

超声对二氧化铅电极性质的影响

徐浩, 郭午琪, 王晓璇, 冯江涛, 延卫

(西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安)

摘要: 为提高 PbO_2 电极在电催化氧化废水处理中的稳定性及催化性能, 在超声场中用电沉积方法制备了 PbO_2 电极, 采用扫描电镜、X 射线衍射、强化寿命测试、线性扫描测试及电催化降解等手段对所得电极的组成和性能进行了表征, 并与未使用超声场的常规制备 PbO_2 电极进行了性能比较。结果表明: 超声场对 PbO_2 电极的表面形貌有一定影响, 产生了较多花束状的凸起, 增加了电极的真实表面积; 超声法 PbO_2 电极的强化寿命和电压稳定期分别为 166 和 165 h, 明显长于常规法 PbO_2 电极的 100.5 和 50 h, 表明超声法 PbO_2 电极的稳定性优于常规法 PbO_2 电极; 超声法 PbO_2 电极的析氧电位为 1.67 V, 高于常规法 PbO_2 电极的 1.60 V, 表明超声法 PbO_2 电极对于析氧副反应具有一定的抑制作用, 有利于提高其电催化性能; 在扫描电势达到 2.0 V 时, 超声法 PbO_2 电极的电流密度响应值为 $0.0183 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远高于常规法 PbO_2 电极的 $0.00685 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明它的导电性能更好, 有助于降低电极在电解过程中的能耗; 在对酸性红 G 溶液的降解过程中, 超声法 PbO_2 电极的表现优于常规法 PbO_2 电极, 其准一级反应动力学常数和总有机碳去除率分别为 0.0197 min^{-1} 和 15.6%, 均高于常规法 PbO_2 电极的相应值, 而其能耗值却低于常规法 PbO_2 电极。由此证明, 超声场的引入可改善 PbO_2 电极的稳定性和催化性能。

关键词: 二氧化铅; 超声; 电极表面形貌; 电极寿命; 电催化; 废水处理

中图分类号: TQ150 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)07-0082-06

Effects of Ultrasonic Field on Characteristics of Lead Dioxide Electrodes

XU Hao, GUO Wuqi, WANG Xiaoxuan, FENG Jiangtao, YAN Wei

(Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: PbO_2 electrodes were fabricated in the ultrasonic field by the electro-deposition to enhance their stability and catalytic performance in the electro-catalytic oxidation wastewater treatment. The composition and the performance of the electrode were investigated by SEM, XRD, the acceleration test and the electro-catalytic degradation test. The performances of the ultrasonic- PbO_2 electrode were compared with that of the conventional PbO_2 electrode. The results show that the surface morphology of PbO_2 electrode is influenced by the ultrasonic field, and many flower-bunch-like bulges emerge on the surface of the electrode to increase its real surface area. The accelerated life and the voltage-stable period of the ultrasonic- PbO_2 electrode are 166 h and 165 h, respectively, which are obviously longer than 100.5 h and 50 h of the conventional PbO_2 electrode. The oxygen-evolution potential of the ultrasonic- PbO_2 electrode is 1.67 V, which is higher than 1.60 V of the conventional PbO_2 electrode. It indicates that the

收稿日期: 2014-10-28。 作者简介: 徐浩(1984—), 男, 博士, 讲师; 冯江涛(通信作者), 男, 博士, 讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307098); 中国博士后科学基金资助项目(2013M532053); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

网络出版时间: 2015-04-29

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150429.1437.005.html>

ultrasonic-PbO₂ electrode has a good performance in suppression of oxygen-evolution and gives an improvement on the electro-catalytic performance. When the scanning electric potential reaches 2.0 V, the corresponding current density of the ultrasonic-PbO₂ electrode is 0.018 3 A/cm², which is higher than 0.006 85 A/cm² of the conventional PbO₂ electrode. This shows that the electro-conductivity of the former is better than that of the latter, which helps to reduce energy consumption in the electrolysis. The performance of the ultrasonic-PbO₂ electrode is also better than that of the conventional PbO₂ electrode in the degradation test of the acid red G solution. Its pseudo-first-order kinetics constant and total organic carbon removal rate are 0.019 7 min⁻¹ and 15.6%, respectively, which are both higher than those of the conventional PbO₂ electrode, while its energy consumption is lower than that of the conventional PbO₂ electrode in the degradation test. Therefore, it can be concluded that the stability and the catalytic performance of PbO₂ electrodes can be improved by introducing the ultrasonic filed.

