

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201804038



二氧化铅/石墨烯电极的制备 及其电化学性能

叶俊辉, 王森林, 黎辉常, 梁维俊, 张燕秀

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用沉淀结合法, 制备二氧化铅/石墨烯($\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$)复合材料. 通过 X-射线粉末衍射仪(XRD)、场发射电子扫描显微镜(FESEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和比表面积分析仪研究该复合材料的结构、形貌和比表面积, 利用电化学测试技术研究 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合电极和纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的电化学性能. 结果表明: 在复合材料中, 纳米 $\beta\text{-PbO}_2$ 较均匀地分散在 rGO 片表面, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合材料比纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 具有更大的比表面积; 复合电极因具有更多的反应活性位点, 电化学反应速度较快; 在不同的电流密度下, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的质量比容量比纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极高, 证明复合电极具有比纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极更好的电化学性能.

关键词: $\beta\text{-PbO}_2$; 石墨烯; 铅酸电池; 复合正极; 电化学性能

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)06-0872-07

Preparation and Electrochemical Performance of $\text{PbO}_2/\text{Graphene}$ Electrode

YE Junhui, WANG Senlin, LI Huichang,
LIANG Weijun, ZHANG Yanxiu

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ composite material was prepared by precipitation combined with two-step hydrothermal method. The structure and morphology of the composite materials were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and specific surface analyzer. The electrochemical performances of the $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ composite electrode and $\beta\text{-PbO}_2$ electrode were studied using electrochemical testing technology. As a result, in composite materials, $\beta\text{-PbO}_2$ nanoparticles distributed evenly on the surface of rGO sheet, and the $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ composite had a larger specific surface area than the pure $\beta\text{-PbO}_2$. The composite electrode had more active reaction sites, accordingly the electrochemical reaction rate was faster. At different current densities, the mass specific capacity of $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ electrodes was always higher than that of pure $\beta\text{-PbO}_2$ electrodes, which proves that the composite electrode has better electrochemical performance than the pristine electrode.

Keywords: $\beta\text{-PbO}_2$; graphene; lead-acid cell; composite positive electrode; electrochemical performance

随着人们对全球能源的需求日益增长, 能源储存迫在眉睫. 铅酸电池作为二次电池的主要类型, 占全球电池市场销售量的 45% 以上, 但存有许多不足. 铅碳电池技术被认为是铅酸电池的创新, 可极大地提高铅酸电池的电化学性能, 但该技术主要集中在负极板上^[1-3]. Yang 等^[4]研究表明, 铅酸电池的循环

收稿日期: 2018-04-12

通信作者: 王森林(1962-), 男, 教授, 博士, 主要从事超级电容器电极材料的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(1611302059)

寿命受 PbO_2 的软化、脱落和钝化等限制。在放电过程中,二氧化铅还原成硫酸铅;在充电过程中,只有部分硫酸铅可以转变成具有电化学活性的状态。在充、放电的反复过程中,硫酸铅将进一步覆盖二氧化铅的表面,使其与电解液的接触面积减小,最终导致电池容量下降。因此,提高材料的表面积和反应活性位点,可以使形成的硫酸铅更加均匀地分布,减少堆积,使其在充电过程中,尽可能多的转变为二氧化铅。故改进正极活性材料事关重要。 PbO_2 具有高化学稳定性、易于制备、价格低廉等优点^[5-7]。作为界面反应, PbO_2 的氧化还原活性与形态、结构($\alpha\text{-PbO}_2$ 或 $\beta\text{-PbO}_2$)有关^[8], $\beta\text{-PbO}_2$ 与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相比,具有较高的电导率值^[9]。同时, PbO_2 颗粒的尺寸与比表面积可影响电化学行为^[10-11]。二氧化铅电极主要运用在能源和催化两个领域。Wong 等^[12]利用硝酸铅,在碱性条件下,先合成前驱体 PbO ,再在恒定电压下,电化学氧化成纳米枝晶型 PbO_2 ,结果表明,纳米枝晶 PbO_2 结构可以在高放电率下,获得更好的材料利用率。Duan 等^[13]结合电泳沉积和电沉积,制备一种新型的石墨烯纳米片层间 PbO_2 复合电极(GNS-PbO_2),结果表明, GNS-PbO_2 电极具有的晶粒尺寸远小于传统的 PbO_2 电极, GNS-PbO_2 电极上的 2-氯苯酚电化学降解速率常数远高于 PbO_2 电极,使用寿命是传统 PbO_2 电极的 1.93 倍。Li 等^[14]将 $\beta\text{-PbO}$ 和过硫酸铵利用简单水热法制备 PbO_2 纳米颗粒,并与还原氧化石墨烯(rGO)复合之后,作为电催化剂降解废水中的阳离子红 X-GRL。由于,石墨烯具有优异的导电、导热和机械性能^[15],且与之结合而成的复合材料具有高表面积和高化学稳定性等性能^[16-17]。因此,本文将片状结构的石墨烯与 $\beta\text{-PbO}_2$ 复合,作为铅酸电池正极,运用石墨烯高导电率和大的比表面积,提高复合材料的导电性能和比表面积,从而提高复合电极的电化学性能。

