

建構氧缺陷於二氧化錫/奈米碳管複合電極之光電-芬頓特性研究 Investigation of Oxygen Defects in Tin Dioxide/Carbon Nanotube Composite Electrodes for Photoelectro-Fenton Characteristics

王宜達*¹、吳昆烈¹

Yi-Ta Wang*¹, Kun-Lie Wu¹

中文摘要

電池結合光電-芬頓高級氧化程序(AOPs)可形成系統自保持機制；其具陽極產電及陰極淨化汙廢水之功效；陰極電極可透過表面處理以優化整體系統之效能。本研究透過水熱法合成含氧缺陷結構二氧化錫(SnO_{2-x})，並擇取奈米碳管(CNT)作為電子載體，以此於 SS316L 不銹鋼表面製備 SnO_{2-x} /CNT 複合塗層，期望建構良好光電協同作用並提供電極耐腐蝕性藉此提升系統運行成效。實驗包含：(1) X 光電子能譜儀(XPS)；(2) 四點探針測試平台；(3) 線性掃描伏安法(LSV)；(4) 紫外/可見光分光光譜儀(UV-Vis)；(5) 螢光光譜儀(PL)；(6) 動電位極化法(Tafel)；(7) 光電-芬頓系統脫色效率測試。結果顯示， SnO_{2-x} /CNT/SS316L 複合電極，系統染料脫色率從 28.4% 提升至 67.8%，證實建構氧缺陷結構可有效提升光電-芬頓系統效能，於未來具深入研究與應用價值。

關鍵詞：光電-芬頓、光催化、二氧化錫、奈米碳管、氧缺陷。

Abstract

The integration of fuel cells with photoelectro-Fenton advanced oxidation processes (AOPs) can establish a self-sustaining mechanism inside a system. This system provides the benefits of generating anodic electricity and purifying dirty wastewater using cathodic techniques. Surface treatment of the cathode can enhance the performance of the entire system. In this study, oxygen-deficient tin dioxide (SnO_{2-x}) with a defect structure was synthesized using a hydrothermal method. Carbon nanotubes (CNTs) were selected as electron carriers, and a SnO_{2-x} /CNT composite coating was prepared on the surface of SS316L stainless steel to establish effective synergistic photoelectro interactions and enhance system performance. The utilized experimental procedures comprise: (1) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); (2) four point probe test; (3) linear sweep voltammetry

收到日期：112 年 08 月 28 日

修訂日期：112 年 10 月 15 日

接受日期：112 年 11 月 29 日

¹ 國立宜蘭大學機械與機電工程學系

¹ Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National Ilan University

*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

(LSV); (4) ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis); (5) photoluminescence spectroscopy (PL); (6) Potentiodynamic polarization (Tafel), and (7) dye degradation efficiency testing in the photoelectro-Fenton system. The results demonstrate that the $\text{SnO}_2\text{-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ composite cathode significantly improved the dye degradation efficiency from 28.4% to 67.8%. This confirms the efficacy of designing an oxygen-deficient structure to increase the performance of the photoelectro-Fenton system. This study holds significant research and application potential for investigations in the future.

Keywords: Photoelectro-Fenton; Photocatalytic; Tin (IV) oxide; Carbon nanotubes; Oxygen vacancy.

1. 前言

在全球工業與科技業成長迅速發展下，許多化學製品、有機溶劑等皆具有難以分解特性，且大量排放於自然環境中，即對人類社會有重大影響；因此提供處理汙廢水之程序亦成為重要的議題之一。光電-芬頓系統為一高級氧化程序(AOPs)，其藉由外部定電壓及光化學輔助並結合光催化反應，生成氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，而透過其氧化能力將可有效破壞汙染物之結構並達到降解染劑之目的^[1]。二氧化錫(Tin(IV) oxide, SnO_2)為一 n 型半導體，其具成本低、環境友好等優點，被廣泛應用於傳感器、儲能、太陽能電池等。然而， SnO_2 其能隙較寬(約 3.71 eV)，且光生電子-電洞對易快速復合，其中 SnO_2 光催化活性較受氧化半反應中其光生電洞(h^+)主導，惟價帶(Valence band, VB)上之光生電洞(h^+)其遷移率低於導帶(Conduction band, CB)上之光生電子(e^-)，亦即遷移至 SnO_2 表面之光生電洞(h^+)比光生電子(e^-)稀少，導致應用 SnO_2 於水質處理其適用性受限^[2]。若於 SnO_2 晶體內產生氧空位，將使 SnO_2 原始價帶(VB)上產生新的能態，促進 SnO_2 能隙變窄和價帶(VB)寬度變寬，有利於提升光催化特性^[3]。奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)兼具高比表面積和獨特電學性能，且 CNT 導電結構可驅動光生電子從半導體導帶(CB)轉移至 CNT 表面，以此延長光生電荷分離時間^[4]。本研究選用 SnO_2/CNT 修飾 SS316L 形成複合電極，期望透