Keywords: PbO₂; ultrasonic; electrode surface morphology; electrode life; electro-catalysis; wastewater treatment

电催化氧化技术作为一种新型废水处理技术,受到了越来越多科研工作者的关注^[1-3]。该技术的核心在于所使用的电催化阳极^[4]。催化性高、稳定性好、安全卫生以及成本合理的阳极是该技术的关键^[5-6]。

PbO₂ 电极由于具有类似金属的良好导电性、析氧电位高、氧化能力强、耐腐蚀性好且价格低廉等优点,在电催化氧化废水处理领域中得到了广泛的研究与应用^[7]。尽管如此,PbO₂ 电极在稳定性及催化性能方面仍然存在一定的缺陷,需要进一步改进 PbO₂ 电极的制备方法与改性方式,以提高电极性能。目前报道较多的改性方式包括元素掺杂^[8]、颗粒掺杂^[9]、引入中间层^[10]及基体改性^[11]等,而对于电极制备方法的改进则关注较少。

将超声波用于电化学反应过程,可保持电极清洁,使电极表面脱气,提高电流效率,降低过电位,加快反应速度。在电镀过程中引入超声能明显提高电镀速度,显著改善传质、传热过程以及镀层的附着性、硬度、光洁度等^[12]。这些优点使得超声波在电解、电镀、电合成等方面显示出广阔的应用前景。

有鉴于此,本文将 PbO₂ 电沉积过程置于超声场中,期望通过超声对电沉积过程的影响来达到改善 PbO₂ 层性质的目的;采用扫描电镜、X 射线衍射、强化寿命测试、线性扫描测试及电催化降解等手段对所得电极的性能及组成进行表征,并与无超声场条件下制备得到的 PbO₂ 电极进行比较。

1 实验部分

1.1 电极制备

钛基体表面尺寸为 2 cm×2 cm,用 600 目砂纸

打磨后用去离子水冲洗干净,置于体积比为 1:1 的丙酮和 NaOH(质量分数为 10%)的溶液中,超声 1.0 h。将超声过的钛基体浸入微沸的质量分数为 10%的草酸溶液中刻蚀 2.0 h^[13],取出后洗净表面备用。

配制含等体积无水乙醇、异丙醇、正丁醇的有机溶剂,按 Sn、Sb 摩尔比为 10:1 将所需的金属氯化物溶解在上述有机溶剂中,用浓盐酸调节至 pH=1,即成底层刷涂液。将刷涂液均匀刷涂在钛基体上,置于 120℃烘箱中烘烤 15 min,然后放入 450℃马弗炉中煅烧 15 min。重复此步骤 5 次,最后一次在 450℃马弗炉中煅烧 1.0 h,自然冷却后取出备用。

电沉积液组成为:0.5 mol·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂, 0.2 mol·L⁻¹ 的 Cu(NO₃)₂, 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaF, 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃。电沉积过程采用二电极体系,在带保温夹套的玻璃电解槽中进行(外连恒温槽)。以相同尺寸铜片为对阴极,在恒电流(0.015 A·cm⁻²)及恒温(65℃)条件下进行电沉积,沉积时间为 120 min。常规法制备过程采用电磁搅拌的方式进行,制备的电极记为常规法 PbO₂ 电极;超声辅助法制备过程采用 KQ2200DB 型超声清洗机来完成,制备的电极记为超声法 PbO₂ 电极。超声频率为 40 kHz,功率为 80 W,超声持续作用时间为 120 min。

1.2 分析测试

电极表面形貌使用扫描电镜(SEM,型号为 JE-OL JSM-6390A)观察,电极表面材料组成与结构使用 X 射线衍射仪(XRD,型号为 Rigaku D/MAX-2400X,Cu-Kα 靶)测定。

线性扫描测试采用三电极体系进行,采用 LK3200A 型电化学工作站(天津兰立科公司),以所制备电极为阳极,Pt 片为阴极,Ag/AgCl/饱和 KCl 电极为参比电极。测试在 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中进行,扫描速度为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $0 \sim 2.5 \text{ V}$ 。强化寿命测试在 45°C 、 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中进行,电流密度恒定为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,以槽压达到 10.0 V 作为评价电极失活的判断标准。