1 实验方法

1.1 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的制备

$\beta\text{-PbO}_2$ 的制备如下:取 2 个装有 20 mL 二次水的烧杯,分别加入 0.3 g NaOH 和 1 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解均匀,将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液缓慢滴加到 NaOH 溶液中,剧烈搅拌 30 min,直至溶液变浑浊,产生白色沉淀,随着搅拌的进行,白色沉淀逐渐变成翠绿色沉淀。静置,吸出上清液,再加入二次水,搅拌,静置,吸出上清液。多次重复以上步骤后,在 60 °C 的环境中,干燥 12 h,得到前驱体 PbO 。取 0.5 g PbO ,加入 20 mL 二次水并搅拌 10 min,超声 15 min 后,加入 8 mL NaClO ,搅拌 5 min,转移至 50 mL 高压反应釜中,放入 120 °C 烘箱中,烘干 2 h。取出产物,用二次水多次洗涤,过滤,烘干备用。

$\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的制备:由改进的 Hummers 方法^[18]制备 GO 溶液(稀释成 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $\beta\text{-PbO}_2$ 与 GO 的质量比为 23 : 5。首先,取 25 mL GO 溶液,加入上述方法制备的 0.23 g $\beta\text{-PbO}_2$ 和 13 mg 十二烷基硫酸钠,超声 20 min,搅拌 3 h;然后,加入 200 mg 抗坏血酸,将溶液倒入高压反应釜中,90 °C 油浴并搅拌,反应 2 h;最后,将产物用二次水多次洗涤,冷干备用。

1.2 作为集流体的铜网表面镀覆 Pb-Sb 的制备

以铜网为基体,电镀铅锑合金,可以极大地减小集流体的质量,以提高电池的比能量,并且可以保护铜网不被腐蚀。

电镀液的配置如下:首先,取 30 g 柠檬酸溶解于 30 mL 水中,加入 0.4 g 三氧化二锑,搅拌直至完全溶解;然后,加入 40 mL 质量分数为 70% 的甲磺酸和 90 mL 质量分数为 53% 的甲磺酸铅;最后,依次加入 2.5 g 聚乙烯醇、0.8 g 丁炔二醇和 4 滴 OP 乳化剂,余量加水,配置成 500 mL 镀液。取 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 铜网,经过碱洗、酸洗作为阴极,取两块铅块放置于电镀槽的两侧作为阳极,利用双脉冲电源进行电镀。电源设置的参数如下:正向脉冲占空比为 20%,工作时间为 100 ms,平均电流为 0.03 A;反向脉冲占空比为 30%,工作时间为 30 ms,平均电流为 0.01 A;总电镀时间为 2 h。电镀完成之后,将其用二次水洗涤,烘干备用。

1.3 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的制备

首先,将 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 、乙炔黑,60% 聚四氟乙烯乳液(PTFE)按照质量比为 8 : 1 : 1 依次加入含少量无水乙醇的小烧杯中,再用玻璃棒搅拌均匀后,超声 15 min;然后,用玻璃棒将涂料均匀地涂抹在上述制备的集流体的两面,将电极放入鼓风干燥箱(60 °C)中干燥,称质量,并记录其质量。多次重复以上

步骤,直至质量达到 6~8 mg,再放入鼓风干燥箱中干燥 12 h.

