

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА В РАСТВОРЕ НИТРАТА СВИНЦА

© 2019 г. Ин У Яо<sup>а</sup> \*, Чуньцзяо Хуан<sup>а</sup>, Хайшу Дон<sup>а</sup>, Фен Вэй<sup>а</sup> \*\*, Синь Чень<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Технологический университет Хэбэя, Школа химических технологий, Тяньцзинь, Китай

\*e-mail: yaoyingwu@hebut.edu.cn

\*\*e-mail: weifeng@hebut.edu.cn

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.

После доработки 02.07.2018 г.

Принята к публикации 02.07.2018 г.

При помощи циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучено влияние ионов марганца на процесс электроосаждения диоксида свинца на стеклоуглеродный электрод в растворе нитрата свинца. Результаты показали, что процесс электроосаждения диоксида свинца замедлялся при добавлении ионов марганца. Однако добавление ионов марганца не влияло на нуклеационную модель, и процесс электроосаждения все еще соответствовал мгновенной нуклеации с трехмерным ростом по модели Шарифкера–Хиллса.

*Ключевые слова:* хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия, электрокристаллизация, диоксид титана, ионы марганца

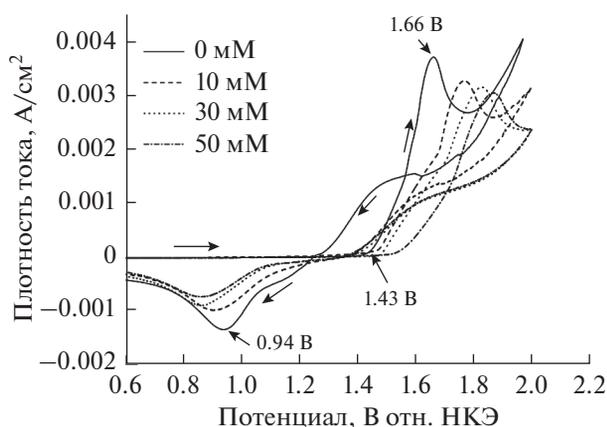
DOI: 10.1134/S0424857019040042

### ВВЕДЕНИЕ

Электродные материалы играют важную роль в электрохимических реакциях. Хорошие электродные материалы должны обладать высокой электрохимической активностью и стабильностью. Таким образом, все больше внимания уделяется поиску новых анодных материалов. Среди этих электродных материалов  $\text{PbO}_2$  рассматривается как отличный металлооксидный электрод благодаря его более низкой стоимости, химической стабильности, легкому приготовлению и высокому перенапряжению реакции выделения кислорода, которая применяется при электрохимической обработке сточных вод [1], синтезе озона [2] и в аккумуляторах [3]. Более того, в матрицу из диоксида свинца можно при помощи методов электроосаждения вводить некоторые катионы металлов, такие как  $\text{Bi}^{3+}$  [4],  $\text{Co}^{2+}$  [5],  $\text{Fe}^{3+}$  [6],  $\text{Ce}^{3+}$  [7] и  $\text{Cu}^{2+}$  [8], что может очевидно улучшать электрохимические характеристики электродов  $\text{PbO}_2$ .

$\text{MnO}_2$  – полезный электродный материал для реакции выделения водорода, который также можно использовать в качестве материала положительного электрода в суперконденсаторах [9]. Однако собственная низкая проводимость ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  См см<sup>-1</sup>) и низкая пластичность ограничивает его применение в качестве единственного компонента электродных материалов [10]. Таким образом, большой потенциал и большой интерес