1.3 电催化降解

降解实验选用两电极体系进行,制备的 PbO_2 电极作为阳极,相同尺寸铜片作为阴极,两者间距保持为 2.0 cm 。选用酸性红 G 作为目标降解物,其质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为支持电解质。降解过程均在常温及 $0.005 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度条件下进行,溶液体积为 200 mL ,每隔 20 min 取样一次用于吸光度分析(仪器型号为 Agilent 8453),实验共进行 120 min 。

通过溶液在 503 nm 处的吸光度值变化来计算酸性红 G 的降解率(η ,%)。测试初始及结束水样的总有机碳(total organic carbon,简记为 TOC,量用符号 C_{TOC} 表示),测试仪器型号为 Shimadzu TOC 5000A,并由此计算降解过程的总有机碳去除率(η_{TOC} ,%)、矿化电流效率(inalization current efficiency,用符号 η_{MCE} 表示,%)及降解能耗(W_{TOC} , $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。 η_{MCE} 与 W_{TOC} 的计算方法如下

$$\eta_{\text{MCE}} = \frac{\Delta C_{\text{TOC,exp}}}{\Delta C_{\text{TOC,theo}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{\text{TOC}} = \frac{ItU_{\text{cell}}}{V\Delta C_{\text{TOC,exp}}} \quad (2)$$

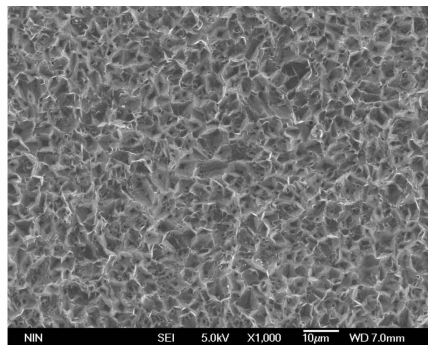
式中: $\Delta C_{\text{TOC,exp}}$ 为实际情况下去除的总有机碳量; $\Delta C_{\text{TOC,theo}}$ 为理论情况下去除的总有机碳量,其计算方法可参见文献[14]; U_{cell} 为电解过程中的槽压(V); I 为电解过程中的电流(A); t 为电解时间(h); V 为电解液体积(L)。

2 结果与讨论

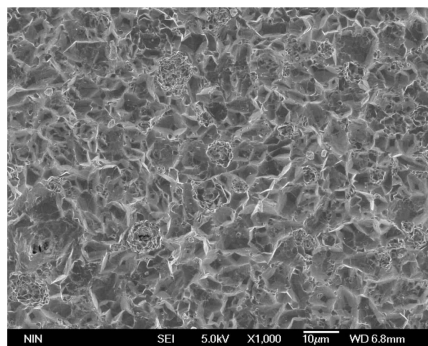
2.1 电极表层分析

图 1 所示为常规方法和超声方法进行电沉积得到的 PbO_2 电极表面的 SEM 照片。由图 1a、1c 可知,常规法 PbO_2 电极表面呈现典型的四方锥体形貌,与文献[7-8,14-16]的报道一致。由图 1a、1b 可知,两者并没有明显的差别,表面致密均匀,均显示出 PbO_2 颗粒特有的四方锥体形状^[8]。但是,由放大倍数更大的图 1c、1d 发现,超声法 PbO_2 电极表

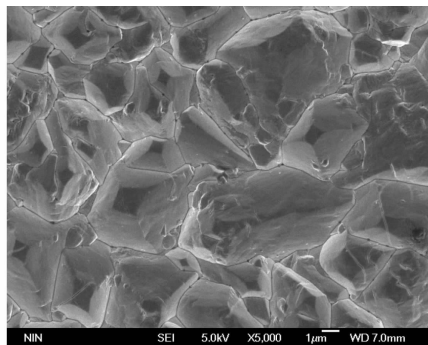
面多出了一些花束状的突起,花束所呈现的形貌与本体 PbO_2 颗粒类似,但是其上的颗粒尺寸更小。



