

电沉积掺杂二氧化铅表面的研究进展

陈步明, 郭忠诚, 杨显万, 张杰磊, 龙晋明

(昆明理工大学 材料与冶金学院, 昆明 650093)

摘要: 二氧化铅作为阳极由于具有高的催化活性、高的析氧过电位和化学惰性而受到关注。电沉积二氧化铅时, 添加某些外来离子或颗粒能改善其电催化活性和稳定性, 这些离子和颗粒主要包括 Bi^{3+} 、 F^- 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Ru^{3+} 、 As^{3+} 、 Co_3O_4 、 RuO_2 、 PbO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等。阐述了二氧化铅的应用领域, 讨论了电沉积掺杂二氧化铅的制备方法及其影响因素; 针对二氧化铅固有的催化活性和脆性的缺陷, 评述了掺杂离子和固体颗粒的二氧化铅镀层的优缺点。结果表明: 掺杂 Bi^{3+} 、 F^- 、 Ce^{3+} 、 Ru^{3+} 和 Ag^+ 离子能提高二氧化铅的催化活性; 掺杂 In^{3+} 、 PO_4^{3-} 和 As^{3+} 能抑制二氧化铅的晶核形成; 提出外来离子掺杂在二氧化铅晶格缺陷中的几种模式: 可变价的金属离子取代 Pb^{4+} , 并且自身被氧化成高价的金属离子掺杂在二氧化铅镀层中, 这些金属离子是 Bi^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 和 As^{3+} ; 在F修饰的二氧化铅中, F^- 离子替代两个 OH^- 离子; Fe^{3+} 分别在低温和高温下取代 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} ; F^- 离子分别与 Fe^{3+} 或 Co^{2+} 形成协同效应。复合镀层的电催化作用与掺杂的催化粒子类型及其应用领域有关, 例如: $\text{PbO}_2+\text{RuO}_2$ 复合镀层在硫酸溶液中显示最好的催化活性; $\text{PbO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$ 在氢氧化钠溶液中具有最好的电催化活性; 当然, 复合镀层的表面粗糙度的影响不能完全忽视。掺杂PTFE和 TiO_2 颗粒能显著的降低二氧化铅镀层的脆性。展望了掺杂二氧化铅镀层的发展趋势。

关键词: 二氧化铅; 电沉积; 掺杂离子; 掺杂颗粒; 催化活性; 脆性

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

Progress on electrodeposition of doped-PbO₂ surface

CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng, YANG Xian-wan, ZHANG Jie-lei, LONG Jin-ming

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: A great interest was attracted in the improvement of lead dioxide as anode material owing to its high electric conductivity, high oxygen overpotential and chemi-inertness. During electrodepositing pure lead dioxide, the electrocatalytic activity of PbO_2 electrodes, as well as their stability, can often be considerably enhanced by the incorporation of some foreign ions or fine particles added to the electrodeposition solution. The application fields of PbO_2 were elucidated, and the preparation methods and influencing factors of the undoped- PbO_2 , ion-doped PbO_2 and matrix composites in the absence or presence of cations, anions and suspended particles, including Bi^{3+} , F^- , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , Ru^{3+} , As^{3+} , Co_3O_4 , RuO_2 , PbO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 and so on, were reported and discussed. To overcome the intrinsic shortcomings of the catalytic activity and brittleness of PbO_2 coatings, this review was also extended to the advantages and disadvantages by doping ion and particles. It is shown that the electrocatalytic activity of PbO_2 coatings can be greatly enhanced by incorporation of some ions, such as Bi^{3+} , Ce^{3+} , Ru^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , F^- , Fe^{3+} , $\text{F}^-+\text{Fe}^{3+}$ and $\text{F}^-+\text{Co}^{2+}$, while In^{3+} , PO_4^{3-} and As^{3+} decrease the rate of deposition of lead dioxide. Several models propose that the incorporation of the foreign species in PbO_2 occur at defect sites: the $\text{Pb}(\text{IV})$ is substituted with the altermvalent metallic cations followed by oxidation of the incorporated the altermvalent metallic cations to highvalent, for example like Bi^{3+} , Ce^{3+} , Ru^{3+} , Ag^+ ,

Co²⁺ and As³⁺, and F⁻ replaces OH groups while Fe³⁺ can replace Pb²⁺ or Pb⁴⁺ at low and high temperature, respectively. There is a synergic effect of the F and Fe or Co dopants. The electrocatalytic function of the composite oxide layers is probably related to the catalytic particles and the application range of the materials, for example, the PbO₂+RuO₂ layers exhibit fairly high electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction in H₂SO₄ solution, and the PbO₂+Co₃O₄ layers exhibit the best electrocatalytic activity in NaOH solution. However, the possible effect of surface roughness of the PbO₂-matrix composites cannot be entirely neglected. The brittleness of PbO₂ coatings is greatly improved with doping PTFE or TiO₂ particles. In addition, the developing tendency of the doped coating of lead dioxide was prospected.

Key words: PbO₂; electrodeposition; doping-ions; doping-particles; catalytic activity; brittleness

二氧化铅作为阳极材料(除了用作电池外)在1965年才开始工业应用。随着工艺的发展,二氧化铅被应用在铅酸电池^[1]、电解有机合成^[2-3]、臭氧制备^[4]、废水处理^[5]、传感器分析^[6-7]等不同领域。关于电沉积二氧化铅的制备工艺及其应用的介绍不少;谢天等^[8]阐述了不同基体电沉积得到的二氧化铅,并初步指出研究的方向;周雅宁等^[9]进一步对其应用领域进行概述,并提出PbO₂/SPE(Solid polymer electrolyte)复合膜电极的研究将成为电极研究的一个新领域;KARAMI等^[10]和MOHD等^[11]分别采用脉冲电镀和以钛网作基体来电沉积二氧化铅,并研究所制备二氧化铅的催化活性;而电沉积掺杂二氧化铅的综述尚未见报道。本文作者主要对电沉积掺杂二氧化铅表面修饰在国内外研究的进展作一系统介绍,以期对这一领域的研究有所启示。

1 电沉积掺杂二氧化铅

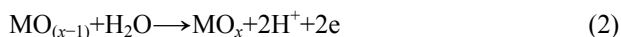
通过加入离子对电沉积二氧化铅的研究很多,其目的是改善镀层的性能,扩宽其应用领域。关于二氧化铅掺杂Bi、F、Fe、Co、Ce、Ru、As以及Ag等作为催化剂用来在有机物和无机物中进行析氧反应的研究报道不少;一般所得到的氧化物镀层是通过含Pb²⁺的溶液阳极氧化生成的纯PbO₂以及掺杂外来元素的PbO₂构成。许多复合二氧化铅材料通过加入颗粒表现特殊的性能。不少研究是通过在含Pb²⁺的碱或酸性溶液中加入氧化物悬浮颗粒来制备的电催化材料进行析氧反应,例如CO₃O₄、RuO₂、PbO₂、CeO₂以及TiO₂等具有催化活性和无催化活性的颗粒。国内外对各种掺杂元素和固体颗粒进行了多方面的研究,现分别介绍如下。

