

# 十二烷基硫酸钠对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$ 电极电催化性能的影响

李哲楠<sup>1</sup>, 王立章<sup>1</sup>, 赵玉<sup>2</sup>, 李鹏<sup>3</sup>, 杨胜翔<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

(2. 浙江至美环境科技有限公司, 浙江 杭州 310030)

(3. 东华理工大学, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 采用涂刷-热分解法制备不同浓度阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对其微观形貌及物相组成进行分析; 应用循环伏安、极化等测试手段, 表征制备电极的电催化活性。结果表明, 适量添加十二烷基硫酸钠能够改善  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的微观形貌, 提高电催化活性。在本实验条件下, SDS 最佳添加量是 1.6 g/L, 结晶化度高达 99.83%。利用苯酚电催化降解实验和强化寿命测试进一步考察所制电极的电催化活性与稳定性, 结果显示, 在电流密度 15 mA/cm<sup>2</sup> 条件下电解 180 min, SDS 的加入使苯酚去除率由原来的 68.5% 提高到 79.2%, COD 去除率由 60.1% 提高到 67.5%, 电催化性能得到提升, 电极强化寿命由 52 h 延长至 68 h。

**关键词:** 十二烷基硫酸钠;  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$ ; 电催化氧化; 苯酚

中图分类号: TQ050.4; X703

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2963-06

钛 (Ti) 基铱钽电极因具有反应选择性高、耐腐蚀性强、能耗低等优势而被广泛应用于电镀、化工、环保等领域<sup>[1-3]</sup>。然而, 电催化反应过程中活性氧 ( $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ) 向基底 (Ti) 扩散, 引发的活性组分流失、电极催化性能下降等问题严重制约着此类电极的工业化使用。研究发现, 中间层的添加能显著改善上述缺点<sup>[4-6]</sup>; Tena 等<sup>[7]</sup>利用  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) 固溶体中间层可使二氧化钛形成稳定的金红石结构, 显著提高了电极的导电性和稳定性; Han 等<sup>[8]</sup>制备了锡、铈氧化物中间层的  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{TiO}_2\text{-NTs}$  电极, 在 15 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下降解含三唑类杀菌剂废水, 反应 105 min 时, 三环唑、1H-1,2,4-三氮唑、丙环唑的去除率分别高达 90.7%、81.5% 和 94.7%; 本课题组 P. Li 等<sup>[9]</sup>也对锡、铈中间层的  $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Mn}/\text{Ti}$  电极进行了研究, 并探究了中间层在不同锡/锰摩尔比下的电催化活性差异, 结果表明, 锰的添加能够提高电子传递速率, 锡/锰比为 4:1 时具有较高的电催化活性。这表明 Sn-Sb 中间层的添加是改善 Ti 基阳极性能的一种有效途径<sup>[10]</sup>。同时, 少量稀土元素、金属的掺杂与电极制备条件 (前驱体物质组成, 煅烧温度的改变、表面活性剂的添加) 均能提高阳极的使用寿命。褚秋

霞等<sup>[11]</sup>制备了稀土元素 Y 掺杂  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{MnO}_x/\text{PbO}_2$  耐酸阳极, 在电流密度 4 A/cm<sup>2</sup> 时, 寿命长达 70 h; Terezo 等<sup>[12]</sup>通过控制煅烧温度, 显著地增强  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  电极的稳定性; 付芳等<sup>[13]</sup>利用电沉积法制备了聚乙二醇改性  $\text{PbO}_2$  电极, 电催化稳定性得到极大提高、使用寿命延长至 103 h。此外, Sun 等<sup>[14]</sup>运用电沉积法制得溴化十六烷基三甲铵 (CTAB) 改性 Pd-Ni/Ti 电极, 在 2 mA 恒电流下对五氯苯酚 (PCP) 电解脱氯, 90 min 后脱除率高达 100%。