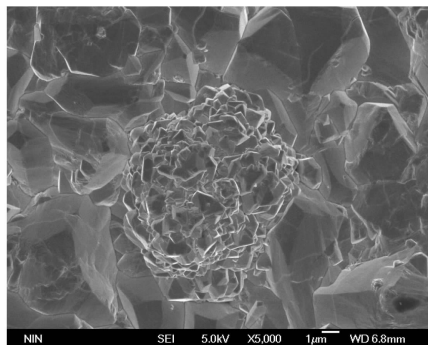
(a)常规法 PbO_2 电极的表面形貌 $\times 1\,000$



(b)超声法 PbO_2 电极的表面形貌 $\times 1\,000$



(c)常规法 PbO_2 电极的表面形貌 $\times 5\,000$



(d)超声法 PbO_2 电极的表面形貌 $\times 5\,000$

图 1 PbO_2 电极表面的 EMS 照片

这可能是由于超声过程的影响,使得在电沉积过程中某些表面吸附的气泡脱落,在其所覆盖的位置发生新的 PbO_2 沉积过程,生成了这种花束状的突起。由于这些花束状凸起的存在,使得在相同的表观面积下,超声法 PbO_2 电极的真实表面积比常规法 PbO_2 电极的大,相应地其电极表面反应位点也增多。

通过差量法获得电极表面的平均 PbO_2 质量增加值:常规法 PbO_2 电极的平均质量增加值为 $152.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,超声法 PbO_2 电极的平均质量增加值为 $133.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。造成这种现象的原因可能在于超声强烈的搅拌及混匀效应,使得到达阳极表面的 Pb^{+2} 离子数目减少,进而导致表面沉积的 PbO_2 量减少。

图 2 所示为常规法和超声法 PbO_2 电极的表面 XRD 图。由图 2 可以看出,常规法 PbO_2 电极在 $2\theta = 31.9^\circ, 36.1^\circ, 49.0^\circ, 58.9^\circ$ 处有衍射峰,分别对应 $\beta(101)$ 、 $\beta(200)$ 、 $\beta(211)$ 和 $\alpha(222)$,与文献[17-20]的报道一致;超声法 PbO_2 电极在 $2\theta = 25.2^\circ, 31.9^\circ, 36.1^\circ, 48.9^\circ, 62.3^\circ$ 处有衍射峰,分别对应 $\beta(110)$ 、 $\beta(101)$ 、 $\beta(200)$ 、 $\beta(211)$ 和 $\beta(301)$ 。2 种电极的表层 PbO_2 晶型均以 β 型 PbO_2 为主,区别在于超声法 PbO_2 电极的衍射峰强度均高于常规法 PbO_2 电极的。根据谢乐公式的计算,常规法 PbO_2 电极的平均晶粒尺寸为 15.4 nm ^[14],而超声法 PbO_2 电极的为 17.2 nm 。

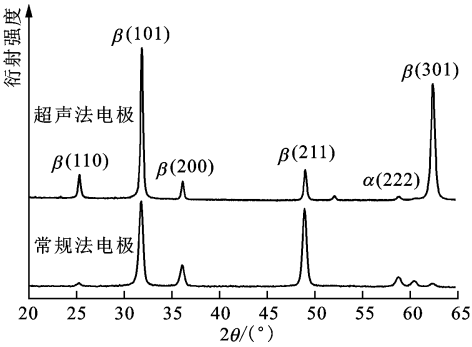


图 2 PbO_2 电极表面的 XRD 图

2.2 电极强化寿命

电极使用寿命是其性能的一个重要参数,直接关系到电极的使用性能。在相同强化条件下对 2 种电极的稳定性进行了测试,所得电压-时间曲线如图 3 所示。对于 2 种 PbO_2 电极,其电压-时间曲线都是先经过一个电压稳定期,然后是一个电压缓慢上升期,最后一段则是电压的加速上升期,直至最后电压达到 10 V 。由图 3 可知,以测试过程中槽压达到 10 V 为电极失效判断标准,常规法 PbO_2 电极的强

化寿命为 100.5 h ^[10],超声法 PbO_2 电极的强化寿命则达到了 166.0 h ,而且超声法 PbO_2 电极的电压稳定期(165 h)明显长于常规法 PbO_2 电极的电压稳定期(50 h),表明超声法 PbO_2 电极的稳定性要好于常规法 PbO_2 电极。在超声法 PbO_2 电极表层平均质量增加小于常规法 PbO_2 电极的情况下,造成这种现象的原因在于超声的清洁作用,使得在电沉积初期电极表面能被清洗干净,同时可以快速地去电化过程中在阳极表面形成的气泡,有利于后续电沉积层与中间层的结合,使得所形成的 PbO_2 氧化物层中间空隙及缺陷较少,能够有效地阻挡电解液对于氧化物层的溶解腐蚀,进而提高电极的稳定性^[20]。

