

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.08.011

钛基体二氧化铅电极改性研究进展

曾志文^{1,2}, 杜丛², 胡术刚¹, 刘雪瑜², 肖书虎², 孙晨²

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 中国环境科学研究院城市水环境治理研究室, 北京 100083)

摘要: 本文介绍以钛金属为基体的二氧化铅阳极材料的改性研究进展, 针对钛基体二氧化铅电极氧化技术在催化活性与稳定性上的不足, 主要从基体、中间层、表面活性层三个方面的改性研究进行概括总结, 包括基体改性、增加电极镀层、掺杂金属元素、离子、氧化物、活性颗粒改性等方法, 指出了二氧化铅电极在处理废水和目标污染物降解机制存在的问题, 并对其未来的发展方向进行展望。

关键词: 钛基体; 二氧化铅电极; 改性; 稳定性

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A

Advances in Research on Titanium Substrate Lead Dioxide Electrode

ZENG Zhiwen^{1,2}, DU Cong², HU Shugang¹, LIU Xueyu², XIAO Shuhu², SUN Chen²

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Department of Urban Water Environmental Management Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In this paper, the research progress of the modification of lead dioxide anode materials based on titanium metal was introduced. In view of the lack of catalytic activity and stability of the titanium dioxide lead dioxide electrode oxidation technology, the studies on modification of substrate, intermediate layer and surface active layer were summarized, including matrix modification, increase the electrode coating, metal elements doping, ion, oxide, activated particles modification methods. The problems of lead dioxide electrode in treating wastewater and degradation mechanism of target pollutants were pointed out, and the future development direction of lead dioxide anode was prospected.

Keywords: titanium substrate; lead dioxide electrode; modification; stability

随着工业的快速发展,工业废水的产生量及排放量也大量增加,生物处理技术虽然可以去除废水中的大部分污染物,但对难降解有机物的去除率很低。电催化氧化技术由于具有催化氧化能力强、无需添加额外试剂、无二次污染、运行条件简单,成本低等优点在难降解有机物处理领域受到青睐^[1]。阳极材料的选择一直是电催化氧化技术的研究重点。

相较于石墨、BDD、SnO₂等电极材料,二氧化铅具有析氧电位高、抗腐蚀性强、催化氧化能力强、价格成本低等优点,是近年来的研究重点。但是二氧化铅电极也存在稳定性差、基体易脱落等问题,对此,研究人员主要通过对基体改性,添加不同的中间层与表面活性层,掺杂离子、金属、颗粒等方法对电极进行改性研究。

收稿日期: 2020-05-27

修回日期: 2020-07-15

作者简介: 曾志文(1994—),男,硕士,研究方向为电催化降解水污染物,E-mail:18848957172@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51808518,51878049)

1 基体改性

基体是二氧化铅电极涂层的载体,对二氧化铅电极的性能有较大影响。基体材料的选择需要满足耐腐蚀性强、稳定性好、强度高、不易变形等优点,常用的基体有陶瓷、碳材料、不锈钢、各种金属材料等。由于金属钛具有价格便宜、耐腐蚀性强、不易变形、与二氧化铅的热膨胀系数相近等优点,在众多基体材料中脱颖而出,被研究人员认为是二氧化铅电极的理想基体材料。Duan等^[2]通过电沉积方法制备了以钛板为基体的 $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极,研究发现,电极表面活性层紧密有致,呈“金字塔”形状,结构稳定。

