

碳烟颗粒掺杂铅基复合阳极的制备及电化学性能研究

张晨沛¹, 杨长江¹, 赵吕兴¹, 李 灿¹, 李启坤¹, 常 军²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 铜仁学院 材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 采用一种快速、低成本的方法制得纳米碳材料-碳烟颗粒 (C_H), 并通过粉末冶金和机械合金化技术制备出铅/碳烟颗粒 (Pb/C_H) 复合阳极材料, 利用纳米碳材料高比表面积和高催化活性等优点, 提高铅基阳极的析氧电催化性。使用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR)、循环伏安曲线 (CV) 和线性扫描伏安曲线 (LSV) 等测试进行表征。 C_H 呈疏松的球链状, 具有丰富的羰基和羟基功能团, 是良好的电子和质子传递载体。随着 C_H 含量增加, Pb/C_H 复合阳极的析氧超电位降低。 $Pb/1.5\%C_H$ (质量分数) 复合阳极与纯 Pb 和传统 $Pb/0.75\%Ag$ 阳极相比, 其表观交换电流密度分别提高 3 和 2 个数量级。在模拟锌电积条件下, 其析氧电位低于铅银合金阳极 20 mV, 较纯铅阳极降低 133 mV, 具有优异的析氧电催化活性。

关键词: 碳烟颗粒; 复合阳极; 析氧反应; 锌电积

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0483-07

当前, 世界 80% 以上的锌都由湿法炼锌生产^[1-2], 湿法炼锌的主要工艺之一为锌电积^[3], 该工艺利用电解的方法提取金属锌^[4], 具有生产速度快、条件温和及可规模化生产等优点。锌电积的电解液主要由 170~200 g/L H_2SO_4 和 40~60 g/L Zn^{2+} 构成, 在高酸和强氧化性环境中, 阳极极易腐蚀, 直接影响了锌电积的能耗和阴极锌质量^[5]。因此, 工业生产常用铅基合金作为阳极^[6], 但其存在析氧过电位高和贵金属消耗大等不足。

国内外关于研究锌电积过程中不溶性阳极有铅基阳极^[7]、钛基阳极^[8]和铝基阳极^[9]等。一方面通过合金化改变铅基阳极的掺杂元素或对铅基阳极功能化, 研究制备了铅基多元合金阳极^[10], 包括: $Pb-Ag$ 、 $Pb-Sb$ 、 $Pb-Bi$ 和 $Pb-Pr$ 等^[11-13]合金阳极。张喆^[14]等细化 $Pb-Ag$ 合金阳极晶粒, 降低电阻率和电极电位。胡晨^[15]等在铅基阳极中添加 0.8%Sn, 可抑制钝化层的生成, 提高阳极导电性。也有研究者将高活性的金属氧化物^[16]和纳米碳材料^[17]作为催化相制备复合阳极。另一方面通过在钛、铝等基体上负载功能性催化涂层, 研究制备新型涂层阳极材料^[18]。如 Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 和 Ti/PbO_2 ^[19-21]等钛基复合阳极, 该阳极材料的阴极产物污染小、析氧

电位低、耐蚀性好, 但其存在基体与涂层结合力差、易脱落和寿命短等问题^[22]。铝基阳极材料导电性好、析氧电位低以及成本低, 但与其他金属结合时易产生界面缺失, 影响电催化活性与稳定性^[23]。由于新型阳极制备成本控制等因素, 目前并没有广泛的生产应用。因此选用低成本碳材料改进传统铅基阳极, 提升其力学性能、析氧催化能力更具有潜在的优势。

球形碳材料因具有优良的导电、导热性、高堆积密度、化学惰性等优异的性能, 常用作高密高强碳材料、催化剂载体、超高比表面积活性炭等^[24]。Liu 等^[25]采用水热法制备出空心球形碳材料, 用于氧还原反应。赵吕兴等^[26]将富勒烯球 (C_{60}) 掺杂到铅基阳极中, 阳极析氧性能显著提升。上述方法工艺较为繁琐, 不利于大规模应用。目前, 球形碳在锌电积中的催化析氧研究仍处于起步阶段。本研究采用一种快速、低成本制备球形碳—碳烟颗粒 (C_H), 作为铅阳极中的催化增强相, 降低析氧超电位, 具有潜在的应用前景。

1 实验

碳烟颗粒 (C_H) 制备如图 1 所示, 将载玻片保持

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51864042, 51664040); 昆明理工大学分析测试基金 (2021M20202202087); 贵州省高层次留学人才创新创业择优资助项目 (2020) 12 号