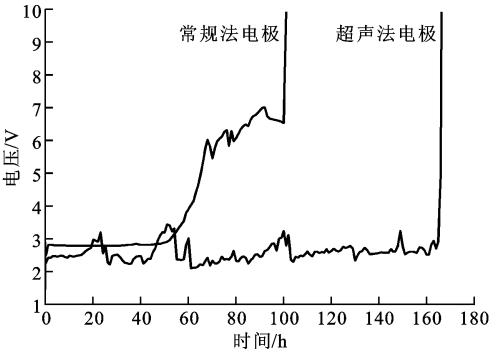


图 3 PbO_2 电极强化寿命测试所得电压-时间曲线

2.3 线性扫描曲线

图 4 为 2 种电极的线性扫描曲线。通过切线法^[21]确定常规法 PbO_2 电极的析氧电位为 1.60 V ,与文献[22-23]的报道一致,而超声法 PbO_2 电极的析氧电位提高到 1.67 V ,表明超声法 PbO_2 电极对于析氧副反应具有一定的抑制作用,这对电催化性能有利。

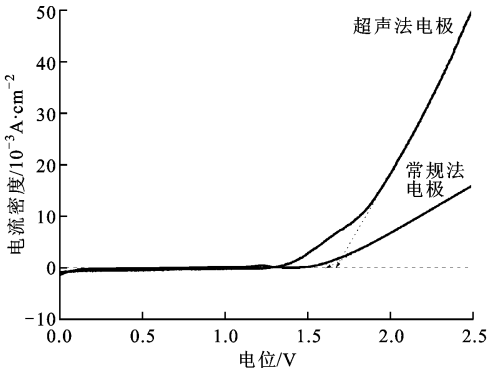


图 4 PbO_2 电极的线性扫描曲线

在进入析氧区后,超声法 PbO_2 电极在相同电势条件下的电流密度响应值高于常规法 PbO_2 电极的响应值。例如,在扫描电位达到 2.0 V 时,超声法

PbO₂ 电极的电流密度响应值为 0.018 3 A · cm⁻², 远高于常规法 PbO₂ 电极的 0.006 85 A · cm⁻²。这表明, 超声法 PbO₂ 电极的导电性能要优于常规法 PbO₂ 电极, 从而有助于降低电极在电解过程中的能耗。

2.4 有机物的电催化降解

图 5 及表 1 所示为 2 种电极在相同条件下对酸性红 G 的电催化降解结果。图 5a 为超声法 PbO₂ 电极降解酸性红 G 过程中水样的紫外-可见光谱图, 从中可以看出: 酸性红 G 在可见光区的特征吸收峰位于 490~560 nm 区间(归属于偶氮键), 在紫外光区的特征吸收峰有 200~280 nm(归属于苯环)和 300~350 nm(归属于萘环)2 个区域; 随着电解时间的推移, 不同时间下样品在紫外区及可见光区的吸光度值不断降低, 表明溶液中的酸性红 G 分子由于电解的作用而不断发生分解, 相应的偶氮键、苯环及萘环都被逐渐打断, 反映在实际降解过程中, 则是酸性红 G 溶液的颜色不断变浅, 直至最后接近无色。

由图 5b 可知, 在降解过程中, 超声法 PbO₂ 电极的降解率一直高于常规法 PbO₂ 电极。由表 1 可知, 120 min 降解过程结束后, 超声法 PbO₂ 电极的降解率为 90.65%, 高于常规法 PbO₂ 电极的 86.60%^[8,24]。对吸光度值进行动力学拟合, 发现其符合准一级动力学过程(见图 5c 及表 1)。超声法 PbO₂ 电极的降解动力学常数 k 为 0.019 7 min⁻¹, 高于常规法 PbO₂ 电极的 0.016 7 min⁻¹^[8]。

