

# 纳米碳材料增强铅基阳极在锌电积中的电化学行为

赵吕兴, 杨长江

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 基于纳米碳材料的析氧催化活性, 分别研究了典型的 0 维、1 维和 2 维等 6 种纳米碳材料作为催化增强相制备铅基复合阳极, 并在模拟锌电积条件下通过循环伏安曲线、阳极极化、交流阻抗测试以及耐蚀测试比较了复合阳极的电化学行为。结果表明, 纳米碳材料作为增强相掺杂金属铅形成的金属基复合材料表现出优异的析氧电催化活性, 其在  $500 \text{ A/m}^2$  恒电流极化条件下, 稳定电位较纯铅低  $96 \text{ mV}$  以上。2 维纳米碳材料电催化性能不如 0 维纳米碳材料, 1 维纳米碳材料性能最佳, 1 维纳米碳材料表面修饰官能团或者负载功能颗粒后, 电催化性能有显著提升。

**关键词:** 析氧反应; 纳米碳材料; 锌电积

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)12-4476-10

过去数十年, 电积一直广泛应用于锌、铜、镍等金属的精炼过程<sup>[1,2]</sup>。目前, 全球约 85% 的锌是由湿法冶炼工艺生产<sup>[3]</sup>, 其中湿法炼锌工艺中约 80% 的能耗来自于锌电积<sup>[4]</sup>。而阳极材料的组成和性质是影响锌电积能耗的重要因素。铅及其合金由于在酸性体系中具有较好的耐蚀性和析氧催化活性, 而在锌电积过程中被广泛用作不溶性阳极<sup>[5,6]</sup>, 但其存在析氧电位高<sup>[7]</sup>, 机械性能差, 阳极表面导电性差, 并且在电积过程中, 阳极易于溶解, 污染电解质和阴极产物, 降低产品质量的缺点<sup>[8,9]</sup>。

为解决传统铅基阳极应用上的不足, 通过合金化, 或对铅基阳极功能化改善传统阳极受到广泛关注, 研究制备出众多新型铅基多元合金阳极, 多孔阳极, 以及基于金属氧化物的铅基涂层阳极等<sup>[10,11]</sup>。由少量的碱金属 (Li), 碱土金属 (Ca、Ba、Sr), 稀土金属 (Re、Ce), 稀有金属 (Tl、Ti) 等元素合金化形成的 Pb-Ca、Pb-Co 等<sup>[12,13]</sup>二元铅基合金阳极, Pb-Ag-Sn、Pb-Ag-Tl 和 Pb-Ag-Ti 等<sup>[14-16]</sup>三元铅基合金阳极, 以及 Pb-Ag-Ca-Sr 和 Pb-Ca-Sn-Re 等<sup>[17,18]</sup>四元铅基合金阳极, 可以提高阳极的耐蚀性, 降低析氧过电位。但由于这些金属元素的加入, 提高了阳极的生产成本并且制造工艺繁琐, 因而制约了铅基多元合金在工业上的发展。Lai 等<sup>[19]</sup>研究制备的多孔阳极, 具有较大的表面积, 能够降低析氧电位。Pb/Pb-MnO<sub>2</sub><sup>[20]</sup> 和 Pb-MnO<sub>2</sub><sup>[21]</sup> 的金属涂层阳极, 相较于传统的铅及铅银

合金阳极, 具有更好的电催化活性和耐蚀性。另一方面通过引入新型的基体材料, 以制备铝基、钛基和高分子基等新型阳极材料<sup>[11]</sup>。钛基阳极<sup>[22,23]</sup>具有形状尺寸稳定且强度高, 对阴极锌的污染小, 析氧电位低, 抗腐蚀性好的优点, IrO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>等钛基复合阳极, 在应用于析氧反应时, 表现出良好的电催化活性, 但存在涂层与基体结合的能力差、易脱落的问题<sup>[25]</sup>, 在锌电积环境下使用寿命较短<sup>[26]</sup>。铝基阳极<sup>[27,28]</sup>因铝作为基体, 阳极的生产本较低, 且具有良好的抗腐蚀性、导电性及析氧电位低的特点, 含有活性颗粒 (如 WC、PANI<sup>[29]</sup>和 ZrO<sub>2</sub>, 共电沉积的 MnO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub><sup>[30]</sup>) 的铝基复合阳极, 在模拟锌电积过程中, 表现出优异的电催化活性。但铝与金属铅结合时容易产生界面缺陷, 降低阳极的性能<sup>[31]</sup>。

因此, 满足锌电积过程中阳极的耐蚀性和降低析氧超电势仍是亟待解决的问题。利用铅及其合金在锌电积液中的稳定性, 通过在其基体中引入高催化活性增强相, 从而实现降低槽电压和腐蚀速率而成为锌电积阳极工业改进的极为重要的方向和发展趋势<sup>[32-34]</sup>。

新型纳米碳材料, 如富勒烯<sup>[35]</sup>、碳纳米管<sup>[36]</sup>、石墨烯<sup>[37]</sup>等, 以其优异稳定的表面原子构造在析氧等催化领域展现出良好的导电性和电催化活性, 有望在燃料电池、空气电池和水电解制氢领域得到应用<sup>[38]</sup>。本研究将纳米碳材料通过机械合金化和粉末冶金技术制备铅基复合材料, 利用碳纳米材料作为金属铅中的

收稿日期: 2020-12-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51664040, 51864042); 昆明理工大学分析测试基金 (2019T20080042, 2019M20182102017, 2019M20172202010)

作者简介: 赵吕兴, 男, 1994 年生, 硕士生, 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65127012, E-mail: 1685523803@qq.com

功能颗粒增强相, 实现其异质催化性能, 达到降低析氧超电势的效果。研究了各类型纳米碳材料作为增强相对铅基阳极的影响, 为铅基合金中贵金属的替代和寻找高效的碳基催化剂、以及锌电积阳极的发展提供新的方向。

## 1 实验

无水乙醇 (>99%, 国药集团化学试剂)、七水合硫酸锌 (>99%, 国药集团化学试剂)、硫酸 (>98%, 国药集团化学试剂), 甲苯 (>99%, 西陇科学), 铅粉 (99.9%, 国药集团化学试剂)。以上试剂均为分析纯, 使用时未进一步纯化。