作者简介: 张晨沛, 女, 1997 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: 502139118@qq.com



图 1 碳烟颗粒制备

Fig.1 Preparation of carbon soot particles

在石蜡火焰上方直至沉积出烟灰层。按质量分数分别称取 0.1%、0.5%、1.0% 和 1.5% 的碳烟颗粒置于 20 mL 的乙醇溶液 (>99%，国药试剂) 中超声分散，再分别加入 4 g 铅粉 (纯度 >99.9%，粒度 <74 μm，国药) 超声处理。经过滤、洗涤和真空干燥制得 Pb/C_H。按球料比 30:1 置于双行星式球磨机 (BXQM2L 型，南京特伦新仪器) 中球磨，然后经冷压成型制得直径为 14 mm 阳极片，最后，在 250 °C 真空条件下退火 2 h，复压得到不同质量比的 Pb/C_H 复合阳极，记为 Pb/0.1C_H、Pb/0.5C_H、Pb/1.0C_H 以及 Pb/1.5C_H (C_H 含量分别为 0.1%、0.5%、1.0%、1.5%，质量分数)。

采用激光粒度分析仪 (Winner2000) 检测碳烟颗粒的粒度，确定该样品的平均粒度和粒度分布。采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Nova-NanoSEM450, FEI) 和扫描电子显微镜 (TESCAN VEGA3) 分别观察碳烟颗粒、Pb/1.5C_H 复合阳极表面的微观形貌特征；采用傅里叶光谱仪 (FTIR, ALPHA, Bruker) 分析碳烟颗粒红外吸收光谱。

阳极材料工作面用金相砂纸打磨抛光后，置于乙醇溶液中超声清洗 3~5 min 去除表面油渍，抛光后的阳极材料在 60 g/L Zn²⁺、160 g/L H₂SO₄ 的锌电解液中极化，通过电化学工作站 (VersaSTAT3, 阿美特克) 进行电化学测试。采用标准三电极体系，工作电极为阳极试样，测试面积为 1 cm²，辅助电极为铂片，Hg|Hg₂SO₄|饱和硫酸钾 (MSE) 为参比电极，所示电位未经特别说明均相对于 MSE 参比电极。循环伏安曲线在 0.35~1.55 V 的电位区间进行，扫描速度为 30 mV/s。阳极极化曲线在 0.35~1.75 V 的扫描区间范围内，扫描速度为 1 mV/s。电化学交流阻抗测试在 100 kHz~0.1 Hz 的频率范围内进行，电位为 1.5 V。选用纯 Pb (Alfa Aesar) 和 Pb/0.75Ag (银质量分数为 0.75%，云南某冶炼厂) 阳极材料与复合阳极 Pb/C_H 进行析氧催化性能对比。

2 结果与讨论

2.1 物理表征

图 2a 为制备的碳烟颗粒 FE-SEM 照片。碳烟颗粒由直径 17~50 nm 的球形颗粒组成，不同尺寸的球形碳相互紧密连接形成链状结构，相互交错堆叠在一起。图 2b 显示 Pb/1.5C_H 复合阳极材料表面的 SEM 照片。从图中可以看出，掺杂了碳烟颗粒的铅基阳极材料表面较平整。碳烟颗粒的粒径分布如图 2c 所示，其粒度分布范围为 0.84~2.70 μm，D₅₀=1.75 μm，与图 2a 得到的颗粒尺寸一致。

图 3 显示了碳烟颗粒的傅里叶红外光谱。从图中可见，在 3415 cm⁻¹ 处出现较强的特征峰是 -OH 键的伸缩振动峰，在 2923 cm⁻¹ 和 2844 cm⁻¹ 处出现微弱的吸收峰，分别是脂肪族中 CH₂ 非对称伸缩振动与亚甲基 CH₂ 对称伸缩振动峰；在 1634 cm⁻¹ 处出现的特征峰是 C=O 伸缩振动峰；在 1398 cm⁻¹ 处的特征峰是饱和 C-H 键

