

抗脱落铁基二氧化铅电极的研究

陈雅娴¹ 牟显庆² 陈咏梅¹ 万平玉^{1*} 杨俊佼¹

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 长安集团机械制造有限公司, 重庆 400021)

摘要: 采用3步阳极氧化法在铁片表面依次生成铁氧化膜、 -PbO_2 和 -PbO_2 , 制得结合牢固、抗脱落性能优良、具有 $\text{Fe/Fe}_x\text{O}_y/\text{-PbO}_2/\text{-PbO}_2$ 结构的铁基二氧化铅电极。采用 XPS、XRD、交流阻抗和扫描电镜对铁氧化膜组成、 -PbO_2 和 -PbO_2 的晶型及电化学活性、电极切面结构进行了分析表征。借鉴漆膜性能标准测试方法, 对铁基二氧化铅镀层的抗机械脱落性能进行了综合测试评价。研究发现, 预先将铁基体放在 4 mol/L KOH 水溶液中, 在温度 80 °C、阳极电流密度 60 mA/cm² 条件下, 使铁片表面预氧化生成一层棕红色的 Fe_3O_4 薄膜, 然后再依次阳极氧化电镀 -PbO_2 和 -PbO_2 , 能够获得抗机械脱落性好、电化学反应活性高的铁基二氧化铅电极。

关键词: 二氧化铅; 镀层; 抗脱落

中图分类号: O646; TQ153

铁基二氧化铅 (PbO_2) 电极由于具有氧化还原电位高、电化学极化小、质量轻、刚度好等特点, 因而可以考虑选作制备在短时间能够输出较大功率电能的储备电源的正极材料。铁基 PbO_2 电极能否用作储备电源正极材料的技术关键在于能否顺利解决镀层易脱落的问题。在铁基上电镀 PbO_2 , 必须统筹解决铁基氧化溶解问题, 以及 PbO_2 镀层本身固有的脆性问题, 只有这样才能使 PbO_2 镀层既能顺利镀上, 又能在较小的机械加工变形或一定的外力作用下不发生脱落, 同时还能避免 PbO_2 镀层在电池开始工作时与铁基体很快发生电偶腐蚀而脱落。显然, 在铁基表面预制一层相对稳定、和 PbO_2 层结合紧密的导电性铁氧化膜, 是能否制得牢固的抗脱落铁基 PbO_2 电极的关键。铁氧化合物 Fe_xO_y ($y/x = 1 \sim 1.5$) 组成结构的多样性和不确定性, 使得铁基的预氧化处理条件对铁基镀 PbO_2 电极的抗脱落性有显著影响。

本文重点对铁氧化膜的预制条件进行了研究, 优化得出了使 PbO_2 层结合牢固、抗脱落性好的铁基预氧化膜, 然后依次电镀 -PbO_2 层和 -PbO_2 层, 制得了融良好的抗机械脱落性能与良好的放电性能

于一身的铁基 PbO_2 电极。为了对 PbO_2 镀层的抗机械脱落性能进行较全面的量化评价, 本文借鉴漆膜性能标准测试方法, 采用漆膜附着力试验仪、漆膜圆柱弯曲试验仪和漆膜冲击试验器 3 种仪器, 对铁基 PbO_2 电极的镀层附着力、柔韧性和抗冲击性能进行了测试分级。

1 实验部分

1.1 铁基 PbO_2 电极的设计制备

1.1.1 主要试剂 KOH、 PbO 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、冰醋酸均为分析纯, 北京化学试剂公司。

1.1.2 电极制备工艺

(1) 铁片清净处理。将铁片经打磨、除油、清洗后, 放入 H_2SO_4 和 HCl (质量分数分别为 20%、10%) 混酸中酸侵蚀, 然后用去离子水清洗干净。

(2) Fe_xO_y 薄膜预制。铁片清净处理之后, 迅速带电浸入 KOH 电解液中, 控制电解温度和电流密度阳极电解 10 min。在优化本工艺技术参数的研究过程中, 主要考察了电解液浓度、电解温度和阳极电流密度 3 因素的影响, 其中电解液浓度设计了 2、4、6 mol/L KOH 3 水平实验, 电解温度设计了 55、70、80、90、100 °C 5 水平实验, 阳极电流密度设计了 20、40、60、80、100 mA/cm² 5 水平实验。