表 1 PbO₂ 电极电催化降解酸性红 G 的相关参数

参数	常规法电极	超声法电极
$\eta_{120\text{ min}}/\%$	86.6	90.6
k/min^{-1}	0.016 7	0.019 7
R^2	0.999	0.999
$\eta_{\text{TOC}}/\%$	8.19	15.6
$\eta_{\text{MCE}}/\%$	5.09	8.75
$W_{\text{TOC}}/\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	1.72	0.866

由表 1 可知, 120 min 降解过程结束后, 超声法 PbO₂ 电极对水样的总有机碳去除率达到 15.6%, 高于常规法 PbO₂ 电极的 8.2%。相反, 超声法 PbO₂ 电极的能耗值为 0.866 kW · h · g⁻¹, 低于常规法 PbO₂ 电极的 1.72 kW · h · g⁻¹。由此可知, 超声法 PbO₂ 电极的电催化降解性能优于常规法 PbO₂ 电极, 而其降解过程的能耗低于常规法 PbO₂ 电极。造成此种现象的原因在于: ①超声法 PbO₂

电极表面有较多花束状凸起, 使得表面可用于电化学反应的位点较多, 有利于产生更多的羟基自由基; ②超声法 PbO₂ 电极的析氧电位高于常规法 PbO₂ 电极, 有利于抑制析氧副反应; ③超声法 PbO₂ 电极的导电性优于常规法 PbO₂ 电极, 在同等电解条件下, 超声法 PbO₂ 电极的槽压为 3.49 V, 低于常规法 PbO₂ 电极的 4.04 V^[25], 有利于降低其电解能耗。

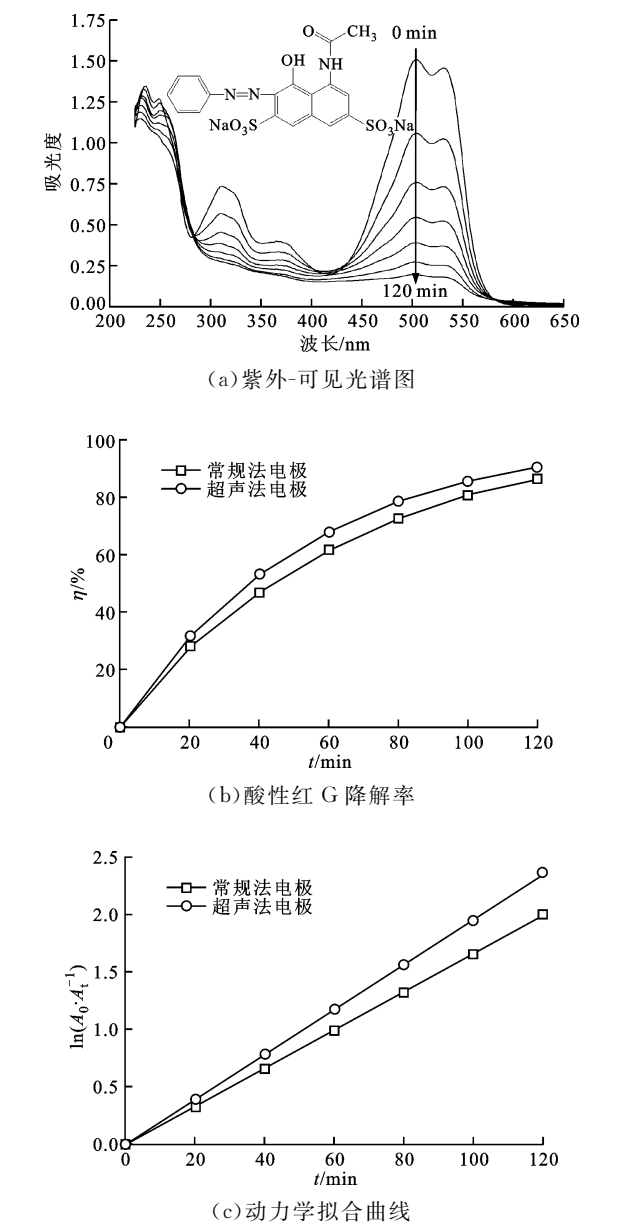


图 5 PbO₂ 电极的催化降解性能

3 结 论

本文在超声场中制备得到了新的 PbO₂ 电极, 并将其与常规方法制得的 PbO₂ 电极进行了对比, 结果表明: 超声场对 PbO₂ 电极的表面形貌有一定的影响, 产生了较多花束状的凸起, 同时改善了电极