1.4 结构表征

采用 X-射线粉末衍射仪(XRD)、场发射电子扫描显微镜(FESEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对材料的形貌和结构进行分析.采用显微共焦拉曼光谱仪(Raman)对材料的谱学特征进行表征.采用全自动物理与化学吸附仪(BET)对材料的比表面积和平均孔径进行表征.

1.5 电化学性能测试

以 $5.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 为电解液,硫酸亚汞电极为参比电极,铂电极($2\text{ cm}\times 3\text{ cm}$)为对电极.以样品电极作为工作电极的三电极体系,在 CHI660E 型电化学工作站上进行电化学阻抗测试(EIS)、循环伏安(CV)测试和恒电流充放电测试(GCD),以评估该活性材料的电化学性能.

2 实验结果与讨论

$\beta\text{-PbO}_2$ 和不同放大倍率下的 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的 FESEM 图,如图 1 所示.由图 1(a)可知: $\beta\text{-PbO}_2$ 是由大量的小颗粒堆积在一起,形成一个类球型,颗粒大小在 $500\sim 700\text{ nm}$ 之间,颗粒间有轻微的团聚.由图 1(b)~(d)可知:大量粒径约为 $50\sim 100\text{ nm}$ 的 $\beta\text{-PbO}_2$ 较均匀地分布在 rGO 表面,可清晰地观察到 rGO 存在大量的褶皱和孔隙,并且厚度非常薄,这有利于扩大电极和电解质之间的界面,促进离子的扩散,并且增加反应的活性位点,提升电极材料的电化学性能; $\beta\text{-PbO}_2$ 经过复合过后,粒径明显减小,表明将 $\beta\text{-PbO}_2$ 与石墨烯进行复合,可有效地提高材料的比表面积;在 $\beta\text{-PbO}_2$ 表面,可以看到很多丝状的线条将其包裹在内,可以防止 $\beta\text{-PbO}_2$ 与 rGO 脱离.