1.1 掺杂离子的影响

1.1.1 Bi³⁺离子的影响

在1987年,YEO和JOHNSON^[12]报道掺Bi-PbO₂比

纯PbO₂的析氧反应活性高。析氧反应是指金属氧化物晶格中的氧排出表面,然后通过水在阳极上放电的氧原子来取代。其反应如下^[13]:



式中 MO_x是金属氧化物(PbO₂或Bi-PbO₂),MO_(x-1)代表缺氧的金属氧化物,R是反应物(O-acceptor),RO是氧化产物。随着Bi掺杂在二氧化铅中,其析氧反应的半波电势(E_{1/2s})与电极电势E⁰(Bi³⁺/Bi⁵⁺)接近,低于纯二氧化铅所必需的电势。YEO和JOHNSON^[12]采用电流法测得Bi掺杂PbO₂的异相速率常数比未掺杂的电极的大很多,Bi还能使二氧化铅膜的稳定性提高。采用X射线衍射仪对二氧化铅膜进行研究发现,Bi掺杂PbO₂的镀层,其择优取向的生长不同于纯二氧化铅的生长方向。在Bi-PbO₂镀层的生长时,富氧优先出现在其表面上,可简单认为Bi掺杂起到增强的结果。其后,这种想法被否定是因为不同掺杂离子在析氧反应中的影响与掺杂二氧化铅膜的晶格趋向之间没有必然的联系。掺杂剂增强氧化是因为其减弱金属与氧的结合能,使得析出的氧气更易氧化;与此同时,PbO₂的晶格中的空隙保证了Bi的掺杂^[14]。NIELSEN等^[13]以Au作为基体,镀液分别为10 mmol/L Pb(NO₃)₂+1.0 mol/L HClO₄和10 mmol/L Pb(NO₃)₂+1.0 mol/L HClO₄+0.5 mmol/L Bi(NO₃)₂,电势均为1.6 V(vs SCE),采用AES(Auger electron spectroscopy)和EELS(Electron energy loss spectroscopy)表征PbO₂和Bi-PbO₂的表面性能对析氧反应速率的影响。结果发现:纯二氧化铅表面有氯元素,而掺杂的二氧化铅无氯元素。LAREW等^[15]采用EQVM(Electrochemical quartz crystal microbalance)观察时发现,在酸性电沉积得到的掺Bi的PbO₂电极表面会发生电吸附,在0.1 mol/L HClO₄中形成BiO₂ClO₄;在0.1 mol/L HNO₃中形成BiO₂OH。GORDON等^[16]采用XPS分析证明:Bi-PbO₂镀层中Bi与Pb的摩尔比与镀液中的[Bi³⁺]/[Pb²⁺]几乎相等。KAWAGOE等^[17]采用XRD分析表明,当[Bi³⁺]/[Pb²⁺]

1 时,所得到的晶相与 β - PbO_2 金红石结构相同;而 $[\text{Bi}^{3+}]/[\text{Pb}^{2+}]=8$ 时,所得到的晶相是无定型的,其比例结果与文献[12]所说的不一致。JIANREN等^[18]采用钛作基体发现Bi-PbO₂镀层不易得到,这是因为钛在强酸下会溶解,一般在pH值4.2~4.5之间沉积最好;而Bi³⁺在pH>4.2时会发生水解。其后采用双镀层,先镀一层结合力好的掺F的PbO₂中间层,再在此镀层上镀掺Bi-PbO₂。POPOVIĆ等^[19]制备的掺Bi-PbO₂,建立数学模型对其析氧反应的研究。得到半波电势($E_{1/2}$)与Bi(V)相对密度($\rho = \Gamma_{\text{Bi}} / \Gamma_{\text{Pb}}$)呈函数关系式。在低密度下(0.11 ρ 0.4), $E_{1/2}$ 与 $\ln(\rho/(1+\rho)^2)$ 呈线性关系;在高密度下(0.4 ρ 0.84), $E_{1/2}$ 与 $\ln(1/(1+\rho))$ 呈线性关系。由于Bi()的氧化还原电位在1.7 V左右,而PbO₂的氧化还原电位在1.2 V左右,所以Bi-PbO₂复合电极的氧化性比单纯的PbO₂电极的氧化性要好^[20],因此,Bi-PbO₂脱色率高。但与文献[21]所表明的掺杂Bi离子电极效果最差、脱色率低于未修饰的电极相矛盾。这可能是检测和反应途径不同的结果。

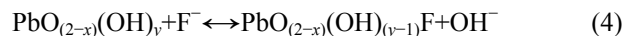
1.1.2 F⁻离子的影响

外来离子的吸附对电沉积二氧化铅的沉积速度影响很大,这可能是由于被含氧粒子所覆盖的影响。在这种关系下,人们对F⁻离子对电沉积过程的影响产生了很大的兴趣。FUKUDA等^[22-23]证实F能取代吸附的氧。F⁻离子有利于PbO₂在钛基上的沉积,因为电沉积时的电势负移^[18];在此种情况下,虽然产生的氧化物在析氧反应中表现较低的催化活性,但镀层与基体的结合力明显增强。而早期GILROY和STEVENS^[24]得出的结论是加入F⁻离子抑制二氧化铅的生长,这可能是因为加入的F⁻离子浓度很高的缘故。VELICHENKO等^[25]研究认为:F有利于提高Pb²⁺的氧化速率,显示惰性的含氧粒子对二氧化铅的沉积机理可能起到积极的作用。当电极的转速增大时,F⁻离子的影响越来越明显,表明掺杂离子的扩散影响电沉积反应;这暗示在非平衡吸附状况下,随着电极转速的增加,二氧化铅和掺杂离子的沉积速度有很大提高。AMADELLI等^[26]采用SIM和XPS表征掺杂离子对电沉积二氧化铅的影响,发现活化膜中有PbO_xF_y⁻($x=0\sim 3, y=1, 2$)和TiO_xF_y⁻($x=2\sim 4, y=1, 2$)出现,认为F⁻掺杂在 β -PbO₂中并使其表面吸附的水含量减少。AMADELLI等^[27]为了研究其催化活性,制备掺F的二氧化铅电极用来析O₂和O₃。与未掺杂的二氧化铅相比,在一定的电流下,掺F二氧化铅使析氧电势偏向更高,但在F⁻离子浓度更高时,这种上升趋势主要从低的电流中体现。另一方面,当电沉积二氧化铅时增加掺杂离子浓度,产生O₃的电流效率开始增加,然后下降到某一较低值。二氧化铅的

