

离子液体对 PbO₂ 电极性能的影响

李晓乐

(济源职业技术学院 冶金化工系, 河南 济源 459000)

摘要: **目的** 提升 PbO₂ 电极寿命以及对酚类废水的电氧化催化活性和选择性。**方法** 分别添加离子液体 1-丁基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM]PF₆) 和 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐 ([Emim]BF₄) 至 Pb(NO₃)₂ 溶液中, 用阳极电积法制备了有 SnO₂+Sb₂O₃ 中间层的 PbO₂ 电极。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、加速寿命实验、线性扫描和循环伏安测试、电氧化降解实验等考察了不同离子液体的电离产物对电极性能的影响, 并与采用 F⁻ 修饰的常规 PbO₂ 电极的性能进行了对比。**结果** 离子液体修饰的 PbO₂ 电极晶粒结晶度高, 晶面取向发生改变, 晶粒大小均一度高, 表面平整致密、棱角多, 电极有效表面积和活性点增多, 且 [BMIM]PF₆ 修饰的 PbO₂ 优于 [Emim]BF₄ 修饰的 PbO₂。[BMIM]PF₆ 修饰的 PbO₂ 和 F⁻ 修饰的 PbO₂ 的加速寿命和电极性能稳定期分别为 168.8、162.6 h 和 101.2、69.8 h, 析氧电位分别为 1.71 V 和 1.59 V。循环伏安显示, [BMIM]PF₆ 修饰 PbO₂ 氧化峰电位更小, 氧化峰电流更大, 相同条件下, [BMIM]PF₆ 和 F⁻ 修饰 PbO₂ 对 p-NP 废水的电氧化降解率和有机碳去除率分别为 95.7%、87.1% 和 85.2%、61.5%, 而电解槽槽压分别为 3.26 V 和 3.47 V。**结论** 离子液体 [BMIM]PF₆、[Emim]BF₄ 修饰 PbO₂ 电极的结晶度、晶粒均一性、致密性增强, 电极活性点增多, 且由于两种离子液体电离的离子大小不同, 导致对电沉积晶粒的空间位阻不同, 使得前者强于后者。晶粒形态和组织结构的差异, 使得 [BMIM]PF₆ 修饰 PbO₂ 对酚类废水的电氧化催化活性、选择性和寿命显著增强。

关键词: 二氧化铅电极; 离子液体; 催化活性; 电氧化; 加速寿命; p-NP

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0176-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.019

Influence of the Ionic Liquid on the Performance of Lead Dioxide Electrode

LI Xiao-le

(Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 459000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the service life of lead dioxide electrode, and its electrocatalytic activity and selectivity for the phenolic wastewater. [BMIM]PF₆ and [Emim]BF₄ ionic liquid was added into Pb(NO₃)₂ solution and PbO₂ electrode with SnO₂ and Sb₂O₃ interlayer was prepared via electro-deposition. The influence of ionization product of different ionic liquids on the electrode performance was investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), accelerated life test, anodic linear polarization curves, cyclic voltammetry and electro-oxidative degradation experiment. The

收稿日期: 2019-10-12; 修订日期: 2020-09-09

Received: 2019-10-12; Revised: 2020-09-09

基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (192102210237)

Fund: Henan Science and Technology Project (192102210237)

作者简介: 李晓乐 (1978—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为电化学。邮箱: xiaole-li@163.com

Biography: LI Xiao-le (1978—), Male, Master, Associate professor, Research focus: Electrochemistry. E-mail: xiaole-li@163.com

引文格式: 李晓乐. 离子液体对 PbO₂ 电极性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 176-181.

LI Xiao-le. Influence of the ionic liquid on the performance of lead dioxide electrode[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 176-181.