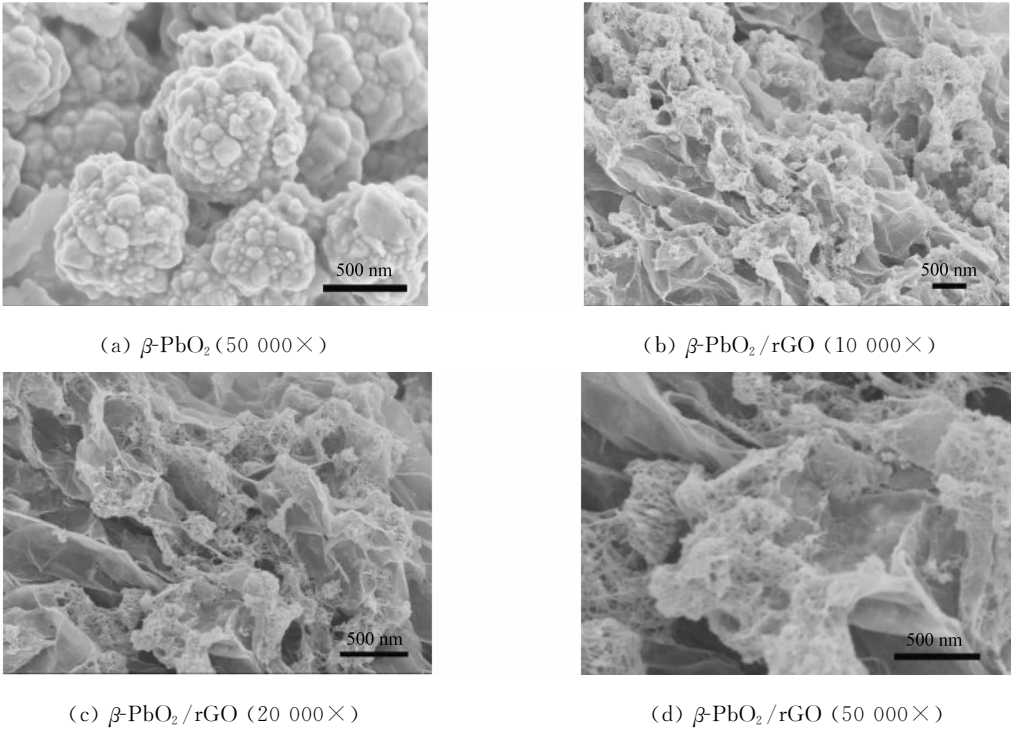


图 1 材料的 FESEM 图
Fig. 1 FESEM images of materials

$\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的透射电镜(TEM)图像,如图 2 所示.图 2 中:放大倍数为 2 000 倍;插图为 TEM 和电子衍射图,放大倍数为 8×10^5 倍.由图 2 可知:rGO 片层厚度比较薄,并且可以看到典型的还原氧化石墨烯的褶皱结构;在 rGO 片层表面分布着 $\beta\text{-PbO}_2$ 粒子,大小不一,超声使其原本团聚的大颗粒分散开.由图 2 插图可知:相邻两条晶格条纹的间距为 0.279 nm ,对应于 $\beta\text{-PbO}_2$ 的(101)晶面,这证明所制备的复合材料为 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$.

样品的 XRD 谱图和拉曼光谱图,如图 3,4 所示.图 3,4 中: θ 衍射角; σ 为拉曼位移.由图 3 可知:纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 的衍射峰在 2θ 角为 $24.4^\circ, 32.0^\circ, 36.2^\circ, 49.0^\circ, 52.1^\circ, 54.1^\circ, 58.9^\circ, 60.7^\circ, 62.5^\circ, 66.8^\circ, 69.8^\circ,$

76.9°和 78.5°处分别对应(110),(101),(200),(211),(220),(002),(310),(112),(301),(202),(321),(400)和(222)晶面,这与标准 PDF 卡片(JCPDS 41-1492)相符合,说明合成产物为 $\beta\text{-PbO}_2$,并且结晶性良好.由图 3 还可知: $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的衍射峰并不明显,只能看到在 23.3°的位置有一个小型的馒头峰与 rGO 相对应.于是,借助 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$, $\beta\text{-PbO}_2$ 和 rGO 的 Raman 图谱进一步分析复合物的组成.

由图 4 可知:在 137.5,279.9 cm^{-1} 处, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的两个特征峰正好与纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 的两个特征峰相互对应;在 1 200~1 700 cm^{-1} 的范围内, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 出现两个强的宽吸收峰(D 峰出现在 1 351 cm^{-1} ,G 峰出现在 1 594 cm^{-1}),分别对应于 rGO 的 D 峰和 G 峰,D 峰与结构的缺陷和有序有关,G 峰与石墨烯表面官能团的伸缩振动相一致.由于 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 谱图上的 D 峰略高于 G 峰,可以进一步判断 GO 已经还原成 rGO,这证明 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 rGO 存在复合物中.

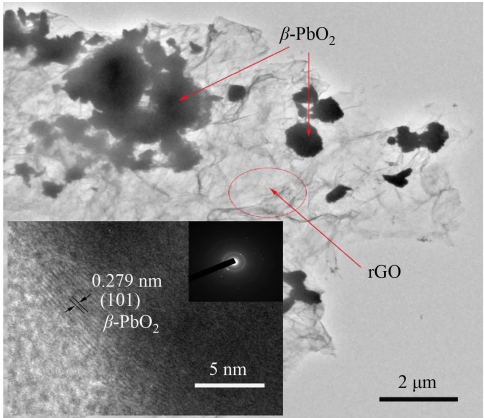


图 2 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的 TEM 图像
Fig. 2 TEM images of $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$

