂ và độ dẫn của màng. Tinh thể SnO₂ tạo ra lớn nhất khi dung dịch được bổ sung 10 g/L SbCl₃. Vật liệu SnO₂-Sb₂O₃/HKC có độ dẫn tương đối cao, đáp ứng được yêu cầu làm vật liệu điện cực trong lĩnh vực điện hóa.

Đã tạo được màng phủ SnO₂-Sb₂O₃ nhẵn, mịn trên nền thép hợp kim cao, khắc phục được hiện tượng crack-mud trên bề mặt như khi phủ màng này trên nền titan, do đó vật liệu có độ bền điện hóa cao hơn.

Bước đầu nghiên cứu cho thấy, vật liệu SnO₂-Sb₂O₃/HKC có khả năng oxy hóa chất màu RhB. Hiệu quả xử lý màu tăng khi tăng mật độ dòng và thời gian điện phân. Hiệu quả xử lý màu có thể đạt tới 95% khi điện phân 20 phút với mật độ dòng $i = 12 \text{ mA/cm}^2$.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội thông qua đề tài mã số: T2018-PC-091.

Tài liệu tham khảo

- [1] M.I.B. Bernardi, S. Cava, C.O.P Santos, E.R. Leite, C.A. Paskocimas, E. Longo (2002). Comparison of blue pigments prepared by two different methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp 2911.
- [2] Geun Woo Kim, et al., (2012) Effect of trivalent element doping on structural and optical properties of SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition technique. *Current Applied Physics* 12, pp 521-524.
- [3] C. Jariwala et al., (2013) Preparation and Characterization of Antimony Doped Tin Oxide Thin Films Synthesized by Co-Evaporation of Sn and Sb using Plasma Assisted Thermal Evaporation. *Journal of nano and electronic physics* Vol. 5 No 2 02029.
- [4] Talaat M Hammad and Naser K Hejazy (2012). Structural, electrical, and optical properties of ATO thin films fabricated by dip coating method. *International Nano Letters*, 2:7.
- [5] Keun-Soo Kim, Seog-Young Yoon, Won-Jae Lee, Kwang Ho Kim (2001). Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 138, 229-236.
- [6] Noureddine Barka, et al (2008). Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195, 346-351.
- [7] Huỳnh Thu Sương, La Văn Bình, La Thế Vinh, Trần Thị Hiền (2017). Ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt đến cấu trúc và tính chất của lớp màng phủ hỗn hợp oxit trên nền thép hợp kim cao. *Tạp chí Hóa học*, số 55(2e), pp 273-277.
- [8] Hao Xu, Wei Yan, Cheng Li Tang (2011). A novel method to prepare metal oxide electrode: Spin-coating with thermal decomposition. *Chinese Chemical Letters* 22, pp 354-357.
- [9] Dan Shao, et al., (2014). A simply improved Ti/Sb-SnO₂ electrode with stable and high performance in electrochemical oxidation process. *RSC Advances*.
- [10] Hao Xu, Qian Zhang, Wei Yan, W Chu (2011). A composite Sb-doped SnO₂ electrode based on the TiO₂ nanotubes prepared by Hydrothermal Synthesis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, pp 6639-6652.
- [11] Flamur Sopaj (2013). Study of the influence of electrode material in the application of electrochemical advanced oxidation processes to removal of pharmaceutical pollutants from water. *Agricultural sciences. Université Paris-Est*.
- [12] Huỳnh Thu Sương, Dang Trung Dũng, Bui Thi Thanh Huyen, La Thế Vinh (2017). Study on highly alloyed steel anode coated by mixed metal oxides SnO₂-Sb₂O₃ thin film and application in wastewater treatment. *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 55, No. 5B, pp 132-139.