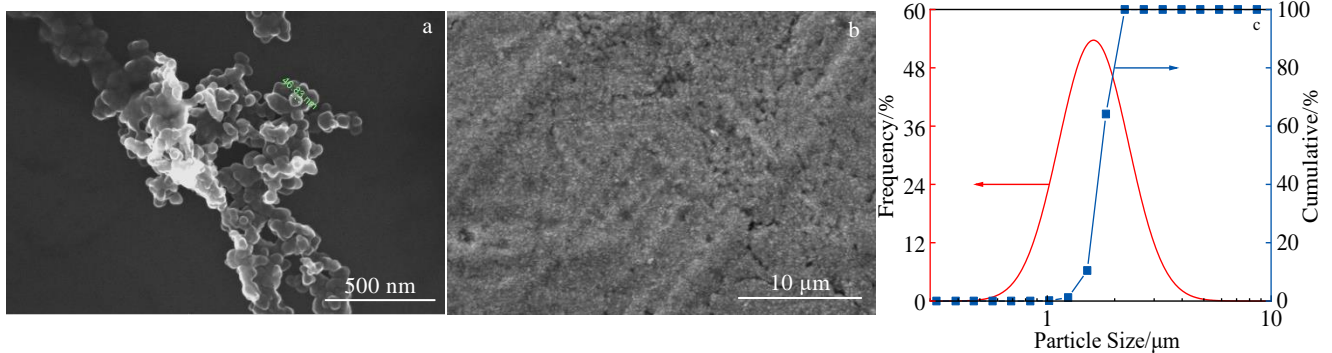


图 2 碳烟颗粒的 FE-SEM 照片、Pb/1.5C_H 复合阳极 SEM 照片和碳烟颗粒粒径分布曲线

Fig.2 FE-SEM image of carbon soot particles (a), SEM images of Pb/1.5C_H composite anode (b), and particle size distribution of carbon soot particles (c)

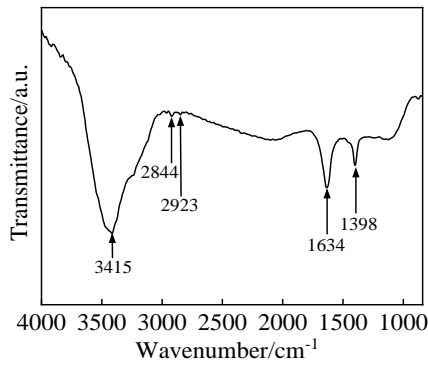


图 3 碳烟颗粒的傅里叶红外光谱
Fig.3 FTIR spectrum of carbon soot particles

弯曲振动吸收峰^[27-28]。因此, 碳烟颗粒是一种含大量羟基、羰基的烃类物质。

2.2 循环伏安曲线

在扫描速度为 30 mV/s、扫描电位为 0.35~1.55 V 的测试条件下测得不同铅阳极材料的 CV 曲线如图 4 所示。所有曲线均显示出正向扫描的阳极氧化峰和反向扫描的阴极还原峰, 其中, 氧化峰 A 为 Pb/PbO 的转换峰, 氧化峰 B 为 PbSO₄/PbO₂ 的转换峰, 还原峰 C 为 PbO₂/PbSO₄ 的转换峰^[29]。从图 4a 可以看出, Pb/C_H 复

合阳极的峰值电位保持稳定, 说明 C_H 含量变化并不影响氧气的析出和 Pb 的转化。从图 4b 可以看出, Pb/1.5C_H 复合阳极的氧化峰较纯 Pb 和 Pb/0.75Ag 阳极材料高, 且氧化峰 A 的电位正向移动, 其还原峰 C 的峰值电流不变, 峰值电位向负方向移动了约 34 mV, 说明 Pb/1.5C_H 复合阳极的稳定性更好。此外, 阳极材料的电催化活性与电极表面活性位点数量有关, 可以通过伏安电荷量 Q 来表征^[30]。伏安电荷量值计算公式为:

$$Q = \frac{1}{\nu} \int (i^+ - i^-) dE \quad (1)$$

式中, Q 为伏安电荷; ν 为扫描速率; i^+ 、 i^- 为 CV 曲线上的正电流密度值和负电流密度值; $\int (i^+ - i^-) dE$ 为扫描范围内 CV 曲线的积分面积。一般 Q 值越高, 表明电极表面活性位点越多, 电催化性越好^[31]。从表 1 可以看出, 复合阳极材料的 Q 值顺序为: Pb/0.75Ag < Pb < Pb/0.1C_H < Pb/0.5C_H < Pb/1.0C_H < Pb/1.5C_H, 其中复合阳极 Pb/1.5C_H 的 Q 值为 0.98 C cm⁻², 比纯 Pb 阳极高 48%, 比 Pb/0.75Ag 阳极高 66%, 这是因为 C_H 的添加增大了电化学活性面积, 为析氧反应提供更多活性位点。因此, C_H 能有效提高铅基阳极的电催化活性。

