

不同 Ti 基复合电极材料的电化学性能研究

杨亚楠^a, 曹梅^b, 郭忠诚^c, 王梅梅^c

(昆明理工大学 a.材料科学与工程学院 b.理学院 c.冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: **目的** 制备具有良好电催化活性和耐腐蚀性能的 Ti/Pb-WC-PANI 复合材料, 用作锌电积过程中的电极材料, 达到降低能耗的目的。**方法** 在 Ti 基上采用脉冲电沉积法, 以纯铅作为打底层, 再沉积 Pb-WC-PANI。通过对脉冲 Pb-WC-PANI 复合镀层、直流 Pb-WC-PANI 复合镀层、铅银合金以及纯铅的稳态极化曲线、循环伏安曲线和电化学阻抗谱的对比分析, 研究其析氧电催化活性, 利用塔菲尔曲线研究其腐蚀性能。**结果** 在电流密度 2 A/dm^2 , 正向导通时间 0.3 ms , 周期 1.5 ms , 工作时间 200 ms , 磁力搅拌, 25°C 施镀 1.5 h 的工艺条件下制备铅底层, 再在脉冲平均电流密度 2 A/dm^2 , 脉宽 $0.3 \sim 0.5 \text{ ms}$, 脉冲周期 1.5 ms , 25°C 沉积 1 h 的工艺条件下镀 Pb-WC-PANI, 得到 Ti/Pb-WC-PANI 复合材料。其开始析氧电位最低, 在 1.7 V 左右, 伏安电荷 $q^*=0.54 \text{ C/cm}^2$, 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}=-0.530 \text{ V}$ (vs. SCE), 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}=6.90 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。**结论** 脉冲电镀 Pb-WC-PANI 复合材料可以有效地降低析氧电位, 其伏安电荷最大, 并且反应阻抗较低, 表面的电催化活性最好。同时, 其腐蚀电位最高, 腐蚀电流密度最低, 耐腐蚀性能最好, 在锌电积模拟溶液中具有良好的综合性能。

关键词: 复合材料; 脉冲电沉积; 稳态极化曲线; 循环伏安曲线; 交流阻抗曲线; Tafel 曲线

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0043-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.007

Electrochemical Performance of Different Ti-based Composite Electrode Materials

YANG Ya-nan^a, CAO Mei^b, GUO Zhong-cheng^c, WANG Mei-mei^c

(a.School of Material Science and Engineering, b.School of Science,

c.School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce energy consumption by preparing Ti/Pb-WC-PANI composite of good electrocatalytic activity and corrosion resistance and using it as electrode material in zinc electrowinning process. The pulsed electrodeposition method was applied on Ti substrate, and pure lead was used as bond coat, and then tungsten carbide and polyaniline were plated. By comparing and analyzing steady polarization curve, cyclic voltammetric curve and electrochemical impedance spectroscopy of the pulsed Pb-WC-PANI composite coating, DC Pb-WC-PANI composite coating, lead-silver alloy and pure lead, electrocatalytic activity of oxygen evolution was studied, corrosion resistance was studied using Tafel curve. The lead base coat was prepared provided with current density of 2 A/dm^2 , forward conduction time of 0.3 ms , period of 1.5 ms , working time of 200 ms ,

收稿日期: 2017-02-12; 修订日期: 2017-03-12

Received: 2017-02-12; Revised: 2017-03-12

基金项目: 昆明理工大学人才培养基金 (KKS201407084)

Fund: Supported by Kunming University of Science and Technology Talent Training Fund (KKS201407084)

作者简介: 杨亚楠 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有色及稀贵金属材料技术与设备。

Biography: YANG Ya-nan (1992—), Female, Master, Research focus: colored and dilute precious metal materials technology and equipment.

通讯作者: 曹梅 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

Corresponding author: CAO Mei (1976—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of materials.

magnetic stirring and plating time of 1.5 h at 25 °C. Then the Pb-WC-PANI was plated provided with impulse average current density of 2 A/dm², pulse width of 0.3-0.5 ms, pulse period of 1.5 ms, deposition time of 1 h at 25 °C, and Ti/Pb-WC-PANI composite was obtained. It has the lowest oxygen-evolution potential threshold: 1.7 V, volt ampere charge: $q^*=0.54$ C/cm², corrosion potential $E_{\text{corr}}=-0.530$ V (vs. SCE), corrosion current density: $J_{\text{corr}}=6.90\times 10^{-4}$ A/cm². Pulsed Pb-WC-PANI composite can effectively reduce oxygen evolution potential, it features in the highest voltammetric charge, low reaction impedance and best surface electrocatalytic activity; in addition, it has the highest corrosion potential, the lowest corrosion current density and the best corrosion resistance, and it exhibits good comprehensive performance in the zinc electrodeposition simulated solution.

