

2017-08-25

Effects of Temperature on the Nucleation and Growth Mechanism of PbO₂ Electrodeposition

Lei WANG

Juan-qin XUE

School of metallurgical engineering, Xi'an University of Architecture And Technology , xi'an 710055, shanxi, china;, huagong1985@163.com

Li-hua YU

Chang-bin TANG

Qiang BI

Recommended Citation

Lei WANG, Juan-qin XUE, Li-hua YU, Chang-bin TANG, Qiang BI. Effects of Temperature on the Nucleation and Growth Mechanism of PbO₂ Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(4): 480-488.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160707

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss4/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160707

Artical ID:1006-3471(2017)04-0480-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(4): 480-488

Http://electrochem.xmu.edu.cn

温度对 PbO_2 电沉积形核生长过程的影响研究

王磊, 薛娟琴*, 于丽花, 唐长斌, 毕强

(西安建筑科技大学, 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 为探讨温度对 PbO_2 电沉积形核生长过程的影响, 在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 使用电化学工作站测试了 PbO_2 在玻碳电极上沉积过程的循环伏安曲线、计时电位曲线及计时电流曲线, 并对不同温度下电沉积的 PbO_2 镀层进行了 SEM 和 XRD 分析. 结果表明, 在不同温度下 PbO_2 均经历了成核和核生长过程. 温度的升高未改变 PbO_2 电沉积三维连续成核的模式, 但降低了沉积过程溶液阻力, 对成核和晶体生长速率均有促进作用. 在晶核密度达到饱和晶核密度以前, 以促进成核速率为主, 使 PbO_2 颗粒尺寸减小. 电沉积后期达到饱和晶核密度后, 以促进晶体生长速率为主, 不利于形成细小 PbO_2 颗粒. 高温使析氧速率提高, 能耗增大. 由实验结果得出, 在 55 °C 时得到的 PbO_2 镀层粒径最小.

关键词: PbO_2 ; 电沉积; 形核生长; 温度

中图分类号: TQ153; O646

文献标识码: A

电化学氧化处理有机废水的关键在于其使用的电极材料的催化活性及稳定性^[1]. PbO_2 电极具有成本低、导电性和耐腐蚀性好及强的氧化能力, 已成为被广泛研究的用于电催化氧化降解的阳极材料之一^[2-5].

目前, 制备 PbO_2 电极主要采用电沉积法. 电沉积工艺条件如电流密度、温度、时间及电镀液浓度等对所制备的 PbO_2 电极形貌、晶体结构以及性能有极大的影响^[6]. 其中, 研究不同工艺条件对 PbO_2 镀层的颗粒尺寸的影响尤为关键. 颗粒尺寸小的 PbO_2 电极表面致密度高, 稳定性好, 使用寿命长, 比表面积高, 且催化活性好. PbO_2 电极经过三十多年研究^[7], 研究者改性 PbO_2 电极的主要目标之一是减小颗粒尺寸. 很多研究者已经证明, 电流密度的增加可以使 PbO_2 颗粒尺寸减小, pH 值的改变则影响 PbO_2 相的组成^[8]. 但温度对 PbO_2 电极性能影响的研究报道较少, 特别是温度对 PbO_2 电沉积的形核生长过程的影响尚无报道.

本文通过不同温度条件下 PbO_2 在玻碳电极电沉积过程的循环伏安曲线、计时电位曲线、计时电流曲线, 并结合在不同温度下制备的二氧化铅电极的 SEM 形貌和 XRD 图谱表征, 分析温度对

PbO_2 电沉积形核生长过程的影响, 为优选电沉积制备 PbO_2 工艺条件提供参考.

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸铅(广东光华科技公司), 双氧水(成都科龙化工试剂厂), 硝酸(分析纯), 玻碳电极(天津艾达恒晟科技公司), 抛光粉(上海闪光五金磨料厂). 溶液均用去离子水配制.

电化学工作站(美国阿美特克公司 PAR-STAT-4000 型), 扫描电子显微镜(日本电子株式会社 JSM-6390A 型), XRD 衍射仪(日本岛津制造所).