表面模型采用基团(见图1)。两相邻的含氧物质进行析氧反应(图1基团中的粗线)。F⁻修饰二氧化铅中,两个F⁻离子取代两个OH⁻离子(见图1基团);在此情况下,暗示着F⁻的表面修饰主要是改变析氧物质的表面覆盖率。F⁻离子的出现减弱表面氧化物与水的作用,导致转移电荷电阻 R_{ct} 增加,可能抑制了水合层的形成^[28],水合平衡反应如下:



水合层能与阴阳离子发生交换反应,F⁻离子将导致下面的反应:



F⁻的行为与电势有关:在低电势范围内($\phi < 1.9 \text{ V}$),F⁻导致水放电的速度减少;而在高的电势领域($\phi > 1.95 \text{ V}$),其主要的影晌是减慢中间反应的吸附^[28]。VELICHENKO等^[29]进一步加入含F⁻离子的化合物添加剂(如F⁻、C₄F₉O₃SK和Nafion[®])对掺F二氧化铅进行研究发现,掺杂在二氧化铅的添加剂的量与两个重要因素有关:1) 电极表面的电荷,即电沉积电势或电流密度以及不同化合物的特殊吸附;2) 添加剂物质在溶液中的电荷,电极表面电荷的增加导致电沉积在二氧化铅的掺杂量的增加。F存在于掺F-PbO₂镀层中的凝胶层和结晶层中。在凝胶层中抑制氧原子扩散到结晶层中;在结晶层中,F-PbO₂的导电性因F⁻离子进入

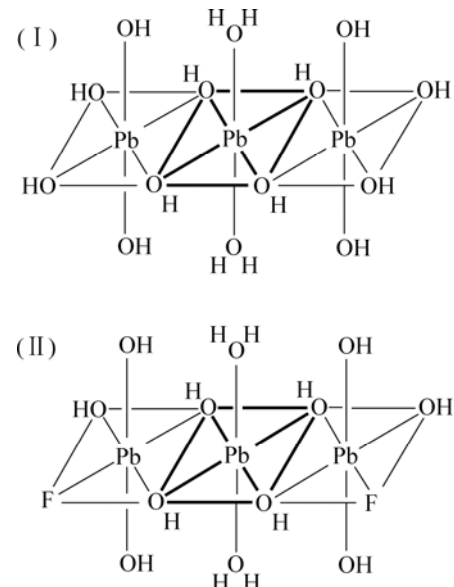


图1 采用二价重叠的修正忽视(MNDO)估计的基团中OH基被F基取代的模型^[27]

Fig.1 Cluster models used for MNDO calculations on effects of oxygen substitution with fluorine^[27]
缺氧晶格中而下降,使得Pb³⁺难于氧化为Pb⁴⁺,从而掺F-PbO₂的稳定性比未掺PbO₂强^[30]。

1.1.3 Fe³⁺和Fe³⁺+F⁻离子的影响

FENG和JOHNSON^[31]以Au为基体在含有 1.0 mol/L HClO₄+5 mmol/L Pb(NO₃)₂+0~8 mmol/L Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O镀液中制备的Fe-PbO₂用在酸性Mn²⁺和碱性氰化物体系中的氧化。结果发现,其催化活性随Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O量的增加而升高,并且在碱性氰化物的氧化的电极Fe-PbO₂的催化活性比Bi-PbO₂的高。Fe³⁺在电沉积溶液中轻微地增加二氧化铅沉积的速度但不会改变沉积机理;当F⁻离子加入到含Fe³⁺电沉积二氧化铅镀液中时,其掺Fe的含量显著的增加;尽管Fe在二氧化铅中含量低,但Fe³⁺明显的影响Fe-PbO₂的催化活性和机械性能。掺Fe二氧化铅对O₃的析出^[25,32]起到高的催化活性。Fe在PbO₂中的含量与Fe³⁺在溶液中的浓度成正比^[33]。随着电势或电流密度的提高,掺Fe的含量减少,这是因为溶液中的正电荷增多的缘故;为了减少正电荷,一种是通过水解,含有OH的粒子具有低的正电荷,例如:Fe(OH)₂⁺或Fe(OH)₂²⁺,pH值增大,Fe的含量增加。当PH>1时,Fe³⁺水解程度更大,水解的速度大,即使在低PH值范围内,溶液也呈黄色。另一种方法是阴离子与Fe³⁺离子形成络合物减少正电荷,例如加入F⁻离子与其形成[Fe(OH)_xF_y]^{(3-x-y)+}。Fe³⁺能分别在高温和低温下取代Pb(Ⅰ)和Pb(Ⅱ)。VELICHENKO等^[33]发现电极表面或含Fe³⁺物质电荷的减少导致电沉积在二氧化铅的Fe量增加。该结果可通过外来离子在PbO₂的吸附试验性的解释。LEONARDO等^[34]在含有 1 mmol/L Fe³⁺和 30 mmol/L MF⁻电沉积二氧化铅镀液中制得的电极用来对有机物电解,其OCC(Organic carbon content)减少95%,而纯β-PbO₂和Nb/BDD电极分别减少84%和82%;但Fe和F掺杂的PbO₂的耐蚀性不及纯二氧化铅电极的耐蚀性。

1.1.4 Co²⁺离子的影响

早期,Co²⁺的阳极氧化是在中性CoSO₄溶液直接阳极氧化得到很薄的CoO_x镀层^[35],但将此阳极用来进行析氧反应时,发现几分钟后就与基体完全脱落。为了得到含Co量较高,其力学性能和导电性能都比较好的PbO₂+CoO_x复合材料,GATTARIN等^[36]在含有Pb²⁺和Co²⁺的氨基磺酸盐溶液中同时阳极氧化它们。Co₃O₄低的导电性导致DSA电极欧姆损耗^[37],但此观点后来被BARONETTO等^[38]否定。CATTARIN^[36]研究发现,采用氨基磺酸体系镀PbO₂与阴极镀铅相似都能得到较好的镀层。实验证明,在氨基磺酸盐和硝酸组成的镀液,在Ni基上得到结合力良好均匀的镀层。虽然不清楚Co以什么形式的化合物掺杂在PbO₂中,但通过XPS显示Co是以Co²⁺或Co³⁺形式存在。通过对比复合

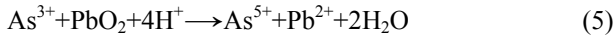
镀层PbO₂+CoO_x和PbO₂+Co₃O₄发现,虽然前者Co的含量达到所预期的目标,但后者的导电性能和力学强度都优于前者。针对以上优缺点,CATTARIN等^[39]进一步在制备前者的镀液中加入Co₃O₄悬浮颗粒,即得到(PbO₂+CoO_x)+Co₃O₄复合镀层。结果发现,其析氧催化活性很好。1 h后析氧反应电位差别大,100 h后其催化活性相差小,这说明掺杂粒子在二氧化铅中是否长期具有不变的催化活性,还有待于进一步的研究。VELICHENKO等^[40]采用Pt作基体,在硝酸溶液中制备掺Co-PbO₂,随温度的升高其Co含量减少,搅拌和掺杂F⁻有利于Co含量的增加。Co含量随温度的升高而减少是因为温度升高电沉积的电势降低了。F⁻有利于Co含量增加可能是由于F⁻与Co形成络合物[Co(OH)_xF_y]^{(2-x-y)-},使得电荷偏负,由于其更容易吸附增大了Co在电极表面的浓度。VELICHENKO等^[40]和GATTARIN等^[36]所制得的掺Co PbO₂的表面形貌完全不同,是基体的影响还是镀液的影响有待于进一步研究。