performance of F⁻ modified PbO₂ electrode was used for comparison. The PbO₂ electrode modified by ionic liquid had high crystal grain crystallinity, changed crystal plane orientation, uniform crystalline size, smooth and compact surface with many edges and corners, and increased effective surface area and active points. [BMIM]PF₆ modified PbO₂ electrode was better than [Emim]BF₄ modified PbO₂ electrode. The accelerated life and stability period of [BMIM]PF₆ modified PbO₂ and F⁻ modified PbO₂ were 168.8 and 162.6 h and 101.2 and 69.8 h, respectively. The oxygen evolution potential was 1.71 V and 1.59 V, respectively. Cyclic voltammograms showed the potential of oxidation peak of [BMIM]PF₆ modified PbO₂ was smaller and its current of oxidation peak was larger than F⁻ modified PbO₂. Under identical conditions, the removal ratio of p-nitrophenol using [BMIM]PF₆ modified PbO₂ electrode and F⁻ modified PbO₂ was 95.7% and 87.1%, respectively and the removal percentage of organic carbon was 85.2% and 61.5%, and the cell voltage was 3.26 and 3.47 V, respectively. The crystallinity, homogeneity and compactness of PbO₂ electrode modified by ionic liquid [BMIM]PF₆ and [Emim]BF₄ are enhanced, and the active points of electrode are increased, and due to the different ionized ion sizes of the two ionic liquids, the spatial resistance of the electrodeposited grains is different, which make the former better than the latter, and the difference of crystal morphology and microstructure makes the catalytic activity of PbO₂ modified by [BMIM]PF₆ for phenolic wastewater electrooxidation, selectivity and longevity significantly increase.

KEY WORDS: lead dioxide electrode; ionic liquid; catalytic activity; electro-catalysis; accelerated life; p-nitrophenol

PbO₂ 电极具有析氧过电位高、催化活性好、价格低廉、抗腐蚀性能强、可通过大电流等优点^[1-2], 在电催化氧化废水、有机电合成、金属冶炼、阴极防腐等领域作为阳极, 得到了广泛的研究和应用^[3-6], 是一种有广阔应用前景的电极材料^[7]。早期的 PbO₂ 电极由于没有基体, 导致其坚硬致密、内应力大、寿命较短。随着研究的不断深入, 最终形成以 Ti 为基体、涂覆底层或中间层、电沉积掺杂其他成分或不含其他元素的二氧化铅的制备工艺, 极大地提升了电极的性能, 在包括有机污染物处理等大多电化学氧化领域受到了青睐^[8-11]。然而因为该电极在降解芳香族有机污染物方面仍存在电流效率不高、使用寿命不理想等问题, 不少学者在 PbO₂ 电极改性上继续做着大量的研究工作^[12-15], 以提高其催化选择性和寿命。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的, 在室温下呈液体状态的盐, 通常也称为室温熔盐。离子液体有电化学窗口宽、导电性好、蒸汽压小、对环境友好等优点^[16]。在电化学、催化、萃取等研究领域受到广泛关注, 其中, 电化学是离子液体最先应用的领域。如康艳红、李艳等^[17-21]以离子液体 [Bmim]Cl/AlCl₃ 作为电解液, 进行铝及铝合金的电沉积研究, 并对实验结果进行了分析, 认为离子液体的电离产物在电极附近富集, 改变了“电极/溶液”双电层性质, 从而影响金属沉积过程。Diaw 等^[22]对于锂电池行业的离子液体进行了大量研究, 发现离子液体影响了阴阳极的充放电过程, 提升了电池性能。但把离子液体作为添加剂用于 PbO₂ 电极的电沉积制备, 以提升其性能的研究尚不多见。

本研究选择在水和空气中稳定、价格相对低廉的 [BMIM]PF₆ 和 [Emim]BF₄ 作为 Pb(NO₃)₂ 溶液的添加

剂, 电沉积制备了两种离子液体修饰的二氧化铅电极, 通过线性扫描、循环伏安、酚类废水电氧化实验和加速寿命实验等考察了不同离子液体的电离产物对电极性能的影响, 并与未经离子液体修饰的 PbO₂ 电极进行了对比。

1 试验

1.1 电极制备

采用 40 mm×40 mm 的钛网为基材, 用 600 目砂纸打磨, 除去氧化层, 然后置于体积比为 1:1 的丙酮与质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中超声清洗, 之后放入 10% 草酸溶液中煮沸 2 h, 最后用去离子水洗涂残存草酸, 完成基材预处理。

将摩尔比为 9:1 的 SnCl₄·5H₂O 与 SbCl₃ 溶解在等体积的正丁醇、异丙醇、无水乙醇构成的混合液中, 用浓盐酸调节 pH 值为 1, 制得底层热沉积液, 其中 SnCl₄ 和 SbCl₃ 的摩尔浓度分别为 0.36 mol/L 和 0.04 mol/L。在已处理过的钛网上均匀涂刷底层热沉积液, 置于 120 °C 烘箱中烘烤 10 min, 再放入 450 °C 马弗炉中煅烧 10 min, 反复 5 次操作, 最后一次煅烧时间延长为 1 h, 完成底层制备。