過加乘效應以抑制光生電子-電洞再結合，進一步強化陰極電極於光電協同作用下之催化特性並提升其抗腐蝕特性。

2. 實驗方法

2.1 實驗架構

本研究以電泳沉積法於 SS316L 不銹鋼表面製備 SnO_2/CNT 複合電極，分別以有無缺陷及電子載體，探討各參數下所製備之工作電極於光電-芬頓系統降解效率及耐腐蝕性之提升效益。實驗包含：(1) X 射線光電子能譜(XPS)：判定晶體內部缺陷機制是否產生；(2) 四點探針(Resistivity)：量測各電極導電率；(3) 線性掃描伏安法(LSV)：量測電極其氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction, ORR)活性；(4) 紫外-可見光光譜儀(UV-Vis)：分析各電極於對應波長之光吸收強度，評估各參數之光催化成效；(5) 螢光光譜(PL)：得知各參數之發光強度；(6) 動電位極化法(Potential dynamic polarization, PDP)：檢測陰極電極之耐腐蝕能力；估測各電極電子與電洞分離程度；(7) 場域性能分析：探討各電極於光電-芬頓系統之降解效率。本研究之實驗架構，如圖 1 所示。

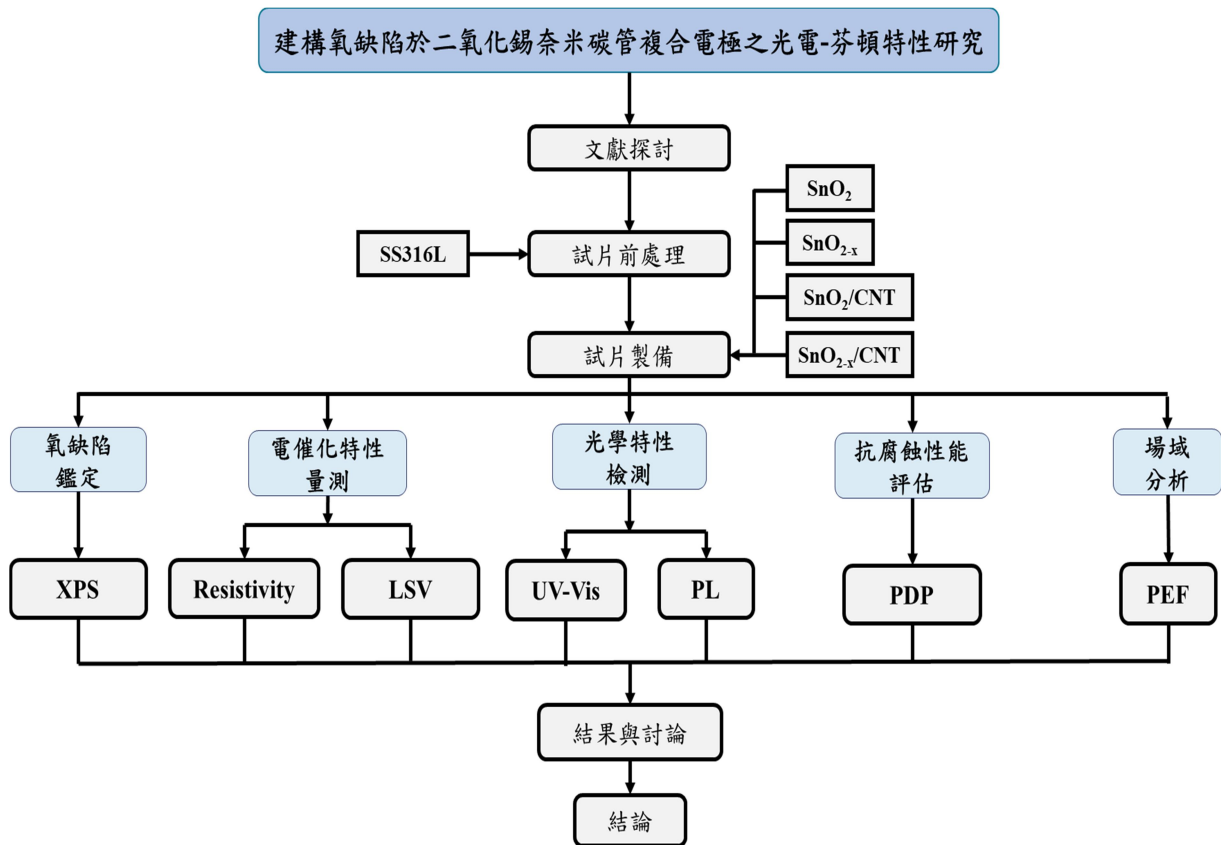


圖 1 實驗架構圖。
Figure 1 Experimental flow diagram.