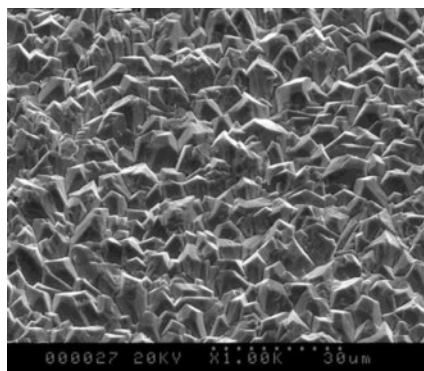


图1 $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极SEM图

Fig.1 SEM image of $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrode

为了提高钛基体二氧化铅电极的电催化性能,研究人员主要通过改变形状、阳极氧化、基体氮化等方式对钛基体进行改性。

1.1 改变形状

Sui等^[3]以钛网为基体制备了三维网状的二氧化铅电极,与传统的二维钛板二氧化铅电极相比,该电极具有更小的晶体粒度,晶体结构更加紧凑。电化学测试结果显示,3DN- PbO_2 电极具有较强的 $\cdot\text{OH}$ 生成能力、较丰富的活性位点和较小的电子传递电阻,网状结构不仅提供了较高的比表面积,而且加速了物质和电子的传递过程。在电化学氧化降解4-硝基酚的实验中,3DN- PbO_2 电极电催化性能更好,其降解速率常数(准一阶动力学)是2DN- PbO_2 电极的2倍多。还有研究人员采用新型多孔钛为基体,多孔钛具有比表面积大、多孔结构等优点,而且其非平面结构为涂层提供了充分的应力补偿,可以减少或

避免涂层中出现裂纹。此外,多孔材料可以为电极提供更多的活性位点,同时为活性表面间的传质提供通道。Zhao等^[4]采用多孔钛为基体,制备出了新型多孔的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极,与传统的钛板 PbO_2 电极相比,多孔的 PbO_2 电极具有更好的稳定性、安全性和电催化性能。实验表明,在麝香酮初始浓度为50 mg/L、电流密度40 mA/cm²、 NaSO_4 浓度0.06 mol/L、溶液pH值7的条件下,经过120 min降解,麝香酮的去除率可达99.93%。

1.2 阳极氧化

Xie等^[5]以钛箔为阳极,铂网为阴极,通过阳极氧化得到了 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 箔,并以 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 箔为基体制备了 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ /聚四氟乙烯树脂- PbO_2 电极。测试结果表明, $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 排列紧密且有序,而且纳米管的顶部开放,形状呈圆形和椭圆形,管径在18~22 nm之间。这种薄而统一的纳米管层为电子到达内部的钛基板提供了通道。在 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 箔上制备的电极具有较高的表面积、较好的氧化活性、良好的导电性和较高的氧化效率。

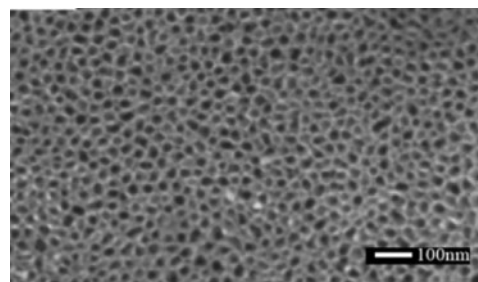


图2 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 层的SEM图

Fig.2 SEM image of $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ layer

1.3 基体氮化

梁镇海等^[6]使用掺镀工艺合成 $\text{TiN}_{0.26}$,并以其为基体,已 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 为中间层,制备了 $\text{TiN}_{0.26}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极,通过与 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极的对比实验,表明该电极的表层活性点更多,析氧电催化性能较好,电极使用寿命也更长。这表明钛基体氮化处理可以提高电极的稳定性、导电性与抗腐蚀性。

2 中间层

钛基体直接电镀 $\beta\text{-PbO}_2$ 活性层时会由于 $\beta\text{-PbO}_2$ 与钛基体间较大的内应力,导致活性层与钛基体的结合不稳定,出现基体脱落现象。另外, PbO_2

的电沉积过程会产生 TiO_2 钝化层,钝化层会增大电极电阻,降低活性层的附着强度,进而导致了活性层脱落和电极活性降低。为了防止钛基体氧化钝化,解决 PbO_2 活性层脱落与电催化活性降低问题,研究人员通过在基体与 $\beta\text{-PbO}_2$ 层之间引入中间层,以提高电极的稳定性。中间层包括锡铋氧化物等。

2.1 锡铋氧化物

钛基体二氧化铅电极中间层最常用的材料是 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 氧化物。 SnO_2 的电阻率约 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$,在 SnO_2 中掺杂 Sb^{5+} 可显著降低其电阻率,所以 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 氧化物具有良好的导电性。由于 SnO_2 的晶格尺寸与 TiO_2 相近,可以形成固溶体,从而防止钛基体表面形成钝化层^[7]。另外,锡铋氧化物中间层可以增加 PbO_2 晶体取向的丰富度,而且 SnO_2 与 Sb^{5+} 的掺杂会产生自由电子并形成氧空位,由此提高电极的催化活性与稳定性。