诸多研究表明, 通过传统刷涂热解在铱/钽摩尔比 ( $m_{\text{Ir}}:m_{\text{Ta}}$ ) 为 7:3 的条件下制备的电极具有较好的电催化活性<sup>[15-17]</sup>, 但电极表面呈现出典型的龟裂现象, 因此, 电极制备方式仍需进一步完善。本实验以 Ti 为基底, 结合阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS), 开展 Mn 掺杂 Sn-Sb 钛基铱钽电极的制备研究, 固定  $m_{\text{Ir}}:m_{\text{Ta}}=7:3$ , 通过改变 SDS 添加量对铱钽电极的制备方法进行优化, 以期改善电极表面结构, 提高  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极有机污染物电催化氧化活性, 并有效延长其使用寿命。

## 1 实验

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 江苏省基础研究计划 (自然科学基金) (BK2011224); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2013QNA20)

作者简介: 李哲楠, 男, 1991 年生, 硕士生, 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83591320, E-mail: zhenanlicumt@163.com

$\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2$  中间层制备: 称取一定量的  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (50%) 溶液溶于异丙醇 (分析纯) 与浓盐酸混合液中 (控制  $\text{Sn}:\text{Mn}=4:1$  和  $\text{Sn}:\text{Sb}=10:1$ ), 搅拌均匀后用毛刷将配制好的溶液均匀涂刷于经预处理<sup>[18,19]</sup>的  $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$  Ti 基体上, 室温下放置 10 min, 然后放入烘箱  $105\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 15 min, 转入马弗炉于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 20 min; 重复刷涂-煅烧工序 10 次, 并最终在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 1 h, 冷却至室温备用。

$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  活性层制备: 配制氯铱酸 ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ) 与五氯化钽 ( $\text{TaCl}_5$ ) 的正丁醇溶液, 固定  $\text{Ir}:\text{Ta}$  摩尔比 7:3 (金属离子总浓度为  $0.2\text{ mol/L}$ ), 滴加少量浓盐酸用于防止氯铱酸水解。分别于  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  活性层制备前驱体中加入  $0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0\text{ g/L}$  的 SDS, 搅拌均匀后涂刷于  $\text{SnO}_2\text{-Sb-Mn/Ti}$  电极上, 处理程序同上。

采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Corp, quanta250) 和 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE) 观察电极微观形貌并分析其物相组成。采用制备的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极为工作电极、铂片为辅助电极、饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极的三电极体系在电化学工作站 (CS310) 上进行电化学性能测试, 循环伏安 (CV) 曲线于  $5\text{ mmol/L}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液中测定, 电位扫描窗口为  $-0.2\sim 1.5\text{ V}$ , 扫速为  $20\text{ mV/s}$ ; 极化测试在 3% (质量分数) 硫酸钠溶液、扫速  $10\text{ mV/s}$  条件下完成。

苯酚的电催化氧化在  $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$  的电解槽

中进行, 阳极为  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  (无 SDS) 和  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  (添加  $1.6\text{ g/L}$  SDS), 阴极为 Ti 板, 极板间距为  $5\text{ cm}$ 。在室温条件下以电流密度  $15\text{ mA/cm}^2$  进行恒电流电解 (直流电源型号 KXN-1540D); 模拟废水苯酚浓度为  $600\text{ mg/L}$ , 支持电解质为 3% 浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。分别采用 4-氨基安替比林分光光度法 (HJ503-2009) 和重铬酸盐法 (GB11914-89) 测定不同反应时间的出水苯酚及 COD 浓度<sup>[20]</sup>。