以覆有底层的钛网为阳极, 等面积不锈钢板为阴极, 在含有 0.14 mmol/L 的 1-丁基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM]PF₆)、1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐 ([Emim]BF₄) 的 250 g/L Pb(NO₃)₂ 电积液中进行阳极电沉积, 制备出离子液体修饰 PbO₂ 电极, 记作 PbO₂I、PbO₂II。电沉积工艺条件为: 温度 60 °C, 电流密度 15 mA/cm², 时间 1 h。用 0.5 g/L 的 NaF 替代离子液体制备的 PbO₂ 电极, 记作 PbO₂III。

1.2 电极性能测试

用扫描电镜表征电极表层 PbO_2 的形貌, 仪器型号为 JEOL JSM-6390A。 PbO_2 的晶相用 X 射线衍射仪测定, 仪器型号为 Rigaku D/MAX-2400X, $\text{Cu-K}\alpha$ 靶, 扫描范围为 $20^\circ\sim 65^\circ$ 。

采用 LK3200A 型电化学工作站进行循环伏安和线性扫描测试, 测试过程采用三电极体系, 自制 PbO_2 电极作为工作电极, 铂片作辅助电极, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和氯化钾}$ 作参比电极。线性扫描测试在 20 g/L 的 Na_2SO_4 溶液中进行, 扫描速度 20 mV/s, 扫描范围 0~2.5 V; 循环伏安测试在 500 mg/L 的 p-NP 和 20 g/L 的 Na_2SO_4 溶液中进行, 扫描速度 50 mV/s, 扫描范围 0~1.5 V。

电极加速寿命采用 HDV-7C 恒电位仪测试, 以自制电极为工作电极, 等面积不锈钢板为对电极, 极间距控制为 20 mm, 温度控制为 60°C 。在浓度为 1.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 采用 HDV-7C 晶体管恒电位仪, 控制电流密度为 $2\text{ A}/\text{cm}^2$ 进行电解, 每隔一定时间记录一次阴阳极之间的电压, 将槽压上升到 10 V 作为电极失效的判据, 所用的电解时间则为加速寿命。

1.3 电极电氧化降解 p-NP

采用两电极体系进行降解实验。自制电极为阳极, 等面积不锈钢片为阴极, 电极间距为 10 mm, 以 50 mg/L 的 p-NP 为待降解物, 0.05 mol/L 的 Na_2SO_4 为支持电解质, 用 LPS3010 型恒压-恒流直流电源控制电流密度为 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$, 恒温水浴控制电解液温度为 25°C , 进行电氧化降解实验。电解液总体积为 200 mL, 每隔 10 min, 取样分析 p-NP 浓度和 COD 值, p-NP 浓度通过测定紫外-可见分光光度计在 273 nm 波长下求取, 化学需氧量 COD 通过兰州华环保科技有限公司的 COD 快速测定仪进行测定。

2 结果及讨论

2.1 电极表层晶型和形貌

图 1 为沉积液中加 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 和 F^- 所制电极的 XRD 图与 $\beta\text{-PbO}_2$ 的标准 XRD 衍射图谱。对比可知, 所制电极均主要由 $\beta\text{-PbO}_2$ 组成, 但离子液体修饰的电极与未经修饰的电极相比, 发生了结晶取向的变化。未进行离子液体修饰的 $\text{PbO}_2\text{ III}$ 择优取向为 $\beta(101)$ 和 $\beta(211)$, 而 $\text{PbO}_2\text{ I}$ 和 $\text{PbO}_2\text{ II}$ 均发生了 $\beta(110)$ 晶面的择优结晶取向。这可能是由于 PbO_2 晶粒间空间位阻及不同晶面的性质差异等原因, 使得 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 或 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 的电离产物在晶面(101)发生了优先吸附, 晶粒在该晶面的生长受到抑制, 晶面(110)有了更多的晶核产生和成长机会。图 1 还显示,