为了进一步提高电极的稳定性,研究人员在 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 氧化物中间层的基础上继续进行改性研究。Yang 等^[8] 采用热分解法和恒电流沉积法制备了 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极。由于掺杂的稀土氧化物为 PbO_2 的成核提供了新的中心,阻碍了 PbO_2 的生长,所以随着 Nb_2O_5 的加入,该电极的平均晶粒尺寸远小于未掺杂 Nb_2O_5 的 PbO_2 电极。而且掺杂在 PbO_2 晶格中的 Nb_2O_5 可以使活性层表面粗糙化,增大电极材料的表面积。 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极在温度 20°C 、电流密度 20 mA/cm^2 、pH 值为 7、苯酚初始浓度 0.5 g/L 的条件下对废水中苯酚的去除率可达 78.6%。Zheng^[9] 等通过热分解法制备了 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2/\text{PbO}_2$ 电极,研究表明该电极的电化学稳定性、降解活性均有明显提高,在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,电流密度 4 A/cm^2 的加速寿命实验条件下,电极的使用时间达到 59 h。当电流密度为 100 A/m^2 时,降解 500 mg/L 苯酚的 COD 去除率和平均电流效率分别为 94% 和 53%。徐浩等^[10] 通过热分解引入 Pb_3O_4 层,制备了 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ 电极,实验结果表明,相比较于未掺杂 Pb_3O_4 的电极,该电极的稳定性得到了极大提高,电极使用寿命由原来的 100.5 h 提高到 970 h。Tang 等^[11] 采用氧化石墨烯(GO)来降低 PbO_2 电极的内应力,制备了新型的 $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{-GO/PbO}_2$ 电极,结果表明该电极的电化学氧化效率很高,在 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 初始浓度 4.74 mg/L 、电位 1.68 V 、电极间距 3 mm 、pH 值为 7、温度室温的

条件下,15 min 内联氨的降解率达 100%。

2.2 其他中间层

除了以锡铋氧化物作为钛基体 PbO_2 电极的中间层,研究人员还以其他金属氧化物、贵金属、纳米材料等为中间层进行了尝试,均取得了不错的效果。唐长斌等^[12] 通过阴极电镀在钛基表面制备出 Ni 中间层,再通过阳极电沉积 $\beta\text{-PbO}_2$ 层得到了 Ti/Ni/PbO_2 电极,电镍层的存在有利于初期 PbO_2 形核生长,使表层的 PbO_2 晶粒变得细致、均匀,电极的稳定性、导电性与催化活性都有增强。Duan 等^[13] 将电泳沉积和电沉积技术相结合,制备了一种以石墨烯纳米片为中间层的 GNS-PbO_2 电极。 GNS-PbO_2 电极具有完美的八面体 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体结构,晶体尺寸远小于传统的 PbO_2 电极,由于其具有较大电化学活性表面积与较强的 $\cdot\text{OH}$ 产生能力,所以其电催化性能较传统的 PbO_2 电极有了很大的提高,实验表明 GNS-PbO_2 电极电化学降解邻氯苯酚的速率常数 $k_{\text{app}} = 2.75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,高于传统 PbO_2 电极的 $1.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。Tang 等^[14] 采用 WC 改性 MnO_2 作为中间层,制备了 $\text{Ti/MnO}_2\text{-WC}/\beta\text{-PbO}_2$ 电极,与 MnO_2 中间层相比, $\text{MnO}_2\text{-WC}$ 中间层的电导率有了很大提高,使得电极具有更高的析氧电位和更好的电催化活性。另外,沉积在 $\text{MnO}_2\text{-WC}$ 表面的 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶粒更加致密、均匀,大幅增加了 PbO_2 表面活性位点的数量。实验结果表明, $\text{Ti/MnO}_2\text{-WC}/\beta\text{-PbO}_2$ 阳极具有较好的电催化活性和稳定性,加速使用寿命是 $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ 阳极的两倍以上。

3 表面活性层

$\beta\text{-PbO}_2$ 层是电极的表面活性层,也是电化学催化氧化的直接反应层,它的性质直接决定了电极的稳定性与催化活性。所以对 PbO_2 电极的电催化改性研究主要集中在表面活性层。对表面活性层的研究分为元素掺杂、活性颗粒掺杂以及其他改性方法。