представляет сочетание электрохимических свойств  $\text{MnO}_2$  с проводящей матрицей. Проводимость  $\text{PbO}_2$  может достигать  $10^3$  См см<sup>-1</sup> [11]; введение  $\text{MnO}_2$  в матрицу из диоксида свинца оказывало благотворное влияние на электрохимические характеристики электродных материалов. Ли и соавторы [12] сообщали о легком электрохимическом подходе к изготовлению допированных фосфором композитных электродов  $\text{PbO}_2$ – $\text{MnO}_2$  с микропористой взаимно-непрерывной структурой. Анод демонстрирует значительно улучшенную электрокаталитическую активность по сравнению с анодами  $\text{P}$ – $\text{PbO}_2$ . Н. Комиссо и соавторы [13] погружали слои  $\text{PbO}_2$  в кислые ацетатные растворы  $\text{Mn}^{2+}$  и наносили аморфную оболочку  $\text{MnO}_x$  на  $\text{PbO}_2$ . Нанесение оболочки  $\text{MnO}_x$  на  $\text{PbO}_2$  увеличивало емкость пористых электродов. Ян и соавторы [14] изучали влияние концентрации нитрата марганца на характеристики композитных электродных материалов  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ – $\text{MnO}_2$ – $\text{WC}$ – $\text{ZrO}_2$  на алюминиевом субстрате. Электрод, полученный при концентрации нитрата марганца  $80$  г л<sup>-1</sup> в растворе для нанесения покрытия демонстрировал сниженное перенапряжение выделения кислорода ( $0.610$  В при  $500$  А м<sup>-2</sup>), наибольшую электрокаталитическую активность, наибольший ресурс службы ( $360$  ч при  $40^\circ\text{C}$  в  $150$  г л<sup>-1</sup> растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $2$  А см<sup>-2</sup>) и наименьшее напряжение на ячейке ( $2.75$  В при  $500$  А м<sup>-2</sup>). Ли и соавторы [15] исследовали влия-



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы процесса электроосаждения на СУЭ (площадь поверхности  $0.07 \text{ см}^2$ ) диоксида свинца в растворах  $0.2 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $0.01 \text{ M HNO}_3$ , содержащих различные концентрации  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (10, 30 и 50 mM) при  $10 \text{ мВ с}^{-1}$ .

ние температуры прокаливания и молярного отношения олова и марганца на емкость электрода  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Mn}/\beta\text{-PbO}_2$  при электроокислении фенола. Оптимальное молярное отношение  $\text{Sn} : \text{Mn}$  составляло  $4 : 1$ , удельная емкость была равна  $36.35 \text{ мФ см}^{-2}$  при плотности тока заряда-разряда  $1.0 \text{ мА см}^{-2}$  в фенольном электролите. Дань и соавторы [16] изготовили нанокompозитные электродные материалы  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{PbO}_2$  путем анодного электроосаждения композита в электролите, содержащем  $\text{Pb}^{2+}$ . Результаты указывают на то, что композитный электрод пористый и обладает квазитрехмерной структурой, а удельная емкость может достигать  $338 \text{ Ф г}^{-1}$ .

О влиянии ионов марганца на процесс электроосаждения диоксида свинца, включая механизм нуклеации и роста, не сообщалось. Исследование процесса электроосаждения очень важно для оптимизации структуры и свойств электродов на основе диоксида свинца и получения высококачественных электродных материалов [17]. Процесс электроосаждения диоксида свинца на Pt-электроды [18], электроды из золота [19], титана [20] и стеклоглуглерода [21] было исследовано при помощи стандартных электрохимических методов, таких как циклические вольтамперограммы и хроноамперометрия. Также было изучено влияние ультразвука на кинетику и механизм нуклеации при электроосаждении диоксида свинца [22].

В настоящем исследовании при помощи циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучено влияние ионов марганца на процесс электроосаждения диоксида свинца на стеклоглуглеродный электрод (СУЭ). Также обсуждается влияние ионов марганца на механизм

нуклеации диоксида свинца. Исследование может способствовать дальнейшему пониманию влияния ионов марганца на электроосаждение диоксида свинца, что может быть полезно для изготовления новых электродных материалов на основе диоксида свинца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электрохимических экспериментов использовали стандартную трехэлектродную ячейку. В качестве рабочего электрода использовали СУЭ. Противозлектродом был платиновый электрод, а электродом сравнения был насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Электрохимические измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$  в стеклянной ячейке на  $100 \text{ мл}$  с использованием электрохимической станции СНИ 660D.