1.2 实验方法

电化学测试采用三电极体系, 工作电极为直径 3 mm 的玻碳电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 分别在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 进行循环伏安曲线、计时电流暂态曲线和计时电位暂态曲线测试, 其中循环伏安线的扫描速率为 20 mV·s⁻¹, 计时电位暂态曲线的电流为 2 mA, 溶液中硝酸铅浓度为 0.01 mol·L⁻¹, 硝酸浓度为 0.3 mol·L⁻¹. 玻碳电极使用前经抛光粉在潮湿的麂皮上抛光, 抛光的玻碳电极用蒸馏水冲洗干净备用. 每次电化学测试完成后使用 1:1 的双氧

水冲洗玻碳电极表面,重新抛光、冲洗干净二次使用。

采用 50 mm × 30 mm × 2 mm 钛基体,依次利用 80、240、400 目砂纸打磨,然后使用 10% 的 NaOH 溶液碱洗,再使用 10% 的草酸溶液刻蚀。使用预处理好的钛板为阳极,不锈钢为阴极,板间距为 3 cm,电流密度为 10 mA·cm⁻²,分别在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 在同一浓度硝酸铅、硝酸混合液中电沉积 1 h,制备钛基 PbO₂ 电极,然后对电极镀层进行表面形貌(SEM)和 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 为 PbO₂ 在玻碳电极上电沉积的循环伏安曲线。由图中可见,不同温度下的循环伏安曲线均出现了阴阳极过程曲线相交,即曲线均存在感抗性电流环,说明 PbO₂ 在各温度条件下均经历了成核和生长过程。随着温度的升高,PbO₂ 电沉积的形核过电位(NOP)^[9]显著减小,这种变化表明,温度升高降低了阳极极化,促进了 PbO₂ 电沉积过程,且电流环的面积也随着温度的升高而升高,沉积的 PbO₂ 量越来越大。在大于 55 °C 时电流密度增加显著,说明析氧速度也加快。温度在 45 °C 以下时,在阴极过程中存在还原峰,且随着温度的升高阴极峰值越来越小,当温度高于 45 °C 时,不再有阴极峰出现。这种变化表明,较高温度条件下形成的 PbO₂ 沉积层可逆性降低,稳定性更高。

2.2 电位-时间暂态曲线

图 2 为 PbO₂ 在玻碳电极上电沉积过程的位置-时间暂态曲线。从图中可以看出,曲线的峰值电

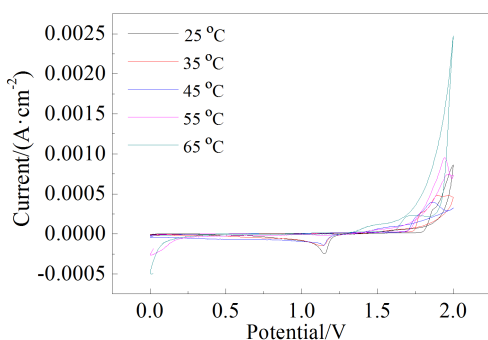


图 1 不同温度条件下 PbO₂ 在玻碳电极上沉积过程的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetric curves of PbO₂ deposited on a glassy carbon electrode at different temperatures

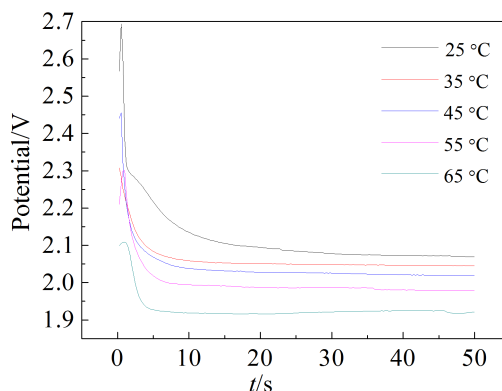


图 2 不同温度条件下 PbO₂ 在玻碳电极上沉积过程的位置-时间暂态曲线

Fig. 2 Potential-time transient curves of PbO₂ deposited on a glassy carbon electrode at different temperatures

位随着温度的升高逐渐降低,表明 PbO₂ 电沉积越来越容易进行。温度越高,曲线稳定后的平衡电位越低,说明电镀液的溶液阻力越来越小^[10]。这主要是由于,随着温度的升高电沉积 PbO₂ 所需的活化能越来越小,溶液体系粘度减小导致电沉积时溶液阻力减小,使电沉积更容易,这亦与循环伏安曲线测试结果一致。

2.3 电流-时间暂态曲线

据谢天等^[11]描述的不同溶液浓度和温度条件下 PbO₂ 在阳极上电沉积的平衡电位计算公式:

$$\phi = 1.46 + 2.3 \frac{RT}{F} \lg[H^+] - 2.3 \frac{RT}{F} \lg[Pb^{2+}] \quad (1)$$

式中, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度, F 为法拉第常数。计算得出,在 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸铅和 0.3 mol·L⁻¹ 硝酸中,在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 的不同的平衡电位下,PbO₂ 要在电极上沉积,电位必须大于平衡电位。在每个温度所对应的不同过电位下,分别测出 PbO₂ 在玻碳电极上电沉积过程的电流-时间暂态曲线(如图 3)。从不同温度下测出的曲线可以看出,PbO₂ 电结晶经历了形核过程,在每一种温度所对应的不同过电位条件下,随着过电位的升高,曲线的峰值电流强度增加,峰值电流对应时间变短,说明过电位的升高促进了 PbO₂ 形核速率。电流经历了迅速增加至峰电流后接着又逐渐衰退的变化过程,这主要是由于在 PbO₂ 电结晶早期,随着大量晶核和新相的生成,电流迅速上升,在达到峰值后逐渐衰减,表明 PbO₂ 电结晶