选用典型的 0 维、1 维和 2 维等 6 种纳米碳材料用于研究增强铅基阳极的电催化性能, 分别为: 多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) (纯度 >99%, 平均直径 11 nm, 管长约 20  $\mu\text{m}$ , 天奈 (镇江) 科技); 单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) (纯度 >95%, 直径 1~2 nm, 管长 5~30  $\mu\text{m}$ , 成都有机化学研究所); 富勒烯球 (C60) (纯度 99.9%, 成都有机化学研究所); 氨基碳纳米管 (amino carbon nanotubes, CNTs-NH<sub>2</sub>) (纯度 >95%, 内径 3~5 nm, 外径 8~15 nm, 管长 50 nm, 阿拉丁); 氧化还原石墨烯: 通过改良的 Hummers 法<sup>[39-41]</sup>制备得到氧化石墨烯 (graphene oxide, GO), 然后再将制备的氧化石墨烯在水合肼<sup>[42]</sup>的作用下反应 90 min 得到氧化还原石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO); C60 负载在单壁碳纳米管上的二维碳材料 (C60-SWCNTs)<sup>[43]</sup> (注: 除非另有说明, 以上材料下文均以 MWCNTs、SWCNTs、C60、CNTs-NH<sub>2</sub>、rGO、C60-SWCNTs 代替)。

分别称取 6 种纳米碳材料 MWCNTs、SWCNTs、C60、CNTs-NH<sub>2</sub>、rGO、C60-SWCNTs 约 10 mg 于 20 mL 乙醇溶液中, 超声分散 3 h; 再加入 4 g 铅粉于分散液中, 超声分散 15 min, 使分散开的纳米碳材料均匀地包覆分散在铅粉表面; 然后反复用乙醇溶液过滤洗涤粉末; 最后将铅碳复合粉末放入真空干燥箱干燥备用。

按球料比 30:1 称取干燥的 Pb/MWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/C60、Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/rGO、Pb/C60-SWCNTs 铅碳复合粉体放入双行星式球磨机 (BXQM2L, 南京特伦新仪器) 中, 充入氩气作为保护气, 以 260 r/min 的转速球磨 90 min, 得到复合粉体。然后, 将复合粉体放入压片机 (PC-24S, 天津市品仪科技) 模具中, 在 413 MPa 的压力冷压 5 min 成型。最后, 将铅碳复合阳极在真空、250  $^{\circ}\text{C}$  的条件下退火 2 h,

冷却至室温后按上述成型压力复压制备得到复合电极。

氧化还原石墨烯和 C60-SWCNTs 复合材料通过 X 射线衍射光谱 (XRD, X'pert 3 powder 型, PANalytical) 和拉曼光谱 (Raman, LabRAM HR Evolution 型, HORIBA, 激光波长 532 nm) 表征。使用紫外-可见分光光度计 (UV, UV-2550 型, 岛津) 分析研究 C60 的吸附过程。使用电子探针 X 射线显微分析仪 (SEM, EPMA-1720 型, 岛津) 表征铅碳复合阳极在电化学加速腐蚀后的表面形貌。通过红外光谱仪 (FITR, ALPHA 型, Bruker) 分析表征氨基碳纳米管。

用金相砂纸将复合阳极湿磨至平整光滑, 然后用乙醇溶液超声清洗。抛光后的阳极立即测试。

电化学测试采用三电极体系, 分别将铅碳复合阳极作为工作电极, Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (饱和硫酸钾, MSE) 作为参比电极, 4 cm<sup>2</sup> 的铂片作为辅助电极。在 25  $^{\circ}\text{C}$ 、60 g/L Zn<sup>2+</sup>、160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的电解液中通过电化学工作站 (VersaSTAT 3, 阿美特克) 进行电化学测试。测试条件: (1) 以 30 mV/s 的扫速, 在 0.35~1.55 V 的电位区间进行循环伏安测试。(2) 在 0.35~1.75 V 之间以 1 mV/s 的扫速进行阳极极化测试。(3) 在 1.5 V, 100 kHz~0.1 Hz 的频率范围内进行电化学交流阻抗测试。

电化学加速腐蚀试验是在三电极体系下以失重法进行的<sup>[44]</sup>。首先将抛光的复合阳极在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 1 h, 冷却至室温, 用分析天平 (mettler toledo) 称重  $m_1$ 。然后将其置于 25  $^{\circ}\text{C}$ 、60 g/L Zn<sup>2+</sup>、160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的电解液中, 并在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 电磁搅拌极化 20 h。期间不停补充去离子水, 使电解液始终保持在 500 mL。试验结束后, 用去离子水冲洗阳极, 并将电极放入乙醇溶液中, 超声去除表面的腐蚀物, 在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 1 h, 冷却至室温称重  $m_2$ 。根据式 (1) 可计算腐蚀速率 CR<sup>[45]</sup>:

$$\text{CR} = \frac{\Delta W}{At} \quad (1)$$

式中,  $\Delta W = m_1 - m_2$ , 为电极腐蚀前后的质量差, g;  $A$  为电极的表面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为测试时间, h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理表征

图 1 为氧化石墨烯 (GO) 和还原石墨烯 (rGO) 的 XRD 图谱。从图可以看到在  $2\theta$  约为 10 $^{\circ}$  处出现氧化石墨烯的 (001) 晶面衍射峰。通过水合肼的作用, 在  $2\theta$  约为 23 $^{\circ}$  处出现石墨烯的宽包, 说明氧化石墨烯被完全还原为石墨烯。根据布拉格方程式<sup>[46]</sup>:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

式中,  $n$  为常数, 一般取 1,  $\lambda$  为铜靶产生的 X 射线, 波长为 0.154 06 nm,  $\theta$  为衍射角,  $d$  为晶面间距。由此计算出 Hummers 法氧化处理得到的氧化石墨烯其晶面间距为 0.88 nm, 而经水合肼还原处理制备得到的氧化还原石墨烯的晶面间距为 0.38 nm。氧化还原石墨烯的晶面间距有了显著减少, 这是由于经过还原处理, 氧化石墨烯层间的含氧官能团消失, 亲水性降低, 导致层间水分子减少, 从而减少了其层间距。