$\text{PbO}_2\text{ I}$ 衍射峰峰强最高, $\text{PbO}_2\text{ II}$ 次之, $\text{PbO}_2\text{ III}$ 的衍射峰峰强最小, 说明离子液体可以提高电极结晶度, 使 PbO_2 晶体更规整。 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的电离产物有更大的体积, 对晶粒生长的调节能力更强, 因而峰强最高。通过计算, $\text{PbO}_2\text{ I}$ 晶粒大小为 28.6 nm, $\text{PbO}_2\text{ II}$ 为 29.2 nm, $\text{PbO}_2\text{ III}$ 为 31.8 nm。由此可知, 离子液体对 PbO_2 的晶粒起到了细化作用, 并影响了结晶取向, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的影响更显著。

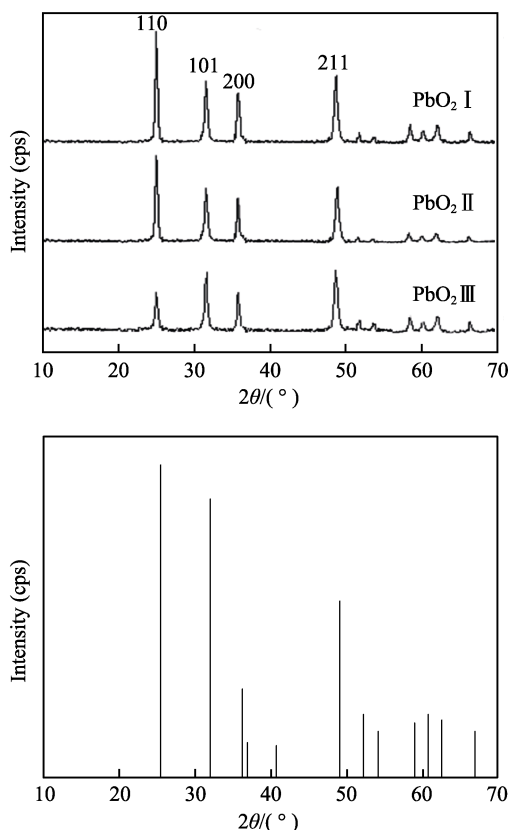


图 1 PbO_2 电极的 X 射线衍射图与 $\beta\text{-PbO}_2$ 标准 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the PbO_2 electrodes and standard XRD pattern of $\beta\text{-PbO}_2$

图 2 为电极的 SEM 照片。由图可见, $\text{PbO}_2\text{ I}$ 和 $\text{PbO}_2\text{ II}$ 晶体结构明显, 总体呈四方锥状, 其中 $\text{PbO}_2\text{ I}$ 晶粒大小大致相同, 晶粒棱角分明, 表面致密平整; $\text{PbO}_2\text{ II}$ 在晶粒大小均一程度方面不及 $\text{PbO}_2\text{ I}$, 晶粒总体偏大; 未经离子液体修饰的 $\text{PbO}_2\text{ III}$ 的锥体形态不太规则, 大晶粒较多, 且有裂纹, 晶粒的大小不均匀, 彼此之间有裂缝, 晶粒棱角不突出。这可能是 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 或 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 在某些 PbO_2 晶面的吸附, 制约了晶粒不规则生长, 缓解了晶粒过度成长产生内应力导致的晶粒开裂。 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 比 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 调节的 PbO_2 晶粒更均匀, 可能与咪唑环上连接着更长的丁基有关, 较长支链能起到更强的空间位阻效应。同时, 晶面上附着的离子液体对 PbO_2 在晶面上的沉积有抑制调节的作用, 这对于晶粒棱角的完整成长产生了促进作用。

