

# 双脉冲电镀制备 $\text{PbO}_2$ -PANI 复合电极的研究

薛娟琴 王 磊\* 于丽花 唐长斌 毕 强

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055)

**摘 要** 为了提高二氧化铅( $\text{PbO}_2$ )电极的稳定性,以离子液体 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ )为添加剂,采用双脉冲电流阳极电沉积制备聚苯胺(PANI)掺杂钛基  $\text{PbO}_2$  的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ -PANI 复合电极,对其形貌、稳定性及电化学性能进行了考察,并与直流电沉积制得的  $\text{PbO}_2$  电极进行对比,研究表明,制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ -PANI 表面致密平整,电极的析氧电位达到 1.70V,电极寿命为普通  $\text{PbO}_2$  电极的 9 倍。

**关键词**  $\text{PbO}_2$ , 离子液体, 双脉冲, 聚苯胺

## Study on preparation of $\text{PbO}_2$ -polyaniline composite electrode by double pulse plating

Xue Juanqin Wang Lei Yu Lihua Tang Changbin Bi Qiang

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,  
Xi'an 710055)

**Abstract** In order to improve the stability of  $\text{PbO}_2$  electrode, using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazole tetrafluoroborate ( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ) as additive, polyaniline (PANI) doped titanium based  $\text{PbO}_2$  electrode was prepared used double pulse current anodic electrodeposition. Its morphology, stability and electrochemical performance were investigated and compared with  $\text{PbO}_2$  electrode obtained by DC electrodeposition. The results showed that the surface of prepared  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ -PANI was compact and smooth, and the oxygen evolution potential of electrode reached 1.70V, the test life was 9 times as high as that of the ordinary  $\text{PbO}_2$  electrode.

**Key words**  $\text{PbO}_2$ , ionic liquid, double pulse current, polyaniline

电化学氧化处理有机废水的关键在使用的电极材料的催化活性及稳定性<sup>[1]</sup>。由于二氧化铅( $\text{PbO}_2$ )电极具有成本低、导电性好、耐腐蚀性好及强的氧化能力,成为应用于电催化氧化降解的阳极材料之一<sup>[2-5]</sup>。

$\text{PbO}_2$  电极的制备主要采用阳极电沉积的方式附着在钛基体上制得阳极(DSA),采用不同的电沉积工艺对制得的  $\text{PbO}_2$  电极形貌、晶体结构及性能有极大的影响<sup>[6]</sup>。制备工艺对  $\text{PbO}_2$  镀层的晶粒尺寸的影响尤为关键,颗粒尺寸小的  $\text{PbO}_2$  电极表面致密度高、稳定性好、使用寿命长、比表面积高和催化活性好。改性  $\text{PbO}_2$  电极的主要目标之一是提高稳定性,很多研究者采用在硝酸铅电沉积溶液中加入少量添加剂或表面活性剂的方法,以调节  $\text{PbO}_2$  的晶粒生长,增强活性层对基体材料的附着力,提高

$\text{PbO}_2$  活性层的性能<sup>[7-8]</sup>。

利用离子液体制备金属和合金已成为近年来的研究热点<sup>[9]</sup>。其中使用 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ )为添加剂制备钛基  $\text{PbO}_2$  电极来提高电极性能已取得了研究成果<sup>[10]</sup>。此外,在制备  $\text{PbO}_2$  电极中掺杂聚合物来降低电极材料表面应力,提高电极使用寿命已见报道<sup>[11]</sup>。聚苯胺(PANI)结构的多样性和独特的掺杂机制、环境的稳定性和可加工性等诸多优异的物理化学特性,在技术上有诱人的应用前景<sup>[12]</sup>,可利用其导电性,应用于导电材料及导电复合材料领域<sup>[13]</sup>。

制备  $\text{PbO}_2$  电极主要使用直流电沉积,在电沉积过程中阳极和溶液界面处形成较厚的扩散层,使阳极表面的铅离子浓度降低而产生浓差极化,影响沉积过程从而影响沉积层性能。脉冲电沉积所使用