(3) 电镀 -PbO_2 。用 HNO_3 把 0.5 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 电解液的 pH 值调节至 (1.6 ± 0.2) , NaF 浓度调节至 0.2 g/L, 以不锈钢板为阴极, 在温度 55 °C、电流密度为 20 mA/cm² 的条件下电镀。

收稿日期: 2007-01-26

基金项目: 北京市自然科学基金(2073027)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: pywan@mail.buct.edu.cn

(4) 电镀 $-\text{PbO}_2$ 。在含 190 g/L PbO 、20 g/L HNO_3 、60 g/L 冰醋酸的电解液中,以不锈钢板为阴极,在 70 和 20 mA/cm^2 的条件下电镀。

1.1.3 不同铁基 PbO_2 电极的制备

(1) $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极。铁片清净处理 Fe_xO_y 薄膜预制 电镀 25 min $-\text{PbO}_2$ 层 电镀 15 min $-\text{PbO}_2$ 层。

(2) $\text{Fe}/-\text{PbO}_2$ 电极。铁片清净处理 电镀 40 min $-\text{PbO}_2$ 层。

(3) $\text{Fe}/-\text{PbO}_2$ 电极。铁片清净处理 电镀 40 min $-\text{PbO}_2$ 层。

(4) $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2$ 电极。铁片清净处理 Fe_xO_y 薄膜预制 电镀 40 min $-\text{PbO}_2$ 层。

(5) $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2$ 电极。铁片清净处理 Fe_xO_y 薄膜预制 电镀 40 min $-\text{PbO}_2$ 层。

1.2 电极材料表征

采用 X-射线光电子能谱仪 (Thermo VG ESCALAB 250X) 分析铁氧化膜的组成,扫描范围 0 ~ 1350.00 eV,Al 靶。

采用 X-射线粉末衍射仪 (日本岛津 6000 型) 测定 PbO_2 的晶体结构,Cu K 光源,电压 40 kV,电流 30 mA,连续扫描,扫描速度 5 (°)/min,扫描范围 3° 到 70°,石墨滤波。

采用场发射扫描电镜 (HITACHI, S 4700 型) 观察 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极的切面结构。

1.3 电极性能测试

1.3.1 镀层抗脱落性能 借鉴漆膜性能标准测试方法,分别采用漆膜附着力试验仪 (天津市材料试验机厂 QFE 型)、漆膜圆柱弯曲试验仪 (天津市精科材料试验机厂 QTY 型-32) 和漆膜冲击试验器 (天津市材料试验机厂 QCI 型),对相同厚度的电极片进行 PbO_2 镀层附着力、柔韧性、抗冲击性能测试。在相同的条件下实验,根据测试后电极片镀层的脱落程度,进行镀层抗脱落性能等级划分。1 级,镀层完好、不脱落;2 级,只有电极片边缘少部分镀层脱落;3 级,约 1/3 面积的镀层脱落;4 级,2/3 面积以上的镀层脱落。

1.3.2 电化学性能 在 25 的含 50 % HClO_4 的电解液中,以铅片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,铁基 PbO_2 电极为工作电极,采用 EG&G 398 电化学阻抗测试系统 (美国 EG&G 公司) 进行阻抗测试 (频率范围 100 kHz ~ 10 MHz)。相同三电极体

系下,采用电化学测试系统 CS300 (华中科技大学) 记录铁基 PbO_2 电极片的恒流 (30 mA/cm^2) 放电时的电压-时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 镀层结构对铁基 PbO_2 电极抗脱落性能的影响