1.1.5 Ce³⁺、Ru³⁺、As³⁺、Ag⁺及Mn²⁺离子的影响

SHIYUN等^[7,41]采用Pt作基体,常温时在由0.01 mol/L Pb(NO₃)₂、少量Ce(NO₃)₂以及1 mol/L HClO₄组成的镀液中制得掺Ce-PbO₂,得出在Ce³⁺与Pb²⁺的浓度比为0.125时,所得晶粒致密,分布较均匀,其粒径范围在10~20 nm。而当比值增大时,Ce-PbO₂镀层粗糙,且不稳定。掺杂离子改变相组成^[42],使得α相强于未掺杂的PbO₂,有利于电极材料电导率的提高,从而有利于提高电催化过程的电流效率;掺Ce使得基体上择优取向的生长,这可能是Ce³⁺替代Pb⁴⁺,然后被氧化成Ce⁴⁺的结果^[43-44]。但与SONG等^[45]所得出的晶相和表面形貌不完全相同。掺杂纳米Ce-PbO₂修饰电极的I₀值(9.15×10⁻⁵ A/cm²)远大于PbO₂修饰电极的I₀值(97.38×10⁻⁷ A/cm²),这是因为纳米Ce-PbO₂修饰电极表面有更多的活性位点,能提高阳极水分解产生羟基自由基的速度,从而提高阳极氧转换反应的速率。

BERTONCELLO等^[46]在氨基磺酸盐溶液(1.0~1.2 mol/L NH₂SO₃⁻,pH=1.4~3.5)、硝酸(1.1 mol/L NO₃⁻)和高氯酸盐溶液(1.1 mol/L ClO₄⁻)中,保持Pb²⁺量不变(0.5 mol/L)和改变Ru³⁺量来共沉积PbO₂和水合氧化钌。尽管其在0.5 mol/L的硫酸中析氧比PbO₂+RuO₂腐蚀的快,但作为阳极已非常稳定。最具有催化活性的电极是在氨基磺酸盐中获得,其φ约为1.7 V,[Ru³⁺]=5×10⁻³ mol/L;低Ru³⁺浓度产生低活性膜,但Ru³⁺浓度偏高会使其与Ti基体结合力减弱。SEM分析发现,PbO₂+RuO_x镀层表面粗糙度比RuO₂掺颗粒制得的PbO₂+RuO₂低很多。

YEO等^[47]以Au为基体,高浓度的As³⁺在高电位扫描下发现,即使电沉积1h也不会出现二氧化铅,这说明As³⁺显著的抑制二氧化铅的晶核形成和生长。这种抑制可能是由于As³⁺在该电势氧化,同时阻止Pb²⁺在Au基体上的氧化;也可能是在诱导期形成的PbO₂被As³⁺化学腐蚀,其反应为



因此,电沉积的PbO₂晶体很容易在高浓度As³⁺存在下脱落。在阴离子中,SO₄²⁻有利于二氧铅的沉积,所以含As³⁺物质中加入SO₄²⁻弥补As³⁺的欠缺。

GE等^[48]用制备的Ag-PbO₂电极在碱性的脂环胺中进行阳极析氧反应。发现反应物的预吸附有利于催化:1)电子轨道的去溶剂化使氧原子从吸附的OH迁移,也就是氧不可能通过隧道机理发生迁移;2)反应物在电极表面滞留的时间大大的延长,使得氧迁移在电极表面发生。顾静等^[49-50]由AgNO₃、Pb(NO₃)₂和NaF等按一定比例组成的溶液中及一定的正电位下恒电流修饰铂电极,制备的纳米Ag₂O₂-PbO₂对大肠杆菌和DNA机制的研究提供了新思路。该课题组也制备了掺锰纳米PbO₂修饰电极来对生物体进行色谱电化学的检测^[51]。

1.1.1.6 其他离子的影响

YEO等^[12]对电极的反应活性根据Koutecky-Levich方程评定:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAkc^b} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}c^b} \left[\frac{1}{\omega^{1/2}} \right] \quad (6)$$

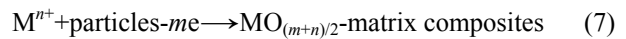
式中 K 为表观异相速率常数; A 为盘电极面积,cm²; D 为溶液中氧的扩散; v 为溶液的动力学粘度,cm²/s; c^b 为溶液中氧的浓度,mol/cm³; ω 为电极旋转的角速度,rad/s; n 为氧还原的电子转移数。分别采用Tl³⁺、In³⁺、Ga³⁺、As⁵⁺和Bi³⁺掺杂制备的二氧化铅电极在1.0 mmol/L Mn²⁺+1.0 mol/L HClO₄进行阳极氧化,所得到的速率常数最大的是Bi-PbO₂,其次是As-PbO₂,最小的是In-PbO₂。这说明掺Bi-PbO₂析氧活性最好。但很难确定某种离子比其它离子更能影响二氧化铅的晶核形成和生长,这是因为每种金属盐对应不同的阴离子,而且阴离子本身特性及浓度也影响工艺^[52]。然后加入阴离子钠盐如NaH₂PO₄、NaCl、NaKC₄H₄O₆、NaC₂H₃O₂、Na₂SO₄和NaF进行研究。结果发现:SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻有利于PbO₂的生长速度,尤其是SO₄²⁻大大的增强了二氧化铅的沉积,SO₄²⁻的加入使诱导时间大大减少。这可能在相同的电势下,SO₄²⁻的电荷比OH⁻

更负,使得其更容易到达双层与Pb²⁺形成晶核;一旦PbSO₄形成后转化为PbO₂($\varphi=1.60$ V (vs SCE))。PO₄³⁻抑制PbO₂的形成可能是由于产生的H[Pb(OH)₂]PO₄不易转化PbO₂^[53]。

