

研究论文

改性 Ti/PbO₂ 电极研究进展

尔古阿沙¹, 高官金^{1,2}, 刘强兵¹, 蒋新宇^{1*}

摘要 Ti/PbO₂ 电极具有低成本、耐腐蚀性强等优势, 广泛用于有机化合物的电催化氧化领域。然而, 传统的 Ti/PbO₂ 电极在实际应用中存在电流效率低、活性层比表面积小、电催化性能弱、使用寿命短等问题。从 Ti/PbO₂ 电极发展的角度, 介绍了近年来在 Ti 基体表面刻蚀改性和形状调节、中间层改性、表面 PbO₂ 活性层构建及掺杂改性 3 个方面的重要研究成果, 分别聚焦基体改性增强界面结合、引入新型中间层提升导电与稳定性以及活性层掺杂改性优化催化性能。在系统梳理这些成果的基础上, 从电极结构稳定性与催化活性协同增强的角度, 归纳并提出了提升 Ti/PbO₂ 电极综合电化学性能: 一是优化基体刻蚀参数与形状设计, 构建粗糙且均匀的表面结构, 强化基体与中间层的结合强度; 二是筛选适配性优良的中间层材料, 抑制界面反应与氧化膜生成, 提升电荷传输效率; 三是精准调控活性层晶型结构, 合理掺杂金属或非金属元素, 实现催化活性与稳定性的同步提升。最后, 对 Ti/PbO₂ 电极的发展趋势进行了展望, 预计未来将在电极材料改性、结构优化等方面取得关键突破, 以进一步提升其电化学性能与稳定性, 同时拓展其在复杂体系中的规模化应用范围, 加速其工业化进程。

关键词 Ti/PbO₂ 电极; 电催化氧化; 掺杂改性; 钛阳极

风能、太阳能、水力发电等可再生能源的快速发展, 加快了全球电力系统的建设, 极大促进了电催化氧化技术的发展^[1]。高级氧化过程作为电催化氧化技术的核心方法, 可产生强氧化自由基, 通过加成、取代等反应降解水体大分子难降解有机物, 实现其低毒小分子转化或完全矿化^[2]。因此, 电催化氧化是一种可有效控制环境污染的高级氧化技术, 因具有操作简便、高效、无污染、可持续性等优异的特点而受到广泛关注, 已应用于染料废水、造纸废水等各类废水的处理^[3-5]。电极材料是电催化氧化技术的关键^[6]。常见的电极材料有掺硼金刚石电极^[7]、碳纳米管电极^[8]、石墨电极^[9]、IrO₂ 电极^[10]、RuO₂ 电极^[11]、SnO₂ 电极^[12]、

PbO₂ 电极^[13]等。在众多的金属氧化物电极中, PbO₂ 电极因成本低、导电性好、耐化学性强、高的析氧电位、良好的化学稳定性等优点而备受关注^[14-16]; 同时, PbO₂ 电极表面产生的·OH 自由基可直接与有机污染物反应, 使有机污染物最终分解为 H₂O 和 CO₂^[17]。因此, PbO₂ 电极是最具应用前景的金属氧化物电极。然而, PbO₂ 电极在实际应用中也存在脆性和容易失活等问题, 因此对其改性显得尤为重要^[18]。

迄今为止, PbO₂ 电极一般由金属基体材料、PbO₂ 活性层及活性层掺杂剂组成, 部分还有可提升电催化性能的中间层。常见的金属基体材料有 Ti(钛)、Zr(锆)、Pt(铂)、Ni(镍)、Ta(钽)等, 而 Ti 基体被认为是制造 PbO₂ 电极的最佳基体材料^[19]。Ti 基体具有一定的机械强度、耐腐蚀性强、价格低廉, 且其膨胀率与 PbO₂ 相似, 可有效预防温度对 PbO₂ 活性层脱落的影响^[20]。

1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083

2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀枝花 617000

收稿日期: 2024-03-04; 修回日期: 2024-09-04

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金课题(2022P4FZG07A)

作者简介: 尔古阿沙, 硕士研究生, 研究方向为层状多孔钛基涂层电极的制备及其应用, 电子信箱: 232311041@csu.edu.cn; 蒋新宇(通信作者), 教授, 研究方向为层状多孔钛基涂层电极设计、制备及其电催化理论基础研究和纳米材料在电化学分析及吸附上的应用, 电子信箱: jiangxinyu@csu.edu.cn

引用格式: 尔古阿沙, 高官金, 刘强兵, 等. 改性 Ti/PbO₂ 电极研究进展[J]. 科技导报, 2026, 44(5): 103-111; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.03.01055

此外, Ti/PbO_2 电极具有低成本、析氧过电位高、耐腐蚀性强等优势^[21]。但 Ti/PbO_2 电极也存在电流效率低、铅离子易泄漏、电催化能力不足、附着力差而导致的 PbO_2 活性层脱落等问题^[22]。长期使用 Ti/PbO_2 电极电催化氧化有机污染物时, 电解质溶液会侵蚀、溶解电极表面的 PbO_2 活性层, 最后使得 Ti 基体表面被氧化成弱导电性的 TiO_2 , 从而加速 PbO_2 活性层脱落, 减少电极的使用寿命, 降低电极的电催化活性, 这也使 Ti/PbO_2 电极在实际应用推广中受到极大限制^[13]。