图 2 为氧化石墨烯(GO)和氧化还原石墨烯(rGO)的 Raman 图谱。从图可以看出在 1344.6  $\text{cm}^{-1}$  处出现氧化还原石墨烯的 D 峰相较于氧化石墨烯在 1336.6  $\text{cm}^{-1}$  的 D 峰发生了红移, 在 1574.9  $\text{cm}^{-1}$  出现氧化还原石墨烯的 G 峰相较于氧化石墨烯在 1579.5  $\text{cm}^{-1}$  的 G 峰发生了蓝移。这可能是由于还原过程, 增大了结构的无序度。其次  $I_D/I_G$  由 1.05 变为 1.09, 部分  $\text{sp}^3$  杂化转化为  $\text{sp}^2$  杂化, 进一步说明还原过程中, -OH、-COOH 等含氧官能团的消失, 引起化学键的断裂, 使得缺陷增多<sup>[47]</sup>。

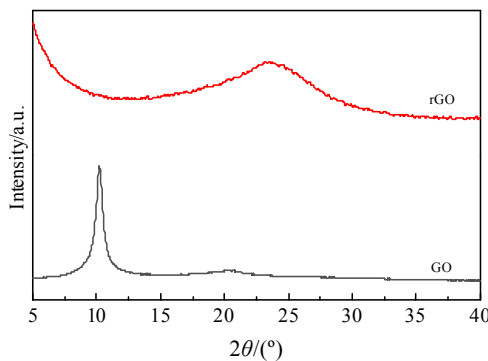


图 1 氧化石墨烯(GO)和氧化还原石墨烯(rGO)的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of GO and rGO

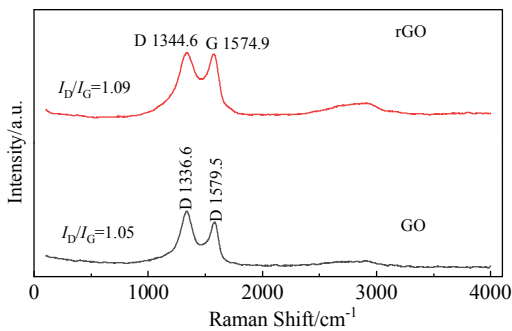


图 2 氧化石墨烯(GO)和氧化还原石墨烯(rGO)的 Raman 图谱  
Fig.2 Raman spectra of GO and rGO

图 3 为 C60、SWCNTs 以及 C60-SWCNTs 的 XRD 图谱。从图 3 中可以看到 C60-SWCNTs 复合材料在  $2\theta$  为 20.7°处出现了 C60 晶面 (220) 的衍射峰, 但衍射峰变宽, 强度降低, 这可能是由于 C60 吸附在碳纳米管后, C60 的无序度增加了。以及在  $2\theta$  为 25.9°和 44.5°处出现碳纳米管晶面 (006) 和晶面 (102) 的衍射峰。XRD 图谱表明 C60、SWCNTs 和 C60-SWCNTs 都具有高度的结晶度, 这意味着 C60-SWCNTs 具有良好的电荷迁移率和稳定性。

图 4 为 C60、SWCNTs 以及 C60-SWCNTs 的 Raman 图。从图 4 可以看到在 1460  $\text{cm}^{-1}$  出现了 C60 的特征峰<sup>[48]</sup>, 在 1578 和 2660  $\text{cm}^{-1}$  出现了碳纳米管的特征峰 D 峰和 G 峰, 但在 C60-SWCNTs 复合材料中 D 峰和 G 峰分别位于 1573 和 2649  $\text{cm}^{-1}$  处, 这可能是由于 C60 负载在碳纳米管上而发生了蓝移。并且由于 C60 的负载, 使得 D 峰和 G 峰的峰宽变大, 强度变大;  $I_D/I_G$  由 1.39 变为 1.41, 说明 C60 负载在碳纳米管上, 增加了碳纳米管的无序度。

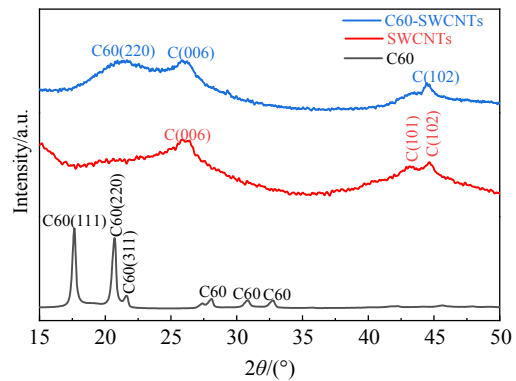


图 3 C60、SWCNTs 以及 C60-SWCNTs 的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of C60, SWCNTs and C60-SWCNTs

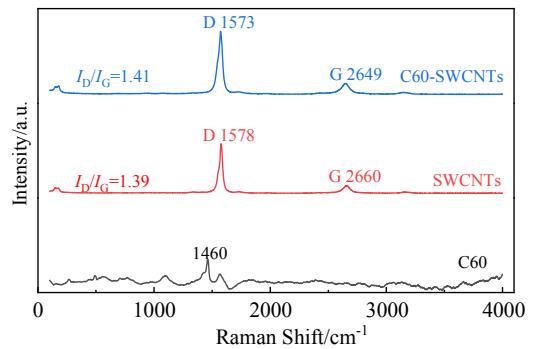


图 4 C60、SWCNTs 以及 C60-SWCNTs 的 Raman 图谱  
Fig.4 Raman spectra of C60, SWCNTs and C60-SWCNTs

SWCNTs 表面负载 C60 方法如下：首先，在超声辅助下，将 C60 分散到甲苯中形成紫色溶液，再加入预先超声分散开的 SWCNTs 分散液。利用紫外-可见分光光度计分析不同时间下甲苯溶液中 C60 含量，观察 C60 在 SWCNTs 表面的吸附作用过程，结果如图 5 所示。C60 溶液在 338 和 408 nm 处有典型吸收峰<sup>[49]</sup>，随着时间的增加，C60 的吸光度逐渐降低，表明溶解在甲苯溶液中 C60 吸附 SWCNTs 表面。本研究所用 C60-SWCNTs 为超声吸附 15 min 得到的二维碳材料。

图 6 为 CNTs-NH<sub>2</sub> 的红外光谱，其特征指纹峰与文献描述一致<sup>[50-52]</sup>。图中 3416 cm<sup>-1</sup> 处的峰是 NH<sub>2</sub> 基团中的 N-H 键的伸缩振动；2917 和 2849 cm<sup>-1</sup> 2 处的峰分别为 CH<sub>2</sub> 基团中的 C-H 键的对称和非对称的伸缩振动峰；1634 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 NH<sub>2</sub> 基团中的 N-H 键的伸缩振动峰；1401 cm<sup>-1</sup> 的峰是 N-H 的弯曲振动；1111 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 C-N 键的伸缩振动峰。