2.2 電極製備

本實驗採用水熱法製備 SnO_2 奈米粉體，秤取 2 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 60 mL 去離子水和 2 mL 鹽酸(37% HCl)混合液中，將其攪拌均勻後倒入 100 mL 聚四氟乙烯內襯中，並放入不銹鋼高壓釜並置真空烘箱進行 180 °C 水熱處理 12 h。後續先以離心機提取混合液中之沉澱物，再經由去離子水和乙醇洗滌數次，最後以 80 °C 乾燥後獲得缺陷 SnO_{2-x} 奈米粉體。將 SnO_{2-x} 奈米粉體進行 900 °C 鍛燒 4 h，以此得到 SnO_2 奈米粉體。

以電泳沉積法製備光電-芬頓系統陰極電極，以重量比 10 : 1 調配 CNT 及 $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ 粉體並加入 100 mL 異丙醇中作為懸浮液，將 CNT 懸浮液命名為(A)。 SnO_2 懸浮液方面，將 SnO_{2-x} 及 SnO_2 皆以重量比 5 : 1 與硝酸鎂 $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ 予以混合，並加入 100 mL 異丙醇中作為懸浮液；

其中含氧缺陷之 SnO_{2-x} 材料其懸浮液代號為 (B)，經 900 °C 鍛燒處理所獲得 SnO_2 則為(C)。

實驗採用直流電源供應器並架設雙極式電泳槽，首先陽極及陰極皆採用 SS316L 電極並浸泡於懸浮液(A)中，以直流電壓為 25 V 進行 1 min 電泳沉積，獲得 CNT/SS316L 電極。後續以 CNT/SS316L 電極為陰極，分別浸泡於懸浮液(B)與(C)中，輸入電壓設置為 100 V 並實行 3 min 電泳沉積程序，待其乾燥後完成 $\text{SnO}_2/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 及 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 電極製備。

2.3 氧缺陷鑑定

實驗以 X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometer) 針對 SnO_{2-x} 與 SnO_2 奈米粉體進行元素成分鑑定，並透過解析 Sn 3d 結合能之變化來判讀 SnO_2 氧缺陷生成與否。

2.4 電化學性能測試

透過四點探針測試平台針對各電極進行導電率，以恆電流儀施以 10 μA 恆定電流於鍍層表面，實驗時間為 30 s，將所得電阻率進行平均後，取倒數以獲得電極之電導率。

實驗另透過線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)評估各電極之氧氣還原反應(ORR)活性，於三電極式電化學反應系統進行，其中工作電極為本研究所製備複合電極，輔助電極為鉑片(Pt)；銀/氯化銀作為參考電極，由其提供之電位(0.199 V vs. NHE)為基準。以 0.1 M 硝酸鉀(KNO_3)溶液為測試液，並調整溶液酸鹼值至 3.00。實驗進行前，溶液先經 150 sccm 之氧氣進行曝氣 10 min，實驗設置掃描電位 0 ~ -1 V (vs. Ag/AgCl)，掃描速率則為 0.01 V/s。

2.5 光學性能測試

實驗透過紫外光-可見光分光譜儀(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)檢測 SnO_{2-x} 與 SnO_2 奈米粉體之光吸收圖譜，設置光波長範圍為 200 ~ 700 nm，並以硫酸鋇(BaSO_4)作為參照背景。後續透過 Tauc 法^[5]換算求得 SnO_{2-x} 與 SnO_2 奈米粉體之能隙(E_g)值，如式(1)所示。其中 α 代表吸光係數， $h\nu$ 為光子能量， A 為比例常數， n 則對應光觸媒材料類型之係數。

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A (h\nu - E_g) \quad (1)$$

實驗另經由螢光光譜儀(Photoluminescence, PL)針對不同複合電極其電子-電洞結合特性予以檢驗，激發波長設置為 220 nm，量測範圍為 250 ~ 700 nm。

2.6 動電位極化法測試

實驗採用動電位極化法(Potential dynamic polarization, PDP)針對不同複合電極施以抗腐蝕性能檢測，如同 2.4 章節方式架設三電極式電化

學反應系統，試驗溶液則於後續 2.7 章節場域中詳述，以模擬電極於酸性場域條件之穩定性。實驗以開路電壓 \pm 250 mV 區間進行掃描，掃描速率為 1 mV/s。實驗完成後獲得電壓-電流之極化曲線，藉由鐵弗外插法(Tafel Extrapolation)計算求得電極之腐蝕電位(E_{corr})與腐蝕電流(I_{corr})。