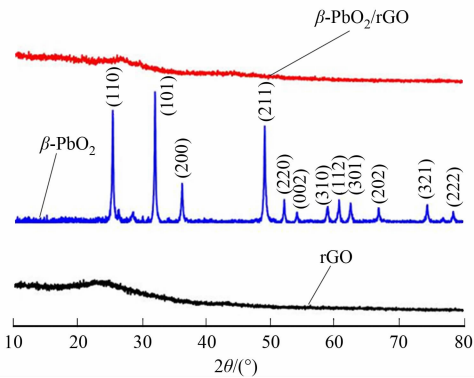


图 3 样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectrum of sample

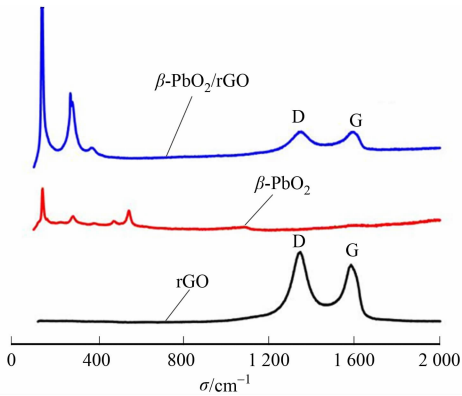
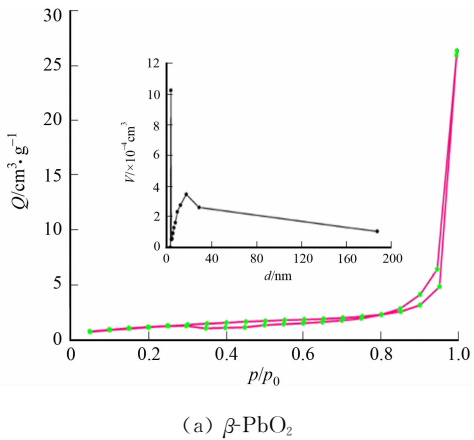
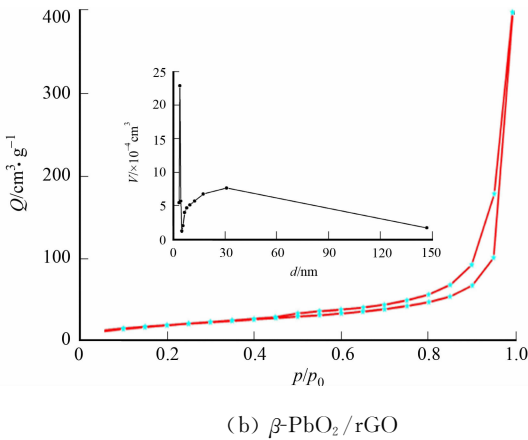


图 4 样品的拉曼光谱图
Fig. 4 Raman spectrum of sample

$\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 和纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 的氮气吸附-脱附曲线,如图 5 所示.图 5 中: p/p_0 为相对压力; Q 为体积吸附量; d 为孔径; V 为每 g 待测物质单位纳米所占的孔体积;插图为相应的孔径分布,由 Barrett-Joyner-Halenda 计算方法^[19]所得.由图 5 可知:两种样品材料的等温曲线并未出现明显的滞后环,按照 BDDT 分类属于Ⅲ型等温曲线.



(a) $\beta\text{-PbO}_2$



(b) $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$

图 5 材料的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of materials

$\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 和纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 两种材料的 BET 比表面积分别为 28.26,1.29 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径分别为 3.83,3.82 nm.由此可知:纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 的比表面积小,当与石墨烯形成复合材料后,其比表面积增加到

$28.26\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 复合材料比表面的提高,一方面是由于来自于石墨烯较大的比面积的贡献;另一方面是由于 $\beta\text{-PbO}_2$ 通过静电吸附作用负载在石墨烯上,可有效地阻止石墨烯之间的团聚. $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合材料大的表面积,在发生电化学反应时,可为离子和电子的传输提供更多的通道,出现更多的活性位点,从而提高反应速度.

材料的电化学性能,如图 6 所示. 图 6 中: U 为电位(参比电极为 $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$); I 为电流; t 为时间; J 为电流密度; C_m 为质量比容量. 由图 6(a)可知: 当 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极在扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,在电位窗口为 $0.8\sim 1.5\text{ V}$ 的范围内出现明显的氧化还原峰,说明活性物质在这两处发生氧化还原反应. 氧化峰对应 $\text{PbSO}_4\rightarrow\text{PbO}_2$ 的转变过程,也对应电极的充电过程;而还原峰对应 $\text{PbO}_2\rightarrow\text{PbSO}_4$ 的转变过程,同时也对应电极的放电过程^[20]. 其反应机理^[21]为