3.1 元素掺杂

可对 PbO_2 电极掺杂改性的主要元素有:氟、铜、铁、镍、铋、钨、钨等。Cao 等^[15] 研究了元素 F 对 PbO_2 电极性能的影响,结果表明在电沉积 PbO_2 的过程中,F 能取代活性氧位点抑制大晶粒的形成,使 PbO_2 晶体形貌更加细密、规则。掺 F 元素的 PbO_2 阳极的使用寿命几乎是普通 PbO_2 阳极的三倍,在 4-氯苯酚的降解过程中,F- PbO_2 阳极的降解速率也高于普通

得 PbO_2 阳极。Bian等^[16]使用金属Cu对 PbO_2 电极活性层进行改性,结果表明与未掺杂的 PbO_2 电极相比,Cu- PbO_2 电极的晶体尺寸更小,羟基氧的比例更大,平均电流效率更高。在最佳条件下,经150 min处理,废水中阿莫西林和化学需氧量去除率分别达到99.4%和46.3%。Xia等^[17]采用电沉积方法成功制备了新型Ni改性 PbO_2 电极,研究了Ni含量对 PbO_2 电极的理化性质和电催化性能的影响。结果表明,掺杂少量Ni会使 PbO_2 膜更加致密,晶粒尺寸减小,但掺杂过量Ni则会对 β - PbO_2 层的结构和结晶度产生不利影响。掺杂1% Ni的 PbO_2 电极的COD和TOC去除率最高,分别是未掺杂 PbO_2 电极的1.22倍和1.20倍。此外,适当加入Ni后, $\cdot\text{OH}$ 的利用率提高,处理1 m³阿司匹林溶液所需的能量显著降低。

稀土元素具有未完全占据的4f电子构型、镧系元素的收缩、自旋轨道间的强耦合等特点,可以进入 PbO_2 电极的晶格内部,使电极表面颗粒变小,镀层结构更加致密,可以阻止活性氧穿过电极表层向内部扩散,延长电极使用寿命^[18]。Yao等^[19]在电沉积过程加入 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 制取稀土元素Yb改性的 PbO_2 电极,Yb掺杂的 PbO_2 电极可以抑制氧的演化,产生更多的 $\cdot\text{OH}$,进而提高电极对有机污染物的氧化能力,在加速寿命测试实验中,Yb- PbO_2 电极的使用寿命达到80 h,是未改性 PbO_2 电极使用寿命的2.3倍。Mai等^[20]用脉冲电沉积法制备Fe和Ce改性的Ti/TNTs/ PbO_2 电极,实验表明改性电极具有更大的表面积、更小的晶粒尺寸和更强的稳定性,在pH值为5、电流密度50 mA/cm²、0.2 mol/L Na_2SO_4 、30 mg/L亚甲基蓝条件下,对水溶液中亚甲基蓝与COD的去除率分别达到99%、81%,电极的使用寿命也由原来的107 h延长到222 h。Dai等^[21]研究了稀土元素La、Gd对 PbO_2 电极的催化性能影响,发现催化能力依次为:La-Gd- PbO_2 电极>La- PbO_2 电极>Gd- PbO_2 电极> PbO_2 电极。在电流密度50 mA/cm²、0.1 mol/L Na_2SO_4 、左旋多巴初始浓度100 mg/L的条件下,电解120 min后,La-Gd- PbO_2 电极对左旋多巴、COD和TOC的去除率分别达到100%、79.20%和65.31%。

3.2 颗粒掺杂

除了通过掺杂元素来改性表面活性层,研究人员还在电沉积液加入一些颗粒,以此通过共沉积或者协同作用来提高电极的催化活性与稳定性。Yao等^[22]在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 CeO_2 纳米颗粒制备了

PbO_2 - CeO_2 纳米复合电极,与未改性电极相比,此电极具有更高的析氧过电位,其使用寿命也达到135 h,是Ce- PbO_2 电极的1.8倍。在最佳条件下,复合电极对孔雀绿石、COD的去除率分别是95.4%、69.3%,与未改性电极和掺Ce的 PbO_2 电极相比, PbO_2 - CeO_2 复合电极具有更高的COD去除率和瞬时电流效率,且降解孔雀绿石的能耗更低。Yang等^[23]采用电沉积技术制备了新型的 PbO_2/WO_3 复合电极,实验结果表明,将 WO_3 粒子沉积到 PbO_2 电极可提高电极的析氧电位,延长电极的使用寿命,增大电极的电化学活性表面积。在pH值4、电流密度60 mA/cm²、0.05 mol/L Na_2SO_4 、噻草酮初始浓度40 mg/L时,该电极对噻草酮、COD的去除率达到了99.5%、81.5%。