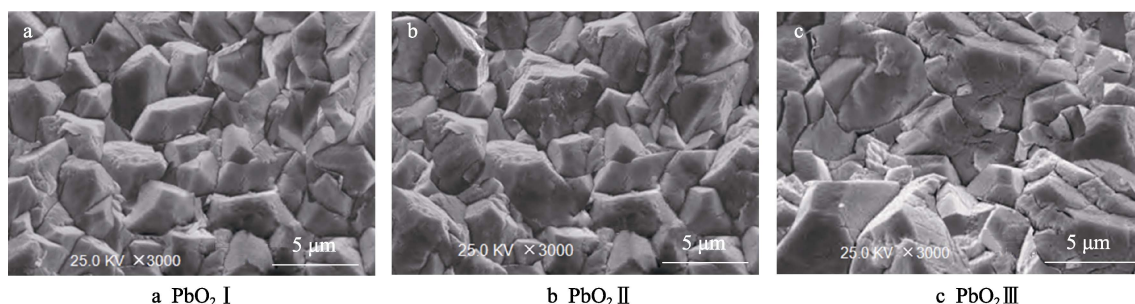


图 2 PbO_2 电极的 SEM 图
Fig.2 SEM images of PbO_2 electrodes

2.2 伏安曲线

图 3a 是电极在 20 g/L Na_2SO_4 中的极化曲线, 从图中可知, PbO_2 III 的析氧电位为 1.59 V, PbO_2 II 为 1.64 V, PbO_2 I 的析氧电位高达 1.71 V, 说明 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 修饰 PbO_2 电极对阳极析氧有抑制作用。原因可能是修饰电极晶粒晶面取向和结合方式发生了变化, 增加了电极上产生的 $\text{OH}\cdot$ 或新生态氧移动的难度, 使得 $\text{OH}\cdot$ 或新生态氧结合成氧气的活化能增大, 这会大大降低电氧化降解酚类废水的析氧副反应, 提高电氧化降解酚类废水的电流效率。图 3b

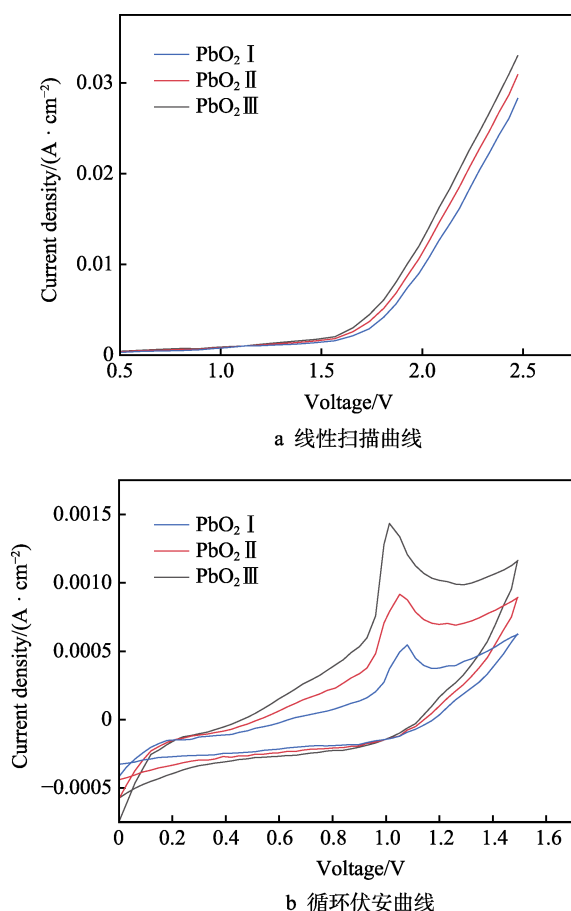


图 3 PbO_2 电极的线性扫描曲线和循环伏安曲线
Fig.3 Linear scanning curves (a) and CV curves (b) of PbO_2 electrode

显示, PbO_2 I、 PbO_2 II 和 PbO_2 III 的循环伏安曲线在 1.05 V 左右出现了 p-NP 被氧化的氧化峰, PbO_2 I 的峰电流明显大于 PbO_2 II 和 PbO_2 III, 而峰电位略小于 PbO_2 II 和 PbO_2 III, 说明 PbO_2 I 对 p-NP 催化活性高于 PbO_2 II 和 PbO_2 III。相比于 PbO_2 II 和 PbO_2 III, 以 PbO_2 I 作阳极, 电氧化降解酚类废水的槽压和电能消耗会降低。