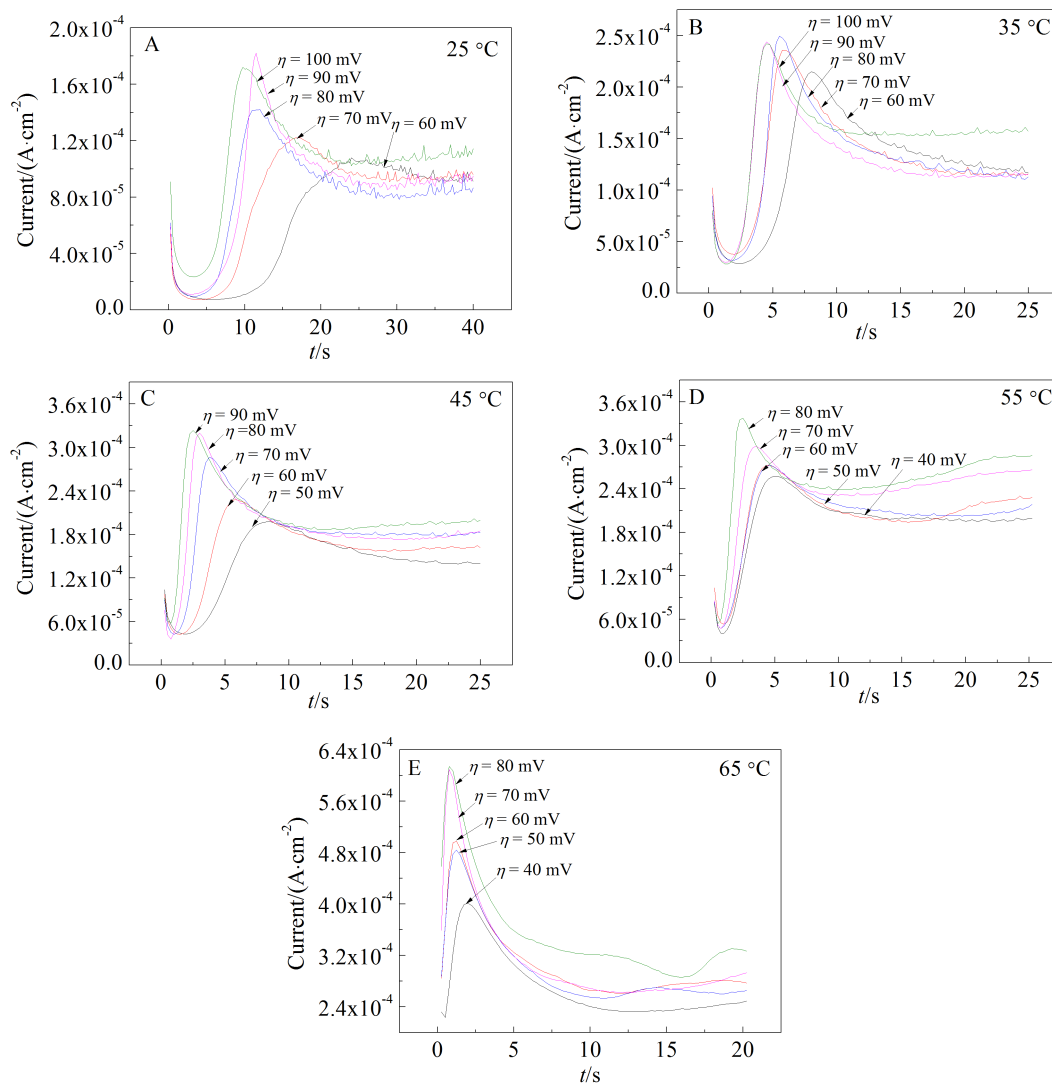


图 3 不同温度、不同过电位下 PbO_2 在玻碳电极上沉积过程的电流-时间暂态曲线

Fig. 3 Current-time transient curves of PbO_2 at different temperatures and different over potentials on the glassy carbon electrode

经历了生长中心的消失和再生的交替变化过程^[9], 并沿着垂直于电极表面向外生长, 后期增长过程中, 曲线上有微小震荡, 主要是此过程伴随着氧气的析出所导致。

据 Sharifker 等^[12]推导出的瞬时形核和连续形核恒电位暂态曲线电流公(2)-(3):