在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ mol/L}$  硫酸溶液中, 以所制电极为阳极, Ti 为阴极, 于电流密度  $4\text{ A/cm}^2$ , 极板间距  $20\text{ mm}$  的条件下, 获得电压-时间 ( $E-t$ ) 曲线, 以槽电压升高到  $10\text{ V}$  作为电极失活的判据, 此时的电解时间即为该电极的强化寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为不同 SDS 添加量电极的 SEM 照片。从图中可以看出, 未添加 SDS 情况下电极表面呈现较明显的龟裂现象 (图 1a), 此时电催化过程中生成的活性氧易于扩散至基体而形成  $\text{TiO}_2$ , 致使反应电阻增大而造成阳极失活<sup>[21]</sup>; 此外, 较大孔隙内的活性组分极易流失, 会降低电化学反应过程的有效电荷量。SDS 添加后 (图 1b~1e), 电极表面的龟裂现象有所改善; 添加量较低时 ( $0.4\sim 1.6\text{ g/L}$ ), 随着加入量的增加, 裂

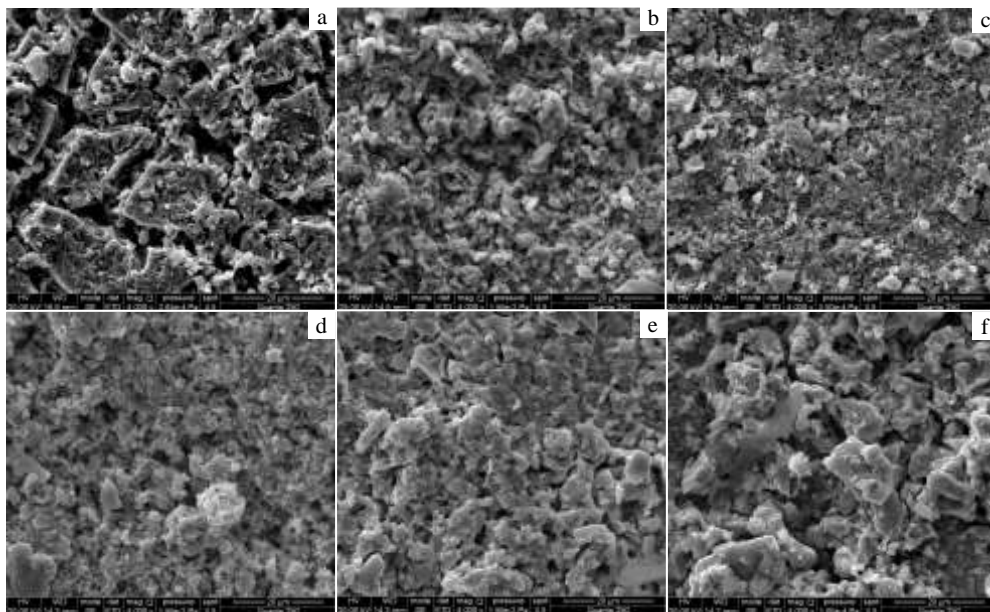


图 1 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  anodes under different dosage of the SDS: (a)  $0.0\text{ g/L}$ , (b)  $0.4\text{ g/L}$ , (c)  $0.8\text{ g/L}$ , (d)  $1.2\text{ g/L}$ , (e)  $1.6\text{ g/L}$ , and (f)  $2.0\text{ g/L}$

纹数量逐渐减少。这是由于 SDS 能够防止晶体生长速

度过快, 使晶核能够沿适合的取向生长, 从而改善表

面非规则精细结构<sup>[22]</sup>, 避免烧结过程中出现电极表层组分板结、破裂等问题; 但当 SDS 添加量较高时 (>1.6 g/L), 过量的 SDS 易形成胶束, 严重抑制了晶体的生长, 造成表面结构疏松分散。