首先对不同的方法电镀 PbO_2 电极进行了考察,结果如表 1 所示。其中 Fe_xO_y 薄膜预制条件均为 4 mol/L KOH 、70 、40 mA/cm^2 、10 min。从表 1 可以看出, $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PbO}_2$ 结构的电极抗脱落性能优于 Fe/PbO_2 结构的电极,即直接在铁基体上电镀 $-\text{PbO}_2$ 或 $-\text{PbO}_2$ 都难以获得牢固的 PbO_2 镀层,而在铁基表面预制一层 Fe_xO_y 薄膜有利于制得相对比较牢固的 PbO_2 镀层,并省略传统的中间层预镀镍工序^[1]。很明显, $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2$ 电极结构和 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极结构具有较好的抗脱落性能,后者因为可能具有更好的放电性能 (参见图 6) 而作为首选的最佳电极结构。本文采取的 3 步氧化法十分有利于提高 PbO_2 电极的结合力,一方面 Fe_xO_y 薄膜增强了铁基体与 PbO_2 镀层的结合;另一方面,先镀 $-\text{PbO}_2$ 后镀 $-\text{PbO}_2$ 的双层结构很好地释放了 PbO_2 镀层中的沉积应力,使得电极的抗脱落性能有所提高。但是表中的结果还不够理想,为此需通过优化 Fe_xO_y 薄膜预制条件和 PbO_2 的电镀条件来进一步完善制备工艺。

表 1 不同镀层结构的 PbO_2 电极抗脱落性能

Table 1 Adhesion of lead dioxide electrodes with different electrodeposited structures

实验号	镀层结构	附着 力/级	柔韧 性/级	抗冲击 性/级
1	$\text{Fe}/-\text{PbO}_2$	4	4	4
2	$\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2$	3~4	3~4	4
3	$\text{Fe}/-\text{PbO}_2$	3~4	3~4	4
4	$\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2$	2~3	2~3	3~4
5	$\text{Fe}/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$	3	3~4	4
6	$\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$	2~3	2~3	3~4

2.2 Fe_xO_y 薄膜预制条件对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极抗脱落性能的影响

2.2.1 Fe_xO_y 薄膜预制温度 在 4 mol/L 的 KOH 溶液中,保持电流密度为 60 mA/cm^2 ,分别在不同温

度下将通过净化处理的铁片阳极电解 10 min,得到不同颜色的铁氧化物薄膜;然后依次电镀 $-\text{PbO}_2$ 和 $-\text{PbO}_2$,制得一批 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极,再对其镀层抗脱落性进行测试分级,用以评价 Fe_xO_y 薄膜预制温度对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极结合力的影响,测试结果见表 2。

表 2 制备铁氧化膜的溫度对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极抗脱落性能的影响

Table 2 Effect of temperature on the adhesion of $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ electrodes

$T/$	铁氧化物层颜色	附着力/级	柔韧性/级	抗冲击性/级
55	蓝	3~4	3~4	4
70	蓝	3	3	3~4
80	棕红	1	1	2
90	紫红	2	2	3
100	紫红	2	2	3

从表 2 可以看出,当预制 Fe_xO_y 薄膜的电解温度低于 70 时,得到的铁氧化物层均为蓝色,该蓝色氧化层不均匀、不光亮,与 PbO_2 镀层结合力比较差。电解温度大于 70 时,铁氧化物逐渐转变成棕黄色。当电解温度升至 80 时得到棕红色氧化层,该氧化层比较致密、光亮, PbO_2 镀层抗脱落性最好。而电解温度继续升高,铁氧化层转变为紫红色,此时 PbO_2 结合力较棕红色的氧化层差。所以选取 80 条件下预制 Fe_xO_y 薄膜。

2.2.2 Fe_xO_y 薄膜预制电流密度 在 4 mol/L 的 KOH 溶液中,保持电解温度 80 ,以不同的电流密度进行铁片阳极电解 10 min,得到不同颜色的铁氧化物层,然后依次电镀相同的 $-\text{PbO}_2$ 和 $-\text{PbO}_2$ 层。将制得的电极进行抗脱落性能测试,结果如表 3。

表 3 制备铁氧化膜的电流密度对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极抗脱落性能的影响

Table 3 Effect of current density on adhesion of $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ electrodes

$j/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	铁氧化物层颜色	附着力/级	柔韧性/级	抗冲击性/级
20	灰	3~4	3~4	4
40	蓝	3	3	3~4
60	棕红	1	1	2
80	淡棕	2	2	3
100	淡棕	2	2~3	3