瞬时成核:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

连续成核:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (3)$$

将不同温度对应的不同过电位得到的电流时

间暂态曲线按照公式进行拟合, 横坐标为 t/t_m , 纵坐标为 $(i/i_m)^2$, 如图 4 所示. 在不同温度、不同过电位下的无因次暂态曲线基本与连续成核吻合或者接近, 因此温度的升高并没有改变 PbO_2 电沉积的电结晶机理, 晶核形成仍然遵循连续成核规律, 只是相同过电位时电流有所升高, 表明温度的升高有助于促进形核过程。

根据 Depistel 等^[13]提出的电结晶连续形核动力学模型:

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_0\pi k'D} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$j_m = 0.4615zFD^{3/4}c(k'AN_0)^{1/4} \quad (5)$$

由于连续形核模式晶核在电极表面逐渐形成, 最

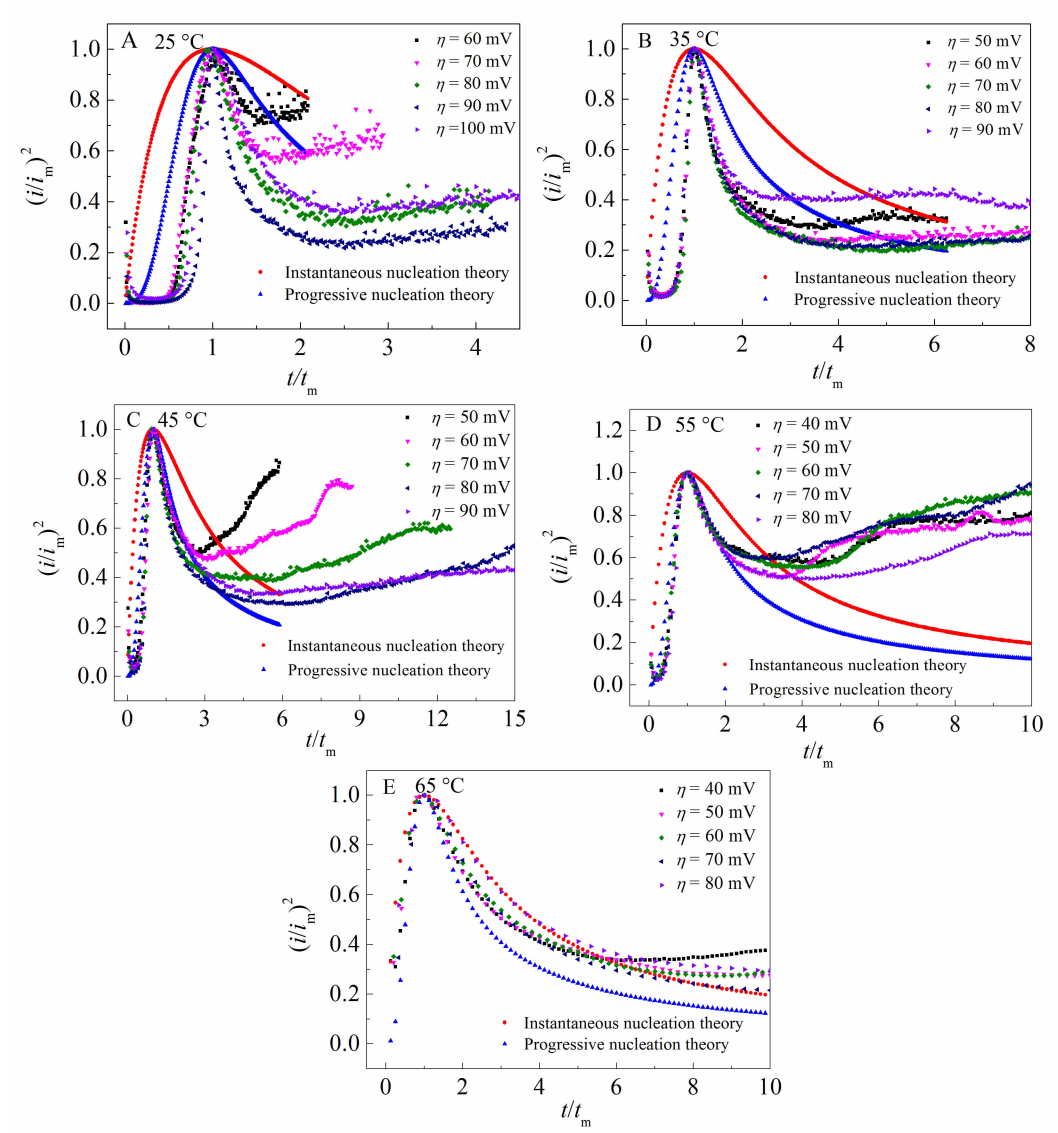


图 4 不同温度、不同过电位下 PbO₂ 在玻碳电极上沉积过程的电流-时间暂态无因次曲线与理论成核曲线对比
Fig. 4 The comparison of current-time transient dimensionaless curves with the theoretical nucleation curves during the PbO₂ deposition processes on glassy carbon electrodes at different temperatures and different potentials