1.2 掺杂活性颗粒的影响

1.2.1 掺杂Co₃O₄颗粒

MUSIANI等^[54]列出加入悬浮颗粒金属离子溶液中阳极氧化的方程式为



其反应式被假想用制备氧化物复合阳极镀层。最早制备的复合镀层是PbO₂+PTFE^[55-57]复合材料,此电极疏水性能强,有利于有机反应物在电极上的吸附,改善了二氧化铅的使用寿命和稳定性。复合电沉积氧化物的目的如下:1)电沉积制备的复合材料是由高导电的氧化物基体(也就是PbO₂)和电催化活性氧化物(Co₃O₄)分散相组成;2)作为电极材料用来析氧反应。PbO₂+Co₃O₄组合是因为PbO₂是工业上重要阳极材料且Co₃O₄用在析氧反应中催化活性好,价格不贵。以Ni作基体,Co₃O₄悬浮颗粒的粒径小于1 μm,采用含Pb²⁺的两种不同的镀液(即酸性和碱性)来制备复合镀层:1)0.13 mol/L Pb(CH₃COO)₂+0.9 mol/L Pb(NO₃)₂(pH=4.4);2)0.1 mol/L Pb(CH₃COO)₂+3 mol/L NaOH。Co₃O₄的浓度 φ (悬浮液中颗粒的体积分数)在0~0.02之间来制备复合镀层^[55]。将所得到的镀层分别在1 mol/L NaOH和1 mol/L HClO₄镀液中进行稳态电流密度—电势曲线研究。结果发现:掺杂的Co₃O₄颗粒增大镀层的表面粗糙度和所得晶体以择优取向的方向生长。只有在足够高的搅拌速度下可获得均匀的镀层。在碱性条件下制得的PbO₂+Co₃O₄复合镀层具有很好的析氧催化活性。该课题组进一步^[58]采用XPS表征Co的含量,其准确性比EDX高,与真实值接近;并提出电流密度与粗糙度的关系为

$$j = r[(1 - \theta)j_m + \theta j_p] \quad (8)$$

式中 θ 为Co₃O₄在PbO₂+Co₃O₄复合镀层中的体积分数; r 为粗糙因素是有效面积与几何面积的比值; j_m 和 j_p 分别表示氧化物基和掺杂相的理想表面的电流密度。通过比较Ni+Co₃O₄、PbO₂+Co₃O₄和Tl₂O₃+Co₃O₄复合镀层得出,Co₃O₄颗粒的电催化活性与基体有很大关系,即使低 α 和光滑的PbO₂+Co₃O₄复合镀层,也比粗糙的Ni+Co₃O₄活性高很多。

1.2.2 掺杂RuO₂颗粒

MUSIANI等^[59]采用Au作基体在0.13 mol/L

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.9 \text{ mol/L Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH=4.4) 复合电沉积 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ ，所得复合氧化物镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 中进行析氧反应，发现复合镀中 RuO_2 显著提高 PbO_2 的电催化活性，其析氧过电位下降到 600 多 mV。当 RuO_2 的悬浮颗粒的浓度 $w \approx 0.5\%$ 时，负荷镀层的催化活性最好。镀层越厚，催化活性越好，析氧电流密度小，催化活性好。其使用寿命比热分解制备的 Ti/RuO_2 ^[60] 好，但没有 PTFE/RuO_2 ^[61] 的长。BERTONCELLO 等^[46] 进一步以 Ti 作基体，在不同的镀液研究其析氧活性，并与 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ 作对比，然后在不同的镀液制备 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ 复合镀层，比较其使用寿命，结果表明：在醋酸+硝酸的镀液体系中获得活性最好的复合镀层。HUET 等^[62] 对制备的不同阳极材料 (PbO_2 、 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ 、 $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$) 进行析氧催化活性的比较发现，电催化活性由大到小的顺序为： $C \approx B > D > A$ 。

1.2.3 掺杂其他活性颗粒

CASELLATO 等^[63] 采用掺杂 PbO_2 颗粒复合电沉积二氧化铅制得多孔的 PbO_2 电极。通过加入导电粒子复合电沉积得到的粗糙度和多孔性使表面的不规则性更加扩大。电沉积制备的悬浮颗粒 α - PbO_2 和 β - PbO_2 颗粒磨细，其平均粒径为 0.5 μm 。然后将磨细的颗粒加入两种不同的镀液中：1) 0.1 mol/L 的醋酸铅+3 mol/L 的氢氧化钠溶液；2) 0.6 mol/L 的氨基磺酸铅+0.1 mol/L 的磺酸溶液。所得到的复合镀层的 β - PbO_2 的质量含量可达到 30%。复合电沉积材料的阻抗在 1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中测定，其确保 PbO_2 在溶液界面良好的稳定性^[64]。 α - $\text{PbO}_2 + \beta$ - PbO_2 比 α - PbO_2 在更低的频率下可获得阻抗的虚构部分。以前研究 PbO_2 基复合材料的析氧活性时，提高活性的主要理由是机理反应发生变化(通过塔菲尔斜率证实)，但表面粗糙的影响不可忽视。为了说明该观点，CASELLATO 等^[63] 在 $R_c = 20$ ，电势变化范围为 0.7~1.0 V(vs SCE)，测试稳态析氧电流密度发现： α - $\text{PbO}_2 + \beta$ - PbO_2 比 α - PbO_2 通过的电流高 15~18 倍，而 $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ ^[46, 54] 的电极几何的因素影响小。虽然 α - $\text{PbO}_2 + \beta$ - PbO_2 的粗糙度很大，关于其催化活性的高低和寿命的长短有待于进一步的研究。在二氧化铅中，稀土的掺杂起到细化晶粒，提高镀层耐蚀性和结合力，同时降低镀层内应力的作用^[65-66]。本课题组进一步制备 PbO_2 -WC- ZrO_2 复合电极^[67]，此电极含有具有活性的 WC 和惰性的 ZrO_2 颗粒；既能提高电极的电催化活性，又降低镀层的内应力，使电极的寿命大大的提高。

1.3 掺杂惰性颗粒的影响

CASELLATO 等^[68] 以 Ni 作基体，惰性 Al_2O_3 ($\rho = 3.80$ ，粒径 $< 1 \mu\text{m}$)、 TiO_2 ($\rho = 3.97$ ，粒径为 0.3 μm) 为悬浮颗粒，在酸碱两种镀液中进行复合电沉积二氧化铅，讨论转速 ω 与 α (复合镀层中的惰性颗粒的体积含量) 的关系发现 ω 较低时，其 α 非常小；而当 $\omega = 900 \text{ r/min}$ ， α 变化显著。在碱性条件下复合镀 $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ 得到 α 与 c 的关系，其等温吸附线与 GUGLIELMI^[69] 报道的结果一致； α 与电流密度 j 的关系是 α 随电流密度增加而减小，但与 GUGLIELMI 描述的结果矛盾。对复合电沉积 $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{PbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行实验研究，得出共同特征：1) α 随颗粒的浓度 c 的增大而升高，直到达到一极值；2) 极值 α 在高电流密度和较高浓度 c 下获得；3) α 随电流密度增大而减小，在高浓度 c 下，减少程度很小。通过 XRD 表征，惰性 Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒不影响 PbO_2 的择优取向生长；SEM 和 EDX 发现，颗粒内(靠近 Ni 基体)和外的表面形貌大不相同，前者光滑，后者较粗糙；前者的 α 小，后者的大。关于其使用寿命及催化活性有待于进一步研究。