针对 Ti/PbO_2 电极在电催化氧化降解有机污染物中存在的问题, 研究人员一直致力于 Ti/PbO_2 电极的改性工作, 旨在制备出电催化活性强、使用寿命长、应用范围广的新型 Ti/PbO_2 电极。近年来, Ti 基体表面刻蚀及形状改性、适合的中间层选择及 PbO_2 活性层表面掺杂是 Ti/PbO_2 电极的主要改性方向。本文也将从以上 3 个方面简要总结近年来 Ti/PbO_2 电极的最新研究进展。

1 Ti 基体改性

Ti 基体改性可分为 Ti 基体表面刻蚀改性与钛基体形状改性 2 个方向。钛基体表面刻蚀的主要步骤为抛光打磨、碱洗去脂、酸蚀; 而钛基体形状调节方面的研究较少, 传统的 Ti/PbO_2 电极的钛基体形状只有平面多孔钛板结构与网状结构 2 种。

1.1 Ti 板基体表面刻蚀

常规多孔钛板基体的主要制备流程: 先用不同目数的砂纸抛光 Ti 基体, 再用 NaOH 碱洗脱脂, 最后用草酸溶液等刻蚀液刻蚀钛基体形成凹凸不平的粗糙表面^[23]。该流程虽然操作简单, 但需多次抛光打磨, 碱

洗时间及草酸刻蚀时间多为几个小时, 耗时耗力。为尽量解决上述问题, 笔者课题组尝试改进刻蚀工艺流程: 将 Ti 基体 ($2\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 0.1\text{ mm}$) 放入丙酮中超声清洗 40 min, 随后取出并晾干备用; 将质量分数为 20% 硫酸和 15% 酒石酸溶液按体积比为 2:1 混合制备的混酸溶液加热到 100°C , 放入 Ti 基体刻蚀 60 min; 待刻蚀结束, 取出 Ti 基体并用去离子水清洗数次, 置于滤纸上, 在室温下干燥, 即可获得界面粗糙度可控、分布均匀的刻蚀 Ti 基体(图 1)。由图 1 可知, 钛基体表面的粗糙结构有望增大其与中间层或活性层之间的附着力, 可有效延长电极的使用寿命; 该结构也可增大 Ti 基体上活性层的面积, 从而提供更多的活性位点, 产生更多的羟基自由基, 有效提高其对有机污染物的降解效率。

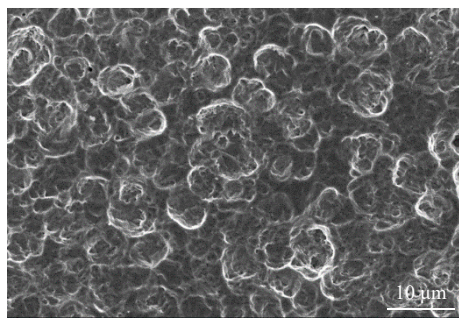


图 1 硫酸与酒石酸混合溶液刻蚀 Ti 基体的扫描电镜图像

1.2 Ti 基体形状调节

除了以钛片为基体材料之外, 钛网也可作为金属氧化物电极的基体材料。与传统的钛板相比, 钛网具有负载量大、传质面积大等优点^[24]。Liu 等^[25]采用钛网为基体材料, 通过电沉积法制备了新型钛网基 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ 电极, 在 Sn 与 Pb 的比例为 0.5:1 时, 其电催化氧化活性最佳(图 2^[25])。钛网也可用于铅酸电池的阳

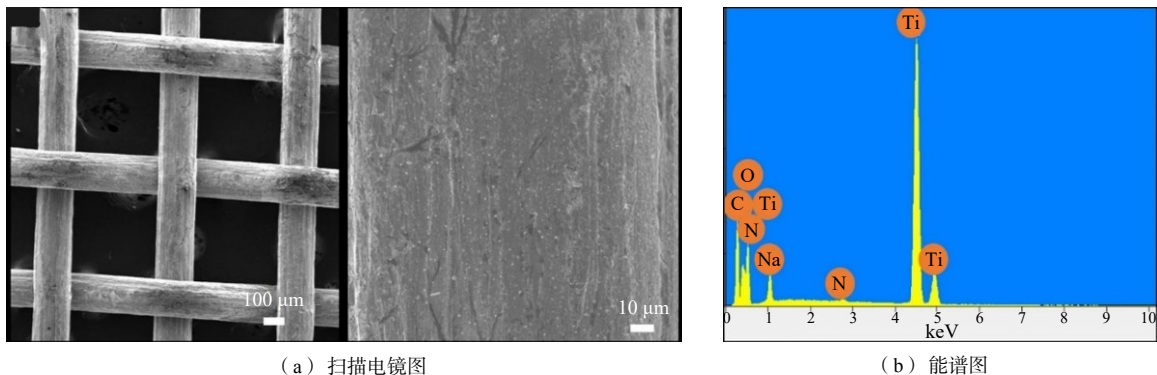


图 2 新型钛网基 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ 电极的扫描电镜图与能谱图

极材料,如 Liu 等^[26]设计了适用于铅酸电池正极的钛网板栅材料,该钛网板栅具有耐腐蚀、质量轻等特点,减轻了铅酸电池的质量;在放电率为 0.5 C、放电深度为 100% 的条件下,钛网正极板栅的循环寿命达到了 185 次,是已报道数据的 3 倍,显著提高了铅酸电池的能量密度和循环寿命(图 3^[26])。

