

丹媛媛 / 著

二氧化铅基复合材料

复合共沉积制备
及其性能、应用研究

An abstract graphic featuring a dense, radial arrangement of blue, elongated, rectangular blocks or fibers. These elements are oriented towards a central point, creating a sense of depth and a starburst or tunnel-like effect. The color is a vibrant blue, with some darker and lighter shades creating a three-dimensional appearance.

ER'YANGHUAQIANJIFUHE CAILIAO
FUHE GONGCHENJIZHIBEI JIQI
XINGNENG YINGYONG YANJIU



四川大学出版社

丹媛媛 / 著

二氧化铅基复合材料

复合共沉积制备
及其性能、应用研究



四川大学出版社

项目策划：杨 果
责任编辑：梁 平
责任校对：傅 奕
封面设计：璞信文化
责任印制：王 炜

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化铅基复合材料：复合共沉积制备及其性能、应用研究 / 丹媛媛著. — 成都：四川大学出版社，2019. 12

ISBN 978-7-5690-3367-0

I. ①二… II. ①丹… III. ①铅—金属基—金属复合材料—研究 IV. ①O646.54 ②TG147

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2020) 第 016027 号

书名 二氧化铅基复合材料：复合共沉积制备及其性能、应用研究

著 者	丹媛媛
出 版	四川大学出版社
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行	四川大学出版社
书 号	ISBN 978-7-5690-3367-0
印前制作	四川胜翔数码印务设计有限公司
印 刷	成都市新都华兴印务有限公司
成品尺寸	170mm×240mm
印 张	11.5
字 数	218 千字
版 次	2020 年 5 月第 1 版
印 次	2020 年 5 月第 1 次印刷
定 价	58.00 元

版权所有 ◆ 侵权必究

- ◆ 读者邮购本书，请与本社发行科联系。
电话：(028)85408408/(028)85401670/
(028)86408023 邮政编码：610065
- ◆ 本社图书如有印装质量问题，请寄回出版社调换。
- ◆ 网址：<http://press.scu.edu.cn>



四川大学出版社
微信公众号

作者简介

丹媛媛，女，博士，副教授，硕士研究生导师，2011年6月获得吉林大学物理化学理学博士学位。自2008年至今，一直从事电化学储能材料和器件的研究工作，并在此研究方向上取得了一定的研究成果。在行业权威期刊上



发表学术论文10余篇，其中多篇被SCI收录。申请专利14项，其中授权7项。主持国家自然科学基金项目“三维Ti基 PbO_2 +nano- M_xO_y 复合材料的设计制备、性能及储能机理研究”和江苏省自然科学基金项目“超级电池 PbO_2 基复合正极材料的制备及其性能研究”。

前 言

在当今材料科学的发展中,复合材料是新型材料的一个重要分支,因其具有许多比单相材料独特的物理机械性能,更可优化材料。复合电沉积是获得复合材料镀层的表面强化新工艺,所得镀层与许多单金属及合金相比,有较高的硬度,更好的耐磨性、自润滑性,有特殊的装饰外观及电接触、电催化等功能,扩展了材料的应用范围,延长了材料的使用寿命。与热加工制备的复合材料比较,以电沉积得到的复合镀层在一定程度上更易控制材料的组成和性能。

所谓复合电沉积,就是在电镀或化学镀溶液中加入非水溶性的固体微粒,使其与主体金属共沉积在基材上的涂覆工艺,所得到的镀层称为复合镀层。

二氧化铅(PbO_2)是一种被广泛应用的电极材料,具有高导电性、高化学稳定性、良好的耐蚀性、可通过大电流、价格低廉等优点。若能将一些具有特定功能的纳米微粒均匀分散在 PbO_2 基质中,由于纳米微粒与 PbO_2 之间的协同效应,可制备出一些具有特殊性能的 PbO_2 基纳米复合电极材料。