2.3 极化曲线

析氧电位是判断阳极材料电催化活性的一个重要

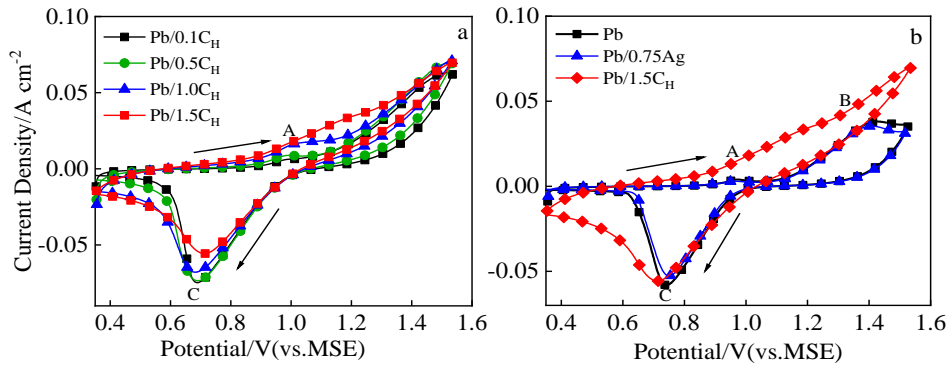


图 4 不同 C_H 含量的 Pb/C_H 复合阳极、纯 Pb 阳极和 Pb/0.75Ag 阳极在硫酸锌溶液中的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of Pb/C_H composite anodes with varied C_H contents (a), pure Pb anode and Pb/0.75Ag anode (b) in zinc sulfate solution

表 1 不同铅阳极材料的伏安电荷

Table 1 Volt-ampere charge of different lead anodes materials

Anode	Q/C cm ⁻²
Pb	0.66
Pb/0.75Ag	0.59
Pb/0.1C _H	0.89
Pb/0.5C _H	0.94
Pb/1.0C _H	0.97
Pb/1.5C _H	0.98

指标^[32]。在 0.35~1.75 V 扫描电位和 1 mV/s 扫描速度下对不同铅阳极材料进行阳极极化测试, 如图 5 所示。从图 5c 可以直观看出, 在 0.02 A/cm² 的电流密度下, C_H 含量从 0.1% 增加到 1.5%, 复合阳极的析氧电位 (vs.MSE) 逐渐降低, 依次为 Pb/0.1C_H (1.47 V)、Pb/0.5C_H (1.43 V)、Pb/1.0C_H (1.40 V)、Pb/1.5C_H (1.31 V), Pb/1.5C_H 复合阳极的析氧电位明显低于 Pb/0.75Ag (1.52 V) 和纯 Pb (1.56 V) 阳极, 分别降低了 210 mV、250 mV。由此可见, Pb/1.5C_H 复合阳极的析氧电位最低, 有利于氧气析出, 也说明在铅基

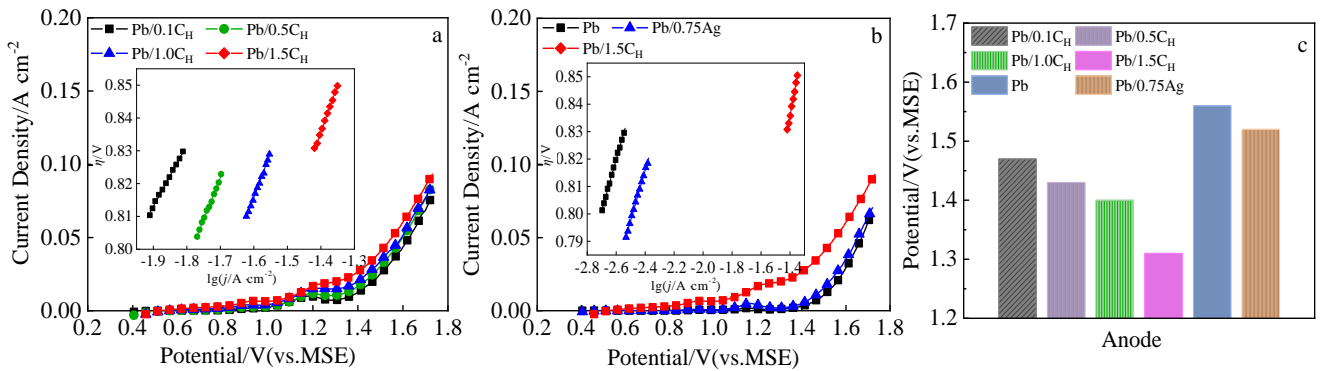


图 5 不同 C_H 含量的 Pb/C_H 复合阳极、纯 Pb 阳极和 Pb/0.75Ag 阳极的阳极极化曲线、Tafel 曲线及析氧电位图

Fig.5 LSV curves with insets of Tafel curves (a, b) and oxygen evolution potentials (c) of Pb/C_H composite anode with varied C_H contents, pure Pb anode and Pb/0.75Ag anode