СУЭ представлял собой диск диаметром  $3 \text{ мм}$  и площадью поверхности  $0.07 \text{ см}^2$ . Дисковый электрод тщательно полировали на все более тонкой алюминиевой суспензии ( $10, 3.5, 1.5, 0.3$  и  $0.05 \text{ мкм}$ , относительно), а затем числили ультразвуковой обработкой в дистиллированной воде для удаления следов полировки. Его промывали дистиллированной водой перед каждым экспериментом.

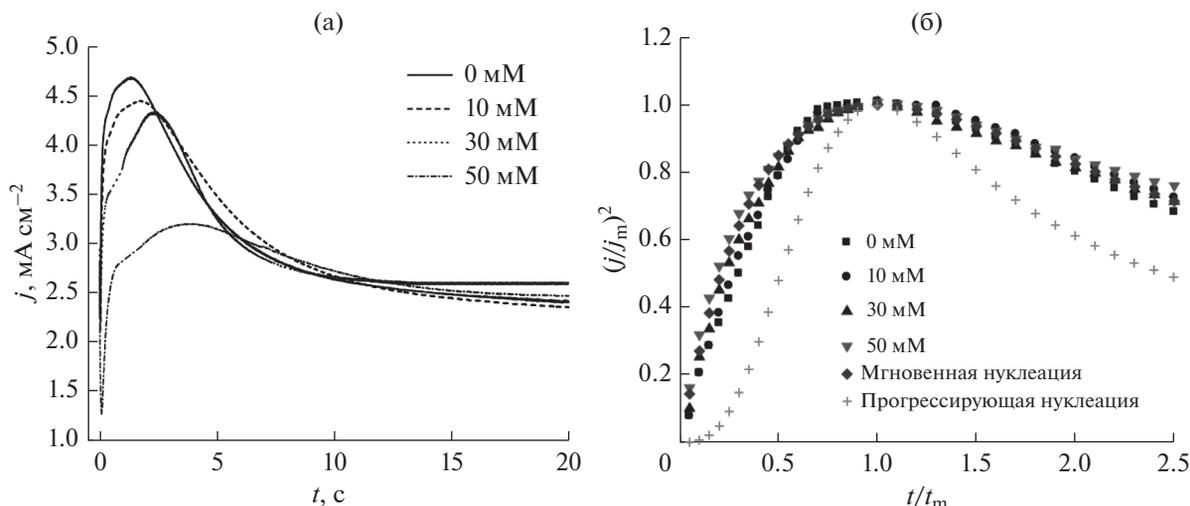
Состав электролитической ванны:  $0.2 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0.01 \text{ M HNO}_3$  и различные концентрации  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $10, 30$  и  $50 \text{ mM}$ ). Все химикаты были квалификации для анализа и применялись без очистки. Все растворы изготавливали на основе деионизованной, дважды дистиллированной воды.

Эксперименты методом циклической вольтамперометрии осуществляли при скорости развертки  $10 \text{ мВ с}^{-1}$ . Развертку потенциала начинали от потенциала разомкнутой цепи, сначала в положительном, а затем в отрицательном направлении. Транзиенты тока, полученные из хроноамперометрических экспериментов, измеряли при однократных положительных импульсах потенциала от потенциала разомкнутой цепи до  $1.7 \text{ В}$  отн. НКЭ. Электрохимические импедансные спектры измеряли от  $100000$  до  $0.01 \text{ Гц}$ . В процессе эксперимента раствор не перемешивали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Циклическая вольтамперометрия

Влияние концентрации ионов марганца в растворе на процесс электроосаждения диоксида свинца изучали по циклическим вольтамперограммам, приведенным на рис. 1. На кривой электроосаждения диоксида свинца в отсутствие ионов марганца имеется два редокс-пика. Начало электроосаждения диоксида свинца находилось примерно при  $1.43 \text{ В}$  отн. НКЭ; наблюдается



**Рис. 2.** (а) Хроноамперометрические кривые диоксида свинца при 1.7 В отн. НКЭ на СУЭ (площадь поверхности  $0.07 \text{ см}^2$ ) в растворах  $0.2 \text{ M Pb(NO}_3)_2$  и  $0.01 \text{ M HNO}_3$ , содержащих различные концентрации  $\text{Mn(NO}_3)_2$  (10, 30 и 50 мМ). (б) Модель Шарифкера–Хиллса.