2.7 光電-芬頓場域性能測試

實驗以恆電位儀供應光電-芬頓系統運行之電能，偕同配置波長 254 nm 紫外燈管作為光源，並架設三電極式電化學反應系統，其架設方式如同 2.4 章節所述。反應溶液方面，實驗槽內調配 0.1 M 硝酸鉀(KNO_3)電解質，20 ppm 硫酸亞鐵(FeSO_4)提供光電-芬頓反應所需鐵源；而後，滴定 5 ppm 之高色度羅丹明 B 染料(Rhodamine B, Rh B)作為欲目標污染物，並以 Rh B 之吸光值衰減程度為判讀依據，最終將實驗槽內之酸鹼值調配至 3.00。實驗過程以磁石攪拌器提供實驗槽內之溶液擾動，佐以蠕動幫浦將空氣打入實驗槽中供應反應所需氧氣(O_2)。

3. 結果與討論

3.1 氧缺陷鑑定

本實驗先透過 XPS 針對 SnO_2 氧缺陷結構予以鑑定，圖 2 為 SnO_2 和缺陷 SnO_{2-x} 的 Sn 3d XPS 光譜圖，可發現相較於經 900 $^\circ\text{C}$ 煅燒處理 SnO_2 ，未經煅燒處理所製備 SnO_{2-x} ，其 Sn 3d 峰偏移至更高結合能。Yang 等人^[6]指出，由於氧空位帶正電，其充當良好的電子受體，致使 SnO_2 晶體結構中氧缺陷對附近的 Sn 具較強的電子吸引，並使電子密度降低，進而驅使含氧缺陷 SnO_{2-x} 其 Sn 3d 軌域呈現更高的結合能。係以電子結合能之增加對應氧缺陷之形成所導致電子密度降低行為，結果證實透過水熱法製備富含氧缺陷之 SnO_{2-x} 材料。

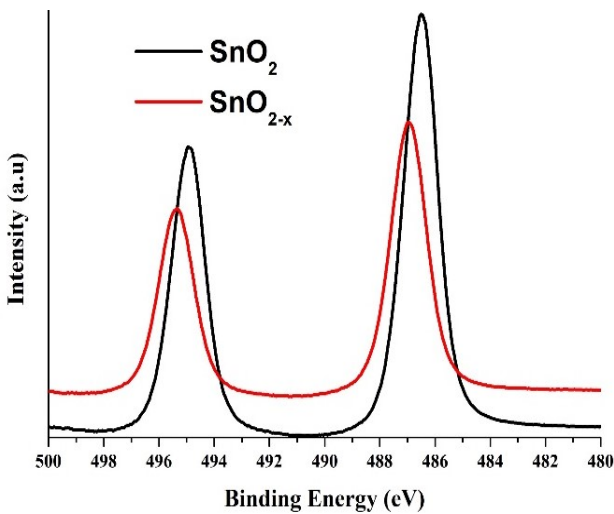


圖 2 SnO₂ 和 SnO_{2-x} 的 Sn 3d XPS 光譜。
Figure 2 Sn 3d XPS spectra of SnO₂ and SnO_{2-x}.

3.2 電化學性能測試

各參數複合電極之四點探針量測曲線，如圖 3 所示，SS316L 基材與參數複合電極，其導電率依序分別為 0.038、0.042、0.42、0.392 與 3.953 S/cm。顯示，不同複合電極其電導率皆高於 SS316L 基材，其中又以 SnO_{2-x}/CNT/SS316L 電極獲致最高電導率，為未經處理 SS316L 基材之 100 倍。Ye 等人^[7]研究指出，建構氧缺陷機制可以提升 SnO₂ 電導率。且搭配 CNT 作為優秀的電導體跟電子載體可加強電催化能力進而提升在場域中的整體催化能力。顯見，由氧缺陷耦合奈米碳質電子載體之偕同效應，能顯著提升陰極電極之電導特性。

於光電-芬頓系統中，工作電極其電流響應為影響降解性能之重要因子，於合適之外部電位施加下，將促使陰極電極表面產生氧還原反應 (ORR)，以此開始生成 H₂O₂^[8]。參閱 Wang 等人^[9]之先期研究成果，於三電極式電化學反應系統操作條件下，採用 SS316L 作為電芬頓系統陰極其最適操作電位為 -0.9 V (vs. Ag/AgCl)。因此，本實驗以電位 -0.9 V (vs. Ag/AgCl) 為之參考基準，量測各電極於此電位下之電化學響應電流輸出，藉此解析各電極其 ORR 催化性能。

圖 4 為各參數複合電極之 LSV 量測曲線，顯示 SS316L 電極經表面處理後，響應電流密度獲致有效提升。其中以 SnO_{2-x}/CNT/SS316L 電極獲致最高響應電流密度，相較未經處理 SS316L 電極提升 1.88 倍，亦即 SnO_{2-x}/CNT/SS316L 電極具 ORR 催化活性，以促進陰極 H₂O₂ 發生。