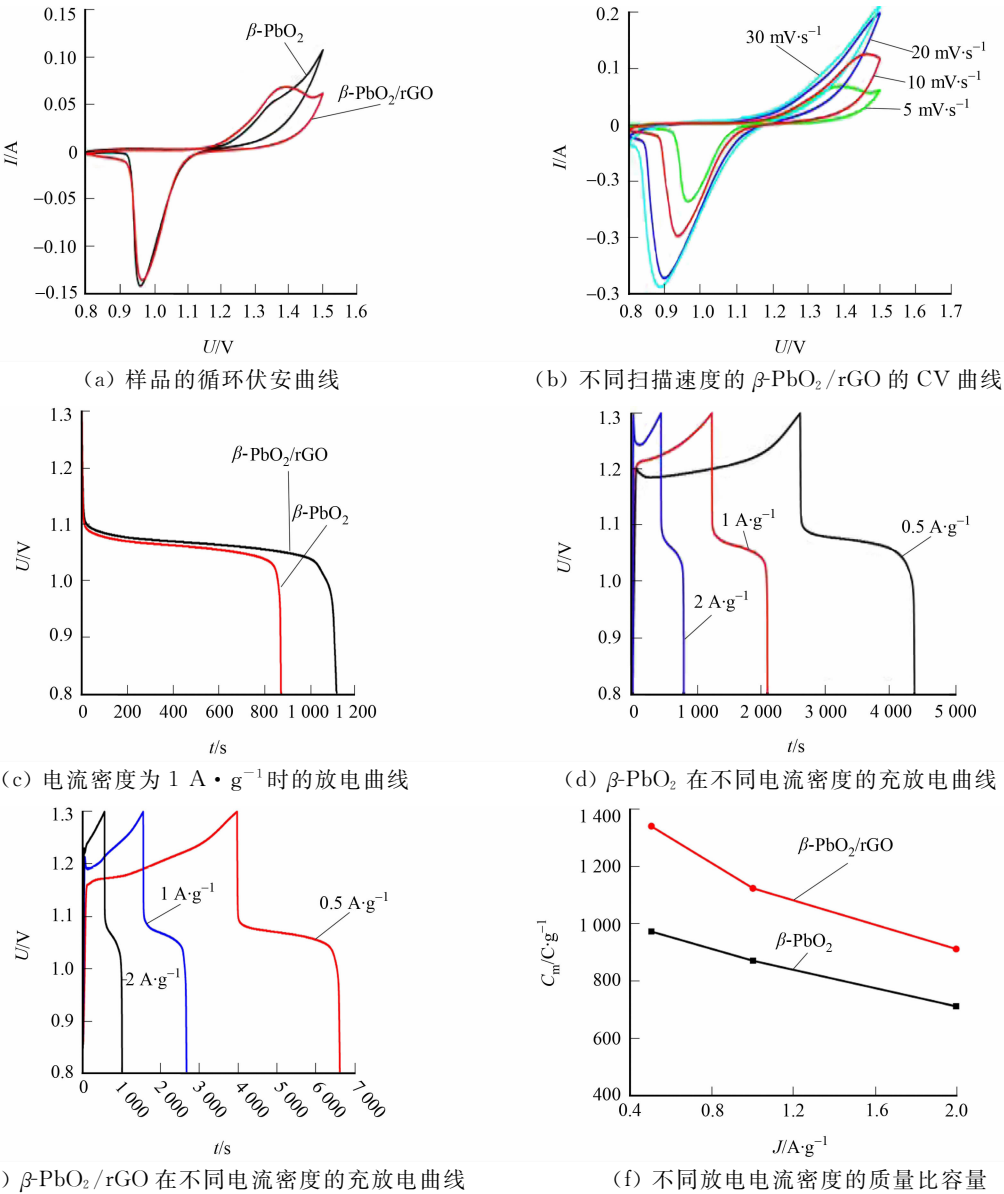
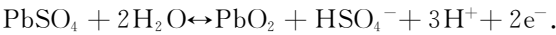


图 6 材料的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of materials

由图 6(a)还可知: $\beta\text{-PbO}_2$ 或 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的氧化峰与还原峰不对称,且峰电位相距较大,表明样品电极的可逆程度较低. 其原因是存在不可逆的硫酸盐化,当形成结晶状的硫酸铅时,它会使活性物质减少,并且阻挡活性物质与溶液接触,导致容量下降,内阻增加;此外,与纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极相比,复合电极拥有更大的循环伏安曲线包围面积,表明加入 rGO 可以在一定程度上提高电化学性能.