анодный пик при 1.66 В отн. НКЭ, что соответствует окислению  $\text{Pb}^{2+}$  и процессу выделения кислорода. Развертка в отрицательном направлении приводила к появлению катодного пика (при 0.94 В отн. НКЭ), что соответствует восстановлению диоксида свинца [23]. В диапазоне потенциалов от 1.26 до 1.54 В отн. НКЭ появляется петля гистерезиса, указывающая на то, что на СУЭ протекает процесс нуклеации диоксида свинца [24].

При увеличении концентрации ионов марганца анодная максимальная плотность тока снижается, а потенциал электроосаждения возрастает с 1.43 до 1.57 В отн. НКЭ. Предположительно, ионы марганца в растворе подавляют электроосаждение диоксида свинца. Ингибирование можно приписать адсорбции ионов марганца на поверхности электрода с формированием диоксида марганца. Формирование диоксида марганца приводит к снижению числа активных мест на поверхности электрода из-за низкой проводимости [25]. Когда концентрация ионов марганца в растворе превышает 50 мМ, скорость электроосаждения становится слишком низкой для формирования стабильной пленки.

### 3.2. Хроноамперометрия

Хроноамперометрия – важный электрохимический метод изучения начальной стадии электроосаждения. В хроноамперометрических экспериментах потенциал меняли от потенциала разомкнутой цепи до потенциалов электроосаждения диоксида свинца. На рис. 2а показаны хроноамперометрические кривые диоксида свинца на начальной стадии процесса электроосаждения при скачке потенциала от потенциала разомкнутой

цепи до 1.7 В отн. НКЭ на СУЭ при различных концентрациях иона марганца. Как видно из транзистов тока, в системе сначала не протекало никакой реакции, затем имела место стационарная реакция. Можно наблюдать эту тенденцию на всех кривых. Сначала плотность тока возрастает и достигает максимума, затем снижается в результате нуклеации и роста новой фазы. Одиночный пик на кривых показывает, что механизм электрокристаллизации связан с одним видом процесса нуклеации. Все эти кривые демонстрируют особенности трехмерных нуклеации и роста, контролируемого диффузией вещества.

Транзисты тока можно анализировать в соответствии с моделью Шарифкера–Хиллса. Экспериментальные данные сравнивали с теоретическими кривыми согласно уравнениям (1) и (2) для мгновенной и прогрессирующей диффузии, соответственно, что можно использовать для определения механизма нуклеации. Для мгновенной нуклеации [26]:

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

Для прогрессирующей нуклеации:

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2, \quad (2)$$

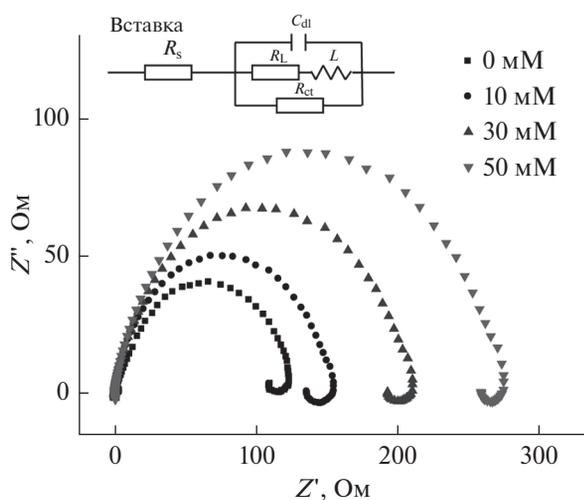
где  $j$  и  $t$  – плотность тока и время;  $j_m$  и  $t_m$  – максимумы транзистов тока [27]. Соответствующие данные, рассчитанные по модели Шарифкера–Хиллса, приведены на рис. 2б. При сравнении экспериментальных данных с теоретическими транзистами тока в безразмерной форме на графике зависимости  $(j/j_m)^2$  от  $t/t_m$  отмечается про-