蔡天晓等^[70] 以钛作电极，将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、纳米级 TiO_2 (50 nm) 和 NaF 分别按 260、5 和 5 g/L 的比例配制成镀液，制得的 β - PbO_2 的脆性大大降低，从而使其可在温度为 90 的 H_2SO_4 介质中使用，镀层不会从基材剥落，而是自然损耗。

2 讨论

掺杂离子大大改善了电沉积二氧化铅的镀层性能。掺杂阳离子在不同的镀液中制得的电极的催化活性不相同。在高氯酸溶液中制备的掺 Bi^{3+} 或 Ce^{3+} 的二氧化铅镀层具有极高的催化活性，但掺 In - PbO_2 的催化活性最弱。在硝酸组成的镀液中所得的掺 Co - PbO_2 镀层的效果最好，但掺 Bi - PbO_2 镀层的催化能力差，还没有未掺杂的镀层好。在氨基磺酸盐中掺 Co^{2+} 和 Ru^{3+} 的二氧化铅镀层的催化活性都最好。掺杂阴离子 F^- 能进入二氧化铅晶格中，使二氧化铅镀层稳定，晶粒细小，能与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 产生协同效应，大大提高 Fe、Co 在二氧化铅表面的含量，提高其镀层的催化能力。掺 SO_4^{2-} 使二氧化铅的沉积速度最快，而 PO_4^{3-} 抑制二氧化铅的形成。

但有些掺杂的离子必须在某一特定的 pH 值才能存在，如 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 受 pH 值的影响很大；掺杂离子浓度一般在 0~10 mmol/L 之间，浓度过高就会降低

二氧化铅镀层的性能,高掺Bi-PbO₂镀层的晶相就是无定型的,高浓度的Ce³⁺和Ru³⁺会使镀层的结合力下降,镀层表面粗糙。

掺杂活性固体颗粒能提高表面的粗糙度,使得电极表面的催化活性提高。一般复合镀层的催化活性与掺杂氧化物的本身特性有关,PbO₂+RuO₂电极的催化活性最好。复合电沉积在不同的镀液中得到的析氧催化活性也不一致。在碱性条件下制得的PbO₂+Co₃O₄复合镀层的催化活性最好,而催化活性最好的PbO₂+RuO₂镀层是在硝酸+醋酸体系中获得,析氧催化活性是与复合电极的表面粗糙度有关,还是跟掺杂的活性颗粒有关以及谁起主导作用,有待进一步的研究。

掺杂惰性固体颗粒电沉积的二氧化铅镀层表面致密、光滑,能降低二氧化铅镀层的脆性,提高其耐腐蚀性。疏水的PTFE-PbO₂在有机物降解中具有极好的催化活性和稳定性,使用寿命长。

掺杂活性和惰性复合颗粒的PbO₂-WC-ZrO₂镀层既能提高析氧催化活性,又能保持电极的稳定性,此电极对今后的研究提供指导方向。

3 展望

电沉积的二氧化铅是相对容易获得且价廉的材料,通过掺杂某些离子和颗粒可大大改善其电催化活性、稳定性和力学性能。通过表面修饰的二氧化铅除应用在有机电合成,还可应用在新的领域中^[71],例如:作为电催化剂、光敏化薄膜材料和能源积聚(锂电池的正极)。二氧化铅的研究趋势由原来的单一的直流电沉积向脉冲(或多脉冲)和超声波电镀的方向发展,由电沉积三维生长的光滑、平整的镀层向二维方向生长具有高活性多孔、高粗糙度的方向研究,特别是最近利用纳米技术对二氧化铅电极进行改性^[49-51],制成纳米级的晶体膜电极,极大的增加其有效表面积,提高电催化活性;在电沉积中加入某些纳米氧化物^[72],其电活性物质具有很高的孔隙率和很大的比表面积。纳米技术的运用对于制造更加高效耐用的PbO₂电极将起到有力的推动作用。但掺杂离子或粒子在电沉积得到的PbO₂复合镀层是否长期具有不变的催化活性和稳定性,能否在电冶金、氯碱工业等行业中应用还有待于进一步的研究。

REFERENCES

- [1] PENG H Y, CHEN H Y, LI W S, HU S J, LI H, NAN J M, XU Z H. A study on the reversibility of Pb()/PbO₂ conversion for the application of flow liquid battery[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1): 105-109.
- [2] ABACI S, TAMER U, PEKMEZ K, YILDIZ A. Electrosynthesis of benzoquinone from phenol on α and β surfaces of PbO₂[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(18): 3655-3659.
- [3] COUPER A M, PLETCHER D, WALSH F C. Electrode materials for electrosynthesis[J]. Chemical Reviews, 1990, 90(5): 837-865.
- [4] AMADELLI R, De BATTISTI A, GIRENKO D V, KOVALYOV S V, VELICHENKO A B. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46(2/3): 341-347.
- [5] SAMET Y, CHAABANE ELAOU D S, AMMAR S, ABDELHEDI R. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(3): 614-619.
- [6] 艾仕云, 彭惠琦, 李嘉庆, 李洛平, 杨 娅, 金利通. 纳米PbO₂修饰电极电催化氧化性能的研究[J]. 分子催化, 2004, 18(5): 366-370.
- AI Shi-yun, PENG Hui-qi, LI Jia-qing, LI Luo-ping, YANG Ya, JIN Li-tong. Study on electro-catalytic oxidation characteristics of Nano-PbO₂ modified electrode[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2004, 18(5): 366-370.
- [7] AI Shi-yun, GAO Meng-nan, ZHANG Wen, WANG Qing-jiang, XIE Yun-feng, JIN Li-tong. Preparation of Ce-PbO₂ modified electrode and its application in detection of anilines[J]. Talanta, 2004, 62(3): 445-450.
- [8] 谢 天, 王 斌. 二氧化铅电极制备方法综述[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2003, 23(3): 26-30.
- XIE Tian, WANG Bin. Review on preparation method of lead dioxide electrode[J]. Journal of Chengdu University: Natural Science, 2003, 23(3): 26-30.
- [9] 周雅宁, 万亚珍, 刘金盾. 二氧化铅电极的制备及应用现状[J]. 无机盐工业, 2006, 38(10): 8-11.
- ZHOU Ya-ning, WAN Ya-zhen, LIU Jin-dun. Preparation and application of PbO₂ electrode[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38(10): 8-11.
- [10] GHASEMI S, KARAMI H, MOUSAVI M F, SHAMSIPUR M. Synthesis and morphological investigation of pulsed current formed nano-structured lead dioxide[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12): 1257-1264.
- [11] MOHD Y, PLETCHER D. The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 786-793.
- [12] YEO I H, JOHNSON D C. Effect of groups A and A metal oxides in electrodeposited β -PbO₂ dioxide electrodes in acidic media[J]. Journal of Electrochemical Society, 1987, 134(8):