由图 6(b)可知: $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极在进行 CV 测试时,随着扫描速率的增加,CV 曲线上对应的氧化还原峰的位置发生一定程度的偏移.这是由极化引起的,当扫描速率增大,极化增强时,偏移也将增大(氧化峰正向偏移,而还原峰相反偏移).

由图 6(c)可知: $\beta\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,复合电极的放电时间比纯电极长,这意味着复合电极的质量比容量高于纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极.根据公式 $C_m=(i\cdot t)/m$ 计算,在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的情况下, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的质量比容量为 $1\,116\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$,与纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极($873\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$)相比,提高了 27.8%,这与图 6(a)的结果一致.

由图 6(d),(e)可知:随着电流密度的增加,充、放电平台逐渐减小;随着电流密度的加大,质量比容量随之下降.这是由于增大电流密度,导致电极电解液界面吸附大量的电解质离子,从而增大极化;而维持高的电流密度,需要更高的极化电压,但是界面电荷数却没有增加,导致比电容随着电流密度的增加而降低.由图 6(d),(e)还可知:充电曲线和放电曲线对称性差,放电平台电压比充电平台低很多,且随着电流密度的增加,两平台电压相距增大,这也说明了样品在大电流密度时,充、放电的可逆性较差.

由图 6(f)可知:在不同的电流密度时, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的质量比容量始终比纯 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极高,这说明由于 rGO 的加入,减少了 $\beta\text{-PbO}_2$ 原本的团聚现象,并且极大地提高了比表面积,为氧化还原反应提供更多的活性位点,从而提高电化学性能.

在频率为 $0.01\sim1.00\times10^5\text{ Hz}$ 范围时, $\beta\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的奈奎斯特图,如图 7 所示.测试所用电极的表观面积一致.图 7 中: $R_{\text{实}}$ 为实部电阻; $R_{\text{虚}}$ 为虚部电阻;圆弧对应的圆的直径表示电荷转移电阻(R_{ct});低频区斜线表示扩散的阻抗(W);插图为等效电路; L 为电感; Q 常相位元件; W 为阻抗.由图 7 可知:两图谱都是由高频区的圆弧和低频区的斜线组成.

将图 7 的数据通过 ZSimpWin 软件进行拟合,拟合结果表明: $\beta\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 电极的界面接触电阻(R_e)分别为 $1.81,1.80\text{ }\Omega$;电荷转移电阻(R_{ct})分别为 $689.30,493.00\text{ }\Omega$;扩散的阻抗分别为 $0.57,0.55\text{ }\Omega$.由此可知, R_e 与 W 的阻抗值非常接近,而电荷转移电阻差距很大,说明由于 rGO 的加入,可以大大提高电荷的转移能力,加快电化学反应速度,这与图 6 的结论相符合.

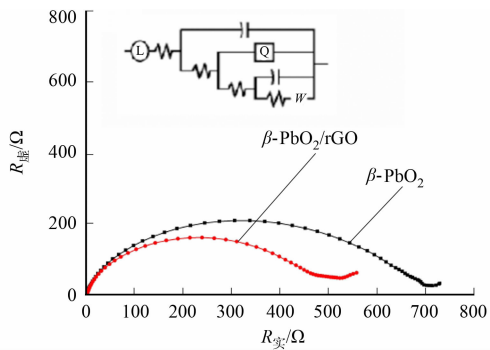


图 7 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 的奈奎斯特图
Fig. 7 Nyquist chart of $\beta\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$

4 结论

- 1) 采用沉淀结合两步水热法,成功制备 $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合材料,结构表征证明纳米 $\beta\text{-PbO}_2$ 较均匀地分散在 rGO 片表面.
- 2) 比表面积测试表明, $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合材料比纯的 $\beta\text{-PbO}_2$ 更具有较大的比表面积.
- 3) $\beta\text{-PbO}_2/\text{rGO}$ 复合电极比纯的 $\beta\text{-PbO}_2$ 有更高的比容量,特别是倍率性能,这是由于复合电极具有大的比表面积和更多的反应活性位点,因此,具有较快的电化学反应速度.

参考文献:

[1] SARAVANAN M,GANESAN M,AMBALAVANAN S. An in situ generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid battery[J]. Journal of Power Sources,2014,251(C):20-29. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.10.143.