**Таблица 1.**  $j_m$  и  $t_m$  транзиентов на диоксиде свинца при 1.7 В отн. НКЭ на СУЭ (площадь поверхности  $0.07 \text{ см}^2$ ) в растворах  $0.2 \text{ М Pb(NO}_3)_2$  и  $0.01 \text{ М HNO}_3$ , содержащих различные концентрации  $\text{Mn(NO}_3)_2$  (10, 30 и 50 мМ)

| Концентрация ионов марганца, мМ | $t_m$ , с | $j_m$ , $\text{мА см}^{-2}$ |
|---------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 0                               | 1.28      | 4.67                        |
| 10                              | 1.70      | 4.43                        |
| 30                              | 2.33      | 4.31                        |
| 50                              | 3.66      | 3.19                        |

процесс нуклеации с трехмерным ростом при диффузионном контроле. Можно видеть, что экспериментальные данные соответствуют теоретической кривой модели мгновенной нуклеации. Такое соответствие модели нуклеации не меняется с возрастанием концентрации ионов марганца. Процесс электроосаждения диоксида свинца контролировался мгновенной нуклеацией с диффузионным контролем.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Можно видеть, что при одинаковом потенциале максимальная плотность тока ( $j_m$ ) при электроосаждении диоксида свинца на стадии первичной электрокристаллизации снижается с возрастанием концентрации ионов марганца, а соответствующее время ( $t_m$ ) увеличивается. Результаты означают, что ионы марганца могут изменять структуру двойного электрического слоя



**Рис. 3.** Графики Найквиста для диоксида свинца на СУЭ (площадь поверхности  $0.07 \text{ см}^2$ ) в растворах  $0.2 \text{ М Pb(NO}_3)_2$  и  $0.01 \text{ М HNO}_3$ , содержащих различные концентрации  $\text{Mn(NO}_3)_2$  (10, 30 и 50 мМ) при 1.7 В отн. НКЭ; (вставка) электрохимические эквивалентные схемы.

на поверхности электрода. В целом, присутствие ионов марганца подавляет электрокристаллизацию диоксида свинца на СУЭ.

### 3.3. Электрохимическая импедансная спектроскопия

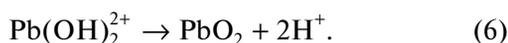
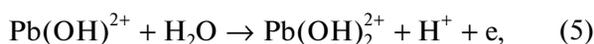
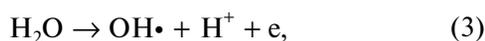
Годографы электрохимического импеданса диоксида свинца из растворов нитрата свинца с различными концентрациями ионов марганца на СУЭ при 1.7 В отн. НКЭ приведены на рис. 3. Можно видеть, что график Найквиста для диоксида свинца в присутствии или в отсутствие ионов марганца представляет собой высокочастотную емкостную петлю с последующей низкочастотной индуктивной петлей, а различие между ними заключается в том, что для диоксида свинца в присутствии ионов марганца характерен больший радиус, чем в случае с диоксидом свинца в отсутствие ионов марганца. Диаметр емкостной петли возрастает с увеличением концентрации ионов марганца. Емкостная петля в высокочастотной области отвечает механизму окисления в электролите и включает сопротивление переноса заряда и двойнослойную емкость. Индуктивную петлю можно видеть в низкочастотной области; считается, что индуктивная петля соответствовала присутствию интермедиатов [28].