终达到饱和值,依据 Depestel 等^[13]提出的电极表面饱和晶核密度计算公式:

$$N_s = \left(\frac{AN_0}{2K'D} \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中, t_m, j_m 为暂态曲线对应的峰值电流和时间, zF 为沉积离子的摩尔电荷, D 为扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), N_0 为晶核数密度 (cm^{-2}), N_s 为饱和晶核密度, c 为摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), k' 为横向增长常数, A 为形核速率常数. PbO₂ 在玻碳电极上电结晶电流-时间暂态曲线动力学参数列于表 1, 表中同一温度对应的 $i_m^2 t_m$ 值在误差范围内, 在同一温度下不随阶跃电位改

变发生改变,表明 PbO₂ 电结晶经历了由扩散控制的三维连续成核增长机理, 按照 Sharifker 和 Mostany^[14]提出的模型, 如式(7):

$$j = \frac{zFD}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi k^* D \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (7)$$
$$k^* = (8\pi c M / \rho)^{1/2}$$

对于连续成核 $k = (3/4)k^*$, 求出不同过电位下的成核速率常数 A (s^{-1}) 对应数据见表 1.

通过电流-时间暂态曲线的电流最大值可求得与基体表面垂直的晶体向外生长速率^[15] K' ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), 计算方法如式(8):

表 1 PbO₂ 在玻碳电极上电沉积暂态电流曲线的动力学参数分析

Tab. 1 Kinetic parameters of lead dioxide deposition on the glassy carbon electrode based on the transient current curves

$T/^{\circ}\text{C}$	η/mV	t_{m}/s	$10^{-3}I_{\text{m}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$10^{-7}I_{\text{m}}^2t_{\text{m}}/(\text{A}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-4})$	$10^{-10}K$	$10^{-7}D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	A/s^{-1}	$10^6N_{\text{s}}/\text{cm}^{-2}$
25	60	24.00	107.925	2.79	5.6	2.89	0.35	1.17
	70	17.00	121.987	2.53	6.3	2.62	0.49	1.83
	80	12.00	141.985	2.42	7.4	2.51	0.72	2.70
	90	11.50	182.155	3.82	9.5	3.96	0.65	1.78
	100	9.75	172.103	2.89	8.9	3.00	0.87	2.78
35	50	8.00	215.031	3.69	11.2	3.83	1.02	2.66
	60	5.75	235.964	3.20	12.2	3.32	1.30	4.26
	70	5.50	249.459	3.42	12.9	3.55	1.53	4.17
	80	4.50	244.015	2.68	12.7	2.78	1.76	6.51
	90	4.50	142.175	2.64	12.6	2.74	1.79	6.60
45	50	8.50	197.836	3.33	10.2	3.45	0.98	2.78
	60	5.75	227.836	2.98	11.8	3.10	1.30	4.57
	70	4.00	285.344	3.26	14.8	3.38	2.18	6.02
	80	3.00	319.848	3.07	16.6	3.18	2.85	8.53
	90	2.50	323.529	2.62	16.8	2.72	3.15	11.90
55	40	5.00	257.127	3.33	13.3	3.43	1.82	4.75
	50	4.50	272.309	2.98	14.1	3.46	1.83	5.22
	60	4.75	271.002	3.26	14.1	3.64	1.80	4.71
	70	3.50	298.915	3.07	15.5	3.23	2.29	7.20
	80	2.50	337.637	2.62	17.5	2.97	3.65	11.00
65	40	2.00	401.125	3.2	20.8	3.32	4.36	12.30
	50	1.25	497.584	3.09	25.8	3.20	5.53	20.40
	60	1.25	483.936	2.93	25.1	3.04	5.53	21.40
	70	0.75	609.609	2.78	31.6	2.88	10.80	37.70
	80	0.75	614.056	2.83	31.9	2.93	10.80	37.10

$$K' = i_{\text{m}}/zF \quad (8)$$

$\lg K'$ 对过电位 η 的线性关系如图 5 所示. 可知, 晶体的生长速率随着外加电位的增加而加快, 表明外加电位对晶体增长具有显著促进作用, 同时在相同过电位下, 温度的升高对晶体生长有明显促进作用, 这主要是由于温度升高降低了 PbO₂ 电结晶活化能及溶液阻力所致.