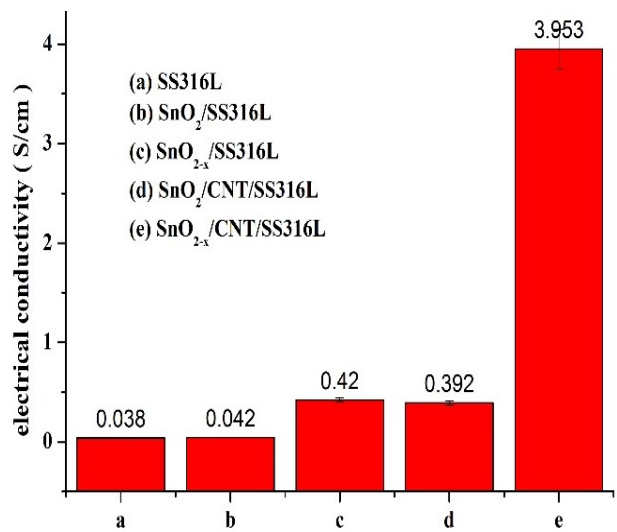


圖 3 不同複合電極四點探針柱狀圖。
Figure 3 Bar chart of four-point probe measurements for different composite electrodes.

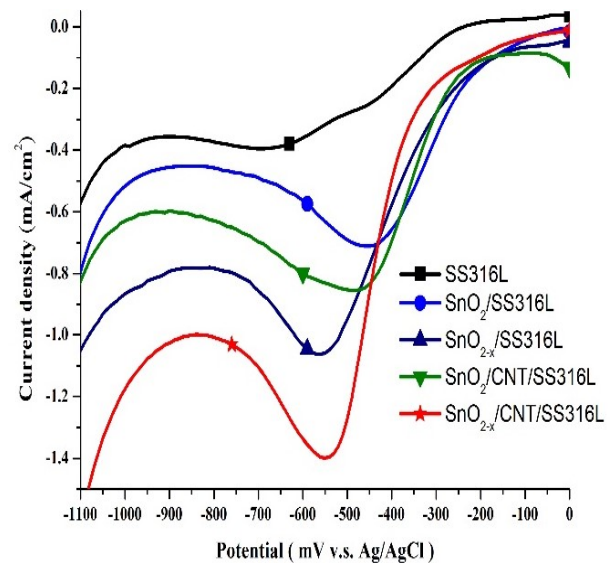


圖 4 不同複合電極線性掃描伏安曲線。
Figure 4 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of different composite electrodes.

3.3 光學性能測試

實驗採用紫外-可見光光譜儀針對 SnO_2 和缺陷 SnO_{2-x} 材料其光吸收特性施以檢測。圖 5(a) (b) 為各電極之紫外可見光吸收光譜圖及 Tauc 曲線圖。在紫外-可見光光譜中，光吸收效益與波峰值呈正相關，若電極表面有較佳之光吸收表現，其可驅動光催化反應輔助光電-芬頓系統之

催化成效。顯示，相較於 SnO_2 材料， SnO_{2-x} 材料其吸收度於 500 ~ 200 nm 有明顯提升並伴隨顯著紅移現象，對應 SnO_2 其能隙從 3.51 eV 縮小至 2.88 eV。Yang 等人^[6]研究指出，缺陷 SnO_2 表現出顯著的紅移吸收和擴展的光吸收範圍，表明 $\text{SnO}_2/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 可拓展光吸收範圍及強度，可提供光電-芬頓反應運行之優化機能。