Электрохимическая эквивалентная схема приведена на рис. 3 (вставка).  $R_s$  соответствует омическому сопротивлению электролита и материала электрода,  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда, а  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя [29]. Когда часть диаграммы расположена в отрицательной мнимой части плоскости, это означает, что имеет место процесс адсорбции/десорбции, и отклик соответствует индуктивной релаксации [30]. В эквивалентную схему введены индуктивное сопротивление ( $R_L$ ) и индуктивность  $L$ .

Величины конкретных элементов эквивалентной схемы приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что значение  $R_{ct}$  диоксида свинца в присутствии 50 мМ ионов марганца составляет  $276.28 \text{ Ом см}^{-2}$ , что примерно в два раза больше, чем в случае чистого диоксида свинца ( $123.21 \text{ Ом см}^{-2}$ ). Разница указывает на некоторое изменение коэффициента переноса на некотором уровне изменения коэффициента переноса заряда. Присутствие ионов марганца влияет на кинетику осаждения. Значения  $C_{dl}$  снижаются с ростом концентрации ионов марганца и, таким образом, меньше, чем в случае диоксида свинца в отсутствие ионов марганца. Снижение может быть связано с адсорбцией ионов марганца на аноде, что приводит к подавлению электроосаждения диоксида свинца.

## 3.4. Обсуждение

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что добавление ионов марганца приводит к подавлению электроосаждения диоксида свинца, что незначительно влияет на механизм электрохимической реакции. Аналогичная тенденция была отмечена Шмычковой [31, 32] при добавлении ионов висмута и церия в раствор ионов свинца. Присутствие ионов свинца и церия также вызывает снижение констант скорости формирования диоксида свинца. Соответственно, можно использовать следующую кинетическую схему реакций для анализа процесса электроосаждения в присутствии ионов марганца. Этот механизм включает четыре стадии, как следует из [33]:



Первая стадия представляет собой формирование  $\text{OH}\cdot_{\text{ads}}$  химически адсорбированных на поверхности СУЭ. В следующей химической стадии эти  $\text{OH}\cdot_{\text{ads}}$  взаимодействуют с частицами свинца и формируют растворимый промежуточный продукт  $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$ , который далее окисляется электрохимически с переносом второго электрона и формированием растворимого окисленного соединения  $\text{Pb}(\text{IV})$ . Последний разлагается химически с образованием в электролите  $\text{PbO}_2$ , который кристаллизуется на поверхности СУЭ. При низких перенапряжениях скоростьюопределяющая стадия – это реакция переноса второго электрона, а при высоких перенапряжениях процесс контролируется диффузией  $\text{Pb}^{2+}$  [34].

В растворе нитрата свинца, содержащем нитрат марганца, имело место соосаждение диоксида свинца и оксидов марганца. Однако электропроводность оксидов марганца невелика и гораздо ниже проводимости диоксидов свинца. Накопление оксидов марганца на поверхности СУЭ должно влиять на структуру двойного электрического слоя и снижать эффективную площадь поверхности при электроосаждении диоксида свинца. Накопление оксидов марганца приводит к возрастанию величины импеданса в содержащем ионы марганца растворе нитрата свинца, и потенциал начала электроосаждения сдвигается в положительном направлении. Оксиды марганца на поверхности анода могут мешать нуклеации, что приводит к немного большему индуктивному периоду  $t_m$ , и соответствующее значение  $j_m$  может

**Таблица 2.** Влияние концентрации ионов марганца в ванне на электрохимические параметры по аппроксимации импедансных данных в растворе 0.2 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 0.01 М  $\text{HNO}_3$ , содержащем различные концентрации  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (10, 30 и 50 мМ) при 1.7 В отн. НКЭ

| Концентрация ионов марганца, мМ | $C_{dl}$ , мкФ см <sup>-2</sup> | $R_{ct}$ , Ом см <sup>-2</sup> |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 0                               | 0.511                           | 123.21                         |
| 10                              | 0.473                           | 155.65                         |
| 30                              | 0.355                           | 211.97                         |
| 50                              | 0.262                           | 276.28                         |