KEY WORDS: composite; pulse electrodeposition; steady-state polarization curve; cyclic voltammetry curve; AC impedance curve; Tafel curve

以 Ti 为基体的阳极材料不断发展并备受研究者关注。相关研究证实将少量具有催化活性的颗粒或离子掺加进表面活性层 $\beta\text{-PbO}_2$ 中,不仅可以使镀层表面的微观结构得到改善,而且能提升其电化学性能,使其应用范围变广^[1-6]。相较于直流电镀,脉冲电镀具有镀件质量好、镀层厚度薄、生产效率高等优点,能解决很多由直流电镀带来的产品质量问题,并且可以普遍用于各种单金属或者合金的电沉积^[7]。

欲得到具有优良电化学性能的电极材料,且综合考虑基材的性能、成本等多方面因素,本文选用钛基金属氧化物作为阳极材料,采用脉冲电沉积法在 Ti 基体上制备 Pb-WC-PANI 复合镀层。该复合镀层以纯铅作为打底层,再镀 Pb-WC-PANI,最终得到具有优良电化学性能的 Ti/Pb-WC-PANI 复合材料。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

选用 30×30×2 mm³ 纯钛板作阴极,纯铅板作阳极,阴阳极面积比例为 1:1.5。

实验中用到的仪器有 HJ-6A 型数显恒温多头磁力搅拌器、DDZ-A 整流器、JA-5003 电子分析天平、CHI760C 电化学工作站、217C 型饱和甘汞电极、KQ-300V 型超声波、SMD-120P 智能多组换向脉冲电镀电源。

1.2 Pb-WC-PANI 复合材料的制备

工艺流程:喷砂→化学除油→水洗→酸浸蚀→水洗→打底→水洗→复合电沉积→水洗→清洁→烘干。

镀铅底层的电解液组成及工艺条件: Pb^{2+} (以金属计) 80~110 g/L, 酒石酸钾钠 110~170 g/L, 氢氧化钾 45~60 g/L, 添加剂 1~2.0 g/L; 电流密度 2 A/dm², 正向导通时间 0.3 ms, 周期 1.5 ms, 工作时间 200 ms, 磁力搅拌, 温度 25 °C, 施镀时间 1.5 h。

复合镀的电解液组成及工艺条件: 氟硼酸 160~180 g/L, 硼酸 15~20 g/L, 醋酸铅 200~250 g/L, 添

加剂 1~2 g/L, WC 40 g/L, PANI 30 g/L (实验选用的化学试剂类型均为分析纯); 脉冲平均电流密度 2 A/dm², 脉宽 0.3~0.5 ms, 脉冲周期 1.5 ms, 温度为 25 °C, 沉积时间为 1 h。

1.3 复合材料的表征

采用上海辰华 CHI760C 型电化学工作站测试脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料、直流 Pb-WC-PANI 复合材料、Pb-Ag 合金以及纯铅的阳极极化曲线(扫描速率 0.005 V/s)、循环伏安曲线(扫描速率 0.05 V/s)、交流阻抗曲线和塔菲尔极化曲线(扫描速率 0.01 V/s)。电解池为标准三电极体系:辅助电极为石墨,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为试样,密封于电极架内,工作面积为 1.0×1.0 cm²。

实验选用锌电沉积模拟溶液体系: Zn^{2+} 50 g/L, H_2SO_4 150 g/L。实验温度 35 °C。

2 结果与讨论

2.1 不同阳极材料的析氧电化学性能

四种材料在锌电沉积模拟溶液体系中的稳态极化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,当电位高于 1.7 V 时,各材料均开始析氧。在相同电流密度下,四种材料的析氧电位大小依次为:纯铅>铅银合金>直流 Pb-WC-PANI 复合材料>脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料。在电镀锌时,阳极析氧电位值占槽电压的 24.2%,降低析氧电位是降低槽电压的关键,析氧电位降低,槽电压相应降低,能耗得到降低^[8]。目前,铅银合金阳极应用最广,其槽电压范围在 3.3~3.6 V,而以脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料为阳极时,测得的槽电压为 3.0 V,低于铅银合金。综合来看,脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料能有效地降低析氧电位。