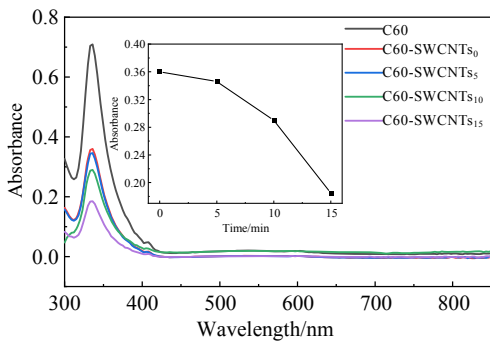


图 5 C60 甲苯溶液中加入 SWCNTs 后的 UV 光谱及 333 nm 处 C60 在 0~15 min 下的吸光度

Fig.5 UV spectra of C60 in toluene solution after adding SWCNTs (the inset is the absorbance of C60 at 333 nm with duration 0~15 min)

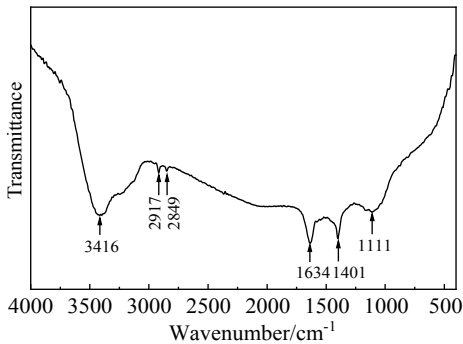


图 6 CNTs-NH<sub>2</sub> 的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectrum of CNTs-NH<sub>2</sub>

### 2.2 循环伏安曲线

图 7 显示了铅碳复合阳极在 0.35~1.55 V 的电势下，以 30 mV/s 的扫描速率记录的 CV 曲线。其循环过程与文献<sup>[53-55]</sup>报道的一致。在约 1 V 处出现 Pb→PbO 的氧化峰 A 和在约 1.4 V 处出现 PbSO<sub>4</sub>→PbO<sub>2</sub> 的氧化峰 B。铅碳复合阳极 Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/C60-SWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/MWCNTs、Pb/C60、Pb/rGO 依次先后出现峰 A，其次峰 B 的峰面积逐渐增大。反向扫描在约 0.7 V 处出现 PbO<sub>2</sub>→PbSO<sub>4</sub> 的还原峰 C。而还原峰的面积通常可以用来反应 PbO<sub>2</sub> 的生成量，面积越大，PbO<sub>2</sub> 的含量越多，说明阳极的电催化活性越好<sup>[56]</sup>。表现为 Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/C60-SWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/MWCNTs、Pb/C60、Pb/rGO 复合阳极的还原峰峰高依次降低。综上所述，氨基碳纳米管相较于其他纳米碳材料，更容易加快阳极表面的反应，促进 PbO<sub>2</sub> 的析出，复合阳极表现出更好的电催化活性。

### 2.3 阳极极化曲线

图 8a 和 8b 分别为铅碳复合阳极在 0.35~1.75 V 电位下，以 1 mV/s 的扫描速率记录的极化曲线。在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下，Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/C60-SWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/MWCNTs、Pb/C60、Pb/rGO 各类铅碳复合阳极的析氧电位 (vs. MSE) 为：1.469、1.471、1.486、1.494、1.518 和 1.533 V。表明 Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 复合阳极具有更好的电催化活性。

图 8b 显示了经 R<sub>s</sub> 校正的 Tafel 曲线，根据式 (3) 可以计算出析氧反应的过电位<sup>[57]</sup>：

$$\eta = E + 0.64 - E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - jR_s \tag{3}$$

其中，E 是析氧电位 (vs. MSE)，0.64 V 是 25 °C 下参比电极 Hg|HgSO<sub>4</sub> 的电极电位，R<sub>s</sub> 是溶液电阻，

E'\_{\text{H}\_2\text{O}/\text{O}\_2} 为酸性条件下的析氧标准电位<sup>[58]</sup>：1.229-0.059

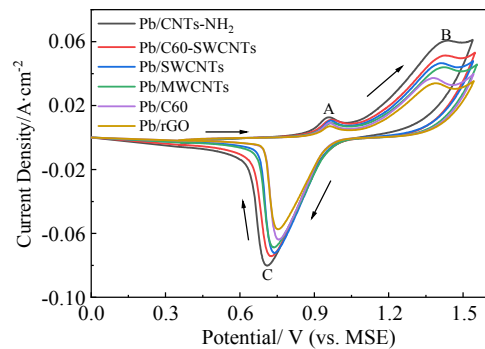


图 7 各类铅碳阳极的 CV 曲线

Fig.7 CV curves of various lead-carbon anodes

pH (V),  $j$  为电流密度。同时根据式(4)<sup>[59]</sup>:

$$\eta = a + b \lg j \quad (4)$$

可以得到  $\eta=0$  时的交换电流密度  $j_0$ , 以及  $j=50 \text{ mA/cm}^2$  时的析氧电位, 拟合结果如表 1 所示。

从表 1 可以看到塔菲尔截距  $a$  逐渐增大, 斜率  $b$  逐渐减小, Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 复合阳极具有最低的  $a$ 、 $b$  值, 说明其具有较低的析氧电位和较高的电催化活性。其次, Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 复合阳极具有最高的交换电流密度  $j_0$ , 通常  $j_0$  可以反映电荷转移的快慢,  $j_0$  越大, 电荷转移越快, 较高的  $j_0$  意味着阳极不易极化, 阳极性能得到改善, 阳极表面反应容易发生。同时在相同电流密度下, Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/C60-SWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/MWCNTs、Pb/C60、Pb/rGO 复合阳极的析氧过电位  $\eta$  依次降低, Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 具有最低的析氧电位, 说明 Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 复合阳极的电催化活性最好, 这由于氨基的存在改变了析氧反应的能垒, 加快了析氧反应, 致使电极具有较高的电催化活性。