быть немного меньше, чем в случае электроосаждения чистого  $\text{PbO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи электрохимических методов исследовано влияние ионов марганца на процесс электроосаждения диоксида свинца на СУЭ в растворе нитрата свинца и нитрата марганца. Было обнаружено, что ионы марганца ингибируют электроосаждение, и потенциалы электроосаждения возрастают с концентрацией ионов марганца в растворе. Процесс электроосаждения соответствует модели мгновенной нуклеации по Шарифкеру–Хиллсу, на что добавление ионов марганца не влияет.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Проект выполнен при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ 21576065) и Программы обучения научного фонда для выдающихся молодых ученых Провинции Хэбэй Китая (B2015202289).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ramirez, G., Recio, F.J., Herrasti, P., Ponce-de-Leon, C., and Sires, I., Effect of RVC porosity on the performance of  $\text{PbO}_2$  composite coatings with titanate nanotubes for the electrochemical oxidation of azo dyes, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 9.
- Amadelli, R., Samiolo, L., Battisti, A., and Velichenko, A.B., Electro-oxidation of some phenolic compounds by electrogenerated  $\text{O}_3$  and by direct electrolysis at  $\text{PbO}_2$  anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. P87.
- Egan, D.R.P., Low, C.T.J., and Walsh, F.C., Electrodeposited nanostructured lead dioxide as a thin film electrode for a lightweight lead-acid battery, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 5725.
- Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Yakubenko, A., Amadelli, R., and Velichenko, A., Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped  $\text{PbO}_2$ , *Appl. Catal. B-Environ.*, 2015, vol 162, p. 346.
- Dai, Q.Z., Zhou, J.Z., Weng, M.L., Luo, X.B., Feng, D.L., and Chen, J.M., Electrochemical oxida-