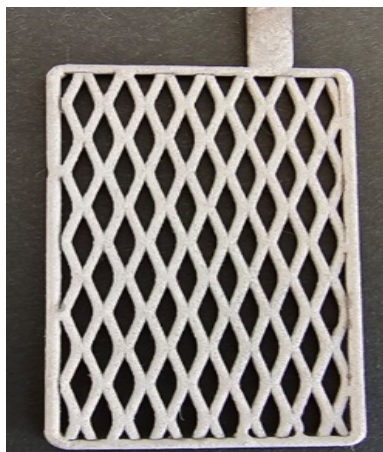


图 3 钛网板栅材料结构示意图

此外, García-Espinoza 等^[27]在 2016 年报道了一种圆筒网状形结构的 Ti/PbO_2 电极,并将该电极用于电催化氧化降解水溶液中的卡马西平污染物,在最佳实验条件下,污染物的去除率达到 83.90%。除此以外,鲜有文献报道圆筒网状形钛电极。推测将钛基体设计成圆筒、圆柱、空心或实心的半球型、空心或实心的球型等单层曲面形状,有望降低电极制备难度,延长电极使用寿命,可能是钛基体形状调节的重要研究方向。

2 中间层改性

传统的 Ti/PbO_2 电极因涂层界面存在内应力,电解时活性层容易产生裂缝,从而导致活性层脱落,造成基体钝化和电极失活。添加合适的中间层不仅可以降低沉积层间的内应力,还可以提升电极的耐腐蚀性、化学稳定性和使用寿命^[28-29]。常见的锡锑氧化物中间层和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 中间层能提升电极的使用寿命,但在实际应用中尚存在电催化能力不足等问题^[29]。因此,研究人员常常利用沉积层掺杂等方式来提升电极的电催化氧化性能^[30-31]。除此之外,开发新型的中间层也能解决实际应用中电催化能力不足等问题。

近年来,不少研究人员聚焦 Ti/PbO_2 电极的中间

层改性,引入新型中间层,改变传统中间层制备方式,试图寻找既能延长电极使用寿命,又能提升电催化性能的新型中间层。Tang 等^[32]通过电弧喷涂技术引入 TiN 中间层,发现 TiN 中间层的表面粗糙度大,可增强活性层与 Ti 基体间的结合力,实现 PbO_2 活性层更快的沉积速率和更细的晶粒,产生更多的活性位点(图 4^[32])。在相同条件下, $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{PbO}_2$ 电极的苯酚去除率达 85.2%,高于 Ti/PbO_2 电极的 30.6%,但与其他含有中间层的 PbO_2 电极相比,该电极的苯酚去除率并不算高。因此,为了进一步提升电极的电催化性能,该课题组使用相同的技术制备了 TiN 与 ZrN 的共溶物为中间层的 $\text{Ti}/(\text{Ti}, \text{Zr})\text{N}/\text{PbO}_2$ 电极,该电极在 20℃、pH 值为 7、电流密度为 20 mA/cm^2 的条件下,电解含有 200 mg/L 羟氯喹的废水 3 h 后,去除率可达 95.85%,且加速寿命是 Ti/PbO_2 电极的 11.8 倍^[33]。Man 等^[34]通过电泳沉积(electrophoretic deposition, EPD)将高导电性的 MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, T_x 代表表面末端基团)作为中间层引入 Ti/PbO_2 电极中,结果表明,该中间层显著提升了电极的电催化性能,在 30℃、pH 值为 7、电流密度为 30 mA/cm^2 的条件下,电解 3 h 后,对碱性品红的去除率接近 100%(图 5^[34])。Liu 等^[35]将氮掺杂碳点(N-CD)引入 PbO_2 电极中,所制备的电极也可高效降解亚甲基蓝溶液。