### 2.4 电化学交流阻抗

电化学交流阻抗谱 (EIS) 用动力学来研究电极的表面特性, 以此来解释电化学反应机理。图 9 是各类铅碳电极材料的 EIS 阻抗图谱。等效电路图如图 9d 所示, 其中  $R_s$  为参比电极和工作电极之间的溶液电阻;  $R_p$  为阳极电化学过程中电荷传质电阻; CPE 为金属与溶液之间

的相位元件等效于双电层电容, 图中拟合曲线与数据点吻合程度高, 等效电路图能较好反应电化学反应过程。拟合参数如表 2 所示, 表 2 中  $R_s$  的数值相差不大, 说明阳极测试是在一个相对稳定的环境中完成的。 $C_{dl}$  为双电层电容可由式 (5) 推算得到<sup>[60-62]</sup>:

$$Q = C_{dl}^n [(R_s)^{-1} + (R_p)^{-1}]^{1-n} \quad (5)$$

式中,  $n$  表示与理想电容器的偏差,  $n=1$  表示为理想电容器。

在图 9a 中, 电阻的大小表现为曲率半径, 半径越大, 表明阳极发生析氧反应时, 析氧电荷的转移所受到的阻值越高, 在图 9b 中, 在相同频率下, Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>、Pb/C60-SWCNTs、Pb/SWCNTs、Pb/MWCNTs、Pb/C60、Pb/rGO 的阻抗值逐渐增大。表 2 中  $R_p$  的数值呈上升的趋势也体现了这一点。说明阻抗曲线的曲率半径越大, 阻抗值也就越高, 阳极的电催化活性逐渐降低, 相反, 曲率半径越小, 电催化活性越好。表 2 中双层电容  $C_{dl}$  的值依次减小, 说明氨基碳纳米管表面电化学活性面积最大, 离子通过性增强, 一定程度上改善了阳极的电导率<sup>[63]</sup>。

### 2.5 恒电流极化和腐蚀特性

图 10 为各类铅碳复合阳极在  $50 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下极化 20 h 的恒电流曲线。从图中可以看出铅碳复

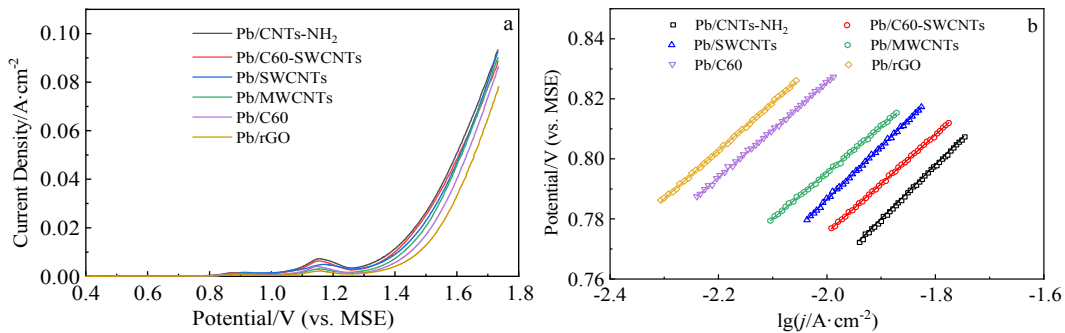


图 8 各类铅碳阳极的 LSV 曲线及在低析氧区的 Tafel 拟合曲线

Fig.8 LSV curves (a) and Tafel fitting curves in the low oxygen evolution zone (b) of various lead-carbon anodes

表 1 各类铅碳电极在低析氧区的 Tafel 拟合数据

Table 1 Tafel fitting data of various lead-carbon electrodes in low oxygen evolution area

Electrode material	$a/V$	$b/V \cdot \text{dec}^{-1}$	$j_0/A \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta/V$
Pb/CNTs-NH <sub>2</sub>	1.112	0.181	$7.18 \times 10^{-7}$	0.877
Pb/C60-SWCNTs	1.122	0.163	$1.31 \times 10^{-7}$	0.910
Pb/SWCNTs	1.126	0.156	$6.05 \times 10^{-8}$	0.923
Pb/MWCNTs	1.129	0.152	$3.74 \times 10^{-8}$	0.931
Pb/C60	1.142	0.148	$1.92 \times 10^{-8}$	0.949
Pb/rGO	1.154	0.141	$6.54 \times 10^{-9}$	0.971

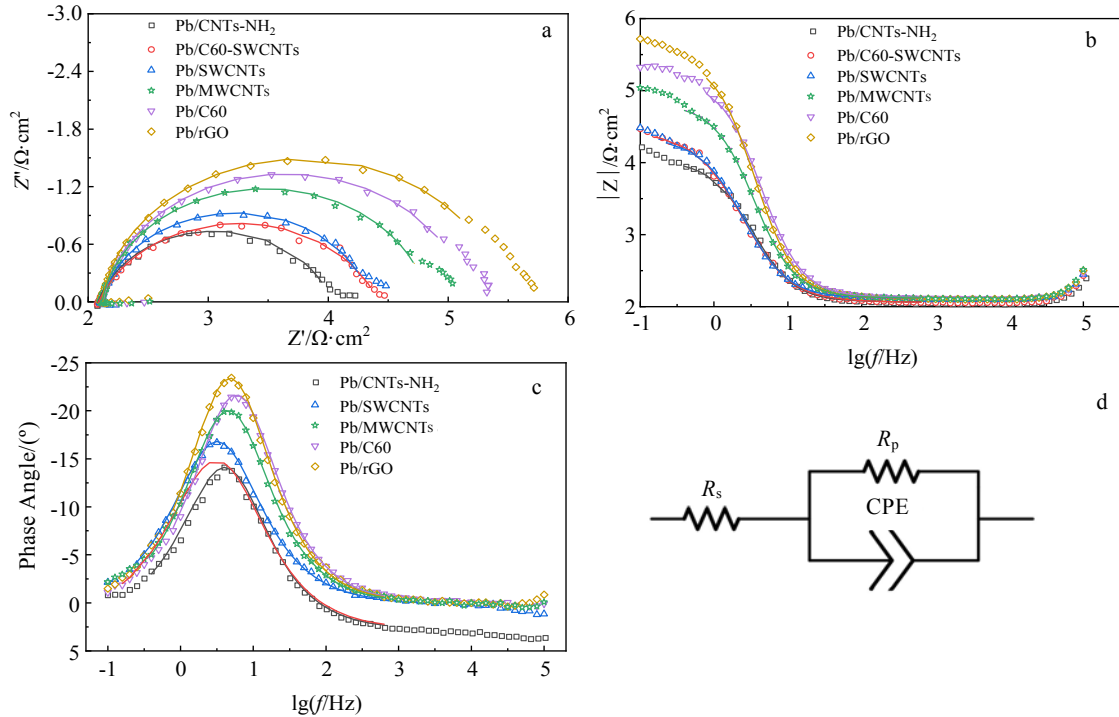


图 9 各类铅碳阳极的 EIS 图及等效电路图

Fig.9 EIS and equivalent circuit diagram of various lead-carbon anodes: (a) Nyquist diagrams; (b, c) Bode diagrams; (d) equivalent circuit diagram