本书主要对复合共沉积 PbO_2 基纳米复合电极材料的沉积机理、沉积条件、沉积影响因素、材料的性能及应用展开介绍。全书共8章,大体上可分为以下3个部分:第1部分包括第1~3章,介绍 PbO_2 基纳米复合电极材料的基本概念和基础理论;第2部分包括第4~7章,主要介绍几种 PbO_2 基纳米复合电极材料的制备、性能及应用;第3部分为第8章,对该技术未来的发展方向和应用前景做出了评述与展望。特别需要说明的是,由于此领域文献众多,初入此领域者难免会有该选读何种文献的困惑,故笔者已将一些重要及经典的文献择出,并加以说明,置于每章后面的参考文献部分。

感谢国家自然科学基金(No. 51502117)、江苏省自然科学基金(No. BK20130460)以及江苏省镇江市重点研发计划(社会发展)(No. SH2017051)对本课题研究工作及本书出版工作所提供的经费支持。

笔者深知自己才疏学浅，对 PbO_2 基复合材料的研究仅可做到管中窥豹，且鉴于时间与精力有限，成稿仓促，书中难免会有错误与疏漏之处，望读者不吝指出，笔者将不胜感激。

著 者

2019 年 11 月于江苏科技大学

目 录

第1章 概论	(1)
1.1 PbO ₂ 电极材料概述	(2)
1.1.1 PbO ₂ 电极材料的研究现状及发展	(2)
1.1.2 PbO ₂ 电极材料的结构与性能	(3)
1.1.3 PbO ₂ 材料的制备机理	(3)
1.1.4 PbO ₂ 电极材料的应用研究	(5)
1.1.5 PbO ₂ 基纳米复合材料的研究进展	(9)
1.2 几种纳米过渡金属氧化物的性质与应用	(10)
1.2.1 纳米 Co ₃ O ₄	(10)
1.2.2 纳米 Mn ₃ O ₄	(13)
1.2.3 纳米 WO ₃	(17)
1.2.4 纳米 SnO ₂	(19)
1.3 纳米材料在复合镀技术中的应用	(22)
1.3.1 耐磨减摩纳米复合镀层	(22)
1.3.2 耐高温纳米复合镀层	(23)
1.3.3 耐蚀纳米复合镀层	(23)
1.3.4 其他纳米复合镀层	(24)
参考文献	(24)
 第2章 复合电沉积法	 (38)
2.1 引言	(38)
2.2 金属电沉积的理论基础	(39)
2.2.1 电铸的基本原理	(39)

2.2.2 金属电结晶及其主要形式 (40)

2.2.3 合金电沉积的基本条件 (42)

2.3 复合电沉积机理 (43)

2.3.1 复合电沉积机理概述 (43)

2.3.2 几种机理的提出 (45)

2.3.3 Guglielmi 模型 (47)

2.3.4 MTM 模型 (50)

2.3.5 其他机理方面的研究概述 (51)

2.4 纳米复合电铸机理 (54)

2.4.1 基于力作用的纳米复合电铸动力学模型 (54)

2.4.2 磁场辅助条件下纳米复合电铸动力学模型的建立 (56)

参考文献 (58)

第3章 复合电沉积的影响因素 (61)

3.1 引言 (61)

3.2 颗粒特性 (61)

3.2.1 粒径 (61)

3.2.2 导电性 (61)

3.2.3 润湿性 (62)

3.2.4 晶型结构 (62)

3.3 镀液组成 (62)

3.3.1 微粒浓度 (62)

3.3.2 表面活性剂 (65)

3.3.3 共沉积促进剂 (65)

3.3.4 光亮剂和整平剂 (66)

3.3.5 某些特殊物质 (66)

3.4 工艺条件 (68)

3.4.1 固体颗粒的预处理 (68)

3.4.2 镀液温度 (68)