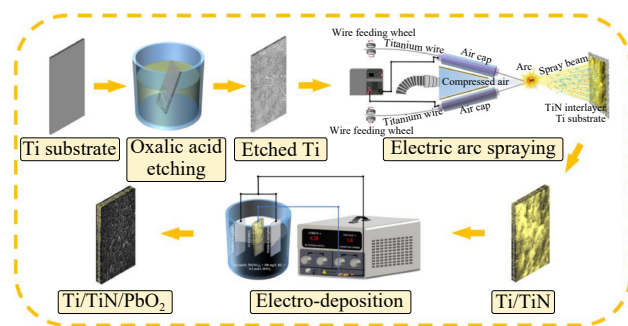


图 4 $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{PbO}_2$ 电极的制备

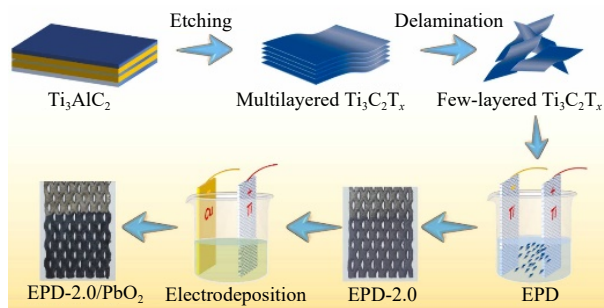


图 5 电泳沉积制备的 EPD-2.0/ PbO_2 电极

金属氧化物作为中间层也是 Ti/PbO₂ 电极改性的重要方向。其中, PbO₂ 与 SnO₂ 晶体结构都属于四方晶系^[36]。SnO₂ 是一种 n 型半导体并能促进活性氧物质的生成, 掺杂 Sb 的 SnO₂ 的稳定性和导电性都能得到显著提高, 且作为 Ti/PbO₂ 电极的中间体, 还能阻止活性氧物质向 Ti 基体扩散, 有效避免 Ti 基体生成 TiO₂ 而造成的沉积层脱落和电极失效^[37]。基于此, 研究人员试图将其他元素掺杂到 SnO₂ 中, 从而制备成新型的中间层, 提升电极的电催化氧化性能。张端端^[38]制备了 Cs 掺杂的 SnO₂ 中间层, 因 Cs 取代部分 Sn 后, 诱导了 SnO₂ 的晶格变形, 导致 β -PbO₂ 沿 (200) 晶面优先生长并在 β -PbO₂ 晶格中产生更多的点缺陷, 从而加快电极界面的电子转移速率; 同时, 与传统的 Ti/Sb-SnO₂/β-PbO₂ 电极相比, Cs-SnO₂ 中间层也有利于形成粒径更小、更致密的 PbO₂ 活性层, 暴露了更多的活性位点。因此, Cs-SnO₂ 中间层能显著提升 Ti/PbO₂ 电极的电催化性能。除此之外, Man 等^[39]针对传统热分解法制备中间层存在环境污染等问题, 提出了水热法制备具有良好导电性的三维 Sb 掺杂的 SnO₂ 纳米花中间层的策略, 该中间层将电极的使用寿命从 30.1 h 提高到 80.3 h (图 6^[39])。

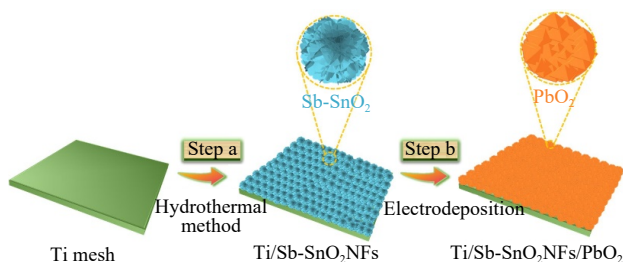


图 6 Ti/Sb-SnO₂NFs/PbO₂ 电极的制备

3 PbO₂ 活性层改性

研究发现, PbO₂ 活性层的掺杂和表面活性剂修饰, 不仅可以提升电催化性能, 还能延长电极的使用寿命。常见的掺杂剂有金属元素、含碳材料、活性颗粒、表面活性剂等。根据掺杂因素的不同, 可以分为单物种掺杂改性和多物种掺杂改性。

3.1 单物种掺杂改性

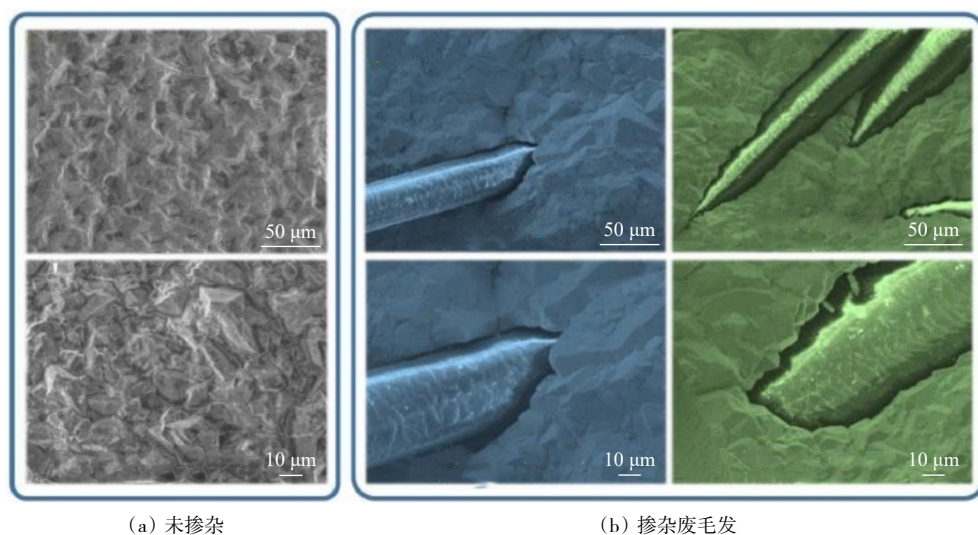
随着电极制备技术的发展, 单物种掺杂改性方面的研究也在不断发展。其中, 金属元素掺杂一直都是

研究热点。稀土元素具有特殊的 f 轨道结构、离子半径大、氧导电率高等优势, 被广泛用于 Ti/PbO₂ 电极活性层的掺杂, 可以改性电极的形貌, 增大电极的面积, 从而提升电极的耐腐蚀性、电催化降解性能及延长电极寿命^[36,40]。Chen 等^[41]将 La 掺杂到 PbO₂ 活性层中, 制备了 Ti/PbO₂-La 电极, 该电极在电极距离为 2 cm、电流密度为 30 mA/cm²、0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中, 电催化降解 2 h, 头孢他啶的去除率可达 96.12%。魏春丽等^[42]研究了稀土元素 Er 的 5 种不同掺杂比例的 PbO₂ 电极, 发现 Er 的掺杂生成新的 PbO₂ 晶体的成核中心, 晶核数量增加, 进一步阻止了 PbO₂ 晶体的长大, 且掺杂比例为 2.0% 的电极表面裂缝较少, 晶粒尺寸较小且均匀致密, 电催化活性最佳。除了稀土元素掺杂的研究外, 其他金属元素也被广泛应用于 PbO₂ 活性层的改性。Wang 等^[43]将 In 掺杂到 PbO₂ 活性层中, 发现 Ti/In-PbO₂ 电极由于活性层结构致密且晶粒细小, 比表面积大, 产生 ·OH 自由基的活性位点多, 电催化活性最好。El Aggadi 等^[44]通过电沉积技术将 Fe³⁺ 掺杂到 PbO₂ 活性层中, 能提高电极的析氧电位, 实现了活性黄 14 的高效降解。将 Ag 掺杂到 PbO₂ 活性层中, 也可在中性条件下实现高效的析氧反应^[45]。