2.3 电极稳定性

图 4 是电极的加速寿命实验结果。由图可知, PbO_2 I 的加速寿命和稳压段为 168.8 h 和 162.2 h, PbO_2 II 的加速寿命和稳压段为 153.6 h 和 145.1 h, 而 PbO_2 III 的加速寿命和稳压段只有 101.2 h 和 69.8 h, 电极稳定性排序为 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 修饰的 PbO_2 I > $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 修饰的 PbO_2 II > 未修饰的 PbO_2 III。导致电极寿命差异的原因主要是, 经 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 或 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 修饰的 PbO_2 的晶粒成长完整, 排列规整紧密, 晶界间隙小、缺陷少, 作为阳极的腐蚀过程属于均匀腐蚀, 而未经离子液体修饰的 PbO_2 晶粒较大、间隙较宽, 晶粒应力大, 有裂纹, 在电解液中的腐蚀属于缝隙腐蚀或线腐蚀, 硫酸电解液会沿着晶界或晶体裂缝向电极的深层扩散, 阳极副反应产生新生态氧, 氧化基底金属 Ti, 生成高电阻的钛氧化物。基体 Ti 被氧化后, 沿着 Ti 网表面横向腐蚀, 导致槽电压快速上升, 槽压稳定期缩短。

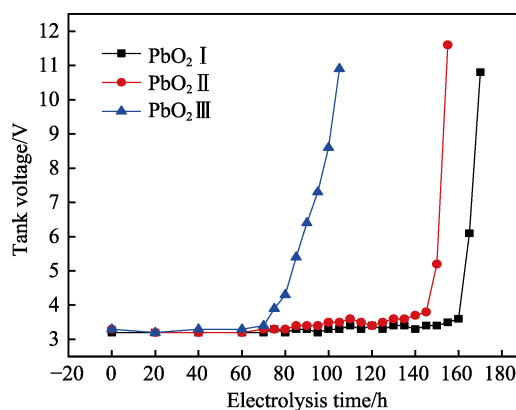


图 4 PbO_2 电极的加速寿命曲线
Fig.4 Accelerated life test curves of PbO_2 electrodes

2.4 电氧化降解实验

电极对 p-NP 的降解实验结果见图 5、图 6。由图 5 可见, PbO₂ I 对 p-NP 的降解率为 95.7%, PbO₂ II 为 89.9%, PbO₂ III 为 85.2%; PbO₂ I 对 COD 的去除率为 87.1%, PbO₂ II 为 73.7%, PbO₂ III 为 61.5%。整个降解过程中, PbO₂ I 对 p-NP 和 COD 的去除率均高于 PbO₂ II 和 PbO₂ III, 尤其对 COD 的去除率相差幅度更大。由图 6 可见, 整个降解过程, PbO₂ I 作阳极的槽压比 PbO₂ II 和 PbO₂ III 低, 并且随着 p-NP 浓

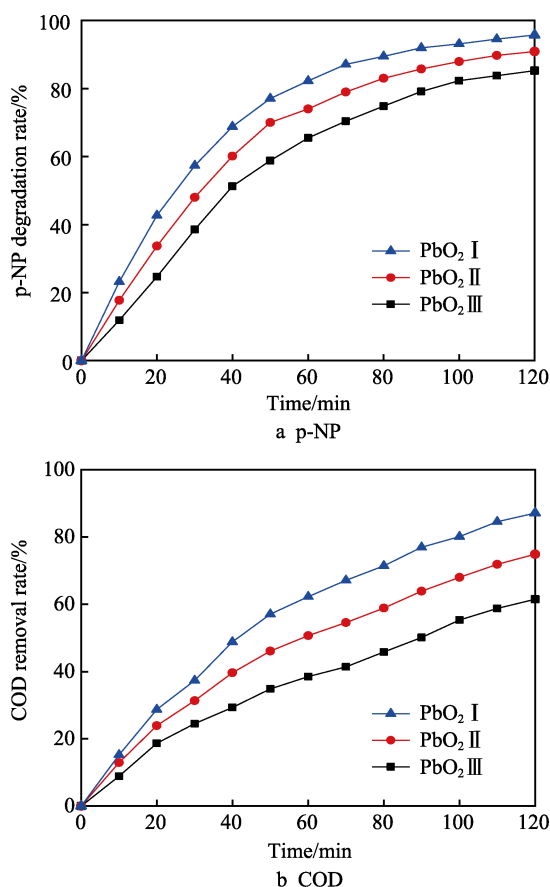


图 5 p-NP 和 COD 的去除率-时间曲线
Fig.5 Removal rate-time curve of p-NP (a) and COD (b)