阳极中掺杂 C_H 可以降低电极材料的析氧电位,表现出较好的电催化活性。

通过比较析氧过电位可以确定阳极材料的析氧催化活性,阳极析氧反应过电位 $\eta^{[33]}$ 由公式 (2) 计算:

$$\eta = E + 0.65 - 1.206 - jR_s \quad (2)$$

式中, E 为相对于参比电极的析氧电位, 0.65 V 为参比电极的电极电位, 1.206 V 为析氧平衡电位, j 是法拉第电流密度, R_s 为参比电极与工作电极之间的溶液电阻, 通过交流阻抗得到。

表 2 的析氧动力学参数通过 Tafel 方程计算得到, 如公式 (3) 所示。

$$\eta = a + blgj \quad (3)$$

式中, η 代表析氧反应过电位; a 代表塔菲尔曲线的截距; b 代表塔菲尔曲线的斜率。当 $\eta=0$ 时, 得到表观交换电流密度 j_0 , 用于评估电极极化和电化学反应可逆性。由表 2 可以看出, Pb/1.5C_H 复合阳极材料的 j_0 值最高, 为 $5.121 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 比纯 Pb、Pb/0.75Ag 阳极分别高出 3 个数量级和 2 个数量级, 表明电极反应更容易发生, 其催化活性最好。此外, 在 0.05 A/cm^2 下 Pb/C_H 复合阳极材的析氧过电位 η 随 C_H 含量的增加

在逐渐降低, 其中, Pb/1.5C_H 复合阳极 η 值最低, 为 0.864 V , 这与极化曲线规律一致。综上所述, Pb/1.5C_H 复合阳极材料的电催化活性最好。

2.4 电化学交流阻抗

通过电化学阻抗谱 (EIS) 可以进一步评估阳极材料的电化学性能^[34]。不同铅阳极材料的 Nyquist 曲线如图 6a 和 6b 所示, 均为半圆形。一般来说, 电弧直径越小, 电极阻抗越小, 电荷转移过程越快^[35]。从图中可以看出, 随着 C_H 含量的增加, 电弧直径在逐渐减小, Pb/C_H 复合阳极材料的直径小于纯 Pb 阳极和 Pb/0.75Ag 阳极, 这表明掺杂 C_H 降低了电极阻抗, 有利于电荷转移。

为了确定电化学阻抗值, 使用 Zview 软件和图 6a 所示的等效电路图得到的拟合结果如表 3 所示。图 6a 中, R_s 代表工作电极与参比电极之间未补偿的电解液电阻; R_p 代表电化学反应过程中阳极的电荷转移电阻, 又称析氧电阻; CPE 代表电极和电解质之间的恒相位元件。双电层电容计算公式^[36]如 (4) 所示:

$$Q = (C_{dl})^n \left[(R_s)^{-1} + (R_p)^{-1} \right]^{(1-n)} \quad (4)$$

式中, Q 为电容参数; C_{dl} 为电极与电解液之间的双电层电容; n 为与理想电容的偏差程度。 R_p 值代表阳极析氧反应的难易程度, 与电极催化有关。根据表 3 拟合结果可知, 掺杂 C_H 后阳极材料的 R_p 值显著降低, 而 C_{dl} 值完全相反。Pb/0.1C_H 和 Pb/1.5C_H 的 R_p 值分别为 $3.201 \Omega \text{ cm}^2$ 和 $2.541 \Omega \text{ cm}^2$, 都低于纯 Pb 的 $7.443 \Omega \text{ cm}^2$, 且 Pb/1.5C_H 复合阳极的 R_p 值最小, 表明掺杂 C_H 改善了电荷转移电阻, 有利于析氧反应的发生, 电催化活性好。其次, 复合阳极 Pb/1.5C_H 的 C_{dl} 值约为纯 Pb 阳极的 27.5 倍, 这是因为 C_H 中的 -OH、C=O 等官能团具有亲质子和电子特性, 降低了电荷\质子转移