3.4.3 沉积电流/电位密度	(69)
3.4.4 搅拌方式及强度	(73)
3.4.5 施镀时间	(75)
3.5 其他因素	(75)
参考文献	(75)
 第4章 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的制备及其电化学性能	(80)
4.1 引言	(80)
4.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极的制备	(81)
4.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极的结构、组成与形貌分析	(81)
4.4 伏安电量分析	(84)
4.5 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料催化活性的研究	(86)
4.5.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的析氧性能	(86)
4.5.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的催化氧化苯酚性能	(89)
4.6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的赝电容性能研究	(92)
参考文献	(96)
 第5章 WO_3/PbO_2 复合电极材料的制备及其电化学性能研究	(99)
5.1 引言	(99)
5.2 纳米 WO_3 与 PbO_2 复合共沉积过程研究	(100)
5.3 WO_3/PbO_2 复合电极材料的制备	(102)
5.3.1 恒压制备	(102)
5.3.2 恒流制备	(102)
5.4 WO_3/PbO_2 复合电极的结构、组成与形貌分析	(103)
5.4.1 恒压制备的 WO_3/PbO_2 复合电极的结构、组成与形貌分析 ...	(103)
5.4.2 恒流制备的 WO_3/PbO_2 复合电极的结构、组成与形貌分析 ...	(106)
5.5 WO_3/PbO_2 复合电极材料析氧性能的研究	(111)
5.6 WO_3/PbO_2 复合电极材料赝电容性能的研究	(112)
5.7 混合超级电容器的组装及性能测试	(117)

参考文献 (120)

第6章 $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的制备及其电化学性能研究 (122)

6.1 引言 (122)

6.2 $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的制备 (123)

6.3 $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ 复合电极的结构、组成与形貌分析..... (123)

6.4 $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ 复合电极材料析氧性能的研究 (126)

6.5 $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ 复合电极材料赝电容性能的研究 (127)

参考文献 (132)

第7章 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的制备及其电化学性能研究 (134)

7.1 引言 (134)

7.2 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料的制备 (135)

7.3 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极的结构、组成与形貌分析 (135)

7.4 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料析氧性能的研究 (138)

7.5 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 复合电极材料赝电容性能的研究 (139)

参考文献 (145)

第8章 多功能电沉积复合材料的研究现状与展望 (148)

8.1 研究现状与挑战 (148)

8.1.1 高硬度、耐磨复合镀层 (149)

8.1.2 自润滑复合镀层 (153)

8.1.3 具有电接触功能的复合镀层 (157)

8.1.4 耐蚀、装饰功能的复合镀层 (160)

8.1.5 电催化复合镀层 (162)

8.1.6 其他功能的复合镀层 (164)

8.2 未来的研究方向与发展前景 (165)

参考文献 (166)

第1章 概论

材料是经济、军事和科技发展的物质基础，与信息 and 能源构成了现代文明的三大支柱。其中，纳米复合功能材料是应现代科学技术发展涌现出的，具有强大的生命力的材料。它是根据使用条件的要求，通过一定的工艺方法，将多元材料合而为一，从而制成的既能保留原有材料组分的特性，又可以克服组分材料的不足，还能显示出某些新性能的材料。纳米复合功能材料通常具有气敏、磁性、电容、电导性和催化活性等特性，在信息、能源、电子、冶金、宇航、化工、机械、生物和医学等领域有着广阔的应用前景。

目前，纳米复合功能材料大致可分为金属/金属氧化物基复合功能材料、陶瓷基复合功能材料和聚合物基复合功能材料三大类。金属/金属氧化物基复合功能材料与陶瓷基、聚合物基复合功能材料相比，其制备原料通用而易得；弹性模量高，耐热性高，强度高，还可以通过各种工程途径来进行强化；塑性、韧性好，是强而韧的材料；电、磁、光、热等性能好，有应用于多功能复合材料的发展潜力。

金属/金属氧化物基体的品种繁多，正确地选择基体种类及成分，才能与增强体有效复合，并发挥基体金属和增强材料的性能特点，以优异的综合性能来满足使用要求。二氧化铅（ PbO_2 ）具有高导电性、高化学稳定性、良好的耐蚀性、可通过大电流、价格低廉等优点，不仅是一种理想的金属基体材料，也是一种被广泛应用的电极材料^[1]。若能将功能纳米材料均匀分散在 PbO_2 基质中，可进一步提高 PbO_2 良好的性能，同时 PbO_2 也可以促进与其相复合的功能材料的电化学性能。因此， PbO_2 基复合材料将会在电催化和储能等方面具有很大应用价值。