当 Fe_xO_y 薄膜预制电流密度小于 $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,在相同时间内铁片氧化不彻底,只能得到灰色或蓝色的氧化物层;当电流密度达到 $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,氧化膜转化成光亮棕红色,此时电极结合力最好;电流密度继续升高至 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,由于析氧反应急剧增强,使得氧化膜变得不均匀、不致密,呈淡棕色, PbO_2 镀层附着力降为 2 级。从表 3 中同样可以看到,棕红色的铁氧化层对镀层抗脱落性提高显著。

2.2.3 Fe_xO_y 薄膜预制的电解液浓度 选取不同浓度的 KOH 水溶液进行 Fe_xO_y 薄膜预制,在 80 和 $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下保持 10 min。比较不同 KOH 浓度下制得的 Fe_xO_y 薄膜对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极抗脱落性能的影响,结果如表 4。

表 4 制备铁氧化膜的 KOH 浓度对 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 电极抗脱落性能的影响

Table 4 Effect of concentration of KOH solution on the adhesion of $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ electrodes

$c(\text{KOH})/(\text{mol}/\text{L})$	铁氧化物层颜色	附着力/级	柔韧性/级	抗冲击性/级
2	蓝	2~3	2~3	3~4
4	棕红	1	1	2
6	紫红	3	3	3

由表 4 可以看出,在相同实验条件下,随着 KOH 浓度增大, Fe_xO_y 氧化物颜色由不光亮的灰蓝色逐渐加深为棕红色、紫红色,深色 Fe_xO_y 薄膜下制备的电极牢固度要高于灰蓝色 Fe_xO_y 薄膜。当铁氧化物层为光亮的红棕色时,此时电极牢固度最好,这一规律与 Fe_xO_y 薄膜预制的氧化温度、电流密度变化趋势相似。

在制备铁氧化膜时,温度的升高、电流密度的增加以及 KOH 浓度的增加都有利于铁片氧化程度的加深,对应于铁氧化膜的颜色从蓝色到棕红色再到紫红色。而与 PbO_2 结合力最好的铁氧化膜是处于氧化程度中等的棕红色氧化膜,该氧化膜光亮、致密。铁片在 KOH 溶液中阳极氧化制备铁氧化膜的最佳条件为 4 mol/L 的 KOH 溶液,温度 80 ,电流密度 $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

2.3 $-\text{PbO}_2$ 与 $-\text{PbO}_2$ 电镀工艺的优化

通常 PbO_2 的晶型及性质受电镀过程中的工艺条件控制,例如电解液酸度、电解温度、电流密度等。通过实验得出:当电解液酸度较低,pH 为 (1.6 ± 0.2) 的电解液中制得的是 $-\text{PbO}_2$;用 pH 为 5~6 的

弱酸性电解液中制得的是 β - PbO_2 。另外电解温度对镀层的性质影响很大,实验表明高温下生成的 β - PbO_2 较低温生成的 PbO_2 脆性要稍小,可能是由于高温有利于消除 PbO_2 层的内应力,但温度过高容易破坏铁氧化物层,所以实验选取 55℃ 下电解,此时得到的 β - PbO_2 层与铁基体结合力较好。同时, β - PbO_2 外层的 α - PbO_2 电解温度可适当提高到 70℃,此温度下电镀制得的 α - PbO_2 晶粒比较细小均匀,有利于提高电极的结合力。电流密度的工艺优化结果表明:电流密度较低时制得的 PbO_2 的镀层结晶细密,脆性较小;电流密度较高时,镀层沉积过快,容易形成较多的晶格缺陷,镀层结合力较差。综合考虑镀层性质和电流效率,选取 20 mA/cm² 电流密度进行电镀。

2.4 电极材料的表征

2.4.1 Fe_xO_y 薄膜组成分析 图 1 为最佳条件下制备的棕红色铁氧化膜表面的 XPS 窄谱扫描谱图,其中 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 的结合能峰值为 710.65 eV,与文献[2]报道的 Fe_3O_4 结合能(710.6 eV)相对应,由此可以推断棕红色 Fe_xO_y 薄膜组成主要为 Fe_3O_4 。