表 2 不同铅阳极材料的析氧动力学参数

Table 2 Oxygen evolution kinetic parameters of different lead anode materials

Anode	a/V	$b/\text{V dec}^{-1}$	$j_0/\text{A cm}^{-2}$	η/V
Pb	1.303	0.186	9.877×10^{-8}	1.061
Pb/0.75Ag	1.254	0.182	1.288×10^{-7}	1.017
Pb/0.1C _H	1.169	0.188	6.052×10^{-7}	0.924
Pb/0.5C _H	1.254	0.254	1.156×10^{-5}	0.923
Pb/1.0C _H	1.253	0.274	2.673×10^{-5}	0.897
Pb/1.5C _H	1.240	0.289	5.121×10^{-5}	0.864

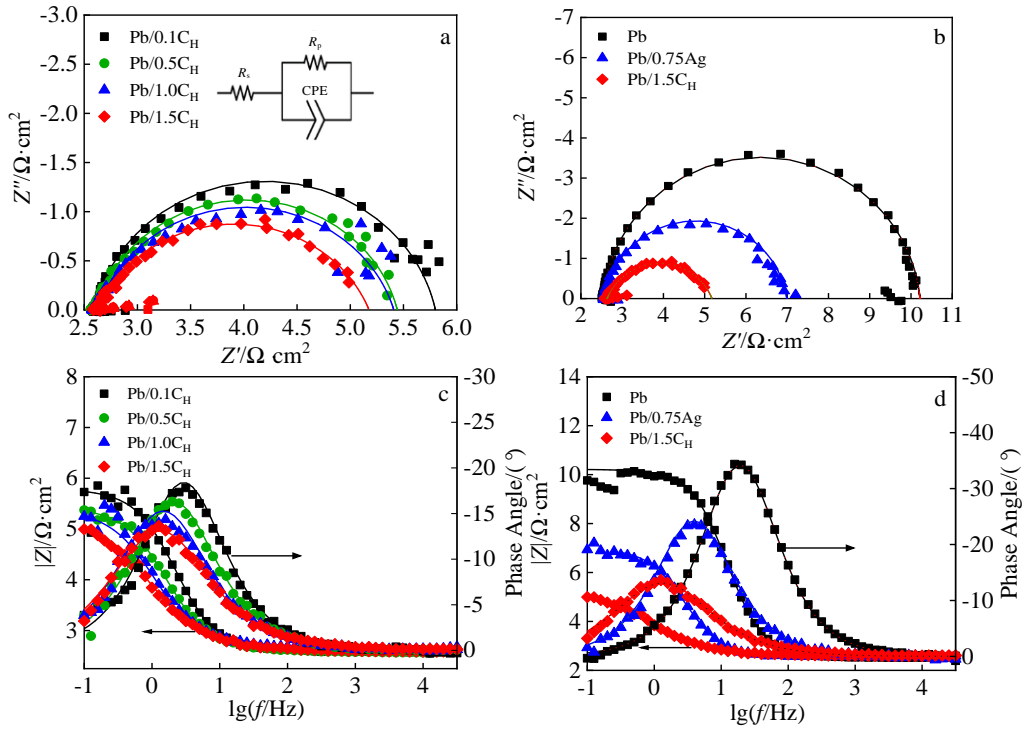


图 6 不同 C_H 含量的 Pb/C_H 复合阳极、纯 Pb 阳极和 Pb/0.75Ag 阳极的 Nyquist 曲线、等效电路图及 Bode 曲线

Fig.6 Nyquist curves with inset of equivalent circuit (a-b) and Bode curves (c-d) of Pb/C_H composite anode with different C_H contents, pure Pb anode and Pb/0.75Ag anode

表 3 不同铅阳极材料交流阻抗曲线拟合数据

Table 3 Electrochemical impedance spectroscopy fitting data of different lead anode materials

Anode	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q/\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	n	$C_{dl}/\text{F cm}^{-2}$
Pb	2.528	7.443	0.00270	0.96	0.0022
Pb/0.75Ag	2.566	4.423	0.01980	0.91	0.0141
Pb/0.1C _H	2.599	3.201	0.03669	0.87	0.0236
Pb/0.5C _H	2.618	2.824	0.05656	0.85	0.0360
Pb/1.0C _H	2.691	2.779	0.08353	0.82	0.0517
Pb/1.5C _H	2.636	2.541	0.10868	0.77	0.0605

阻力。从 Bode 图可以看出, 随着 C_H 含量增加, 复合阳极的电容增加, 相位角峰值向低频移动。与纯 Pb 和 Pb/0.75Ag 阳极相比, Pb/1.5C_H 的峰值较宽, 表明存在的电容特性越多, 这也证实了该复合阳极的导电性好。