的导电性;相比于常规法 PbO_2 电极,超声法 PbO_2 电极在稳定性及抑制析氧副反应方面均有所改善,其强化寿命达到 166 h,析氧电位提高至 1.67 V,均高于常规法 PbO_2 电极;在对酸性红 G 溶液的电催化降解过程中,超声法 PbO_2 电极的表现优于常规法 PbO_2 电极,其准一级动力学常数与总有机碳去除率分别为 0.0197 min^{-1} 和 15.6%,均高于常规法 PbO_2 电极,而其能耗为 $0.866 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,低于常规法 PbO_2 电极。由此表明,超声场的存在改善了 PbO_2 电极的稳定性和电催化性能,且能降低其在电催化过程中的能耗。

参考文献:

- [1] WU Weiyi, HUANG Zhaohong, LIM T T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2014, 480(10): 58-78.
- [2] CHAPLIN B P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(6): 1182-1203.
- [3] PANIZZA M, CERISOLA G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [4] 徐浩, 张倩, 邵丹, 等. 钛基体二氧化铅电极制备改性方法研究进展 [J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1307-1312.
XU Hao, ZHANG Qian, SHAO Dan, et al. Advances in the preparation and modification of titanium-based PbO_2 electrodes [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1307-1312.
- [5] PATEL P S, BANDRE N, SARAF A, et al. Electrocatalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment [J]. *Procedia Engineering*, 2013, 51(1): 430-435.
- [6] 孔德生, 吕文华, 冯媛媛, 等. DSA 电极电催化性能研究及尚待深入探究的几个问题 [J]. *化学进展*, 2009, 21(6): 1107-1117.
KONG Desheng, LÜ Wenhua, FENG Yuanyuan, et al. Advances and some problems in electrocatalysis of DSA electrodes [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(6): 1107-1117.
- [7] LI Xiaohong, PLETCHER D, WALSH F C. Electrodeposited lead dioxide coatings [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3879-3894.
- [8] XU Hao, SHAO Dan, ZHANG Qian, et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration [J]. *RSC Advances*, 2014, 48(4): 25011-25017.
- [9] YAO Yingwu, ZHAO Manman, ZHAO Chunmei, et al. Preparation and properties of PbO_2 - ZrO_2 nanocomposite electrodes by pulse electrodeposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117(7): 453-459.
- [10] 徐浩, 延卫, 常乐. Pb_3O_4 层引入对钛基 PbO_2 电极强化寿命的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(3): 462-466.
XU Hao, YAN Wei, CHANG Le. Effect of Pb_3O_4 layer introduction on the accelerated life of the Ti- PbO_2 electrodes [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(3): 462-466.
- [11] HAN Weiqing, ZHONG Congqiang, LIANG Linyue, et al. Electrochemical degradation of triazole fungicides in aqueous solution using TiO_2 -NTs/ SnO_2 -Sb/ PbO_2 anode: experimental and DFT studies [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130(10): 179-186.
- [12] 王雅琼, 童宏扬, 许文林, 等. 超声对 $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极材料结构及电极性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2004, 19(6): 1307-1312.
WANG Yaqiong, TONG Hongyang, XU Wenlin, et al. Effects of ultrasound on the microstructure and electrochemical behavior of $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ electrodes [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(6): 1307-1312.
- [13] 徐浩, 延卫, 游莉. 不同酸处理对钛基体性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(9): 1550-1554.
XU Hao, YAN Wei, YOU Li. Effects of various acids treatment on the properties of titanium substrate [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(9): 1550-1554.
- [14] CHAI Shouning, ZHAO Guohua, WANG Yujing, et al. Fabrication and enhanced electrocatalytic activity of 3D highly ordered macroporous PbO_2 electrode for recalcitrant pollutant incineration [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2014, 147(5): 275-286.
- [15] LI Qin, ZHANG Qiu, CUI Hao, et al. Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of rhodamine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(7): 806-814.
- [16] SHMYCHKOVA O, LUK' YANENKO T, VELICHENKO A, et al. Bi-doped PbO_2 anodes: electrodeposition and physico-chemical properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111(1): 332-338.

(下转第 148 页)