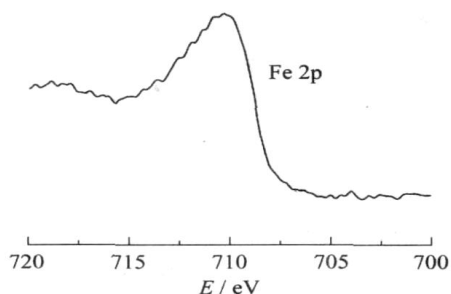


图 1 棕红色 Fe_xO_y 薄膜表面 Fe_{2p} 的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS plot of the surface of the Fe_xO_y layer

Fe_3O_4 薄膜的表面形貌如图 2 所示,氧化物层呈松树枝状,多孔且均匀,它与铁基体本身结合牢固,与 PbO_2 结合良好,再加上其多孔的性质,对提高 PbO_2 镀层与铁基体的结合力十分有利。 Fe_3O_4 薄膜的存在,有利于消除铁基体与 PbO_2 镀层之间的电偶腐蚀作用,进而显著增强 PbO_2 镀层的抗脱落性能。此外, Fe_3O_4 薄膜的存在,还有利于减少 PbO_2 镀层中的铁含量,防止 PbO_2 镀层过度疏松^[3]。

2.4.2 PbO_2 的相结构分析 制得的 PbO_2 的相结构分析见图 3。对照 PbO_2 的标准 XRD 图可以看出,在 0.5 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、pH 值为 (1.6 ± 0.2) 的电

解液中制备得到的 PbO_2 为 α 型(JCPDS, 35-1222),在 PbO 190 g/L、 HNO_3 20 g/L、冰醋酸 60 g/L 的电解液中制备得到的表面层 PbO_2 为 β 型(JCPDS, 37-0517),二者均结晶良好并且晶型单一。

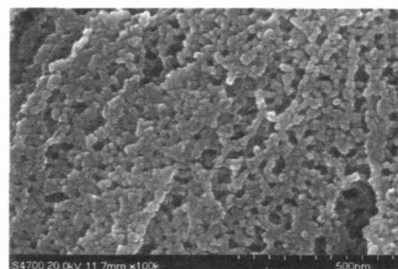


图 2 Fe_3O_4 表面扫描电镜

Fig. 2 SEM image of the surface of the Fe_3O_4 layer

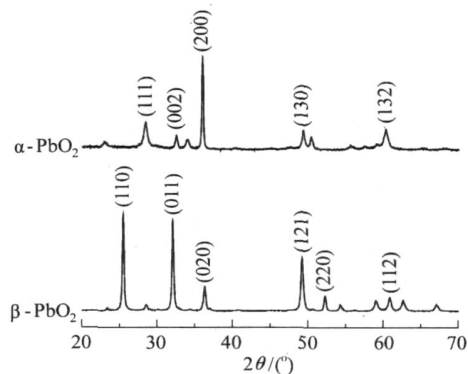


图 3 PbO_2 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the PbO_2 layers

图 4 为 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2$ 电极用环氧树脂镶嵌的切面扫描电镜照片。从图中可以看到基体 Fe 和整个镀层结合紧密,没有裂缝缺陷,说明 Fe_3O_4 氧化膜起到了紧密联结 Fe 基体和 PbO_2 层的

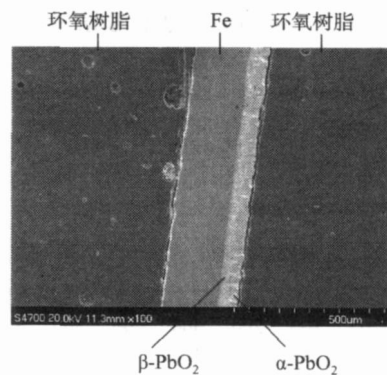


图 4 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2$ 电极切面结构

Fig. 4 SEM image of the cross section of the $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2$ electrode