研究表明, 将高导电性、高稳定性的含碳材料掺杂到 PbO₂ 活性层, 能降低沉积层的内应力, 影响活性层的形貌及电催化活性。李晓良等^[46]通过电沉积法将活性碳纤维以“镶嵌”的方式掺杂于 PbO₂ 活性层表面。结果表明, 电极的析氧过电位、·OH 自由基产生速率、稳定性都得到了提高。Shao 等^[47]将原料易得、价格低廉的废毛发掺杂到 PbO₂ 活性层, 发现掺杂了 0.5 mg/cm² 毛发的电极, PbO₂ 的晶体择优生长, 减少了粒径, 增加了电极表面的粗糙度和表面活性位点, 降低了电极阻抗, 且毛发还影响了苯酚等污染物降解过程的中间产物(图 7^[47])。此外, Duan 等^[48]报道了一种沸石掺杂的 PbO₂ 电极, 研究结果表明, 掺杂沸石可有效提高 PbO₂ 电极的析氧过电位和活性位点的数量, 从而提高 ·OH 自由基的产量和间硝基苯酚的降解效果。

3.2 多物种掺杂改性

活性层的表面形貌、化学成分、电子结构等决定了 Ti/PbO₂ 电极的电催化性能^[49]。因此, 多物种掺杂也是改性 Ti/PbO₂ 电极的研究热点。Gao 等^[50]采用共

图7 Ti/PbO₂ 电极的扫描电镜图

沉积法将少量的 Ce 和 Bi 掺杂到 Ti/PbO₂ 电极中,与未掺杂的 Ti/PbO₂ 相比, Ti/PbO₂-Ce-Bi 电极的加速寿命时间提高了 108.33%, 盐酸多西环素的降解效率提高了 43.62%, 电化学阻抗降低了 17.91%。Wang 等^[51]利用碳化硼(B₄C)高导电性、高热稳定性、耐腐蚀性等特性,将 B₄C 与 Ce 共掺杂 PbO₂ 活性层中,制备了 Ti/PbO₂-B₄C-Ce 电极,该电极在 pH 值为 9、电流密度为 20 mA/cm²、0.15 mol/L Na₂SO₄ 溶液的条件下,进行了四环素(150 mL, 20 mg/L)废液的电化学降解实验。结果表明,四环素在 30 min 内几乎被完全降解,且该电极的使用寿命是 Ti/PbO₂ 电极的 2.4 倍。除此之外,文献中还报道了多种新型复合材料的共掺杂改性的 Ti/PbO₂ 电极研究^[52-56],主要包括:氮化硼(BN)与 Sm 的复合材料, Si₃N₄、炭黑与 Fe³⁺的复合体系, 3,4-乙烯二氧噻吩聚合物(PEDOT)与 Cr 的复合物,以及碳纳米管(CNT)与 Sb-SnO₂ 的复合材料。因此,将导电物质与金属元素、金属氧化物等共掺杂改性 PbO₂ 活性层也将是 Ti/PbO₂ 电极改性的重要方向。

表面活性剂也能影响 PbO₂ 活性层的电沉积过程,影响活性层的晶粒大小,因此,常与其他掺杂剂共同修饰 PbO₂ 电极,以便提升电极性能。Chen 等^[57]以垂直排列的 TiO₂ 纳米管(TiO₂NTs)为中间层,采用电沉积法制备了高疏水性的聚四氟乙烯(PTFE)掺杂的 PbO₂ 电极。结果表明,与 Ti/PbO₂ 电极和 Ti/TiO₂NTs/PbO₂ 电极相比, Ti/TiO₂NTs/PbO₂-PTFE 电极具有更强的表面疏水性、较低的电化学阻抗值、较高的析氧电位及更多的活性位点,可高效降解苯二甲酸二丁

酯。Yan 等^[58]以 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 为基体,采用电沉积法将表面活性剂 OP-10 和还原氧化石墨烯(rGO)修饰于 PbO₂ 电极上, rGO 的掺杂使 PbO₂ 活性层更加紧凑致密,提高了析氧过电位,该电极可高效降解染料类废水,具有良好的工业应用前景(图 8^[58])。

4 结论与展望

Ti/PbO₂ 电极具有广阔的工业应用前景。为了推动 Ti/PbO₂ 电极在实际应用中的发展,研究人员从 Ti 基体形状及表面刻蚀改性、选择适合的中间层及 PbO₂ 活性层表面掺杂 3 个方面进行了深入的研究。结果表明,将 Ti 基体制备成平面多孔钛板结构与网状结构,可有效增大电极的比表面积,增加电催化活性位点;添加新型的陶瓷导电类中间层、含有掺杂元素的 SnO₂ 中间层及改变中间层的结构,不仅可以降低沉积层间的内应力,还可以提高电极的稳定性、电催化活性及使用寿命;以金属元素、含碳材料、活性颗粒、表面活性剂等对 PbO₂ 活性层进行掺杂时,掺杂剂影响活性层的电沉积过程,改变电极形貌,增加电催化活性位点,提升电极的电化学性能。

Ti 基体结构与表面形貌调节、中间层改性、PbO₂ 活性层表面掺杂改性及 3 个方面相结合改性,将是 Ti/PbO₂ 电极改性研究的重点和热点。将 Ti 基体设计成曲面结构、混酸刻蚀 Ti 基体、新技术引入新型中间层、高导电性高稳定性物质掺杂活性层将会进一步推动新型 Ti/PbO₂ 电极的发展。随着电极制备技