- 1973–1977.
- [13] NIELSEN B S, DAVIS J L, THIEL P A. Surface properties of PbO₂ and Bi-modified PbO₂ electrodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1990, 137(4): 1017–1022.
- [14] YEO I H, KIM S, JACOBSON R, JOHNSON D C. Comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide[J]. Journal of Electrochemical Society, 1989, 136(5): 1395–1401.
- [15] LAREW L A, GORDON J S, HSIAO Y L, JOHNSON D C. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of pure and bismuth-doped beta-lead dioxide film electrodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1990, 137(10): 3071–3078.
- [16] JAMES S G, VICTOR G Y, DENNIS C J. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of the anodic deposition of PbO₂ and Bi-PbO₂ film on gold electrodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1994, 141(3): 652–659.
- [17] KAWAGOE K T, JOHNSON D C. Oxidation of phenol and benzene at bismuth-doped lead dioxide electrodes in acidic solutions[J]. Journal of Electrochemical Society, 1994, 141(12): 3404–3409.
- [18] FENG Jian-ren, JOHNSON D C. Titanium substrates for pure and doped lead dioxide films[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3328–3337.
- [19] POPOVIĆ N D, COX J A, JOHNSON D C. A mathematical model for anodic oxygen-transfer reactions at Bi(V)-doped PbO₂-film electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 456(1/2): 203–209.
- [20] 申哲民, 雷阳明, 贾金平, 陈玉胜, 王文华. PbO₂电极氧化有机废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(1): 105–108.
SHEN Zhe-min, LEI Yang-ming, JIA Jin-ping, CHEN Yu-sheng, WANG Wen-hua. Electrochemical oxidation of organics wastewater using PbO₂ electrodes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004, 18(1): 105–108.
- [21] 李善评, 胡振, 孙一鸣, 甄博如, 张启磊, 曹翰林. 新型钛基PbO₂电极的制备及电催化性能研究[J]. 山东大学学报: 工学版, 2007, 37(3): 109–113.
LI Shan-ping, HU Zhen, SUN Yi-min, ZHEN Bo-ru, ZHANG Qi-lei, CAO Han-lin. Preparation and evaluation of the electro-catalytic characteristics of novel lead Ti-based dioxide electrodes[J]. Journal of Shandong University: Engineering Science, 2007, 37(3): 109–113.
- [22] FUKUDA K, IWAKURA C H, TAMURA H. Anodic processes on a titanium-supported Ruthenium dioxide electrode at high potentials in a mixture of sulfuric acid and ammonium sulfate[J]. Electrochimica Acta, 1978, 23(7): 613–618.
- [23] FUKUDA K, IWAKURA C H, TAMURA H. Effect of the addition of NH₄F on anodic behaviors of DSA-type electrodes in H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ solutions[J]. Electrochimica Acta, 1978, 24(4): 367–371.
- [24] GILROY D, STEVENS R. The electrodeposition of lead dioxide on titanium[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10: 511–525.
- [25] VELICHENKO A B, GIRENKO D V, KOVALYOV S V, GNATENKO A N, AMADELLI R, DANILOV F I. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 454(1/2): 203–208.
- [26] AMADELLI R, ARMELAO L, TONDELLO E, DAOLIO S, FABRIZIO M, PAGURA C, VELICHENKO A. A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO₂ films[J]. Applied Surface Science, 1999, 142(1/2): 200–203.
- [27] AMADELLI R, ARMELAO L, VELICHENKO A B, NIKOLENKO N V, GIRENKO D V, KOVALYOV S V, DANILOV F I. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(4/5): 713–720.
- [28] AMADELLI R, MALDOTTI A, MOLINARI A, DANILOV F I, VELICHENKO A B. Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O₂ evolution at β-PbO₂ anodes in acid media[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 534(1): 1–12.
- [29] VELICHENKO A B, DEVILLIERS D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide[J]. Journal of fluorine chemistry, 2007, 128(4): 269–276.
- [30] CAO Jiang-lin, ZHAO Hai-yan, CAO Fa-he, ZHANG Jian-qing. The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7870–7876.
- [31] FENG Jian-ren, JOHNSON D C. Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals[J]. Journal of Electro-chemical Society, 1990, 137(2): 507–510.
- [32] FENG J, JOHNSON D C, LOWERY S N, LOWERY S N, CAREY J J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: evolution of ozone[J]. Journal of Electrochemical Society, 1994, 141(10): 2708–2711.
- [33] VELICHENKO A B, AMADELLI R, ZUCCHINI G L, GIRENKO D V, DANILOV F I. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25/26): 4341–4350.
- [34] Leonardo S. Andrade, Luís Augusto M. Ruotolo, Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio, Jesús Iniesta, Vicente García-García, Vicente Montiel. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater[J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2035–2043.
- [35] TENCH D, WARREN L F. Electrodeposition of conducting transition metal oxide/hydroxide films from aqueous solution[J].