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51278407,51478379);陕西省教育厅专项科研项目(16JK1422)

**作者简介:**薛娟琴(1966-),女,教授,主要研究方向为新型环境材料及水处理技术。

**联系人:**王磊(1992-),男,硕士,主要研究方向为新型电极材料制备。

的电流是一个起伏或通断的直流冲击电流,主要原理是利用电流或电压脉冲的张弛增加阳极的活化极化和降低阳极的浓差极化,从而改善沉积层的物理和化学性能<sup>[14]</sup>,而在双脉冲电流波形的一个周期内存在反脉冲电流,通电时,大幅度短时间的反向脉冲所引起的高度不均匀阳极电流分布,会将电极所获得沉积层的毛刺溶解掉,改善复杂形状沉积层的厚度分布,可以提高电极的稳定性,改善电极的电化学性能<sup>[15-17]</sup>。本研究将双脉冲电流、离子液体和 PANI 掺杂技术结合制备钛基  $\text{PbO}_2$ -PANI 电极,并对其性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铅、硝酸,均为分析纯,广东光华科技公司;1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ),上海成捷化学有限公司;聚苯胺(PANI,粒度小于  $30\mu\text{m}$ ,电导率为  $7.5\text{S}/\text{cm}$ ),麦克林上海麦克林生化科技公司;溶液均用去离子水配制。

数控型双脉冲电源(GKPT 型),深圳实诚电子科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6390A 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD,XRD-7000 型),日本岛津公司;晶体管恒电位仪(HDV-7C 型),福建畅联公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Frontier 型),美国 PerkinElmer 公司;电化学工作站(PARSTAT4000 型),EG&G 公司。

### 1.2 样品的制备

钛基体的预处理包括切割打磨、碱洗除油和草酸刻蚀等步骤。将预处理后的  $\text{PbO}_2$  钛板(用于阳极电极)置于硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 电沉积液中,在  $50^\circ\text{C}$  和  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒电流下电沉积 30min,即制得阳极电极。将制得的阳极电极和以阳极电极同等形状的不锈钢板为阴极,置于添加了  $50\text{mg}/\text{L}$  离子液体( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ )和  $0.5\text{g}/\text{L}$  PANI 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  混合电沉积液中,采用数控型双脉冲电源(GKPT 型,深圳实诚电子科技有限公司)(在  $50^\circ\text{C}$ 、平均电流为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ )双脉冲电流条件下电沉积 30min,取出阳极电极、阴极电极冲洗干净,吹干即为制得的表面致密均匀的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ -PANI 形稳阳极、阴极电极。其中双脉冲电流采用优化后的参数(一个周期内正脉冲数为 6,负脉冲数为 1,正脉冲占空比为 65%,负脉冲占空比为 10%,频率为 30Hz)。

将上述制备电极步骤中的双脉冲电流换成直流电流,制备直流电沉积  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ -PANI 形稳阳

极<sup>[11]</sup>,只在  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  电沉积液中加入  $50\text{mg}/\text{L}$  离子液体( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ),使用直流电沉积 1h( $50^\circ\text{C}$ ),电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### 1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6390A 型,日本电子株式会社)分析电极涂层表面的形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD,XRD-7000 型,日本岛津公司)测定电极涂层的晶体结构,扫描范围  $20\sim 90^\circ$ ,Cu 靶衍射。采用晶体管恒电位仪(HDV-7C 型,福建畅联公司)对电极进行稳定性测试,采用通用的阳极电极、阴极电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极的三电极体系,测试在电流密度  $1\text{A}/\text{cm}^2$ ,电解液为  $1\text{mol}/\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,温度  $50^\circ\text{C}$  的条件下进行,每隔 20min 记录电极电位随测试时间的变化,将电极电位的突然急剧上升作为电极失活的判据,此时对应的累积时间即为工作电极的加速寿命。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Frontier 型,美国 PerkinElmer 公司)对电极镀层的有机物进行检测,判断 PANI 是否存在于镀层中。采用电化学工作站(PARSTAT 4000 型,EG&G 公司)对电极进行测试,在  $0.25\text{mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质、 $100\text{mg}/\text{L}$  苯酚模拟废水条件下,扫描速率为  $20\text{mV}/\text{s}$ ,温度为  $30^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