$\lg A$ 对过电位 η 的线性关系如图 6 所示. 线性关系较好, 这与 Milchev 等^[16]提出的原子形核模型基本吻合. 从图中可以看出, 温度升高也导致了形

核速率常数的升高, 这与循环伏安线得到的结果相对应, 温度升高形核过电位的减小, 促进了核的形成.

$\lg N_{\text{s}}$ 对过电位作图示于图 7, 由图中显然可以看出, 饱和晶核密度在相同过电位下, 随着温度的升高而不断升高, 由 Depestel^[13]和 Milchev^[17]等提出的连续形核是在一定区域逐渐形成最后达饱和值. 基地表面上晶核形成所依赖的活性点是有限的, 当外电位足够大时, 会达到该电极表面可形成核数量的饱和值. 尽管温度和电位的升高会增加活

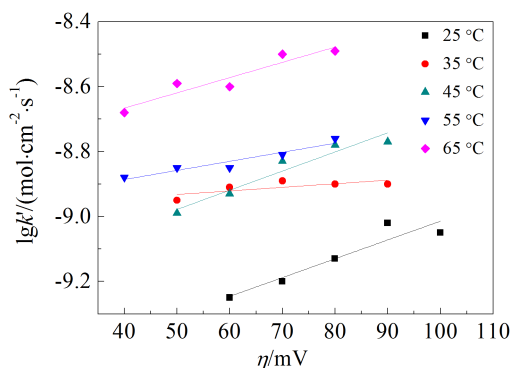


图5 不同温度下晶体生长速率与过电位关系曲线
Fig. 5 Relationship between crystal growth rate and over potential at different temperatures

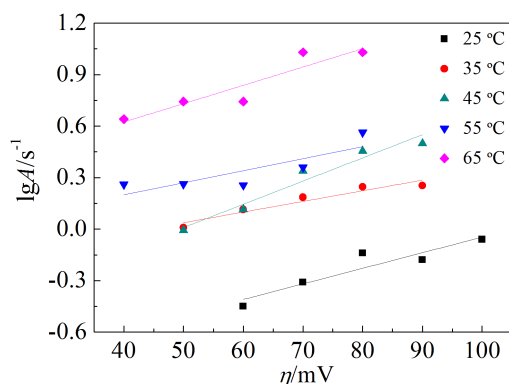


图6 不同温度下形核速率常数 A 与过电位关系曲线
Fig. 6 Relationship between nucleation rate constant and over potential at different temperatures

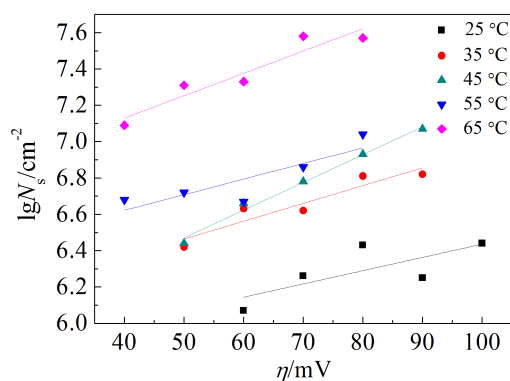


图7 不同温度下饱和晶核密度 N_s 与过电位关系曲线
Fig. 7 Relationship between saturated nucleation density (N_s) and over potential at different temperatures

性点数目,但达到基体所能承受的最大值时,基体所有活性点都均被占用,温度和电位的增加不会

导致核数量的进一步增加。

综上所述,温度对 PbO_2 形核及生长机理影响主要表现在促进了形核速率和促进了晶体生长两个方面. 温度越高, 电极表面形核活性点越多, 在一定沉积时间内有利于细化颗粒, 形核和生长率两方面共同作用使得晶核密度增长。

2.4 表面形貌分析

图8为不同温度条件下制备的钛基 PbO_2 的表面形貌. 从图中可以看出,随着温度升高,单位面积内颗粒密度逐渐增加,颗粒尺寸变小. 结合动力学分析表明,温度升高促进了 PbO_2 沉积时的形核速率和生长速率,但以促进形核速率为主导,有利于减小颗粒尺寸. 温度越高电极表面活性点越多, PbO_2 形核点越多. 由于高温时 PbO_2 达到饱和晶核密度速度很快,后期以核生长为主,使得大部分颗粒生长连接在一起,不利于减小电极表面颗粒尺寸。

2.5 XRD 分析

图9为不同温度条件下制备的 PbO_2 镀层的XRD衍射图谱. 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 β - PbO_2 对照卡(No. 89-2805)吻合,未发现 α - PbO_2 。