1.1 PbO₂电极材料概述

1.1.1 PbO₂电极材料的研究现状及发展

PbO₂最早在 1934 年作为铂电极的代用电极，应用在过氯酸盐生产中，1943 年完成工业化生产^[2]。20 世纪 40 年代初期，PbO₂电极没有基体，被机械加工成板状电极。此时，PbO₂板状电极存在许多问题：电极畸变大，脆性大、易损坏；机械加工难，成品率低；接触电阻大，导致导电性差；电极重量大，成本高。

在 PbO₂电极的早期改进中，是将 PbO₂电沉积在铂等金属或石墨、塑料、陶瓷等非金属表面上^[3-4]。这些电极由于 PbO₂镀层有各种缺陷，如多孔、镀层不均匀和附着力差等，在电化学过程中常常变得不稳定。之后，研究人员发现钛（Ti）是一种耐腐蚀、重量轻、强度大、机械加工性能好的金属材料，且其膨胀率与 PbO₂ 接近，会减少温度引起的镀层剥落现象。Ti 具有价格低廉、良好的机械性能和耐腐蚀性能，是一种理想的、具有工业应用前景的材料。因此，Ti 是一种适宜做 PbO₂电极基体的金属。目前，PbO₂电极广泛使用 Ti 板和 Ti 网作为基体。但是，与一般使用的材料相比，Ti 在作为阳极基体时，在电沉积过程中容易发生钝化，阻碍沉积物连续生长，因而 Ti 在应用中受到限制^[5]。

为了进一步提高 Ti 基 PbO₂ 电极的结合力、导电性和耐腐蚀性，研究人员对 Ti 基体进行了进一步改进。Tan 等人^[6]将 PbO₂沉积在 Ti 纳米管（NT）基体上，并将 NT/PbO₂用于有机废水处理。结果表明，与 Ti/PbO₂ 相比，NT/PbO₂去除有机污染物的效率更高。Zhao 等人^[7]在 Ti 板上制备出 Ti 纳米管修饰基体表面，然后将 PbO₂沉积其上制备成 Ti/TiO₂-NTs/PbO₂电极和掺杂氟树脂的 Ti/TiO₂-NTs/PbO₂-FR 电极，并与 Ti/PbO₂电极和 BDD 电极进行了对比研究，研究发现改性后的 Ti/TiO₂-NTs/PbO₂和 Ti/TiO₂-NTs/PbO₂-FR 电极比 BDD 电极导电性更好，对有机物的氧化能力更强。在 Ti 基体上增加中间层，形成 Ti 基体/中间层/PbO₂，也是 Ti 基二氧化铅电极修饰和改性的方法之一。中间层的增设主要有两个目的：①阻止高电阻 TiO₂的生成；②改善 PbO₂镀层与 Ti 基体的结合力。通常，铂和氧化钯、银、铅银合金、锡铈氧化物等是较为有效的中间层。Andrade 等^[8]研究发现，Ti-Pt/ β -PbO₂-Fe-F 电极对染料

BR-19的电解氧化去除率比 Nb/BDD 电极要高 10% 左右。Yang 等人^[9]成功制备 Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ 电极, 并利用该电极在含有 21.3 g/L 氯化物的 0.50 g/L 苯酚溶液中, 对苯酚进行电解氧化, 其苯酚去除率可高达 97.2%。

1.1.2 PbO₂ 电极材料的结构与性能

PbO₂ 主要存在两种结构: α -PbO₂ 和 β -PbO₂^[10-12]。 α -PbO₂ 具有铌铁矿斜方晶系结构, 其空间群为 $Pbcn$ (V_h^{14}); 而 β -PbO₂ 是金红石型四方晶系结构, 属于 $P4/mnm$ (D_{4h}^{14}) 空间群。在一定的条件下, α -PbO₂ 与 β -PbO₂ 二者之间可以相互转化。研究发现, 在压力为 ~ 125000 PSIG 时, β -PbO₂ 可以转化为 α -PbO₂^[13]; 在温度 296 ~ 301℃ 之间时, α -PbO₂ 可以转化为 β -PbO₂^[14]。