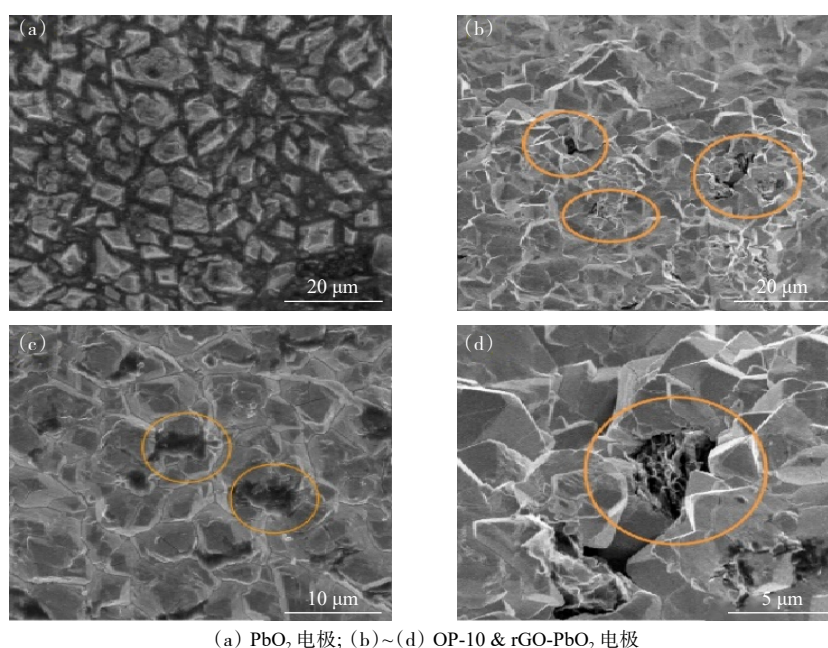


图8 PbO₂ 电极和 OP-10 & rGO-PbO₂ 电极的扫描电镜图(标记的是 rGO)

术的发展,降低电极制备成本、减少电极制备步骤、改进电极制备方式、提升电极性能、电化学氧化与超声等其他技术相结合,有望拓展 Ti/PbO₂ 电极的应用范围及工业化应用,这也是未来的发展趋势。

参考文献(References)

- [1] Ling J H, Yang H T, Tan Y H, et al. Review and prospects of numerical simulation in electrochemical metallurgy[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 129: 24–37.
- [2] 王斌, 李文嘉, 王涛, 等. 河湖水体新污染物赋存特征、去除技术及防控对策[J]. 科技导报, 2024, 42(11): 6–17.
- [3] Yu N C, Cao H F, Hong X T, et al. Comparison of Ti/PbO₂ electrode and Ti/RuO₂-IrO₂ electrode on their electrochemical performance[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(7): 2011–2020.
- [4] Vymyslick F, Heřt J, Fischer J, et al. Comparison of electrochemical and chemical approaches to forced oxidative degradation studies: Abacavir case study[J]. Results in Chemistry, 2024, 7: 101336.
- [5] Zhang Z T, Yi G Y, Li P, et al. Electrochemical oxidation of hydroquinone using Eu-doped PbO₂ electrodes: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 895: 115493.
- [6] Pei D Y, Bao J P, Liang C, et al. Facile fabricate of F-doped lead dioxide electrode coating onto porous 3D titanium plate for advanced lead-carbon hybrid capacitor[J]. Materials Letters, 2020, 280: 128553.
- [7] Brosler P, Neto M, Silva R F, et al. Customized boron-doped diamond electrodes for efficient water treatment *via* HF-CVD parameter optimization[J]. Diamond and Related Materials, 2024, 141: 110595.
- [8] Ferreira M, Kuzniarska-Biernacka I, Fonseca A M, et al. Electrochemical oxidation of amoxicillin on carbon nanotubes and carbon nanotube supported metal modified electrodes[J]. Catalysis Today, 2020, 357: 322–331.
- [9] Jiang W L, Jiang F J, Zhang J X, et al. Novel strategy for cathode in iron-lead single-flow battery: Electrochemically modified porous graphite plate electrode[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 80: 110274.
- [10] Li H, Zhang J H, Du Y Q, et al. Electrochemical activation of peroxydisulfate using an IrO₂ electrode for the efficient degradation of acid orange 74: Mechanisms of different activation methods[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104208.
- [11] Liu R Q, Wang L, Wu R Q, et al. Active-chlorine-mediated oxidation of 5-fluorouracil on a hierarchically ordered macroporous RuO₂ electrode[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134728.
- [12] Meng J, Geng C, Wu Y, et al. Comparing the electrochemical degradation of levofloxacin using the modified Ti/SnO₂ electrode in different electrolytes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 944: 117633.
- [13] Wang K, Xing X, Liu W, et al. Fabrication of a novel PbO₂ electrode with rare earth elements doping for p-nitrophenol

- degradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109513.
- [14] Zhao B, Yu H B, Lu Y, et al. Polyethylene glycol assisted synthesis of a praseodymium-doped PbO_2 electrode and its enhanced electrocatalytic oxidation performance[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 100: 144–150.
- [15] Weng M L, Huang M Q. Electrochemical oxidation of tetracaine hydrochloride using a transition metal doped PbO_2 electrode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(12): 11720–11729.
- [16] He Z, Hayat M D, Huang S F, et al. PbO_2 electrodes prepared by pulse reverse electrodeposition and their application in benzoic acid degradation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 812: 74–81.
- [17] Rahmani A, Shabanloo A, Shabanloo N. A mini-review of recent progress in lead dioxide electrocatalyst for degradation of toxic organic pollutants[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 27: 101311.
- [18] Yu H B, Sun X, Su T, et al. Preparation of nickel and sodium dodecyl sulfate Co-doped PbO_2 electrode and its enhanced electrocatalytic oxidation of tetracycline[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 298: 116890.
- [19] Hakimi F, Ghalkhani M, Rashchi F, et al. Pulse electrodeposition synthesis of $\text{Ti/PbO}_2\text{-IrO}_2$ nano-composite electrode to restrict the OER in the zinc electrowinning[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 111985.
- [20] 张文静. PEG改性 PbO_2 电极的制备及其在染料废水降解中的应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2023.
- [21] 岳文清, 倪月, 孙则朋, 等. 改性钛基 PbO_2 电极对有机污染物的降解性能: 以甲基橙和4-硝基苯酚为例[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(2): 706–716.
- [22] Dong L L, Zhuang Z, Dong G H, et al. A novel ZnFe_2O_4 intermediate layer for improving the electrocatalytic performance of Ti/Ce-PbO_2 anode toward Levofloxacin removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110865.
- [23] Wei J Q, Zhang Y Y, Ma J X, et al. Electrochemical detoxification of tetrabromobisphenol A-contaminated water using $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2\text{-Ce}$ anodic membrane[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 56: 104531.
- [24] 杨丙衡, 安路阳, 张立涛, 等. 中间层为聚吡咯的复合电极深度处理焦化废水[J]. *化工进展*, 2020, 39(10): 4256–4267.
- [25] Liu Y T, Gao C F, Liu L F, et al. Improved degradation of tetracycline, norfloxacin and methyl orange wastewater treatment with dual catalytic electrode assisted self-sustained Fe^{2+} electro-Fenton system: Regulatory factors, mechanisms and pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120232.
- [26] Liu D B, Lin N, Zhang W L, et al. Development of titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108880.
- [27] García-Espinoza J D, Gortáres-Moroyoqui P, Orta-Ledesma M T, et al. Electrochemical removal of carbamazepine in water with Ti/PbO_2 cylindrical mesh anode[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(5): 1155–1165.
- [28] 刘海涛, 陈玉石, 邸雪梅, 等. 用于测定化学需氧量的三维多孔钛复合电化学传感器的制备[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 246–250, 256.
- [29] 许阳春. 改性 PbO_2 电极对亚甲基蓝的电催化降解研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [30] Kang X Q, Wu J, Wei Z, et al. Modification of $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ electrode by active granules and its application in wastewater containing copper ions[J]. *Catalysts*, 2023, 13(3): 515.
- [31] Pan Y F, Luo Y F, Li C C, et al. Preparation and characterization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\alpha\text{-PbO}_2/\text{Ce-Nd-}\beta\text{-PbO}_2$ composite electrode for methyl orange degradation[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, 24(3): 545–555.
- [32] Tang C B, Liu Z L, Cui D D, et al. Enhancing the stability and electrocatalytic activity of Ti-based PbO_2 anodes by introduction of an arc-sprayed TiN interlayer[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 399: 139398.
- [33] Tang C B, Cui D D, Li Z G, et al. Electrooxidation degradation of hydroxychloroquine in wastewater using a long-acting Ti-based PbO_2 anode with an arc-sprayed (Ti, Zr)N interlayer[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139074.
- [34] Man S S, Luo D H, Sun Q, et al. When MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) meet Ti/PbO_2 : An improved electrocatalytic activity and stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128440.
- [35] Liu W L, Wu Y F, Yi G Y, et al. Carbonized nitrogen doped carbon dots functionalized PbO_2 electrode for efficient degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1319: 139453.
- [36] Dong H, Fu Y L, Wang P Q, et al. Degradation of chloramphenicol by $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ anodes and alteration in bacterial community and antibiotics resistance genes[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 301: 119031.
- [37] Wang Y C, Chen M, Wang C, et al. Electrochemical degradation of methylisothiazolinone by using $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\alpha, \beta\text{-PbO}_2$ electrode: Kinetics, energy efficiency, oxidation mechanism and degradation pathway[J]. *Chemical Engineer-*