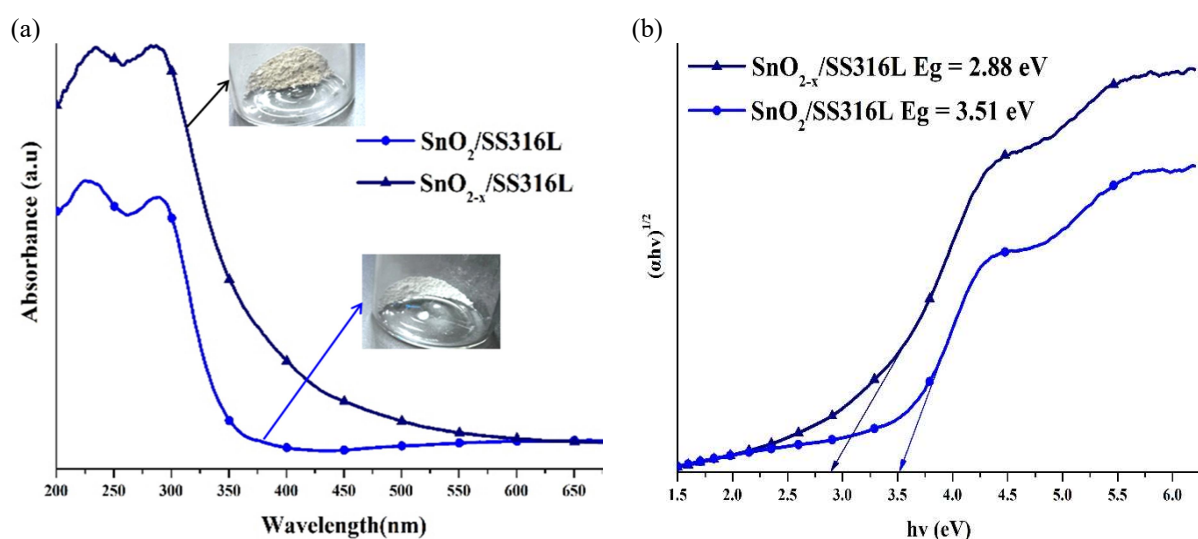


圖 5 SnO_2 及 SnO_{2-x} 複合 SS316L 電極之 (a) UV-Vis 曲線圖；(b) Tauc 曲線圖。

Figure 5 UV-Vis absorption spectra of SnO_2 and SnO_{2-x} composite SS316L electrodes; (b) Tauc plot.

圖 6 為不同複合電極之螢光光譜(PL)曲線，結果顯示， $\text{SnO}_2/\text{SS316L}$ 與 $\text{SnO}_{2-x}/\text{SS316L}$ 呈現較高之螢光強度，係以使用單一光觸媒材料具有電子-電洞快速再結合之問題^[10]，尤其建構氧缺陷機制會使能隙降低導致復合更加迅速。而 $\text{SnO}_2/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 與 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極其螢光強度皆顯著降低，表示光觸媒搭配電子載體能有效抑制電子與電洞復合，藉此提高後續光響應及其催化能力。

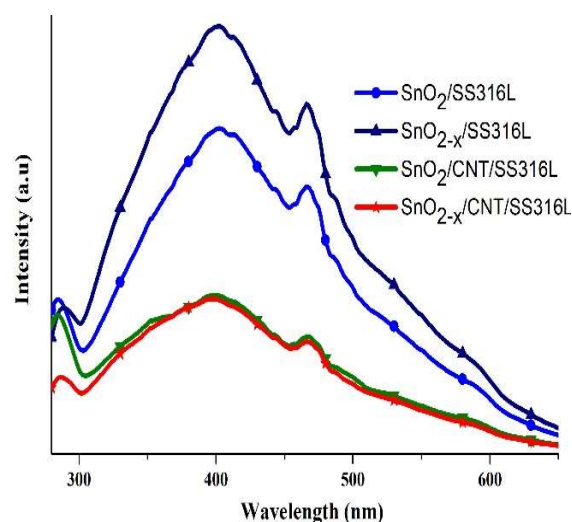


圖 6 不同複合電極之螢光光譜曲線。

Figure 6 Photoluminescence spectra (PL) of different composite electrodes.

綜上，建構含氧缺陷 SnO_{2-x} 材料能有效降低其能隙值(E_g)，以此拓展可見光吸收波段並強化光吸收能力；另擇取奈米碳質材料(CNT)作為電子載體，於足夠能量光源照射下，驅使 SnO_{2-x} 其導帶(CB)上之電子遷移至 CNT 表面，藉此優化單一光觸媒所面臨之電子-電洞再結合劣勢。

3.4 動電位極化法(PDP)

本研究建置三電極式電化學反應系統以進行光電-芬頓降解試驗，其中反應槽內之溶液酸鹼值約為 3.00，係以 SS316L 電極需面臨反應槽內酸性環境對於電極其腐蝕之影響，導致電極劣化進而降低系統運行穩定性。本實驗搭配動電位極化法檢驗各參數複合電極之耐腐蝕能力，不同參數複合電極之動電位極化曲線。如圖 7 所示；另不同複合電極之腐蝕電流密度與腐蝕電位數值，則詳列於表 1。

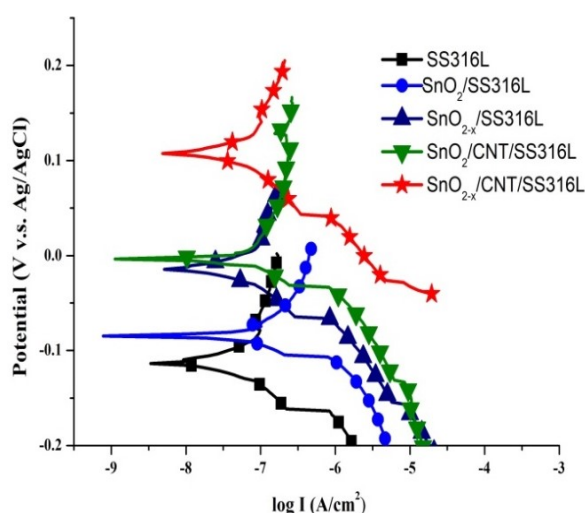


圖 7 不同複合電極動電位極化曲線。
Figure 7 Potentiodynamic polarization curves of different composite electrodes.