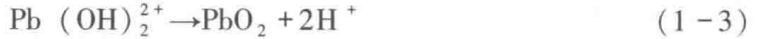
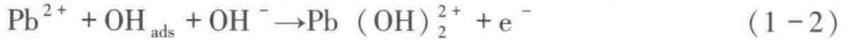
α -PbO₂ 与 β -PbO₂ 二者结构上的不同决定了其性质有所差别, 表 1-1 列出了 α 型和 β 型的 PbO₂ 的某些性能^[21]。 α -PbO₂ 表面比较致密, 比表面积较小, 活性和稳定性较低; 而 β -PbO₂ 则表面较疏松, 有较大的比表面积, 化学活性和稳定性较高^[15-16]。PbO₂ 是非计量化合物 PbO_{1.95} ~ PbO_{1.98}, 其导电性取决于 Pb 的过剩量, 过剩 Pb 越多, 导电性越好^[17-18]。与 β -PbO₂ 相比, α -PbO₂ 的氧缺失量和 Pb 过剩量略多, 所以导电性也较 β -PbO₂ 略好^[19]。Devilliers 等^[20]也曾研究发现, α -PbO₂ 与 β -PbO₂ 在循环伏安测试中, 不但有着相似的氧化峰和还原峰, 而且电流相差不大。

表 1-1 α -PbO₂ 与 β -PbO₂ 的性能

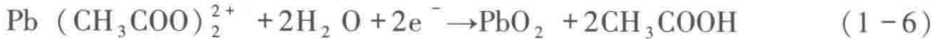
PbO ₂	放电容量 (A · h/g)	密度 (g/cm ³)	盐水电解		
			阳极电位 (70 °C) (V vs. SCE)		电极消耗量 (g/kA · h)
			1 (A/dm ²)	2 (A/dm ²)	
α 型	0.041	9.86	1.11	1.34	0.48
β 型	0.133	9.70	1.20	1.54	0.016

1.1.3 PbO₂ 材料的制备机理

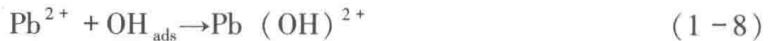
最早在 1967 年, Fleischmann 等^[22]便提出了 PbO₂ 电极材料的制备机理, Johnson 等^[23-25]对理论进行了详细的描述。Johnson 等认为 H₂O 在电极表面形成吸附态的羟基自由基 (OH_{ads}), 然后 Pb²⁺ 同 OH_{ads} 结合形成可溶性的中间产物 Pb(OH)₂²⁺, 最后转化成 PbO₂。其反应机制如下:



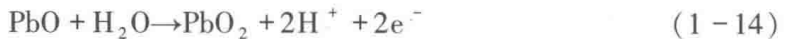
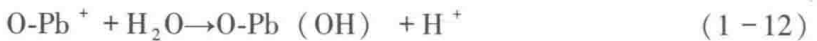
Campbell 和 Peter^[26]曾提出在 PbO_2 生成的反应过程中, 先产生 Pb^{3+} 中间产物, 而后该中间产物被氧化为 Pb^{4+} , 其反应机制如下所示:



但是, Campbell 和 Peter 二人未能证明 Pb^{3+} 的存在。随后, Velichenko 等人对 PbO_2 的沉积机理做了进一步的研究。Velichenko 等^[27-28]认为 Pb^{2+} 与 OH^- 形成配合物 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, 被吸附到电极上, 得到 $\text{Pb}(\text{OH})_{\text{ads}}^+$, 然后 $\text{Pb}(\text{OH})_{\text{ads}}^+$ 再与 OH^- 结合, 逐步被氧化至 PbO_2 。其反应机制如下所示:



任秀斌等采用恒电位方法制备了不同颗粒尺度涂层的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极, 对不同条件制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 分别进行了 XPS、XRD、SEM 分析, 在此基础上提出了电沉积制备 PbO_2 电极的立体生长机理^[29]。反应机制如下:



首先, 水电解生成吸附的羟基自由基 (1-10), 而后 Pb^{2+} 与吸附的羟基自由基发生反应 (1-11), 使 Pb^{2+} 与氧结合沉积在电极表面上 (1-12) 开始晶体生长。吸附在电极表面上的铅氧化物晶体不断生长直至 PbO 形成 (1-13), 最后生成 PbO_2 (1-14)。随着 PbO 不断生成, 同时在电极涂层内部也发生着 PbO 到 PbO_2 氧化, 这个过程中可能是同结合的水发生了氧的转移。就是说, 在电极的外部当有大量的水存在时候, 电极上首先发生的是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)

的吸附。由于溶液中存在大量的铅离子和 H_2O ，因此铅在电极表面上的生长更容易，所以在电极表面优先发生反应 (1-10 ~ 1-13)。当电极表面的 PbO 生长到一定厚度的时候，电极内部的二价氧化铅很难同外部 Pb^{2+} 和大量的水接触，在高电位下，电子转移只能通过反应 (1-14) 发生。

上述机理为我们制备新型 PbO_2 基纳米氧化物复合功能电极材料提供了理论基础。

1.1.4 PbO_2 电极材料的应用研究

1.1.4.1 PbO_2 在电催化氧化方面的应用

PbO_2 中铅处于最高价 (Pb^{4+})，所以它具有很强的氧化性；其电阻率仅为 $4 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，是一种比汞和钛还好的导体； PbO_2 化学催化性和耐腐蚀性好，可作为贵金属铂的替代物。由于以上原因，使得 PbO_2 在电解工业中成了一种不可或缺的阳极材料。

PbO_2 作为阳极材料，在电催化氧化中的应用主要有以下几个方面。

1. 电解氧化合成有机化合物

在卤仿制备中，用 PbO_2 电极代替铂电极效果较为理想，其电流效率可达 80% ~ 90%，转化率可达 98% ~ 99%，产品纯度可达 99.5% ~ 99.9%^[30]。Abaci 等^[31] 曾分别利用 α 型和 β 型 PbO_2 电解合成苯醌，有效地提高了其电流效率，降低了能耗。Nakamura 等^[32] 发现 PbO_2 在环丙烷开环生成 β -氨基酯的反应中，具有高化学选择性。

2. 电解制备臭氧

电解制造臭氧时需要使用析氧过电位高的电极材料，一般采用 Pt 作为阳极材料。 PbO_2 的析氧电位接近铂电极，取代铂电极用于臭氧的生产，可以提高电流效率，获得良好的经济效益^[33]。有研究^[34] 表明掺杂 Co 的 PbO_2 电极相比纯相的 PbO_2 电极稳定性提高，同时，当镀液中含有 Fe 离子时，所得的复合电极材料的催化活性与稳定性都有提高，生成臭氧时的电流效率高达 20%。

3. 卤酸盐工业

PbO_2 电极在卤酸盐工业上的应用已久，被广泛应用于次氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐等含氧化合物的生产^[35]，同时，生产溴酸盐和碘酸盐也是比较成熟的技术^[36]。

4. 电解冶金

PbO_2 电极耐 H_2SO_4 腐蚀, 适宜在 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Co 等硫酸盐电解液中提炼金属^[37-38]。

5. 废水处理

利用 PbO_2 电极通过电解氧化法处理难生物降解有机废水。近年来, 通过对 PbO_2 电极进行改进, 在降解效率和使用寿命方面都有了较大提高^[39-40]。Xiang 等^[6] 利用 NT/PbO_2 和 Ti/PbO_2 电极对含 4-氯酚的废水进行电氧化降解, pH 为 2.5 时, 其 TOC 去除率可分别达到 60.4% 和 57.3%。Wang 等^[41] 研究了 F 掺杂 PbO_2 电极对于苯胺电化学降解过程, 表明 F 掺杂 PbO_2 电极后 PbO_2 电极的电流效率、去除率都有了较大提高。Xia 等^[42] 将 Al 掺杂到 PbO_2 电极中, 发现 Al 掺杂可以使 PbO_2 电极的析氧过电位从 1.6 V 提高到 1.8 V, 节能 33.74%。Zhao 等^[7] 在 PbO_2 薄膜和 Ti 基体之间引入 TiO_2 纳米管层, 通过在 PbO_2 薄膜中加入氟树脂改性电极表面, 得到高析氧过电位 (2.5 V vs. SCE), 这个电化学性能与掺硼金刚石电极相似。Duan 等^[43] 针对 PbO_2 电极稳定性高、析氧过电位高、 SnO_2 阳极材料电催化活性高等优点, 研制了一种新型的 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ 复合阳极。与其他 PbO_2 电极相比, $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ 电极具有更高的析氧电位、更强的直接氧化能力和 $\cdot\text{OH}$ 生成能力, 显示出更好的电化学活性。Tong 等^[44] 利用掺杂 PTFE 的 $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ 电极和 4-氯酚有机废水, 研究结果表明, 该电极在电氧化过程中具有很高的稳定性及电催化活性, 在废水处理中具有很大的潜在应用价值。