## 2.2 XRD 分析

不同 SDS 添加量时电极的 XRD 图谱如图 2 所示。依据 PDF 标准卡(NO.15-0870), 在衍射角  $2\theta=28.054^\circ$ ,  $34.714^\circ$  和  $54.024^\circ$  处均发现  $\text{IrO}_2$  的衍射峰, 而未能检测出  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  衍射峰的存在。表明  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  是以非晶态的形式存在的。这是由于本研究所采用的  $500^\circ\text{C}$  制备温度远低于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  结晶温度 ( $800^\circ\text{C}$ ) 所致。根据衍射角  $2\theta=42.049^\circ$ ,  $47.674^\circ$  和  $55.294^\circ$  (PDF#39-0375) 处的衍射峰可以判定出  $\gamma\text{-MnO}_2$  的存在, 因其具有较大的空间结构易于电荷的迁入/移出而表现出较好的电子传递性能。

X 射线衍射图谱中并未检测到  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  的衍射峰, 这是因为 Sn 和 Sb 具有相近的原子半径, 其氧化物对应的 XRD 图谱峰位几乎一致<sup>[23]</sup>, 另外五价的 Sb 可取代  $\text{SnO}_2$  晶格中的四价 Sn, 锡、锑氧化物以固溶体形式存在。SDS 添加量由 0.4 g/L 增加到 1.6 g/L, 尽管铱钽电极表面物相的 XRD 图谱峰位没有明显差异, 但结晶化度由原来的 40.32% 提高至 99.83%。这说明 SDS 分散了表面活性物质, 利于其晶核生长、成型; 当 SDS 用量达到 2.0 g/L 时, 检测到显著的  $\text{TiO}_2$  衍射峰,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  的衍射峰突然增强,  $\text{IrO}_2$  的衍射峰强度明显减弱, 结晶化度降至 68.74%。说明电极表面涂层致密性下降。这可能是由于过量的表面活性剂阻碍了晶体的生长, 使电极表面结构疏松, 导致电极表面结构崩塌; 同时, 这也合理地解释了图 1f 中出现的表面结构松散现象。

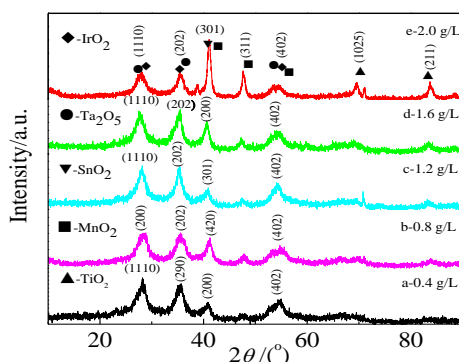


图 2 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  anodes under different dosage of the SDS

## 2.3 循环伏安测试

图 3 描述了制备的电极在  $5\text{ mmol/L} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  电解质溶液中的 CV 曲线。

由图中可以看出, SDS 添加量在  $0.4 \sim 1.6\text{ g/L}$  范围内, CV 曲线面积随着表面活性剂量的增加而增大; 而添加量在  $1.6 \sim 2.0\text{ g/L}$  时, CV 曲线的面积随着 SDS 用量的增加反而减少。伏安电荷量 ( $q^*$ ) 可用于表征电极的电催化活性, 因此 CV 曲线面积能定量描述参与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对转化的电子总量, 计算式为<sup>[24]</sup>:

$$q^* = \frac{\int_{U_1}^{U_2} i dU}{\nu} \quad (1)$$

式中,  $U$  为电势,  $i$  为电流,  $\nu$  为扫速。

根据式 (1) 可得 SDS 添加量为 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 g/L 时对应的  $q^*$  数值分别为 1.481, 1.155, 1.792, 1.868, 2.101, 1.303 C。由此可见, SDS 用量在  $0.4 \sim 1.6\text{ g/L}$  时, 伏安电荷量随着 SDS 用量的增大而增大, 在增加电化学活性表面积的同时提高了电催化活性。值得注意的是, 当 SDS 用量为 0.4 g/L 时, 伏安电荷量反而低于不添加表面活性剂的电极; 结合 SEM 图可知, 低 SDS 用量很难限制晶体生长, 对极板表层晶体形貌改善效果减弱, 烧结过程中产生的裂纹依然存在, 不利于电子的迁移所致。SDS 用量 1.6 g/L 时的伏安电荷量最大, 电催化活性最高; 但 SDS 达到 2.0 g/L 时, 伏安电荷量减少, 这可能是由于大量的胶束严重阻碍了 Ir 和 Ta 的结合, 导致电极表面结构疏松, 致使电催化活性下降。除此之外, 电极的催化活性还与电极的活性表面积密切相关, 电极的活性表面积分为内、外活性表面积, 可分别以总伏安电荷量  $q^*_{\text{tot}}$ 、内层伏安电荷量  $q^*_{\text{in}}$ 、外层伏安电荷量  $q^*_{\text{out}}$  表示。伏安电荷量  $q^*$  与三者之间的关系如式 (2) ~ (4) 所示<sup>[25,26]</sup>:

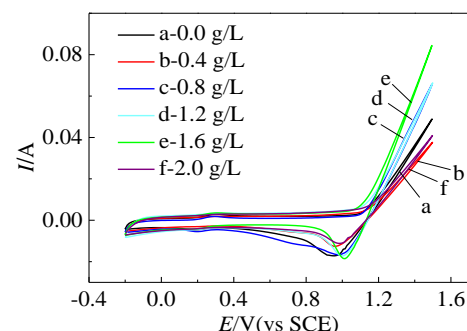


图 3 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的 CV 曲线

Fig.3 CV curves of the  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  electrodes under different dosage of the SDS

$$q^* = q_{out}^* + k_1 v^{-1/2} \tag{2}$$

$$q^{*-1} = q_{out}^{*-1} + k_2 v^{-1/2} \tag{3}$$

$$q_{tot}^* = q_{in}^* + q_{out}^* \tag{4}$$

其中： $k_1$ 、 $k_2$  为常数。制备的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的  $q_{tot}^*$ 、 $q_{in}^*$ 、 $q_{out}^*$  计算结果见表 1。

表 1 的计算结果显示，SDS 的用量对  $q_{tot}^*$  有显著影响，其表现出的规律与  $q^*$  显现出的趋势相一致：过少或者过多添加，均会造成  $q_{tot}^*$  的减少，即降低了电极的电催化活性。而适量添加 SDS，能够增加电催化活性表面积，提高电极催化性能。对比  $q_{in}^*$  和  $q_{out}^*$  数值大小，可以明显看出，电催化活性点位主要分布在涂层内表面。这可能是在 SDS 的细化作用下，可消除电极表面的空隙、裂纹、晶界等缺陷，促进电极形成致密、高孔隙率的涂层，从而显著增大电极的活性内表面积。

### 2.4 极化曲线

图 4 为不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极在 3%NaSO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线。

由图可知，SDS 的添加对析氧电位影响不大，各 SDS 用量下的电极的析氧电位均在 1.23 V 左右，同时，在 0 ~ 1.25 V 电位范围内，不同 SDS 用量下极化电流差异不大；当电位超过 1.25 V 时，随着电位的提升，不同 SDS 用量的电极极化电流差异明显，具体表现为 SDS 用量在 0.4 ~ 1.6 g/L 时，随着电流不断增大，表面电极背景电势不断下降，有效电荷量增多，电子迁移数目增加。在 1.6 g/L 时极化电流达到最大，即此时电流效率最高；但当 SDS 用量超过 1.6 g/L 时，电流降低。另外，SDS 用量为 0.4 g/L 制备的电极的极化曲线在 1.65 V 后电流小于未添加 SDS 的情况，这与循环伏安结果相同。

表 1 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极伏安电荷量

Table 1 Comparison of the voltammetric charge of the prepared  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  electrodes under different dosage of the SDS

Sample	SDS/g·L <sup>-1</sup>	$q_{tot}^*/C$	$q_{out}^*/C$	$q_{in}^*/C$
a	0.0	4.56	0.34	4.22
b	0.4	2.93	0.31	2.62
c	0.8	9.47	0.28	9.19
d	1.2	10.63	0.33	10.30
e	1.6	13.35	0.31	13.04
f	2.0	2.76	0.45	2.31