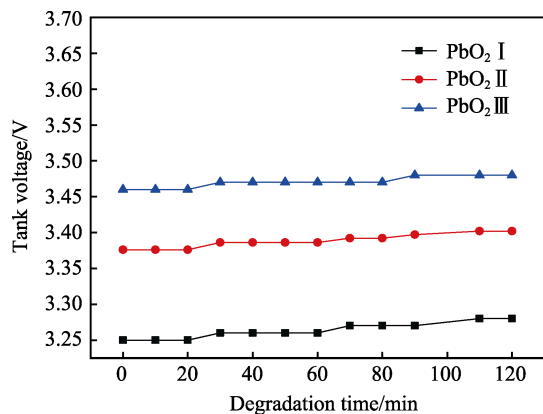


图 6 电解过程槽压变化
Fig.6 Pressure change of cell in electrolysis process

度的减小, 槽压均略有上升, 说明离子液体修饰电极对 p-NP 电氧化既表现出了较高的催化活性, 又表现出较高的催化选择性, 同样条件下, 去除等量的 p-NP 或 COD, PbO₂ I 更省电。PbO₂ I 催化性能的提高可能是离子液体的修饰, 使得 PbO₂ 晶粒更规则、排列更紧密、导电性更好、棱角活性点多所致, 这与图 3b 的 PbO₂ 电极的循环伏安曲线所反映的结论一致。

p-NP 在 PbO₂ 电极上的电氧化降解途径为: 苯环上的一NO₂在·OH作用下被还原成氨, 又继续在·OH作用下转化成对苯二酚, 对苯二酚在之后的降解过程中转化成了醌类物质, 醌类物质最后转化成各种羧酸, 最终被氧化成 CO₂ 和 H₂O^[23]。三种 PbO₂ 降解 p-NP 效率的差异可能与 PbO₂ 的晶面取向及活性点数量差异有关。

3 结论

1) 在离子液体修饰 PbO₂ 电极的制备过程中, 离子液体起到了提高 PbO₂ 结晶度、晶粒均一性及致密性, 增大电极活性点, 改变晶面取向等作用, 且 [BMIM]PF₆ 作用优于 [Emim]BF₄。

2) [BMIM]PF₆ 修饰 PbO₂ 在 20 g/L Na₂SO₄ 溶液中的析氧电位为 1.71 V, 比常规 PbO₂ 高出 0.12 V。含 p-NP (500 mg/L) 的 Na₂SO₄ 溶液 (20 g/L) 中的循环伏安曲线显示, [BMIM]PF₆ 修饰 PbO₂ 有较低的氧化峰电位和较大的氧化峰电流, 25 °C、30 mA/cm² 电流密度下电氧化降解 50 mg/L 的 p-NP 溶液 (含 0.05 mol/L 的 Na₂SO₄) 120 min, [BMIM]PF₆ 修饰 PbO₂ 和常规 PbO₂ 对 p-NP 的降解率和对 COD 的去除率分别为 95.7%、87.1% 和 85.2%、61.5%, 而电解槽压分别为 3.26 V 和 3.47 V。

3) 60 °C、1.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, [BMIM]PF₆ 修饰电极在 2 A/cm² 条件下的加速寿命为 168.8 h, 电解槽压稳定时间为 162.6 h; 常规 PbO₂ 的加速寿命和槽压稳定时间分别为 101.2、69.8 h; [Emim]BF₄ 修饰 PbO₂ 为 153.6 h 和 145.1 h, 优于常规 PbO₂, 略差于 [BMIM]PF₆ 修饰电极。

参考文献:

- [1] XU Hao, YUAN Quan-sheng, SHAO Dan, et al. Fabrication and characterization of PbO₂ electrode modified with [Fe(CN)₆]³⁻ and its application on electrochemical degradation of alkali lignin[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 286: 509-516.
 - [2] 王龙, 汪家权, 吴康. Bi-PbO₂ 电极电化学氧化去除模拟废水中氨氮的研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2798-2805.
- WANG Long, WANG Jia-quan, WU Kang. Electrochemical oxidation of ammonia nitrogen in simulated wastewater by Bi-doped PbO₂ electrode[J]. Acta scientiae