不同  $\text{PbO}_2$  电极的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,直流电镀条件下,采用离子液体作为添加剂的基础上,加入 PANI 后,电极表面颗粒尺寸明显减小,但是存在表面颗粒大小不均,颗粒之间依然不够致密。从图 1(b)可以看出,使用双脉冲电流后,电极表面颗粒尺寸进一步减小,仅为几微米,大小均匀,颗粒间变得致密,这是加入 PANI 后,在电沉积初期,电极表面掺杂 PANI 颗粒,并与  $\text{PbO}_2$  共沉积,为电沉积提供了大量的形核点,在一定程度上抑制了晶粒的生长;此外与直流电沉积制的电极相比,

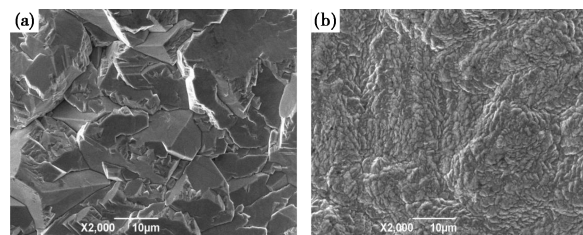


图 1 不同  $\text{PbO}_2$  电极的 SEM 图

[(a) $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ +PANI(直流);

(b) $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ +PANI(双脉冲电流)]

脉冲电沉积特别是双脉冲电沉积具有更高的瞬时电流密度,能够提高阳极沉积的过电位,反应驱动力增强,过电位越大,所需的形核功越小,晶核形成的几率越大,新晶核的数量越多,晶粒尺寸就越小。由于双脉冲电流具有反向溶解功能,能够在电沉积过程中溶解掉电极表面的毛刺结构,使电极表面更加致密平整,有利于提高电极稳定性。

## 2.2 XRD 分析

不同  $\text{PbO}_2$  电极的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,电极表面特征衍射峰与 ICCD 提供的粉末衍射数据集(PDF)提供的标准四方晶型  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  对照卡(No. 89—2805)吻合,3 种  $\text{PbO}_2$  电极的晶体结构均为四方晶型的  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ,表明在  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  混合电沉积溶液中添加离子液体  $[\text{Emim}]\text{BF}_4$  和 PANI,通过双脉冲阳极电沉积法可以在钛基上制得  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ;然而 3 种电极在结晶取向上有明显差别,添加离子液体后直流电沉积结晶的择优取向为(110),而加入 PANI 后,几乎所有对应特征峰强度都减小了,这是因为掺杂的固体颗粒,在电沉积  $\text{PbO}_2$  过程中与阳极表面不断发生碰撞,从而被吸附在阳极表面,干扰  $\text{PbO}_2$  的电结晶过程,使得  $\text{PbO}_2$  的结晶过程向单晶面的择优取向<sup>[18]</sup>;在双脉冲电流下制得的电极在取向(211)最强,说明脉冲电流能够调节电结晶过程,而在图中没有出现 PANI 的衍射峰,其原因可能是镀层中 PANI 以非晶态形式存在,或是因为铅的衍射峰较强而掩盖了 PANI 的衍射峰。

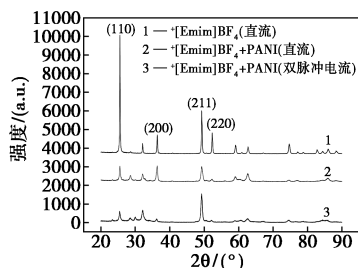


图2 不同  $\text{PbO}_2$  电极的 XRD 谱图

## 2.3 FT-IR 分析

Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极与 PANI 的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极的峰形与 PANI 的峰形总体上是相似的,从 PANI 的谱线可以看出,1553 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为醌环骨架振动峰,1475 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为苯环骨架振动峰,1305 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为与醌环有关的 C—N 伸缩振动峰,1244 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为苯环有关的 C—N 伸缩振动峰,1120 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为 N=Q=N 特征