2.5 恒电流极化曲线

图 7 显示了不同铅阳极材料在恒电流极化 20 h 的析氧稳态电位。从图 7a 可以看出, 对于 Pb/C_H 复合阳极, 随着 C_H 含量的增加, 电位明显下降, 当 C_H 含量

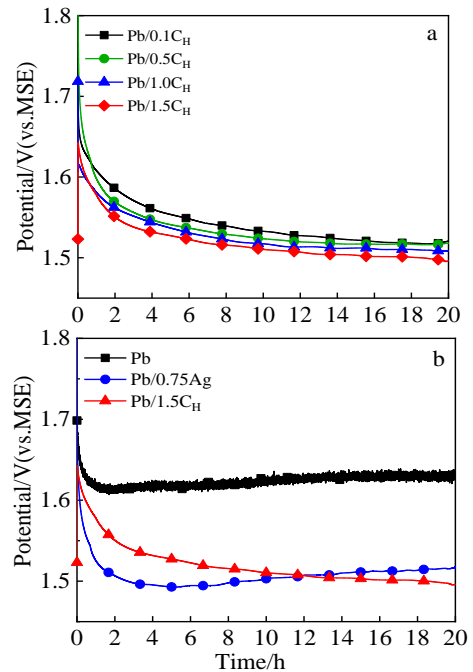


图 7 不同 C_H 含量的 Pb/C_H 复合阳极、纯 Pb 阳极和 Pb/0.75Ag 阳极材料极化 20 h 的恒电流极化曲线

Fig.7 Galvanostatic polarization curves of Pb/C_H composite anode with different C_H contents, pure Pb anode and Pb/0.75Ag anode materials after polarization for 20 h

为 1.5% 时电位稳定在 1.495 V。从图 7b 可以看出, Pb/1.5C_H 复合阳极电位比传统 Pb/0.75Ag 阳极 (1.515 V) 低 20 mV, 比纯 Pb 阳极 (1.628 V) 低 133 mV。这是由于 C_H 强化了传质反应, 从而达到降低析氧电位的效果。因此, Pb/1.5C_H 复合阳极表现出良好的电催化活性。

3 结 论

1) 通过快速、低成本的方法制备出纳米碳材料 C_H, 并采用粉末冶金和机械合金化将 C_H 掺杂在铅粉中制备得到 Pb/C_H 复合阳极材料。

2) 在 25 °C、60 g/L Zn²⁺、160 g/L H₂SO₄ 的电解液中, Pb/1.5C_H 复合阳极具有较高的电催化活性、较低的析氧过电位和较好的导电性。与纯 Pb 阳极和传统 Pb/0.75Ag 阳极相比, Pb/1.5C_H 复合阳极的伏安电荷分别提高了 48% 和 66%, 活性位点显著增加, 表观交换电流密度分别高出 3 个数量级和 2 个数量级, 在 0.05 A/cm² 电流密度下析氧过电位分别降低了 210、250 mV, 稳定电位分别降低 133 和 20 mV。