表 1 不同複合電極之腐蝕電流密度與腐蝕電位數值。

Table 1 Corrosion current density and potential values of different composite electrodes.

陰極電極	J_{corr} (nA/cm^2)	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl)
SS316L	1.90	-0.109
$SnO_2/SS316L$	0.42	-0.090
$SnO_{2-x}/SS316L$	2.45	-0.009
$SnO_2/CNT/SS316L$	6.61	-0.004
$SnO_{2-x}/CNT/SS316L$	2.95	0.114

結果顯示，相較於 SS316 基材，不同複合電極其腐蝕電位皆獲得提升，亦即複合電極其腐蝕觸發能力皆低於未經處理 SS316L 基材。其中， $SnO_{2-x}/CNT/SS316L$ 電極具最正之腐蝕電位 0.114 V (vs. Ag/AgCl)，表示由 SnO_{2-x} 與 CNT 建構複合材料可有效提高 SS316L 電極之耐腐蝕能力。Li 等人^[11]指出，緻密的 SnO_2 可在 CNT 表面形成保護膜，致使整體抗腐蝕性能提升，而 CNT 及氧缺陷機促進電荷轉移機制，進一步讓電子轉移到塗層表面，進而強化電極抵禦腐蝕之能力。腐蝕電流方面， $SnO_2/SS316L$ 獲致最低腐蝕電流密度電極 0.42 nA/cm^2 ，而於電極表面配置 CNT 電子載體，腐蝕電流呈現微幅上升趨勢。初步推斷由於 CNT 電子載體提供較高電導率，致使腐蝕現象發生時略微加速電化學電荷轉移。

3.5 場域性能分析(PEF)

本研究選用 RhB 染劑模擬汙廢水處理之降解物，並析各電極於光電芬頓之降解效率。圖 8 為不同複合電極於光電-芬頓降解效率圖，其中 SS316L 基材降解效率為最低，依序為 SS316L、 $SnO_2/SS316L$ 、 $SnO_{2-x}/SS316L$ 、 $SnO_2/CNT/SS316L$ 與 $SnO_{2-x}/CNT/SS316L$ ，其降解率分別為 28.3%、40.2%、63.2%、53.1%、69.6%。顯示 $SnO_{2-x}/CNT/SS316L$ 複合電極，降解率為 SS316L 基材的 2.46 倍。

綜合 3.2 節實驗結果，相較於未經修飾 SS316L 基材，不同複合電極其導電特性及電化學響性能皆獲有效改善；氧缺陷致使晶格中電子結構產生變化，偕同搭配 CNT 良好導體使光催化反應過程中，電子轉移機制得到顯著提升以強化電極之電催化效益。根據 3.3 章節，氧缺陷 SnO_{2-x} 於紫外光及可見光照射皆可被激發，並由於 CNT 作為電子載體提供光生電子轉移途徑，促進電子與電洞分離，進而建構良好光催化機制

以輔助光電-芬頓運行。又以 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極兼具最高光吸收強度及最低螢光發光強度；對應本實驗結果，顯見強化電極其催化性能有助於提升光電-芬頓系統降解速率^[1]。另於 3.4 章節中，可發現 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極具最佳之耐腐蝕能力，進一步提供光電-芬頓系統運行效能及穩定性。

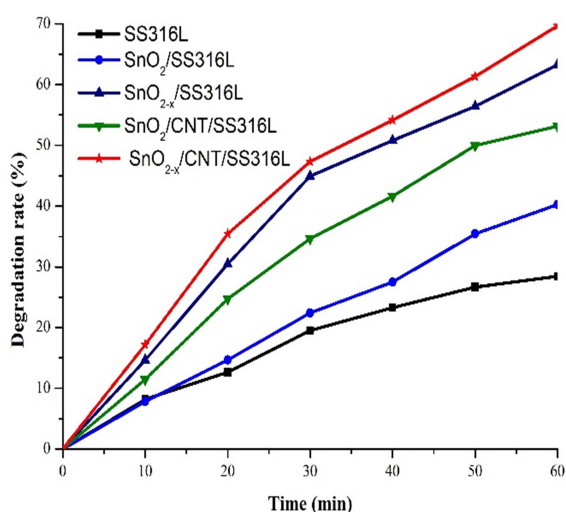


圖 8 不同複合電極於光電-芬頓降解效率圖。
Figure 5 Efficiency curve of Different Composite Electrodes in Photoelectro-Fenton Degradation.