表 2 1.5 V 下各类铅碳电极的交流阻抗曲线拟合数据

Table 2 EIS fitting data of various lead-carbon anodes at 1.5 V

Electrode material	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	$n$	$C_{dl}/\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$
Pb/CNTs-NH <sub>2</sub>	2.291	1.99	0.04914	0.89	0.0341
Pb/C60-SWCNTs	2.185	2.396	0.04513	0.89	0.0312
Pb/SWCNTs	2.11	2.246	0.03796	0.88	0.0245
Pb/MWCNTs	2.467	2.719	0.02631	0.91	0.0188
Pb/C60	2.123	3.05	0.02204	0.91	0.0154
Pb/rGO	2.563	3.355	0.02057	0.92	0.0151

合阳极在极化初期电位较高，随者极化时间的增加，电极电位开始逐渐下降，并在 10 h 后趋于稳定。这是由于极化初期电极表面 PbSO<sub>4</sub> 的快速生成，电极电位变高，随者时间的增加，PbSO<sub>4</sub> 转化为 PbO<sub>2</sub>，电极电位也逐渐降低，当 PbSO<sub>4</sub> 与 PbO<sub>2</sub> 的生产量处于动态平衡时，电极电位达到平衡<sup>[64]</sup>。其电极电位大小为 Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> (1.4995 V) < Pb/C60-SWCNTs (1.5049 V) < Pb/SWCNTs (1.5098 V) < Pb/MWCNTs (1.5134 V) < Pb/C60 (1.5216 V) < Pb/rGO (1.5348 V)。同时，纳米碳材料均表现出较好的电催化活性，其复合阳极的电极电位相较纯 Pb 阳极下降了 96 mV 以上。其中，氨基碳纳米管 (CNTs-NH<sub>2</sub>) 可能是由于功能化改善了原始纳米碳材料，由于 N 原子的掺杂，表现出长时间极化具有最好的催化活性，从而导致过电位降低。单壁

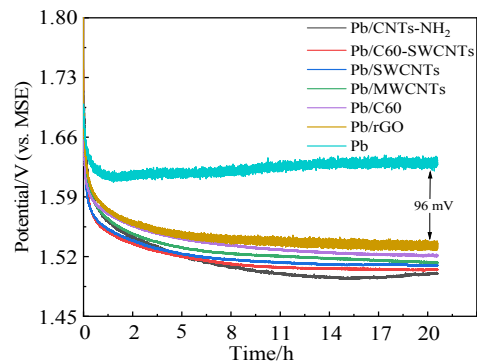


图 10 铅碳阳极在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下极化 20 h 的恒电流曲线

Fig.10 Constant current curves of various lead-carbon anodes polarized for 20 h at a current density of 50 mA/cm<sup>2</sup>

碳纳米管(SWCNTs)的电催化活性好于多壁碳纳米管(MWCNTs)的电催化活性,可能是因为单壁碳纳米管的导电性优于多壁碳纳米管,比表面积更大,因而表现出更好的电催化活性。富勒烯球(C60)与氧化还原石墨烯(rGO)的电催化性低,可能是由于其导电性差而影响了电催化性。C60-SWCNTs 复合阳极的电位低于单壁碳纳米管复合阳极和 C60 复合阳极的电位,可能是由于 C60 负载后,增加了单壁碳纳米管表面的催化活性点,致使过电位降低。

图 11 是铅碳复合阳极腐蚀 20 h 后的 SEM 形貌。其腐蚀形貌特征与电化学加速腐蚀试验结果一致。其中 Pb/rGO 与 Pb/C60 复合阳极的恒电位较高,反应在图 11a、11b 中表现为多孔且疏松。Pb/C60 复合阳极的腐蚀孔隙小于 Pb/rGO 复合阳极,说明其催化活性较好。从图 11d~11f 中可以看到管状的碳纳米管包覆在铅基表

面,使得阳极腐蚀后的铅碳阳极依然致密,致使其不易腐蚀;其次,从图中可以看到有片状的  $\beta\text{-PbO}_2$  析出,说明掺杂碳纳米管的铅碳阳极具有更好的电催化活性,更容易生成更好催化性的  $\beta\text{-PbO}_2$ 。而当 C60 负载到单壁碳纳米管上,其耐蚀性得到改善,从图 10c 中可以看出,腐蚀形貌变得致密,并且其电催化活性也明显得到改善。

表 3 为各类铅碳复合阳极在  $50\text{ mA/cm}^2$  的电流密度下极化 20 h 的腐蚀速率,表中各铅碳复合阳极的腐蚀速率与图 8 中的电极电位规律相对应,即  $\text{Pb/CNTs-NH}_2 < \text{Pb/C60-SWCNTs} < \text{Pb/SWCNTs} < \text{Pb/MWCNTs} < \text{Pb/C60} < \text{Pb/rGO}$ 。Pb/CNTs-NH<sub>2</sub> 的耐腐蚀性最好,这是由于功能化后的纳米碳材料,在氨基官能团的引入后,促进了耐蚀性更好的  $\beta\text{-PbO}_2$  生成,致使电极表现出更好的耐腐蚀性。在图 11d 中,可以看到片状晶体的  $\beta\text{-PbO}_2$  析出。