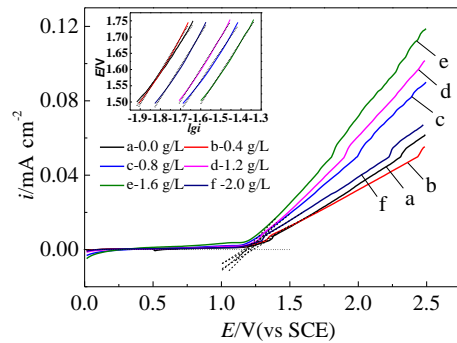


图 4 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极极化曲线

Fig.4 Polarization curves of the  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  electrodes under different dosage of the SDS

交换电流密度 ( $i_0$ ) 是表征电催化动力学反应的基本参数，交换电流密度越大，电极表现出来的电催化活性就越佳<sup>[27]</sup>。由极化曲线求得的 Tafel 曲线参数及交换电流密度如表 2 所示<sup>[28,29]</sup>。从表 2 中可以看出，当 SDS 添加量为 1.6 g/L 时，电极对应的塔菲尔曲线截距  $a$  和斜率  $b$  均较小，而  $i_0$  最大，高达  $7.0 \times 10^{-4}$  A，是未添加 SDS 电极的 2.6 倍。可见，适量添加 SDS 能够提高电极的交换电流密度，提升其电子传递性能，大幅度增强电催化活性<sup>[30,31]</sup>。

### 2.5 苯酚电催化氧化

以  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  (无 SDS) 和  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  (添加 1.6 g/L SDS) 为阳极的水处理结果见图 5。

随着反应时间的延长，出水苯酚和 COD 的去除率均有不同程度的增加。SDS 添加量为 1.6 g/L 的阳极在反应 180 min 时，苯酚和 COD 去除率分别为 79.2%、67.5%，均高于无 SDS 添加电极的苯酚和 COD

表 2 不同 SDS 添加量的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的 Tafel 参数

Table 2 Tafel parameters of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  electrodes under different dosage of the SDS

Sample	SDS/g L <sup>-1</sup>	$a$	$b$	$i_0/\times 10^{-4}A$
a	0.0	3.21	0.90	2.7
b	0.4	3.43	1.02	4.3
c	0.8	3.03	0.92	5.0
d	1.2	3.18	0.98	6.0
e	1.6	3.03	0.96	7.0
f	2.0	3.30	0.99	4.9

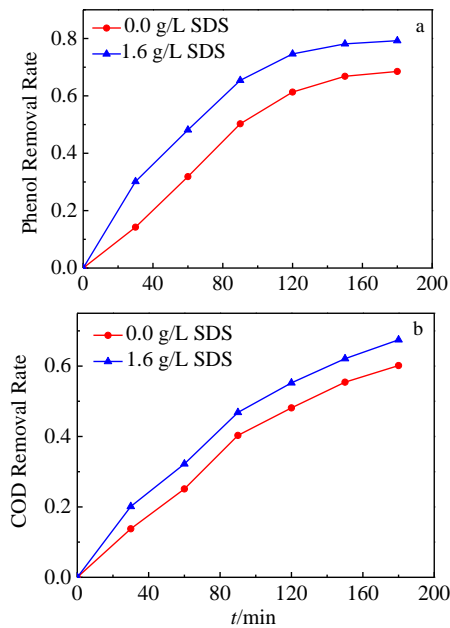


图 5 SDS 为 0.0, 1.6 g/L 时不同反应时间对应的苯酚和 COD 去除率

Fig.5 Effect of reaction time on the phenol (a) and COD removal (b) under dosage of SDS of 0 and 1.6 g/L