采用Debye-Scherrer(德拜-谢乐)公式(9),计算镀层不同晶面的平均晶粒尺寸,结果见表2. 在研究温度范围内,温度越高晶粒尺寸越小,55 °C时尺寸最小,其结果与SEM形貌及温度对 PbO_2 镀层形成过程影响相对应。

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

式中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面 (hkl) 方向的晶粒直径, λ 为入射 X 射线的波长, θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半宽高(rad), k 为 Scherrer 常数。

3 结论

0.01 mol·L⁻¹ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、0.3 mol·L⁻¹ 的 HNO_3 混合电沉积液在 25 °C ~ 65 °C 条件下, PbO_2 在玻碳电极上电沉积经历了三维连续成核过程, 温度升高对成核模式并没有改变. 温度升高导致了溶液的扩散系数的增加, 降低了溶液阻力, 降低了 PbO_2 电结晶的活化能, 增加了电极基体表面活性点, 促进形核和晶体生长速率. 但对形核速率的促进占主导地位, 最终导致颗粒尺寸减小. 由于温度升高对晶体生长速率也有促进作用, 基体表面达到饱和晶核密度后, 是以促进晶体生长速率为主,

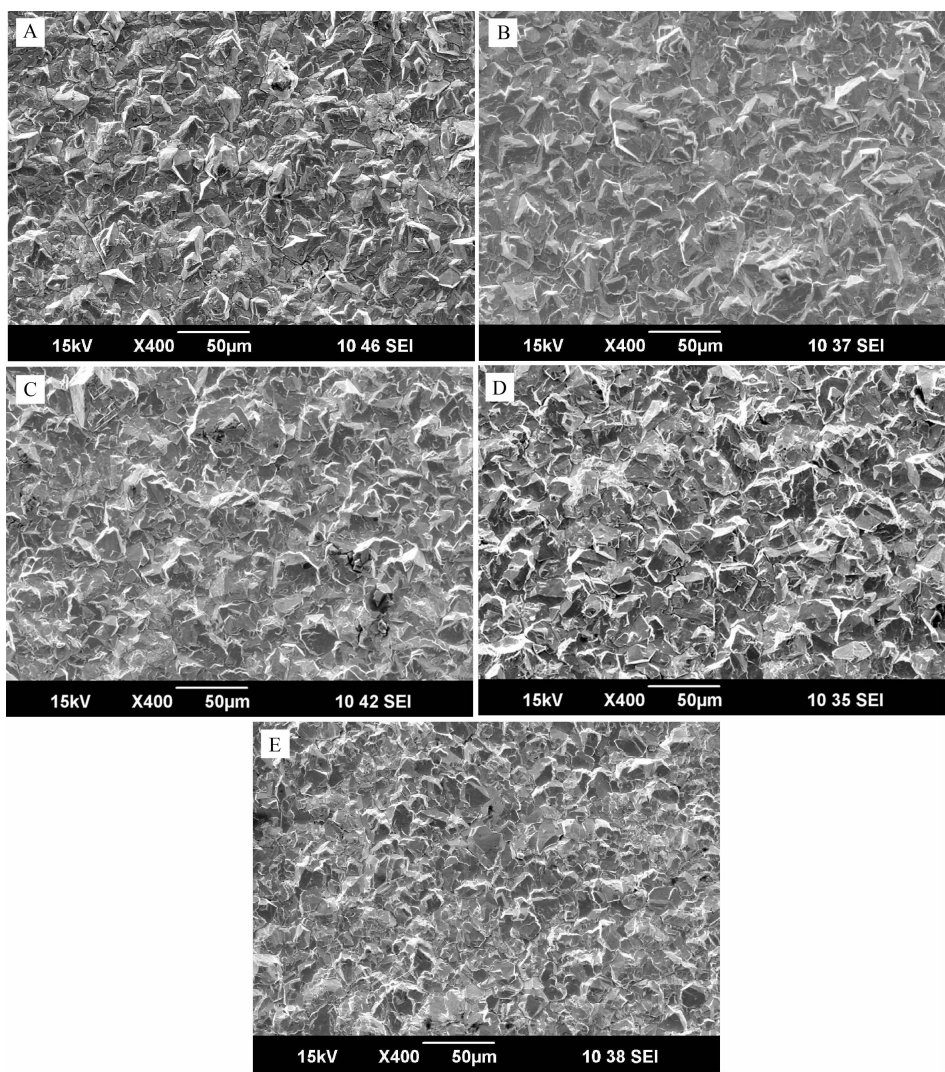


图 8 不同温度下制备钛基 PbO_2 的 SEM 照片

A. 25 °C; B. 35 °C; C. 45 °C; D. 55 °C; E. 65 °C

Fig. 8 SEM images of Ti based PbO_2 prepared at different temperatures

A. 25 °C; B. 35 °C; C. 45 °C; D. 55 °C; E. 65 °C

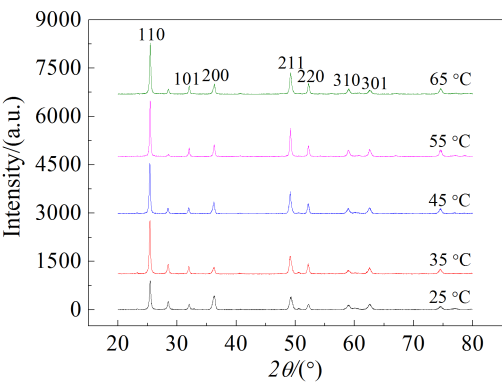


图 9 不同温度下制备的 PbO_2 镀层的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD spectra of PbO_2 coatings prepared at different temperatures

表 2 不同温度条件下制备的 PbO_2 镀层的平均粒径

Tab. 2 Average particle sizes of PbO_2 coatings prepared at different temperatures

Temperature/°C	25	35	45	55	65
Average particle size/nm	37.0	36.2	32.1	29.2	30.2

不利于减小 PbO_2 颗粒尺寸,所以电沉积时间应当合理,并且高温条件下电沉积 PbO_2 耗能较大. 结合循环伏安曲线、极化曲线、电极表面形貌图及 XRD 图谱可以得出,在 55 °C 左右镀制 PbO_2 电极的平均粒径小、稳定性高.

参考文献(References):

- [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/ 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 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ 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] Wei G L(韦国林), Zhang L(张利). Preparation and oxygen evolution performance of PbO_2 electrode[J]. Journal of Shanghai University(Natural Science Edition)(上海大学学报: 自然科学版), 1997, S1: 308-311.
- [8] Shmychkova, Luk'yanenko T, Piletska A, et al. Electrocrystallization of lead dioxide: Influence of early stages of nucleation on phase composition[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 746: 57-61.
- [9] Tripathy B C, Das S C, Hefter G T, et al. Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions: Part I: Effects of sodium lauryl sulfate[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(6): 673-678.
- [10] Tang Y, Kong C. A preliminary study on electrodeposition and decolorization activity of $\beta\text{-PbO}_2$ -coated titanium electrodes from tetrafluoroborate solutions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135(2): 1108-1114.
- [11] Xie T(谢天), Wang B(王斌). Review on the preparation methods of PbO_2 electrode[J]. Journal of Chengdu University(Natural Science Edition)(成都大学学报: 自然科学版), 2003, 22(3): 25-30.