除了使用金属氧化物颗粒,研究人员还使用其他颗粒进行改性研究。Xu等^[24]采用多壁碳纳米管对 PbO_2 电极进行改性,该电极的析氧电位与表面积比传统电极高1.5倍和3.7倍。Duan等^[25]使用碳纳米管与阴、阳离子表面活性剂对电极进行改性,结果发现阴、阳离子表面活性剂的添加可以防止碳纳米管颗粒的聚集,有利于碳纳米管掺杂到 PbO_2 膜中,改性后的电极具有疏松多孔的结构,电化学活性与稳定性均有提高。

3.3 其他改性方法

除了上述的改性方法,阴离子表面活性剂、醇类物质、高分子化合物、多种物质联合的改性方法也被研究。Li等^[26]使用电沉积法制备了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)改性的 PbO_2 电极,SDS可以细化 PbO_2 层的粒度,提高析氧电位,加速电荷转移,电极的使用寿命也延长到348 h,是普通 PbO_2 电极的3.6倍。Duan等^[27]探究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 PbO_2 电极的影响,SDBS可以细化 β - PbO_2 晶体,使 PbO_2 膜更加致密,但过量的SDBS使 PbO_2 膜变薄变脆。10 mg/L SDBS改性的电极的 $\cdot\text{OH}$ 生成率与加速实验使用寿命是纯 PbO_2 电极的1.9倍与1.5倍。Li等^[28]采用共沉积法掺杂聚氟乙烯(PVDF)制备了PVDF- PbO_2 电极,结果表明PVDF掺杂可以改善 PbO_2 膜的形貌,提高电极的析氧电位,降低电极的阻抗。此外,电极上吸附的羟基氧比例也有所增加,电极的稳定性与使用寿命均有提高。Duan^[29]等研究了碳纳米管与十二烷基苯磺酸钠两种物质对 PbO_2 电极性能的影响,结果

发现在电沉积溶液中同时加入了碳纳米管和十二烷基苯磺酸钠,通过十二烷基苯磺酸钠的协同作用可以将碳纳米管掺杂到 PbO_2 膜中,增加了晶核的形成,抑制了晶粒的生长,该电极的使用寿命与稳定性比只添加其中一种改性物质的电极效果均好。

4 结论与展望

本文主要从基体、中间层、表面活性层三个方面对钛基体二氧化铅电极的掺杂改性做了总结,现阶段二氧化铅电极的发展与应用还存在以下几个方面的问题:

(1) 钛基体二氧化铅电极对目标污染物的降解机制尚未被完全了解,由于电化学的反应过程复杂,对于目标污染物的降解机制处于理论设想阶段,缺乏有效的实验数据支撑。因此深入研究电极对污染物的降解机理是电化学的一个重要方向。

(2) 二氧化铅电极在电化学反应中存在电极失活、析出重金属铅的问题,因此研究电极在降解污水中的失活原因与提高电极的稳定性方面也是研究的重点。

(3) 对钛基体二氧化铅电极的改性研究多集中于掺杂金属元素、离子、氧化物、活性颗粒以及增加电极镀层上,这些改性步骤繁琐复杂,成本较高,无法在工业上大规模应用。因此研发价格低廉、工艺简单,可以工业化应用的二氧化铅电极是未来研究的重中之重。