的去除效果 (两者分别为 68.5%、60.1%); 这证明了适量加入表面活性剂可以增强电催化活性, 提高了电极对苯酚和 COD 的降解能力。

## 2.6 电极寿命

图 6 反映的是 SDS 添加量为 0.0 和 1.6 g/L 的  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的强化寿命。该图表明恒流时无 SDS 和添加 SDS 的阳极的槽压均呈现先平缓直至某一时刻电压急剧升高的变化趋势。前者 52 h 时槽电压迅速升至 10 V, 而后者则延至 68 h; 两者

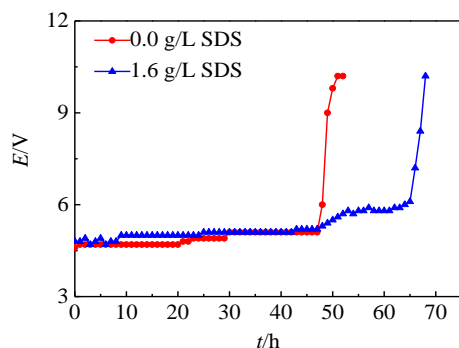


图 6 SDS 为 0.0、1.6 g/L 时  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  电极的强化寿命曲线

Fig.6 Service life of the  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2\text{-Sb-MnO}_2/\text{Ti}$  under dosage of SDS of 0 and 1.6 g/L

相比, 添加 1.6 g/L 的 SDS 所制备的阳极寿命提升了 30.8%, 能够大幅度降低电极的使用成本。测试结果直观地说明, SDS 在电极制备过程中可起到细化、均匀涂层晶体, 阻止表层龟裂的作用, 在有效减缓活性氧向基体扩散的同时延长电极寿命, 具有重要的工程价值。

## 3 结论

1) 经过 SDS 改性后, 电极表面龟裂现象显著减少, 涂层颗粒明显细化, 结晶化度提高, 电化学活性表面积增大, 电催化活性增强。

2) 适量添加 SDS 能增加所制阳极的伏安电荷量, 提高交换电流密度数值, 最佳 SDS 的投加量为 1.6 g/L; 此时电极表面结晶化度高达 99.83%, 电催化效果最佳。25 °C 条件下, 操作电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup> 时电解 3 h, 苯酚和 COD 的去除率分别高达 79.2% 和 67.5%。

3) SDS 的添加改善了制备的阳极稳定性, SDS 添加量为 1.6 g/L 时, 与不使用 SDS 的电极相比, 寿命可由 52 h 延长至 68 h, 工业使用寿命提高了 30.8%。

## 参考文献 References

- [1] Janos K, Tamas S, Erzsebet H. *Thermochim Acta*[J], 2004, 413: 93
- [2] Scialdone O, Galia A, Randazzo S. *Chem Eng J*[J], 2011, 174: 266
- [3] Scialdone O, Randazzo S, Galia A et al. *Electrochim Acta*[J], 2009, 54: 1210
- [4] Correa-Lozano B, Comminellis A C, De Battisti A. *J Appl Electrochem*[J], 1997, 27(8): 970
- [5] Chen X M, Chen G H. *Electrochim Acta*[J], 2005, 50(20): 4155
- [6] Liang Z H, Wang R P, Fang C M. *J Rare Earth*[J], 2007, 25 (S1): 91
- [7] Tena M A, Llusar M, Badenes J A et al. *J Mater Sci Mater E*[J], 2004, 15(4): 265
- [8] Han W Q, Zhong C Q, Liang L Y et al. *Electrochim Acta*[J], 2014, 130: 179
- [9] Li P, Zhao Y M, Ding B B et al. *J Electroana Chem*[J], 2015, 747: 45
- [10] Ma X L, Wang R P, Guo W Q et al. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2012, 7: 6012
- [11] Zhu Qiuxia(褚秋霞), Liang Zhenhai(梁镇海), Sun Yanfa(孙颜发) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(5): 821