- circumstantiae, 2014, 34(11): 2798-2805.
- [3] SOUZA F L, AQUINO J M, IRIKURA K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ anode[J]. Chemosphere, 2014, 109(8): 187-194.
 - [4] SHMYCHKOVA O, LUK'YANENKO T, YAKUBENKO A, et al. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2015, 162: 346-351.
 - [5] FIGUEREDO-SOBRINHO F D A A D, LUCAS F W D S, FILL T P, et al. Insights into electrodegradation mechanism of tebuconazole pesticide on bidoped PbO_2 electrodes[J]. Electrochimica acta, 2015, 154(2): 278-286.
 - [6] 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.
 - [6] 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.
 - [7] MUKIMIN A, VISTANTY H, ZEN N. Oxidation of textile wastewater using cylinder $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ electrode in electrocatalytic tube reaction[J]. Chemical engineering journal, 2015, 259: 430-437.
 - [8] SIRÉS I, LOW C T J, PONCE-DE-LEÓN C, et al. The deposition of nanostructured $\beta\text{-PbO}_2$ coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants[J]. Electrochemistry communications, 2010, 12(1): 70-74.
 - [9] WANG Ying, SHEN Zhen-yao, LI Yang, et al. Electrochemical properties of the erbium-chitosan-fluorine-modified PbO_2 electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2010, 79(10): 987-996.
 - [10] HAN Wei-qing, CHEN Yong, WANG Lian-jun, et al. Mechanism and kinetics of electrochemical degradation of isothiazolin-ones using $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ anode[J]. Desalination, 2011, 276(1/3): 82-88.
 - [11] SAMET Y, AGENGUI L, ABDELHÉDI R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2010, 650(1): 152-158.
 - [12] ZHAO Jun, ZHU Cheng-zhu, LU Jun, et al. Electro-catalytic degradation of bisphenol A modified $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ electrode[J]. Electrochimica acta, 2014, 118: 169-175.
 - [13] KONG Jiang-tao, SHI Shao-juan, KONG Ling-cai, et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica acta, 2007, 53(4): 2048-2054.
 - [14] DAI Qi-zhou, SHEN Hong, XIA Yi-jing, et al. The application of a novel $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PTFE-La-Ce-}\beta\text{-PbO}_2$ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical-oxidation system[J]. Separation and purification technology, 2013, 104: 9-16.
 - [15] 郑辉, 戴启洲, 王家德, 等. La/Ce 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究[J]. 环境科学, 2012, 33(3): 857-865.
 - [15] ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, et al. Preparation and electro-catalytic characterization on La/Ce doped Ti-base lead dioxide electrodes[J]. Environmental science, 2012, 33(3): 857-865.
 - [16] ABBOTT A P, MCKENZIE K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. Physical chemistry chemical physics, 2006, 8(37): 4265-4279.
 - [17] 康艳红, 陈仕谋, 张军玲, 等. [BMIM]Cl/ AlCl_3 离子液体低温电沉积铝过程[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 147-154.
 - [17] KANG Yan-hong, CHEN Shi-mou, ZHANG Jun-ling, et al. Electrodeposition of aluminum from [BMIM]Cl/ AlCl_3 ionic liquids at low temperature[J]. CIESC journal, 2013, 64(1): 147-154.
 - [18] 李艳, 华一新, 张启波, 等. 氯化胆碱添加剂对 [Bmim]Cl- AlCl_3 离子液体体系电解精炼铝的影响[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 981-986.
 - [18] LI Yan, HUA Yi-xin, ZHANG Qi-bo, et al. Effects of additive choline chloride on electrolysis of aluminum from [Bmim]Cl- AlCl_3 ionic liquid system[J]. The Chinese journal of process engineering, 2010, 10(5): 981-986.
 - [19] PRADHAN D, REDDY R G. Electrochemical production of Ti-Al alloys using $\text{TiCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-1-butyl-3-methyl imidazolium chloride}$ (BmimCl) electrolytes[J]. Electrochim acta, 2009, 54(6): 1874-1880.
 - [20] GIRIDHAR P, ABEDIN S, ENDRES F. Electrodeposition of aluminium from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride/ AlCl_3 and mixtures with 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride/ AlCl_3 [J]. Electrochim acta, 2012, 70(6): 210-214.
 - [21] 裴启飞. 水对 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体电沉积铝的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1468-1474.
 - [21] PEI Qi-fei. Effect of water on electrodeposition of aluminum from $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2012, 22(5): 1468-1474.
 - [22] DIAW M, CHAGNES A, CARRE B, et al. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries[J]. Journal power sources, 2005, 145(1): 82-88.
 - [23] ZHOU Ming-hua, DAI Qi-zhou. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism[J]. Environmental science technology, 2005, 39: 363-370.