振动峰,780 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰应为 1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动峰<sup>[19]</sup>;在 Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极的谱线中出现了 PANI 的特征峰,与 PANI 的谱线相比,Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极中各特征峰的位置发生了偏移,强度发生了变化,1475 $\text{cm}^{-1}$  苯环骨架振动峰、1305 $\text{cm}^{-1}$  醌环 C—N 伸缩振动峰、1244 $\text{cm}^{-1}$  苯环伸缩振动峰、1120 $\text{cm}^{-1}$  N=Q=N 特征振动峰、780 $\text{cm}^{-1}$  1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动峰分别移至 1460 $\text{cm}^{-1}$ 、1280 $\text{cm}^{-1}$ 、1230 $\text{cm}^{-1}$ 、1100 $\text{cm}^{-1}$  和 769 $\text{cm}^{-1}$ ,1553 $\text{cm}^{-1}$  醌环骨架振动峰没有出现在  $\text{PbO}_2$ -PANI 的谱线中,可能是因为 Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极中 PANI 的含量较少,这说明 PANI 与  $\text{PbO}_2$  共同电沉积没有破坏有机物 PANI 的结构,PANI 存在于电极镀层中。

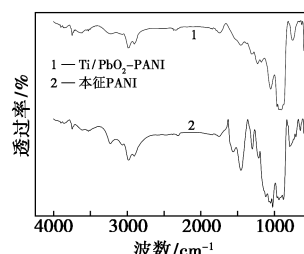


图3 Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极与 PANI 的 FT-IR 谱图

## 2.4 电极的稳定性分析

不同  $\text{PbO}_2$  电极电位的变化曲线见图 4。从图可以看出,只添加离子液体,直流电沉积制备的电极在 140min 时电位急剧上升至 9V,表明此时电极已完全失活;而加入 PANI 后,电极在 1140min 时电位才急剧上升,表明添加 PANI 后极大地提高了 Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极的稳定性,使用双脉冲电沉积制得的 Ti/ $\text{PbO}_2$ -PANI 电极直到 1440min 时才出现电位的急剧上升,电极的稳定性进一步提高;对比 3 种  $\text{PbO}_2$  电极的表面形貌和晶体结构可以看到,尽管加入 PANI 后  $\text{PbO}_2$  结晶度降低了,但是 PANI 的加入以及双脉冲电流的使用,有效改变了镀层的结构,增加了电极表面致密性,使电极寿命得到提高。

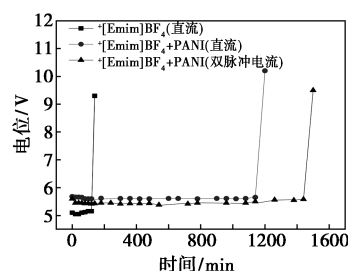


图4 不同  $\text{PbO}_2$  电极电位的变化曲线图

## 2.5 电极的电化学性能分析

在模拟含有机污染物水溶液条件下,不同  $\text{PbO}_2$  电极的循环伏安曲线见图 5。从图可以看出,双脉冲电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  电极和直流电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  电极的循环伏安曲线出现了氧化峰,表明有机物被  $\text{PbO}_2$  阳极直接氧化,而直流电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  电极的循环伏安曲线没有出现氧化峰,表明有机物并非被  $\text{PbO}_2$  阳极直接氧化,而是被电解产生的活性氧化物质所间接氧化。直流电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  电极、直流电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  电极和双脉冲电镀制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  电极的析氧电位分别为 1.63V、1.68V 和 1.70V,析氧电位正向位移,有利于提高电解废水的效率。