- [12] Terezo A J, Pereira E.C. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 4351
- [13] Fu Fang(付芳), Yang Weihua(杨卫华), Wang Honghui(王鸿辉). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(6): 653
- [14] Sun Z R, Wei X F, Shen H T *et al. Sep Purif Technol*[J], 2014, 224: 224
- [15] Angelinetta C, Trasatti S. *Materials Chemistry Physics*[J], 1989, 22: 231
- [16] Mraz R, Krysa J. *J Appl Electrochem*[J], 1994, 24(22): 1262
- [17] Yan Z W, Zhao Y W, Zhang Z Z *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 157: 345
- [18] Wang Yaqiong(王雅琼), Tong Hongyang(童宏扬), Xu Wenlin(许文林). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003, 18(5): 1033
- [19] Warczak M, Pisarek M, Sadkowski A. *Corrosion Science*[J], 2014, 89: 6
- [20] Chatzisyneon E, Dimou A, Mantzavinos D *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 167: 268
- [21] Yao Shudian(姚书典), Shen Jianian(沈嘉年), Sun Jun(孙娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(12): 1916
- [22] Liang Zhenhai(梁镇海), Wang Rongpeng(王荣鹏), Shi Wenping(石文平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 609
- [23] Wu J, Tang C L, Xu H *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 633: 83
- [24] Wang L Z, Zhao Y M, Duan C L *et al. Procedia Engineer*[J], 2015, 102: 249
- [25] Farhad M, Changiz D. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2014, 24: 134
- [26] Berenguer R, Quijada C, Morallon E. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 5230
- [27] Tang H T, Chen B M, Guo Z C *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2014, 24: 3394
- [28] Zha Quanxing(查全性). *Kinetics of Electrode Process*(电极过程动力学导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 129, 236, 345
- [29] Lai Y Q, Li Y, Jiang L X *et al. J Electroanal Chem*[J], 2012, 671: 16
- [30] He Shiwei(何世伟), Xu Ruidong(徐瑞东), Chen Hansen(陈汉森) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1917
- [31] Yang H T, Liu H R, Guo Z C *et al. Hydrometallurgy*[J], 2013, 140: 144

## Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) on Electro-Catalytic Performances of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-MnO<sub>2</sub>/Ti Electrode

Li Zhenan<sup>1</sup>, Wang Lizhang<sup>1</sup>, Zhao Yu<sup>2</sup>, Li Peng<sup>3</sup>, Yang Shengxiang<sup>1</sup>

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Chimey Environment Science and Technology Company, Hangzhou 310030, China)

(3. East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** An anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS) was employed for preparation of the IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-MnO<sub>2</sub>/Ti electrodes through the pyrolysis process. The microstructure and phase composition of the electrodes were analyzed via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and the cyclic voltammetry (CV) and polarization curves were also measured to evaluate their electro-catalytic activity by an electrochemical station (type CS310). The results reveal that the employment of the SDS could effectively improve the microstructure as well as enhance the electro-catalytic ability of the electrodes. Under the conditions of this study, the optimum dosage of SDS is 1.6 g/L for preparation of the IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-MnO<sub>2</sub>/Ti electrodes and the crystallization degree as high as 99.83% could be obtained. The electrode performances and stability were further investigated by anodic oxidation of phenol and accelerated life test. The experimental data depicts the phenol and chemical oxygen demand (COD) removal efficiency increase from 68.5% and 60.1% to 79.2% and 67.5% when electrodes without and with dosage of 1.6 g/L are used, respectively, for phenol degradation at conditions of current density of 15 mA/cm<sup>2</sup> and reaction time of 180 min; moreover, the accelerated life rises to 68 h, which is much longer than that of the former (52 h).

**Key words:** sodium dodecyl sulfate (SDS); IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-MnO<sub>2</sub>/Ti; electrocatalytic oxidation; phenol