- Journal of Electrochemical Society, 1983, 130(4): 869–872
- [36] CATTARIN S, FRATEUR I, GUERRIERO P, MUSIANI M. Electrodeposition of $\text{PbO}_2+\text{CoO}_x$ composites by simultaneous oxidation of Pb^{2+} and Co^{2+} and their use as anodes for O_2 evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(14): 2279–2288.
- [37] BURKE L D, MCLARTHY M M. Modification of the electronic transfer properties of CO_3O_4 as required for its use in DSA-type anodes[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1988, 135(5): 1175–1179.
- [38] BARONETTO D, KODINTSEV I M, TRANSATTI S. Origin of ohmic losses at $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(3): 189–194.
- [39] CATTARIN S, GUERRIERO P, MUSIANI M. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite Pb and Co oxides[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(26/27): 4229–4234.
- [40] VELICHENKO A B, AMADELLI R, BARANOVA E A, GIRENKO D V, DANILOV F I. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 527(1/2): 56–64.
- [41] AI Shi-yun, LI Jia-qing, LI Luo-ping, PENG Hui-qi, YANG Ya, JIN Li-tong. Electrochemical deposition and properties of nanometer-structure Ce-doped lead dioxide film electrode[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2005, 23(1): 71–75.
- [42] YEO I H, KIM S, JACOBSON R, JOHNSON D C. Comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1989, 136(5): 1395–1401.
- [43] 王留成, 李晓乐, 赵建宏, 宋成盈, 徐海升. 掺杂 PbO_2/Ti 阳极在硫酸铬电氧化过程的电极行为[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(2): 172–175.
WANG Liu-cheng, LI Xiao-le, ZHAO Jian-hon, SONG Cheng-ying, XU Hai-sheng. Behavior of doped PbO_2/Ti anode in electrooxidation of chromium sulfate[J]. *Chemical Research and Application*, 2007, 19(2): 172–175.
- [44] 崔玉虹, 冯玉杰, 刘峻峰. Sb掺杂钛基 SnO_2 电极的制备, 表征及其电催化性能研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 234–234.
CUI Yu-hong, FENG Yu-jie, LIU Jun-feng. Preparation and characterization on Sb doped Ti-base SnO_2 electro-catalytic electrodes[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(2): 234–234.
- [45] SONG Yue-hai, WEI Gang, XIONG Rong-chun. Structure and properties of $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ anodes on stainless steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 7022–7027.
- [46] BERTONCELLO R, CATTARIN S, FRATEUR I, MUSIANI M. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 492(2): 145–149.
- [47] YEO I H, LEE Y S, JOHNSON D C. Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions[J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(10): 1811–1815.
- [48] GE Ji-sheng, JOHNSON D C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: aliphatic amines at mixed silver-lead oxide-film electrodes[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1995, 142(5): 1525–1531.
- [49] 顾静, 张文, 唐辉, 金利通, 左翼, 吴自荣. 纳米 $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{-PbO}_2$ 化学修饰电极对大肠杆菌细胞膜壁和DNA损伤的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(12): 2214–2217.
GU Jing, ZHANG Wen, TANG Hui, JIN Li-tong, ZUO Yi, WU Zi-rong. Studies on nano $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{-PbO}_2$ modified electrode-induced cell membranes and DNA damage of *E. coli*[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(12): 2214–2217.
- [50] GU Jing, ZHANG Wen, YANG Yu-feng, et al. Preparation of the $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{-PbO}_2$ modified electrode and its application towards *Escherichia coli* fast counting in water[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16(5): 635–638.
- [51] 万芳利, 张文, 顾静, 张贵荣, 谢云峰, 金利通. 掺锰纳米 PbO_2 修饰电极色谱电化学用于四氢生物喋呤等物质的检测研究[J]. *化学传感器*, 2003, 23(4): 15–21.
WAN Fang-li, ZHANG Wen, GU Jing, ZHANG Gui-rong, XIE Yun-feng, JIN Li-tong. Determination of tetrahydrobiopterin and other related compounds by Mn-doped PbO_2 modified electrode[J]. *Chemical Sensors*, 2003, 23(4): 15–21.
- [52] BECK F. Cyclic behaviour of lead dioxide electrodes in tetrafluoroborate solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975, 65(1): 231–243.
- [53] RAMAMUTHY A C, KUWANA T. Electrochemical nucleation and growth of lead dioxide on glassy carbon electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, 135(2): 243–255.
- [54] MUSUANI M, FURLANETTO F, GUERRIERO P. Electrochemical deposition and properties of $\text{PbO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$ composites[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 440(1/2): 131–138.
- [55] HO C N, HWANG B J. Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/ PbO_2 electrode towards oxygen evolution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 377(1/2): 177–190.
- [56] 钟小芳, 苏光耀, 李朝晖, 高德淑, 王先友. 钛基 PbO_2 疏水电极的研究[J]. *湘潭大学自然科学报*, 1999, 21(3): 46–49.
ZHONG Xiao-Fang, SU Guang-Yao, LI Zhao-hui, GAO De-shu, WAN Xia-you. Preparation of Ti/PbO_2 hydrophobic electrodes[J]. *Natural of Journal of Xiangtan University*, 1999, 21(3): 46–49.
- [57] TONG Shao-ping, MA Chun-an, FENG Hui. A novel PbO_2 electrode preparation and its application in organic degradation[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(6): 3002–3006.
- [58] BERTONCELLO R, FURLANETTO F, GUERRIERO P, MUSIANI M. Electrodeposited composite electrode materials: effect of the concentration of the electrocatalytic dispersed phase on the electrode activity[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(23):

- 4061-4068.
- [59] MUSIANI M, FURLANETTO F, BERTONCELLO R. Electrodeposited $\text{PbO}_2+\text{RuO}_2$: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 465(2): 160-167.
- [60] BURKE L D, MCCARTHY M. Oxygen gas evolution at, and deterioration of, $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2$ -coated titanium anodes at elevated temperature in strong base[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(2): 211-216.
- [61] IWAKURA C, HIRAO K, TAMURA H. Preparation of ruthenium dioxide electrodes and their anodic polarization characteristics in acidic solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22(4): 335-340.
- [62] HUET F, MUSIANI M, NOGUEIRA R P. Electrochemical noise analysis of O_2 evolution on PbO_2 and PbO_2 -matrix composites containing Co or Ru oxides[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(27): 3981-3989.
- [63] CASELLATO U, CATTARIN S, MUSIANI M. Preparation of porous PbO_2 electrodes by electrochemical deposition of composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(27): 3991-3998.
- [64] CARR J P, HAMPSON N A, TAYLOR R. A study of the electrical double layer at PbO_2 in aqueous KNO_3 electrolyte[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1970, 27(1): 109-116.
- [65] 曹建春, 郭忠诚, 潘君益, 周晓龙. 新型不锈钢基 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 复合电极材料的研制[J]. *昆明理工大学学报: 理工版*, 2004, 29(5): 38-41.
- CAO Jian-chun, GUO Zhong-cheng, PAN Jun-yi, ZHOU Xiao-long. Preparation of a novel $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ composite electrode with stainless steel as substrate[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology*, 2004, 29(5): 38-41.
- [66] KONG Jiang-tao, SHI Shao-yuan, KONG Ling-cai, et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes doped with different rare earth oxides[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 2048-2054.
- [67] 苗治广, 郭忠诚. 新型不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 复合电极材料的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2007, 26(4): 15-17, 20.
- MIAO Zhi-guang, GUO Zhong-cheng. Preparation of a novel $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ composite electrode material with stainless steel as substrate[J]. *Electroplating and Finishing*, 2007, 26(4): 15-17, 20.
- [68] CASELLATO U, CATTARIN S, GUERRIERO P, M. MUSIANI M. Anodic synthesis of oxide-matrix composites. Composition, morphology, and structure of PbO_2 -matrix composites[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9: 960-966.
- [69] GUGLIELMI N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1972, 119(8): 1009-1012.
- [70] 蔡天晓, 鞠鹤, 武宏让, 康新婷, 张玉萍. $\beta\text{-PbO}_2$ 电极中加入纳米级 TiO_2 的性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(7): 558-560.
- CAI Tian-xiao, JU He, WU Hong-rang, KANG Xin-ting, ZHANG Yu-ping. The property of $\beta\text{-PbO}_2$ electrode by adding of nanograde TiO_2 powders[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(7): 558-560.
- [71] MUSIANI M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(20): 3397-3402.
- [72] 高云芳. 铅酸蓄电池用高性能正极的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002: 133-161.
- GAO Yun-fang. Studies on preparation and properties of the high-performancing positive electrode[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002: 133-161.

(编辑 龙怀中)