3) Pb/C_H 复合阳极节约了贵金属资源, 降低了成本, 是锌电积冶炼中代替纯铅和传统铅银阳极的理想阳极材料。

参考文献 References

- [1] Somayah D, Fereshteh R, Massoud E *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2017, 164(7): 166
- [2] Zhang Zongliang, Michael L Free. *JOM*[J], 2019, 71(5): 1623
- [3] Zhang Rongliang, Huang Aidong, Guo Hao *et al.* *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2019, 60(2): 173
- [4] Yang Jian(杨 健), Chen Buming(陈步明), Wang Shuai(王帅) *et al.* *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2015, 32(8): 955
- [5] Yang Changjiang(杨长江), Zhang Xu(张 旭), Zhao Lvxing(赵吕兴). *Journal of Central South University (Science and Technology)*(中南大学学报:自然科学版)[J], 2021, 52(2): 350
- [6] Li Huixi, Chen Zhen, Yu Qiang *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(14): 1064
- [7] Zhong Xiacong(钟晓聪), Chen Fanghui(陈芳会), Wang Ruixiang(王瑞祥) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(17): 2862
- [8] Lin Lin(林 琳), Tian Lin(田 林), Zhuang Xiaodong(庄晓东) *et al.* *China Steel Focus*(冶金管理)[J], 2020, 407(21): 23
- [9] Chen Buming(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
- [10] Zhang W, Haskouri S, Houlachi G *et al.* *Corrosion Reviews*[J], 2019, 37(2): 157
- [11] Ji Debin, Liu Yao, Piao Mingxin *et al.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*[J], 2022, 331(1): 587
- [12] Arkhipov P A, Kholkina A S, Zaykov Y P *et al.* *Ionics*[J], 2020, 26(2): 607
- [13] Li Peipei, Fu Renchun, Jun Du *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2019, 14: 6722
- [14] Zhang Zhe(张 喆), Zhou Shenggang(周生刚), Zhu Peixian(竺培显) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(19): 34
- [15] Hu Chen(胡 晨), Jin Yi(金 翼), Zhao Ruirui(赵瑞瑞). *Battery Bimonthly* (电池)[J], 2019, 49(2): 139
- [16] Ma Ruixin, Cheng Shiyao, Zhang Xiaoyong *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2016, 159: 6
- [17] Yang Changjiang, Shen Qingfeng, Zhai Dacheng *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2019, 49(1): 67
- [18] Jaimes R, Miranda-Hernandez M, Lartundo-Rojas L *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2015, 156: 53
- [19] Ajab H, Isa M H, Yaqub A. *Sustainable Materials and Technologies*[J], 2020, 26(3): 225
- [20] Hakimi F, Rashchi F, Ghalekhani M *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2021, 60(31): 11 737
- [21] Wang Xuanbing, Xu Ruidong, Feng Suyang *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2021, 199: 105529
- [22] Hu Changyu(胡长宇), Liu Jianhua(刘建华), Xu Lei(许 磊). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2022, 44(6): 60
- [23] Long Hao(龙 浩), Leng He(冷 和), Chen Buming(陈步明) *et al.* *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2021, 40(5): 416
- [24] Cheng Liqiang(程立强), Liu Yingliang(刘应亮), Zhang Jingxian(张静娴) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2006, 18(10): 1298
- [25] Liu Yuhan, Liu Jingjun, Ye Liangwen *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2020, 475: 228629
- [26] Zhao Lvxing(赵吕兴), Yang Changjiang(杨长江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4476
- [27] Cain J P, Camacho J, Phares D J *et al.* *Proceedings of the Combustion Institute*[J], 2011, 33(1): 533
- [28] Santamaria A, Yang N, Eddings E *et al.* *Combustion and Flame*[J], 2010, 157(1): 33
- [29] 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
- [30] Wang Qian, Tu Shiqi, Wang Weiyi *et al.* *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*[J], 2021, 628: 127244
- [31] Xu Hao, Yuan Quansheng, Shao Dan *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2015, 286: 509
- [32] Guo Hua, Xu Zhicheng, Dan Qiao *et al.* *Water Environment Research*[J], 2021, 93(1): 42
- [33] Yang Haitao, Guo Zhongcheng, Chen Buming *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2014, 147-148: 148
- [34] Nakisa S, Ahmadi N P, Moghaddam J *et al.* *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2020, 67(6): 529
- [35] Douk A S, Saravani H, Noroozifar M. *Electrochim Acta*[J], 2018, 275: 182
- [36] Yang Haitao, Chen Buming, Liu Huanrong *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(7): 3087

Preparation and Electrochemical Properties of Soot-Doped Lead-based Composite Anodes

Zhang Chenpei¹, Yang Changjiang¹, Zhao Lvxing¹, Li Can¹, Li Qikun¹, Chang Jun²

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

(2. School of Materials and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

Abstract: A rapid and low-cost method was used to fabricate carbon nanomaterials-soot particles (C_H), and lead/soot (Pb/C_H) composite anode materials were prepared by powder metallurgy and mechanical alloying techniques. Oxygen evolution of lead-based anodes was improved due to high specific surface area and catalytic activity of carbon nanomaterials. C_H was characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), the Fourier infrared spectroscopy (FTIR), cyclic voltammetry curve (CV) and linear scanning voltammetry curve (LSV). Results show that C_H exhibits a shape of many nanosized chains with abundant carbonyl and hydroxyl groups and serve as an excellent transfer carrier of electron and proton. The overpotential of composite anodes decreases with increasing the content of C_H in lead/soot materials. The apparent exchange current density of the $Pb/1.5wt\%C_H$ composite anode is increased by 3 and 2 orders of magnitude compared to that of the pure Pb and conventional $Pb/0.75wt\%Ag$ anodes, respectively. The oxygen evolving overpotential of $Pb/1.5wt\%C_H$ composite anode is lower than that of the Pb/Ag anode and pure Pb anode by 20 and 133 mV, respectively, under the simulated zinc electrowinning conditions, showing excellent electrocatalytic activity of oxygen evolution.

Key words: soot; composite anode; oxygen evolution; zinc electrowinning

Corresponding author: Yang Changjiang, Ph. D., 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