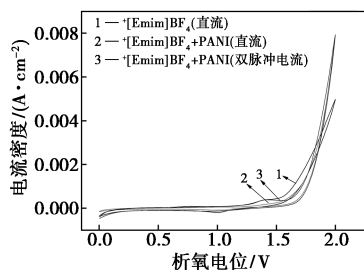


图 5 不同  $\text{PbO}_2$  电极的循环伏安曲线图

## 3 结论

(1)在  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  电沉积液中同时加入离子液体 ( $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ) 和 PANI,采用双脉冲电流制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  复合电极,比其他工艺制得的电极寿命提高了 9 倍。

(2)PANI 的加入使电极表面颗粒尺寸明显减小,使用双脉冲电流制得的电极表面颗粒尺寸最小,也更加致密。

(3)PANI 的加入增加了  $\text{PbO}_2$  电极的析氧电位,特别是采用双脉冲电流制得的  $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-PANI}$  复合电极,析氧电位更高达到 1.70V,有利于提高电极降解废水的效率。

## 参考文献

- [1] Andrade L S, Ruotolo L A M, Rocha-Filho R C, et al. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$  electrodes in the electrooxidation of the blue reactive 19 dye in simulated textile wastewater [J]. Chemosphere, 2007, 66 (11): 2035-2043.
- [2] Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(1): 11-41.
- [3] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution [J]. Water Research, 2003, 37(10): 2399-2407.
- [4] Liu Y, Liu H, Ma J, et al. Investigation on electrochemical properties of cerium doped lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1352-1360.
- [5] An H, Li Q, Tao D, et al. The synthesis and characterization of  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  electrodes; the influence of morphology caused by different electrochemical deposition time [J]. Applied Surface Science, 2011, 258(1): 218-224.
- [6] Li X, Pletcher D, Walsh F C. Electrodeposited lead dioxide coatings [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40 (7): 3879-3894.
- [7] 王雅琼, 顾彬, 许文林, 等. 钛基  $\text{PbO}_2$  电极上苯酚的电化学氧化 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(5): 874-878.
- [8] Ghaemi M, Ghafouri E, Neshati J. Influence of the nonionic surfactant triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode [J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 550-562.
- [9] 金炳勋, 谢宏伟, 毛景, 等. 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐离子液体中铈电沉积行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41 (5): 881-912.
- [10] 于丽花, 薛娟琴, 蒋朦, 等. 离子液体对  $\text{PbO}_2$  电极电化学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(8): 1932-1936.
- [11] Tong S P, Ma C A, Feng H. A novel  $\text{PbO}_2$  electrode preparation and its application in organic degradation [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(6): 3002-3006.
- [12] 蔡林涛, 姚士冰, 周绍民. 表面活性剂对苯胺电聚合的影响 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 17(2): 269-273.
- [13] Camalet J L, Lacroix J C, Nguyen T D, et al. Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 485(1): 13-20.
- [14] 王静毅, 胡熙恩. 脉冲电镀制备钛基二氧化铅电极 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(6): 540-543.
- [15] 姚素薇, 刘春松, 张卫国, 等. 双脉冲电沉积制备 Ni-聚苯胺复合电极及其析氢性能的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 1-4.
- [16] 赵海鹏, 姜长印, 何向明, 等. 电沉积法制备锂离子电池用复合锡基合金负极 [J]. 金属学报, 2007, 43(7): 775-779.
- [17] 周小卫, 沈以赴, 顾冬冬. 双脉冲电沉积纳米晶 Ni-CeO<sub>2</sub> 复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能 [J]. 金属学报, 2012, 48 (8): 957-964.
- [18] Zhou J, Xu R, Chen B. Study on electrochemical properties of Al/Pb-PANI-WC inert anodes [J]. Advanced Science Letters, 2011, 4(3): 1225-1229.
- [19] 杨渊, 刘小珍, 宋玲玲, 等. 不同掺杂态聚苯胺的合成及其红外光谱的研究 [J]. 上海应用技术学院学报 (自然科学版), 2007, 7(1): 18-22.

收稿日期: 2017-03-06

修稿日期: 2018-04-19