1.1.4.2 PbO_2 在析氧方面的应用

高导电性、高化学稳定性、耐蚀性、价格低廉等优点, 使 PbO_2 适宜作为阳极材料在电解析氧反应中使用^[45]。Mcgeachin 在 1968 年便对 α 型和 β 型 PbO_2 在水溶液中电解析氧反应进行了研究^[46]。水电解的阳极析氧是一个高度不可逆的电化学反应。 PbO_2 具有较高的过电位, 这会导致水电解的能耗较大。近年来, 降低 PbO_2 析氧过电位, 减少其在水电解生产中的能耗, 是该领域内研究的重点。很多研究人员通过阳极表面修饰和添加法对 PbO_2 进行了改性。于德龙等^[47] 曾报道在加有添加剂的电解液中制备的 PbO_2 电极, 具有较高的比表面积, 且在酸性溶液中析氧的催化活性明显提高了, 从而使 PbO_2 电极的析氧过电位得到了降低。Larew 等^[48] 制备了掺杂 Bi 的 PbO_2 , 发现电极表面的 Bi^{5+} 离子活性点, 降低了 O_2 在电极表面的析出电位。Huet 等^[49] 制备了掺杂

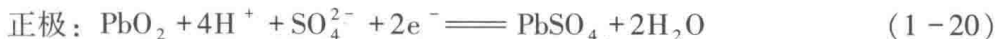
Co 和 Ru 的 PbO_2 电极, 并与纯 PbO_2 电极进行了对比研究, 结果表明, $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$ 电极具有更高的电催化活性和较低的析氧过电位。

1.1.4.3 PbO_2 在储能方面的应用

1. 铅酸电池

法国人普兰特于 1859 年发明铅酸蓄电池, 已经历了 160 多年的发展历程。铅酸蓄电池的两极由铅及其氧化物制成, 电解液是硫酸溶液。放电状态下, 正极主要成分为二氧化铅, 负极主要成分为铅; 充电状态下, 正负极的主要成分均为硫酸铅。

电极反应式为:



由于成本低、可重复充电和容易构建, 铅酸蓄电池在交通、通信、电力、军事、航海、航空等各个领域都起到了不可或缺的重要作用。根据铅酸蓄电池不同的结构与用途, 可将其粗略地分为四大类:

- (1) 起动用铅酸蓄电池;
- (2) 动力用铅酸蓄电池;
- (3) 固定型阀控密封式铅酸蓄电池;
- (4) 其他类, 包括小型阀控密封式铅酸蓄电池、矿灯用铅酸蓄电池等。

经过 100 多年的研究, 铅酸蓄电池无论在理论研究方面, 还是在产品种类、性能等方面都得到了长足的进步。目前, 提高铅酸电池的电容容量、循环寿命和可充电性是其研究重点^[50-51]。Das 和 Mondal^[52]通过电沉积的方法制备了 PbO_2 电极, 发现 PbO_2 电极的电化学有效面积的增大, 导致其电容量提高。Ghasemis 等^[53]利用脉冲电流法制备了不同形貌的 nano- PbO_2 电极, 其研究结果表明, nano- PbO_2 电极的容量随其比表面积的增加而增大。

2. 超级电容器

超级电容器是 20 世纪七八十年代开始发展的, 介于传统电容器和电池之间的新型储能器件, 在储能、高功率脉冲电源和后备电源等诸多领域具有广泛