参考文献

- [1] 赵媛媛,王德军,赵朝成. 电催化氧化处理难降解废水用电极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 50-57.
Zhao Y Y, Wang D J, Zhao C C. Progress in electrode materials for refractory wastewater treatment by electrocatalytic oxidation [J]. Materials Review, 2019, 33(7): 50-57 (in Chinese).
- [2] Duan X, Ma F, Yuan Z, et al. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO_2 anode [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(1): 95-102.
- [3] Sui X, Duan X, Xu F, et al. Fabrication of three-dimensional networked PbO_2 anode for electrochemical oxidation of organic pollutants in aqueous solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 100, 74-84.
- [4] Zhao W, Xing J, Chen Det al. Electrochemical degradation of Musk ketone in aqueous solutions using a novel porous $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 775, 179-188.
- [5] Xie R, Meng X, Sun P, et al. Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO_2 -based $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ /polytetrafluoroethylene resin- PbO_2 electrode: Reaction kinetics and mass transfer impact [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 203, 515-525.
- [6] 梁镇海,丁永波,孙颜发,等. 渗氮钛基 PbO_2 耐酸阳极的电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(A01): 56-59.
Liang Z H, Ding Y B, Sun Y F, et al. Study on electrochemical properties of $\text{TiN}_{0.26}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ electrode [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39 (A01): 56-59 (in Chinese).
- [7] Wang L, Pan F, Wang L. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide interlayer and $\beta\text{-PbO}_2$ film on porous titanium[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9, 3628-3636.
- [8] Yang X, Zou R, Huo F, et al. Preparation and characterization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. Journal of hazardous materials, 2009, 164(1): 367-373.
- [9] Zheng Y, Su W, Chen S, et al. $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrodes for pollutants degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1): 304-309.
- [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 H, Yan W, Chang L. 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 (in Chinese).
- [11] Tang Z, Zhou J, Qi L, et al. Preparation of $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{-GO/PbO}_2$ electrode and its application in electrochemical oxidation treatment of ultralow-concentration residual hydrazine in water [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12, 4465-4478.
- [12] 唐长斌,郑超,于丽花等. 电镀锌中间层对钛基二氧化铅阳极性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48 (1): 143-151.
Tang C B, Zheng C, Yu L H, et al. Effect of electroplating nickel inter-layer on performance of Ti -based lead dioxide electrodes [J]. Rare Metal Materials and Engineer-

- ing, 2019, 48(1): 143-151 (in Chinese).
- [13] Duan X, Zhao C, Liu W, et al. Fabrication of a novel PbO_2 electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240, 424-436.
- [14] Tang C, Lu Y, Wang F, et al. Influence of a MnO_2 -WC interlayer on the stability and electrocatalytic activity of titanium-based PbO_2 anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331, 135381.
- [15] Cao J, Zhao H, Cao F, et al. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F doped PbO_2 anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(9): 2595-2602.
- [16] Bian X, Xia Y, Zhan T, et al. Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO_2 electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 233, 762-770.
- [17] Xia Y, Dai Q, Chen J. Electrochemical degradation of aspirin using a Ni doped PbO_2 electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 744, 117-125.
- [18] 赵曼曼, 姚颖悟, 周涛. 二氧化铅电极掺杂改性研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2013, 35(3): 7-12.
Zhao M M, Yao Y W, Zhou T. Research progress on modification of PbO_2 electrodes [J]. *Plating & Finishing*, 2013, 35(3): 7-12 (in Chinese).
- [19] Yao Y, Teng G, Yang Y, et al. Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO_2 electrodes: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211, 456-466.
- [20] Mai X, Yulu M, Wenliang S, et al. Preparation and characterization of Fe-Ce co-doped Ti/ TiO_2 NTs/ PbO_2 nanocomposite electrodes for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 823, 193-202.
- [21] Dai Q, Xia Y, Sun C, et al. Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO_2 electrode: Parameter optimization and degradation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245, 359-366.
- [22] Yao Y, Jiao L, Cui L, et al. Preparation and characterization of PbO_2 - CeO_2 nanocomposite electrode with high cerium content and its application in the electrocatalytic degradation of malachite green[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(9): H693-H698.
- [23] Yang Y, Cui L, Li M, et al. Electrochemical removal of metribuzin in aqueous solution by a novel PbO_2/WO_3 composite anode: Characterization, influencing parameters and degradation pathways[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 102, 170-181.
- [24] Xu Z, Liu H, Niu J, et al. Hydroxyl multi-walled carbon nanotube-modified nanocrystalline PbO_2 anode for removal of pyridine from wastewater[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 327, 144-152.
- [25] Duan X, Ma F, Yuan Z, et al. Comparative studies on the electro-catalytic oxidation performance of surfactant - carbon nanotube-modified PbO_2 electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 677, 90-100.
- [26] Li X, Xu H, Yan W. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO_2 electrode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 718, 386-395.
- [27] Duan X, Xu F, Wang Y, et al. Fabrication of a hydrophobic SDBS- PbO_2 anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282, 662-671.
- [28] Li X, Xu H, Yan W. Fabrication and characterization of PbO_2 electrode modified with polyvinylidene fluoride (PVDF) [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389, 278-286.
- [29] Duan X, Ma F, Yuan Z, et al. Lauryl benzene sulfonic acid sodium-carbon nanotube-modified PbO_2 electrode for the degradation of 4-chlorophenol[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 76, 333-343.