- [12] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [13] Depestel L M, Strubbe K. Electrodeposition of gold from cyanide solutions on different $n\text{-GaAs}$ crystal faces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 572(1): 195-201.
- [14] Scharifker B R, Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 177(1/2): 13-23.
- [15] Zheng L F(郑利峰), Zheng G Q(郑国渠), Cao H Z(曹华珍), et al. Electrochemical nucleation mechanism of nickel on glass carbon in ammonia complex system[J]. Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报), 2003, 21(6): 882-885.
- [16] Milchev A, Stoyanov S. Classical and atomistic models of electrolytic nucleation: Comparison with experimental data[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1976, 72(1): 33-43.
- [17] Milchev A, Heerman L. Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(20): 2903-2913.

Effects of Temperature on the Nucleation and Growth Mechanism of PbO₂ Electrodeposition

WANG Lei, XUE Juan-qin*, YU Li-hua, TANG Chang-bin, BI Qiang

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

Abstract: In order to investigate the effects of temperature on the nucleation and growth of lead dioxide (PbO₂), the *in situ* electrochemical depositions of PbO₂ were carried out on the glassy carbon electrode at different temperatures, namely, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, and 65 °C. The cyclic voltammetric curves, the time-current and the time-potential curves, SEM images and XRD patterns of the PbO₂ coatings deposited at different temperatures were obtained. The results showed that the PbO₂ underwent nucleation and grew at different temperatures. The 3D continuous nucleation mode of PbO₂ electrodeposition remained unchanged with the increase of temperature. However, the solution resistance during the deposition process was decreased. The nucleation rate and the crystal growth rate were both promoted by the increase of temperature. Before reaching the saturated nucleation density, the nucleation rate was accelerated, and the size of PbO₂ particles was reduced. During the later stage of the deposition, once the saturated nucleation density was attained, the nucleation rate became predominant, which adversely influenced the crystal growth rate, and the coating was not conducive to the formation of small PbO₂ particles. High temperature enhanced the oxygen evolution rate and increased the energy consumption. The average particle size of PbO₂ obtained at 55 °C was the smallest one among the five temperatures tested.

Key word: PbO₂; electrodeposition; nucleation and growth; temperature