作用,并且 $-\text{PbO}_2$ 层和 $-\text{PbO}_2$ 层之间也结合紧密。

2.5 电极的电化学性能

在 $(+) \text{PbO}_2 | \text{HClO}_4 | \text{Pb}(-)$ 电池体系中,电解液为 50 % HClO_4 溶液。为了评价 $-\text{PbO}_2$ 镀层电极和 $-\text{PbO}_2$ 镀层电极的放电能力大小,有必要对其电化学反应电阻进行测试比较。图 5 为 $-\text{PbO}_2$ 和 $-\text{PbO}_2$ 在 50 % HClO_4 溶液中,相同测试条件下的交流阻抗复数平面图。可以看出, $-\text{PbO}_2$ 的反应电阻明显大于 $-\text{PbO}_2$,说明在强氧化体系 HClO_4 介质中 $-\text{PbO}_2$ 的电化学活性高于 $-\text{PbO}_2$ 。这与文献报道的 $-\text{PbO}_2$ 在稀硫酸介质中的电化学活性高于 $-\text{PbO}_2$ 的结果不同^[4],显然,不同晶型的 PbO_2 镀层的电化学活性,可能随介质条件的变化而异,此外,它还可能受镀层中铁含量的变化影响^[3,5]。

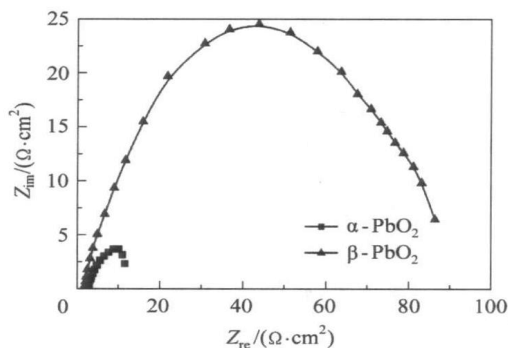


图 5 $-\text{PbO}_2$ 和 $-\text{PbO}_2$ 的交流阻抗复数平面图

Fig. 5 AC impedance spectra of $-\text{PbO}_2$ and $-\text{PbO}_2$

在 50 % HClO_4 中, $(+) \text{PbO}_2 | \text{HClO}_4 | \text{Pb}(-)$ 电池体系以 30 mA/cm^2 电流密度进行恒电流放电时的电压-时间曲线如图 6 所示。从图 6 可以看到, PbO_2 的放电曲线分为两个阶段(a 段和 b 段)。其中, a 段电压约为 1.42 V (SCE), b 段电压约为 1.32 V (SCE), 相差约 100 mV。为了考察放电 2 个阶段

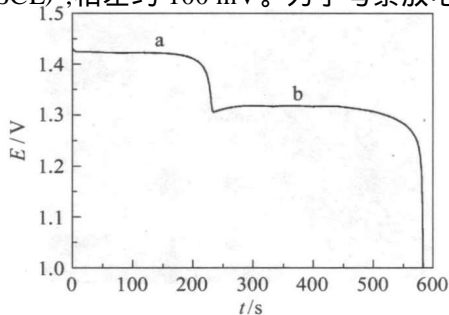


图 6 PbO_2 电极在 50 % HClO_4 中的放电电压-时间曲线

Fig. 6 Discharge curve of the composite lead dioxide electrode in 50 % HClO_4 electrolyte

活性物质组成的区别,放电至 b 阶段时迅速将电极取出,立即用无水酒精冲洗,并用无水酒精保护。然后进行电极表面 XRD 测试,结果和图 3 中 $-\text{PbO}_2$ 的曲线完全一致,说明此时电极表面活性物质结构为 $-\text{PbO}_2$ 。即在 b 阶段放电电压下降,是由于电极外层活性物质 $-\text{PbO}_2$ 消耗完后露出了 $-\text{PbO}_2$,而 $-\text{PbO}_2$ 的阻抗较 $-\text{PbO}_2$ 高,造成了放电电压降低。当 $-\text{PbO}_2$ 活性物质放电消耗完之后,放电电压迅速降低至 1.0 V 以下,即放电完成。

以上数据表明 $-\text{PbO}_2$ 的电化学活性要高于 $-\text{PbO}_2$,而且镀层抗脱落实验表明 $-\text{PbO}_2$ 与铁基体的结合力要优于 $-\text{PbO}_2$,所以在本文中采用先镀 $-\text{PbO}_2$ 层再镀 $-\text{PbO}_2$ 层的电极结构,以获得抗机械脱落性能好、电化学反应活性高的铁基 PbO_2 电极。