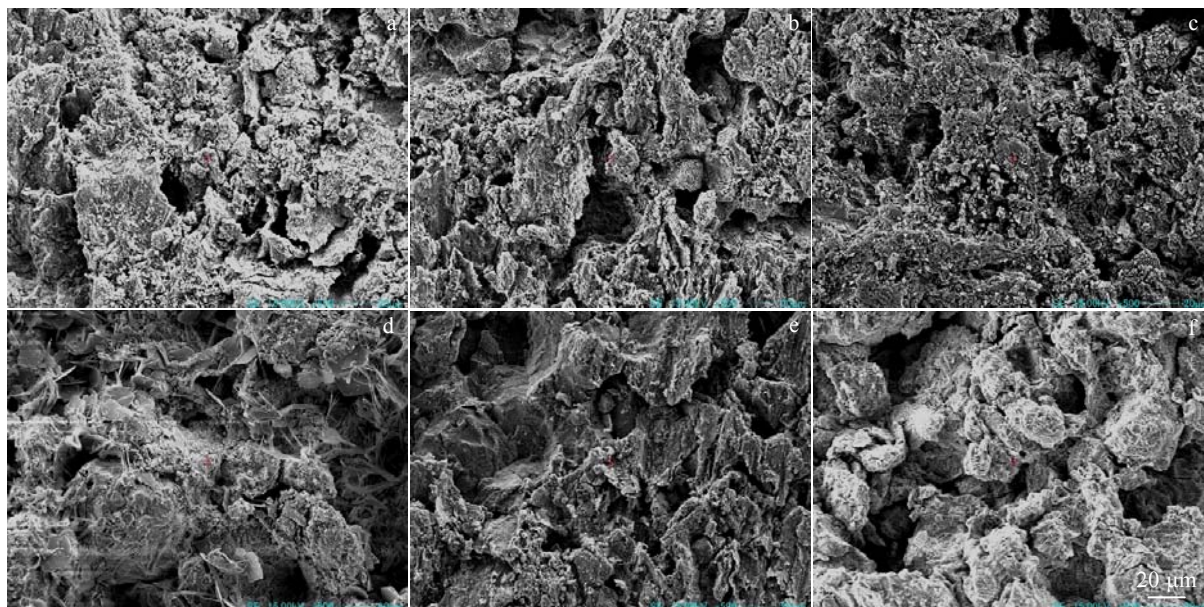


图 11 铅碳复合阳极腐蚀 20 h 后 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of varies lead-carbon anodes after corrosion for 20 h: (a) Pb/C60; (b) Pb/rGO; (c) Pb/C60-SWCNTs; (d) Pb/CNTs-NH<sub>2</sub>; (e) Pb/SWCNTs; (f) Pb/MWCNTs

表 3 各类铅碳阳极在  $50\text{ mA/cm}^2$  的电流密度下极化 20 h 的腐蚀速率

Table 3 Corrosion rates of various lead-carbon anodes polarized for 20 h at a current density of  $50\text{ mA/cm}^2$

Electrode material	$m_1/g$	$m_2/g$	$A/m^2$	$t/h$	$CR/(g\cdot(m^2\cdot h)^{-1})$
Pb/CNTs-NH <sub>2</sub>	3.4851	3.4664	$10^{-4}$	20	9.35
Pb/C60-SWCNTs	3.3016	3.275	$10^{-4}$	20	13.3
Pb/SWCNTs	3.2724	3.2377	$10^{-4}$	20	17.35
Pb/MWCNTs	3.3296	3.2913	$10^{-4}$	20	19.15
Pb/C60	3.2285	3.1673	$10^{-4}$	20	30.6
Pb/rGO	3.3318	3.2584	$10^{-4}$	20	36.7

### 3 结 论

1) 纳米碳材料作为增强相掺杂金属铅形成的金属基复合材料用作锌电积的阳极表现出优异的析氧电催化活性, 其在  $500 \text{ A/m}^2$  恒电流极化条件下, 稳定析氧电位较纯铅低  $96 \text{ mV}$  以上。

2) 比较不同的碳纳米材料, 0 维碳材料电催化性能优于 2 维碳材料, 1 维材料催化性能最佳, 可见形成封闭的碳环结构较开放的碳环更具有化学反应活性和稳定性。在 1 维材料表面修饰官能团或者负载功能颗粒, 能显著提升材料的电催化性能。

3) 纳米碳材料掺杂的铅基复合阳极能显著提高交换电流密度, 增大表观电催化活性面积, 降低析氧超电势, 主要原因是碳纳米材料影响了析氧过程速率决定步骤和能垒。

#### 参考文献 References

- [1] Lei Jin, Hui Huang, Yang Fei *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2018, 176: 201
- [2] Yang Haitao, Chen Buming, Liu Jianhua *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(12): 2889
- [3] Wang Shuai, Zhou Xiangyang, Ma Chiyuan *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2018, 177: 218
- [4] Wang Xuanbing, Xu Ruidong, Feng Suyang *et al.* *RSC Advances*[J], 2020, 10(3): 1351
- [5] Zhang W, Chen Y F, Houlachi G. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 2013, 52(1): 60
- [6] Ye Wanqi, Xu Fuyuan, Jiang Linhua *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2020, 284: 124 767
- [7] Xu Xiaolong, Li Dandan, Chen Lulu *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2020, 193: 105 326
- [8] Zhou Xiangyang, Wang Shuai, Chiyuan Ma *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(10): 1999
- [9] Liu Jianhua, Xu Jian, Han Zhaohui. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*[J], 2020, 9(10): 101 003
- [10] Xu Ruidong(徐瑞东), Pan Maosen(盘茂森), Guo Zhongcheng(郭忠诚). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2005, 25(1): 4
- [11] Yang Changjiang, Shen Qingfeng, Zhai Dacheng *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2019, 49(1): 67
- [12] Karbasi M, Alamdari E K, Dehkordi E A. *Hydrometallurgy*[J], 2019, 183: 51
- [13] Wang Yunkai, Li Jianzhong, Tian Yanwen. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 750: 636
- [14] Ivanov I, Stefanov Y, Noncheva Z *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2000, 57(2): 109
- [15] Zhang Zhang(张 璋), Chen Buming(陈步明), Guo Zhongcheng(郭忠诚) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(19): 112
- [16] Wang Yunkai, Li Jianzhong, Tian Yanwen. *Electrochimica Acta*[J], 2018, 275: 200
- [17] Zhong Shuiping(衷水平), Lai Yanqing(赖延清), Jiang Liangxing(蒋良兴) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(7): 1342
- [18] Yang Guisheng(杨桂生), Yang Zhihong(杨志鸿), Chen Buming(陈步明) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2019, 52(9): 147
- [19] Lai Yanqing, Jiang Liangxing, Li Jie *et al.* *Hydrometallurgy* [J], 2010, 102(1): 73
- [20] Lai Yanqing, Li Yuan, Jiang Liangxing *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry*[J], 2012, 671(1): 16
- [21] Ma Ruixin, Cheng Shiyao, Zhang Xiaoyong *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2016, 159: 6
- [22] Tang Yi(唐 益), Xu Likun(许立坤), Wang Juntao(王均涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 687
- [23] Liu Jiahua, Wang Teng, Chen Buming. *Materials Research Express*[J], 2020, 6(12): 125 113
- [24] Amano F, Furusho Y, Hwang Y M. *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(5): 4531
- [25] Liang Chenghao(梁成浩), Jia Linan(贾理男), Huang Naibao(黄乃宝) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 611
- [26] Qiao Qicheng(乔启成), Zhao Yuemin(赵跃民), Wang Lizhang(王立章) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 157
- [27] Li Xuelong(李学龙), Liu Hui(刘 辉), Leng He(冷 和) *et al.* *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2019(4): 302
- [28] Zhang Jielei(张杰磊), Chen Buming(陈步明), Guo Zhongcheng(郭忠诚) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(9): 30
- [29] Xu R D, Huang L P, Zhou J F *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2012, 126: 8
- [30] Yang Haitao, Chen Buming, Liu Huanrong *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(7): 3087
- [31] Chen Buming, Yan Wenkai, He Yapeng *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(4): 119
- [32] Wang W J, Wang Z R, Yuan T C *et al.* *Hydrometallurgy*[J],