- ing Journal, 2019, 374: 626–636.
- [38] 张瑞瑞. 金属改性Ti/PbO₂电极对典型抗生素废水的电催化氧化降解研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- [39] Man S S, Ge X T, Xu K, et al. Fabrication of a Ti/PbO₂ electrode with Sb doped SnO₂ nanoflowers as the middle layer for the degradation of methylene blue, norfloxacin and p-dihydroxybenzene[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 119816.
- [40] Liu H, Zhai L W, Wang P Q, et al. Ti/PbO(2) electrode efficiency in catalytic chloramphenicol degradation and its effect on antibiotic resistance genes[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(23): 15632.
- [41] Chen Z M, Du Y F, Yang G M, et al. Electrochemical degradation of the antibiotic ceftazidime by La doped modified PbO₂ electrode: Catalytic conditions and degradation pathway[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 943: 117620.
- [42] 魏春丽, 马勇, 吴燕红, 等. 不同剂量Er元素掺杂PbO₂电极的制备表征及其降解磺胺类抗生素[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1330–1341.
- [43] Wang Q, Tu S Q, Wang W Y, et al. Optimized Indium modified Ti/PbO₂ anode for electrochemical degradation of antibiotic cefalexin in aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127244.
- [44] El Aggadi S, Boutakiout A, Ennouhi M, et al. Electrodeposition of Fe-doped PbO₂ and its electrocatalytic application for removal of Reactive Yellow 14[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2025, 29(8): 3483–3494.
- [45] Li S M, Shi M, Wu C X, et al. Surface addition of Ag on PbO₂ to enable efficient oxygen evolution reaction in pH-neutral media[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 150043.
- [46] 李晓良, 路思佳, 郑兴, 等. 活性碳纤维修饰PbO₂电极的制备及其对阿莫西林的降解解毒研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(10): 3985–3992.
- [47] Shao D, Wang Z K, Zhang C P, et al. Embedding wasted hairs in Ti/PbO₂ anode for efficient and sustainable electrochemical oxidation of organic wastewater[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(3): 1288–1292.
- [48] Duan X Y, Li Y T, Sui X Y, et al. Electrochemical degradation of m-nitrophenol using an innovative zeolite modified PbO₂ anode: Electrode characterization, influence factors and degradation mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113682.
- [49] Zhang L C, Xu L, He J, et al. Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 192–201.
- [50] Gao G F, Zhang X, Wang P Q, et al. Electrochemical degradation of doxycycline hydrochloride on Bi/Ce Co-doped Ti/PbO₂ anodes: Efficiency and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108430.
- [51] Wang Z Y, Su R, Zhao M J, et al. B₄C/Ce co-modified Ti/PbO₂ dimensionally stable anode: Facile one-step electrodeposition preparation and highly efficient electrocatalytic degradation of tetracycline[J]. Chemosphere, 2023, 343: 140142.
- [52] Zhao M J, Yang M Q, Yang P L, et al. One-step electrodeposition preparation of boron nitride and samarium co-modified Ti/PbO₂ anode with ultra-long lifetime: Highly efficient degradation of lincomycin wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(43): 97195–97208.
- [53] Yu N C, Wang Y X, Cao H F, et al. Fabrication and characterization of a novel multilayer heterojunction Si₃N₄-PbO₂ nanocomposite electrode and its application on electrocatalysis degradation of sulfathiazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151851.
- [54] El Aggadi S, Kerroum Y, El Hourch A. Elaboration and characterization of Fe/C-doped lead dioxide-modified anodes for electrocatalytic degradation of Reactive Yellow 14[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53(1): 109–119.
- [55] Zhou Q, Liu D R, Yuan G Y, et al. Efficient degradation of phenolic wastewaters by a novel Ti/PbO₂-Cr-PEDOT electrode with enhanced electrocatalytic activity and chemical stability[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119735.
- [56] Yang C G, Zhao W P, Wang Z K, et al. New hierarchical Ti/SnO₂-PbO₂/CNT electrode: Enhanced electrochemical properties and improved electrochemical oxidation towards various real wastewaters[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58: 104889.
- [57] Chen Y S, Liao D X, Lin Y, et al. Electrochemical degradation performance and mechanism of dibutyl phthalate with hydrophobic PbO₂ electrode[J]. Chemosphere, 2022, 288: 132638.
- [58] Yan C H, Shen Y, Lu S, et al. Surfactant-assisted rGO-PbO₂ electrode to boost acrylamide degradation in industrial sewage[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(19): 7373–7383.

Research progress of modified Ti/PbO₂ electrode

ERGÜ Asha¹, GAO Guanjin^{1,2}, LIU Qiangbing¹, JIANG Xinyu^{1*}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China

Abstract Electrochemical oxidation technology is widely used in wastewater treatment for its economical, environmentally friendly and efficient advantages. In the field of electrochemical oxidation technology, Ti/PbO₂ electrode has become an important electrode material due to its inert substrate, easy preparation, low cost and excellent electrocatalytic performance. Ti/PbO₂ electrode realizes high-performance degradation of organic pollutants through direct electron transfer and indirect generation of active radicals such as ·OH on the surface of PbO₂ active layer. However, the conventional Ti/PbO₂ electrode suffers from low current efficiency, small specific surface area, weak electrocatalytic ability and short lifetime in practical applications. Therefore, researchers have been working on the modification of Ti/PbO₂ electrodes to produce new Ti/PbO₂ electrodes with high electrocatalytic activity, long life-time and wide range of applications. From the perspective of developing the Ti/PbO₂ electrode, this paper presents three significant recent research findings: surface etching, modification and shape control of the Ti substrate; modification of the intermediate layer; and construction and doping modification of the PbO₂ active layer on the surface. The respective aims of these studies are to enhance interfacial bonding through substrate modification, improve conductivity and stability by introducing novel intermediate layers, and optimise catalytic performance through doping modification of the active layer. Based on a systematic review of these achievements, we have summarized and proposed effective strategies to enhance the comprehensive electrochemical performance of Ti/PbO₂ electrodes from the perspective of synergistically improving electrode structural stability and catalytic activity. Firstly, substrate etching parameters and geometric design should be optimised to create a rough yet uniform surface structure, thereby strengthening the bond between the substrate and the intermediate layer. Secondly, intermediate layer materials with excellent compatibility should be screened for to suppress interfacial reactions and the formation of oxide films, thereby improving charge transport efficiency. Thirdly, the crystal structure of the active layer should be precisely controlled and rationally doped with metallic or non-metallic elements to achieve simultaneous improvements in catalytic activity and stability. Finally, the development trend of Ti/PbO₂ electrode is proposed. It is expected that key breakthroughs will be made in the modification of electrode materials and structural optimization in the future to further improve their electrochemical performance and stability, at the same time, it actively expands the scope of its large-scale application in complex systems and accelerates its industrialization process.

Keywords Ti/PbO₂ electrodes; electrocatalytic oxidation; doping strategies; titanium anode ●



(责任编辑 魏来)