3 结论

(1) $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y/-\text{PbO}_2/-\text{PbO}_2$ 结构的铁基二氧化铅电极同时具有良好的抗机械脱落性能和快速放电性能,电镀 PbO_2 之前在铁基体表面预氧化生成一层棕红色的 Fe_xO_y 薄膜十分关键。

(2) 棕红色 Fe_xO_y 氧化膜的优化制备条件是 KOH 溶液浓度 4 mol/L 、温度 80 °C、电流密度 60 mA/cm^2 。XPS 分析结果表明该氧化膜的组成为 Fe_3O_4 ,具有松树枝状多孔结构,有利于提高 PbO_2 镀层的抗脱落性能。

(3) $-\text{PbO}_2$ 与氧化处理后的铁基体的结合力优于 $-\text{PbO}_2$,而在 50 % 高氯酸中 $-\text{PbO}_2$ 的电化学活性明显高于 $-\text{PbO}_2$ 。

参考文献:

- [1] 徐国宪,章庆权. 新型化学电源[M]. 北京:国防工业出版社,1984: 272 - 274.
- [2] MCINTYRE N S, ZETARUK D G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides[J]. Analytical Chemistry, 1977, 49(11): 1521 - 1529.
- [3] 邵志刚,衣宝廉,张新革,等. 钛基二氧化铅平板电极的镀制[J]. 电化学, 1997, 3(3): 319 - 324.
- [4] 郭炳,李新海,杨松青. 化学电源——电池原理及制造技术[M]. 长沙:中南大学出版社,2003: 145.
- [5] VELICHENKO A B, AMADELLI R, ZUCCHINI G L, et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25): 4341 - 4350.

(下转第 522 页)

- late), electrochemical synthesis and physical and mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(12): 2361 - 2368.
- [14] HE Chang, YANG Chunhe, LI Yongfang. Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(2): 539 - 545.
- [15] DURMAZ S, OKAY O. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization[J]. *Polymer*, 2000, 41(10): 3693 - 3704.

Synthesis and morphological characterization of polypyrrole nanowires

XU GuanJun ZHONG WenBin CHEN XianHong PU YuXing LIU YuLong LI Bin

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha Hunan 410082, China)

Abstract: Polypyrrole (PPy) nanowires with a uniform diameter of 20 ~ 40 nm have been synthesized by rapid chemical oxidative polymerization of pyrrole (Py) at about 15 °C, using ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈, APS) as oxidant, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPSA) as dopant, and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the “soft template”. The effects of varying the concentrations of CTAB, AMPSA and Py on the morphology of the PPy are described in detail. It was found that this system has a high degree of flexibility in that PPy nanowires could be prepared when the concentration ratio of reagents was varied over a wide range. A plausible mechanism of formation of the PPy nanowires is proposed. The method provides a rapid and reliable route for the synthesis of well-defined PPy nanowires.

Key words: polypyrrole; nanowires; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; assembly

(上接第 494 页)

A delamination-resistant lead dioxide electrode deposited on iron

CHEN YaXian¹ MOU XianQing² CHEN YongMei¹ WAN PingYu¹ YANG JunJiao¹

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Machine Manufacturing Company, Chang An Group, Chongqing 400021, China)

Abstract: A composite lead dioxide electrode electrodeposited on iron has been prepared by three-step anodic electro-deposition. Iron was first electro-oxidized in 4 mol/L KOH solution at a current density of 60 mA/cm² and a temperature of 80 °C to form a primary oxide layer. XPS analysis indicates that this primary oxide layer is Fe₃O₄. A α -PbO₂ layer, which has good adhesion with the primary oxide layer, was then electrodeposited as an intermediate layer followed by the deposition of an β -PbO₂ layer having high electrochemical activity as the top layer. The Fe/Fe_xO_y/ α -PbO₂/ β -PbO₂ composite electrode was characterized by XPS, XRD, AC impedance and SEM. The mechanical properties of the electrode were also evaluated using the standard paint film adhesion test. The electrode was shown to possess both good adhesion properties and high electrochemical activity.

Key words: lead dioxide; plating; adhesion