- 2019, 183: 221
- [33] Li Yuan(李渊), Jiang Liangxing(蒋良兴), Ni Hengfa(倪恒发) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(12): 2357
- [34] Hrussanova A, Mirkova L, Dobrev T S. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2002, 32(5): 505
- [35] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C *et al.* *Nature*[J], 1985, 318(6042): 162
- [36] Monthieux M, Kuznetsov V L. *Carbon*[J], 2006, 44(9): 1621
- [37] Geim A K. *Science*[J], 2009, 324(5934): 1530
- [38] Li Yanan(李亚男), He Wenjun(何文军), Yang Weimin(杨为民). *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2014, 42(3): 179
- [39] Hummers W S, Offeman R E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1958, 208: 1334
- [40] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M *et al.* *ACS Nano*[J], 2010, 4(8): 4806
- [41] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(2): 2078
- [42] Xiao Shuhua(肖淑华), Shen Ming(沈明), Zhu Peiyong(朱沛英) *et al.* *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2011, 26(2): 45
- [43] Gao Rui, Dai Quanbin, Du Feng *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(29): 11 658
- [44] Yang Changjiang, Zhao Lvqing, Zhang Xu. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2019, 14(9): 8720
- [45] Zhu Maolan(朱茂兰), Tu Tao(涂澔), Zhu Gensong(朱根松) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(11): 2821
- [46] Kacher J, Basinger J, Adams B L *et al.* *Ultramicroscopy*[J], 2009, 109(9): 1148
- [47] Sun Junfen(孙俊芬), Zheng Long(郑龙), Li Yunhua(李云华) *et al.* *Journal of Textile Science and Engineering*(纺织科学与工程学报)[J], 2018, 35(1): 118
- [48] Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. *Chemical Reviews*[J], 1991, 91: 1213
- [49] Zhang Hua, Fan Louzhen, Fang Yueping *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2005, 413(4): 346
- [50] Wang Guojian(王国建), Zu Mei(祖梅), Qiu Jun(邱军). *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2011, 26(2): 89
- [51] Ramanathan T, Fisher F T, Ruoff R S *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(6): 1290
- [52] Awasthi K, Singh D P, Singh S K *et al.* *Carbon*[J], 2010, 48(5): 1693
- [53] Yang C J, Park S M. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 108: 86
- [54] Liu Hui, Wang Yunyan, Chai Liyuan *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(7): 1665
- [55] Hrussanova A, Mirkova L, Dobrev T. *Hydrometallurgy*[J], 2004, 72: 215
- [56] Jaimes R, Miranda-Hernández M, Lartundo-Rojas L *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2015, 156: 53
- [57] Huynh M, Bediako D K, Nocera D G. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(16): 6002
- [58] Yang C J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(4): 129
- [59] Xu R D, Huang L P, Zhou J F *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2012, 125: 8
- [60] Brug G J, Van D E A L G, Sluyters-Rehbach M *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1984, 176(1): 275
- [61] Chen Bumeng(陈步明), Yang Jian(杨健), Guo Zhongcheng(郭忠诚) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(7): 1371
- [62] Xu Yang, Han Zhaohui, Zhu Peixian *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2020, 25: 101 381
- [63] Zhang Xiaojun(张小军), Zhao Dandan(赵丹丹), Huang Hui(黄惠) *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2020, 38(1): 103
- [64] Zhou Songbing(周松兵), Chen Bumeng(陈步明), Guo Zhongcheng(郭忠诚) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2015, 23(1): 108

## Electrochemical Behavior of Nano-Carbon Materials Enhanced Pb Anodes for Zinc Electrowinning

Zhao Lvxing, Yang Changjiang

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Based on the electro-catalysis of nano-carbon materials for oxygen evolving reaction (OER), 6 typical 0-dimensional, 1-dimensional, and 2-dimensional nano-carbon materials were used as the catalytic enhanced phase to prepare lead-based composite anodes. The electrochemical behavior of the composite anode was studied by cyclic voltammetry, anodic polarization, EIS and corrosion resistant test under simulated zinc electrowinning conditions. The results show that nano-carbon materials enhanced Pb composite anodes show excellent electrocatalysis for OER and their stable overpotential are lower than that of pure Pb anode by more than 96 mV at the current density of 500 A/m<sup>2</sup>. The electrochemical catalytic performance of 2-dimensional nano-carbon materials is not as well as that of 0-dimensional nano-carbon materials, and the 1-dimensional ones have the best performance among them. After modified with functional groups or decorated with functional particles on the surface of 1-dimensional nano-carbon materials, the increase of electrochemical catalytic performance is significant.

**Key words:** OER; nano-carbon materials; zinc electrowinning

---

Corresponding author: Yang Changjiang, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65127012, E-mail: yangc@kust.edu.cn