[2] SWOGGER S W,EVERILL P,DUBEY D P,et al. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance[J]. Journal of Power Sources,2014,261:55-63. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.03.049.

[3] PAVLOV D,NIKOLOV P,ROGACHEV T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance[J]. Journal of Power Sources,2011,196(11):5155-5167. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.02.014.

[4] YANG Shaoqiang,LI Ruhong,CAI Xianyu,et al. Influence of hydrated PbO_2 content on the cycling performance of

- lead-acid batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): A2007-A2011. DOI: 10. 1149/2. 1261709jes.
- [5] LI Xiaolin, LI Xueming, YANG Wenjing, *et al.* Preparation of 3D PbO₂ nanospheres@SnO₂ nanowires/Ti electrode and its application in methyl orange degradation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 146(37): 15-22. DOI: 10. 1016/j. electacta. 2014. 08. 150.
- [6] KOPCZYŃSKI K, KOLANOWSKI Ł, BARANIAK M, *et al.* Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors[J]. Current Applied Physics, 2016, 17(1): 66-71. DOI: 10. 1016/j. cap. 2016. 10. 021.
- [7] 郑一雄. 石墨基二氧化铅阳极的制备和应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19(4): 358-361. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 1998. 04. 0358.
- [8] WANG Faxing, XIAO Shiyang, HOU Yuyang, *et al.* Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. Rsc Advances, 2013, 3(32): 13059-13084. DOI: 10. 1039/c3ra23466e.
- [9] LI Xiaohong, PLETCHER D, WALSH F C. Electrodeposited lead dioxide coatings[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 3879-3894. DOI: 10. 1039/c0cs00213e.
- [10] WU Haoran, LIAN K. Vanadium oxide electrode synthesized by electroless deposition for electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2014, 271: 534-537. DOI: 10. 1016/j. jpowsour. 2014. 08. 034.
- [11] JIN J E, JIN D, SHIM J, *et al.* Enhancing reversible sulfation of PbO₂ nanoparticles for extended lifetime in lead-acid batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): A1628-A1634. DOI: 10. 1149/2. 1291707jes.
- [12] WONG K N, KHIEW P S, ISA D, *et al.* Facile synthesis of flower-like PbO as a precursor to form nanodendritic PbO₂ for positive active material (PAM) of lead-acid electrochemical storage devices[J]. Materials Letters, 2014, 128(8): 97-100. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2014. 04. 122.
- [13] DUAN Xiaoyue, ZHAO Cuimei, LIU Wei, *et al.* Fabrication of a novel PbO₂ electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol[J]. Electrochimica Acta, 2017, 240: 424-436. DOI: 10. 1016/j. electacta. 2017. 04. 114.
- [14] LI Weidong, YANG Huayun, LIU Qi. Hydrothermal synthesis of PbO₂/RGO nanocomposite for electrocatalytic degradation of cationic red X-GRL[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 2017: 1-7. DOI: 10. 1155/2017/1798706.
- [15] GORGOLIS G, GALIOTIS C. Graphene aerogels: A review[J]. 2D Materials, 2017, 4(3): 032001. DOI: 10. 1088/2053-1583/aa7883.
- [16] PEIGNEY A, LAURENT C, FLAHAUT E, *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39(4): 507-514. DOI: 10. 1016/s0008-6223(00)00155-x.
- [17] RAMANATHAN T, ABDALA A A, STANKOVICH S, *et al.* Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 327-331. DOI: 10. 1038/nnano. 2008. 96.
- [18] AUNKOR M T H, MAHBUBUL I M, SAIDUR R, *et al.* The green reduction of graphene oxide[J]. RSC Adv, 2016, 6(33): 27807-27828. DOI: 10. 1039/c6ra03189g.
- [19] HUANG Zongchuan, WANG Senlin, WANG Jianpeng, *et al.* Exfoliation-restacking synthesis of coal-layered double hydroxide nanosheets/reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 152: 117-125. DOI: 10. 1016/j. electacta. 2014. 11. 085.
- [20] 刘波. α -PbO₂ 和 β -PbO₂ 的制备及其循环伏安性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [21] ZHANG Wenli, LIN Haibo, KONG Haishen, *et al.* High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(30): 17153-17161. DOI: 10. 1016/j. ijhydene. 2014. 08. 039.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)