綜上所述，以 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極於光偕同電催化機制下能獲致最佳催化效益，同時於酸性場域條件亦展現良好之抗腐蝕性，因此能顯著提升光電-芬頓系統之運行效能。

4. 結論

本研究以不同參數於 SS316L 表面製備二氧化錫(SnO_2)及奈米碳管(CNT)複合材料鍍層，探討 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極之光電偕同效應，獲致結論如下：

1. 相較於未經修飾 SS316L 基材，不同複合電極其電導率與電催化性能皆能獲得提升，其中 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極具有最高電導率

3.953 S/cm；電化學響應電流密度相較 SS316L 基材，可提升 2.88 倍。

2. 相較 SnO_2 材料， SnO_{2-x} 材料其光吸收強度獲得顯著增強，證實建構氧缺陷能有效縮小其能隙值同時提升其光吸收表現，偕同 CNT 電子載體則可抑制電子與電洞再結合，強化電極之光催化成效。
3. 不同複合電極其腐蝕電位皆趨於正電位方向偏移，而 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極具最高腐蝕電位 0.114 V (vs. Ag/AgCl)。
4. 不同複合電極於光電-芬頓系統場域之運行成效皆獲致提升，其中 $\text{SnO}_{2-x}/\text{CNT}/\text{SS316L}$ 複合電極具最高染料降解效率，相較 SS316L 基材提升 2.46 倍，於光電協同效應下展現較佳催化性能。

綜上，本研究建構氧缺陷 SnO_{2-x} 偕同 CNT 電子載體形成複合電極，其兼具最高光偕同電催化活性及耐腐蝕能力，並於光電-芬頓場域中呈現最佳降解表現，成果可提供燃料電池陰極材料等相關領域之揀選參考。

致謝

承蒙科技部研究計畫編號：MOST 111-2221-E-197-014-MY2 之支持，使本研究得以順利進行，特此致上感謝之意；並感謝國立宜蘭大學先進製造暨功能材料實驗室所有協助本研究進行之相關人員。

參考文獻

- [1] “Characterization of a flow-through electrochemical reactor for the degradation of ciprofloxacin by photoelectro-Fenton without external oxygen supply”, O. M. Cornejo, I. Sirés, and J. L. Nava, Chemical Engineering Journal, 455 (2023) p. 140603.

- [2] “Facile construction of S-scheme SnO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for improved photoactivity”, K. N. Van, H. T. Huu, V. N. Nguyen Thi, T. L. Le Thi, D. H. Truong, T. T. Truong, N. N. Dao, V. Vo, D. L. Tran, and Y. Vasseghian, *Chemosphere*, 289 (2022) p. 133120.
- [3] “Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity”, Y. Yang, Y. Wang, and S. Yin, *Applied Surface Science*, 420 (2017) pp. 399-406.
- [4] “Microwave-Hydrothermal Synthesis of SnO₂-CNTs Hybrid Nanocomposites with Visible Light Photocatalytic Activity”, S. Wu and W. Dai, *Nanomaterials*, 7 (2017) p. 54.
- [5] “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium”, J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) pp. 627-637.
- [6] “Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity”, Y. Yang, Y. Wang, and S. Yin, *Applied Surface Science*, 420 (2017) pp. 399-406.
- [7] “An overview of advanced methods for the characterization of oxygen vacancies in materials”, K. Ye, K. Li, Y. Lu, Z. Guo, N. Ni, H. Liu, Y. Huang, H. Ji, and P. Wang, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116 (2019) pp. 102-108.
- [8] “Design of a novel and efficient electro-Fenton cathode with skeleton of melamine foams”, Y. Zhang, Z. Chen, P. Wu, Y. Duan, Y. Zhao, L. Zhou, Y. Lai, and F. Wang, *Materials Letters*, 239 (2019) pp. 196-199.
- [9] “Study on Decolorization of Rhodamine B by SS304L, SS316 Stainless Steel and Titanium Cathode Electrode in Dual-Cell Electro-Fenton”, Y. T. Wang, Y. C. Hsieh, Y. C. Lin, and Y. H. Li, 40 (2019) pp. 407-412.
- [10] “Controllable synthesis of SnO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution”, K. Prakash, P. Senthil Kumar, S. Pandiaraj, K. Saravanakumar, and S. Karuthapandian, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (2016) pp. 1138-1155.
- [11] “Tuning oxygen vacancy in SnO₂ inhibits Pt migration and agglomeration towards high-performing fuel cells”, S. Li, J. Liu, J. Liang, Z. Lin, X. Liu, Y. Chen, G. Lu, C. Wang, P. Wei, J. Han, Y. Huang, G. Wu, and Q. Li, *Applied Catalysis B: Environmental*, 320 (2023) p. 122017.