- tion metronidazole with Co modified PbO<sub>2</sub> electrode: Degradation and mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, vol. 166, p. 109.
6. Andrade, L.S., Ruotolo, L.A.M., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., Iniesta, J., Garcí'a-Garcia, V., and Montiel, V., On the performance of Fe and Fe,F doped Ti–Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, 2007, vol. 66, p. 2035.
  7. Xu, M., Wang, Z.C., Wang, F.W., Hong, P., Wang, C.Y., Ouyang, X.M., Zhu, C.G., Wei, Y.J., Hun, Y.H., and Fang, W.Y., Fabrication of cerium doped Ti/nano-TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> electrode with improved electrocatalytic activity and its application in organic degradation, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, p. 240.
  8. Xu, H., Shao, D., Zhang, Q., Yang, H.H., and Yan, W., Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 25011.
  9. Dalili, N., Clark, M.P., Davari, E., and Ivey, D.G., Microstructural characterization of the cycling behavior of electrodeposited manganese oxide supercapacitors using 3D electron tomography, *J. Power Sources*, 2016, vol. 328, p. 318.
  10. Li, Y.J., Wang, G.L., Ye, K., Cheng, K., Pan, Y., Yan, P., Yin, J.L., and Cao, D.X., Facile preparation of three-dimensional multilayer porous MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite and its supercapacitive performance, *J. Power Sources*, 2014, vol. 271, p. 582.
  11. Li, X.H., Pletcher, D., and Walsh, F.C., Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, p. 3879.
  12. Li, Y., Jiang, L.X., Liu, F.Y., Li, J., and Liu, Y.X., Novel phosphorus-doped PbO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub> bicontinuous electrodes for oxygen evolution Reaction, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 24020.
  13. Comisso, N., Cattarin, S., Guerriero, P., Mattarozzi, L., Musiani, M., and Verlato, E., Conversion of porous PbO<sub>2</sub> layers through galvanic displacement reaction with Mn<sup>2+</sup> ions, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 73, p. 59.
  14. Yang, H.T., Chen, B.M., Liu, H.R., Guo, Z.C., Zhang, Y.C., Li, X.L., and Xu, R.D., Effects of manganese nitrate concentration on the performance of an aluminum substrate β-PbO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub>–WC–ZrO<sub>2</sub> composite electrode material, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2014, vol. 39, p.3087.
  15. Li, P., Zhao, Y.M., Ding, B.B., and Wang, L.Z., Effect of calcination temperature and molar ratio of tin and manganese on capacitance of Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb–Mn/β-PbO<sub>2</sub> electrode during phenol electro-oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 747, p. 45.
  16. Dan, Y.Y., Lin, H.B., Liu, X.L., Lu, H.Y., Zhao, J.Z., Shi, Z., and Guo, Y.P., Porous quasi three-dimensional nano-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + PbO<sub>2</sub> composite as supercapacitor electrode material, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 175.
  17. Abyaneh, M.Y., Saez, V., González-García, J., and Mason, T.J., Electrocrystallization of lead dioxide: Analysis of the early stages of nucleation and growth, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 3572.
  18. Hwang, B.J., Santhanam, R., and Chang, Y.W., Mechanism of electrodeposition of PbO<sub>2</sub> at a Pt sheet/rotating disk electrode, *Electroanal.*, 2002, vol. 14, p. 5363.
  19. Velichenko, A.B., Girenko, D.V., and Danilov, F.I., Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 2803.
  20. González-García, J., Iniesta, J., Expósito, E., García-García, V., Montiel, V., and Aldaz, A., Early stages of lead dioxide electrodeposition on rough titanium, *Thin. Solid Films*, 1999, vol. 352, p. 49.
  21. González-García, J., Gallud, F., Iniesta, J., Montiel, V., Aldaz, A., and Lasia, A., Kinetics of electrocrystallisation of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound, *New J. Chem.*, 2001, vol. 25, p. 1195.
  22. Saez, V., Gonzalez-Garcia, J., Iniesta, J., Frias-Ferrer, A., and Aldaz, A., Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound frequency, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 757.
  23. Velichenko, A.B., Amadelli, R., Knysh, V.A., Luk'yanenko, T.V., and Danilov, F.I., Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO<sub>2</sub>, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 632, p. 192.
  24. Lin, Z.B., Xie, B.G., Chen, J.S., Sun, J.J., and Chen, G.N., Nucleation mechanism of silver nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 633, p. 207.
  25. Yao, Y.W., Zhou, T., Zhao, C.M., Jing, Q.M., and Wang, Y., Influence of ZrO<sub>2</sub> particles on fluorine-doped lead dioxide electrodeposition process from nitrate bath, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 99, p. 225.
  26. Scharifker, B. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
  27. Gu, M., Initial stages of the electrocrystallization of Co–Cu alloys on GCE from the Co rich electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 4443.
  28. Hu, F. and Chan, K.C., Equivalent circuit modelling of Ni–SiC electrodeposition under ramp-up and ramp-down waveforms, *Mater. Chem. & Phys.*, 2006, vol. 99, p. 424.
  29. Pasquale, M.A., Gassa, L.M., and Arvia, A.J., Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 5891.
  30. Aaboubi, O., Douglade, J., Abenaqui, X., Boumedmed, R., and Vonhoff, J., Influence of tartaric acid on zinc electrodeposition from sulphate bath, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 7885.
  31. Shmychkova, O., Lukyanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., and Amadelli, R., Bi-doped PbO<sub>2</sub> anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, p. 332.
  32. Shmychkova, O., Lukyanenko, T., Amadelli, R., and Velichenko, A., Electrodeposition of Ce-doped PbO<sub>2</sub>, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 706, p. 86.
  33. Velichenko, A.B., Baranova, E.A., Girenko, D.V., Amadelli, R., Kovalev, S.V., and Danilov, F.I., Mechanism of Electrodeposition of Lead Dioxide from Nitrate Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 615.
  34. Velichenko, A.B. and Devilliers, D., Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide, *J. Fluorine Chem.*, 2007, vol. 128, p. 269.