从图 1 可得四种材料的极化曲线数据,运用 Tafel 公式($\eta=a+b\log J_0$)计算,得到其析氧动力学参数,见表 1。从表中看出, a 、 b 值从小到大依次为脉冲 Pb-WC-PANI、直流 Pb-WC-PANI、铅银合金、纯铅。

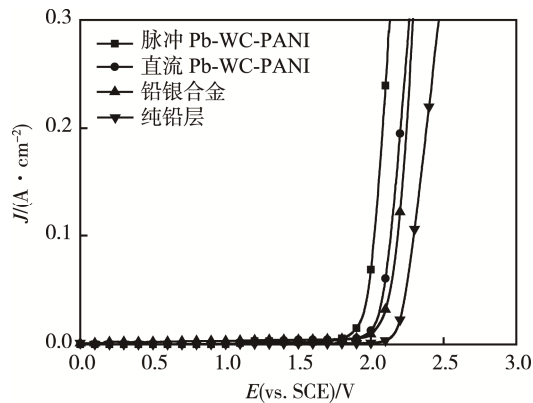


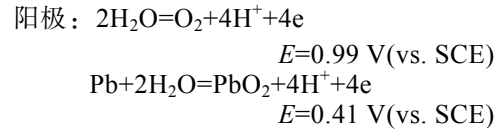
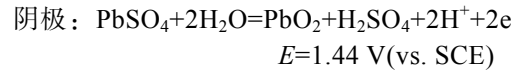
图 1 四种材料的稳态极化曲线
Fig.1 Steady polarization curve of four materials

表 1 四种材料的析氧动力学参数
Tab.1 The oxygen evolution parameters of four materials

Anode material	η/V					a/mV	b/mV	$J_0/(A\cdot cm^{-2})$
	500 A/m ²	1000 A/m ²	1500 A/m ²	2000 A/m ²	2500 A/m ²			
Pure lead	0.283	0.344	0.380	0.405	0.425	546.12	202.05	1.98×10^{-3}
Lead-silver alloy	0.170	0.219	0.248	0.269	0.285	383.44	164.25	4.63×10^{-3}
DC Pb-WC-PANI	0.157	0.206	0.235	0.255	0.271	368.23	162.04	5.34×10^{-3}
Pulse Pb-WC-PANI	0.141	0.189	0.217	0.237	0.253	349.65	160.6	6.65×10^{-3}

Pb-WC-PANI 复合材料在反向扫描时出现了两个还原峰，表明其电化学可逆性较好。

根据电极反应的电极电位，可以推断出阴阳两极发生的反应如下。



进入锌电积模拟溶液后，首先会有一层不导电的 PbSO₄ 形成，并逐步将阳极表面覆盖。没有覆盖到的地方，随着电位的不断升高，电流密度和电势均会升高，加之铅表面较高的析氧过电位，PbSO₄ 和 Pb 会首先被氧化成具有较高导电性的 PbO₂，阳极则发生剧烈的析氧反应^[11]。分析图 2 可知，两个阳极峰分别为 Pb/PbO₂ 转化峰、PbSO₄/PbO₂ 和析氧反应的叠加峰，图中各材料的还原峰分别为 PbO₂/Pb 的转化峰和 PbO₂/PbSO₄ 的转化峰。综上，脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料的循环伏安曲线有两个阳极峰和两个阴极峰，作为电极，反应性能最好，与上述的电极反应结果一致。

将图 2 经过图解积分，计算伏安电荷 q^* ，用来作为判断四种材料电催化活性的一种依据，结果见表 2。伏安电荷 q^* 越大，表明材料的电催化活性表面积越大，即电催化活性越好^[12]。由表 2 可以看出，纯铅的 $q^*=0.22\text{ C/cm}^2$ ，在四种材料中最小，说明其电催

脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料 $a=349.65\text{ mV}$ ，值最小，电解时槽电压低，耗电少； $b=160.6\text{ mV}$ ，值最小，超电位最小，耗电量最小； $J_0=6.65\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ ，值最大，电极反应速度快，在相同表观电流密度下的析氧过电压低，其耗电量小^[9]。

锌电积过程中，阳极析氧时首先都会表面发生某种变化^[10]。选择只在表面进行的电位范围内测定四种材料的循环伏安曲线，结果如图 2 所示。由图可知，正向扫描时，脉冲和直流 Pb-WC-PANI 复合材料都有一个氧化峰，反向扫描时，两个材料都出现了两个还原峰，而铅银合金和纯铅材料只有析氧反应的阳极峰。由此可知，掺杂颗粒对电极反应影响显著。

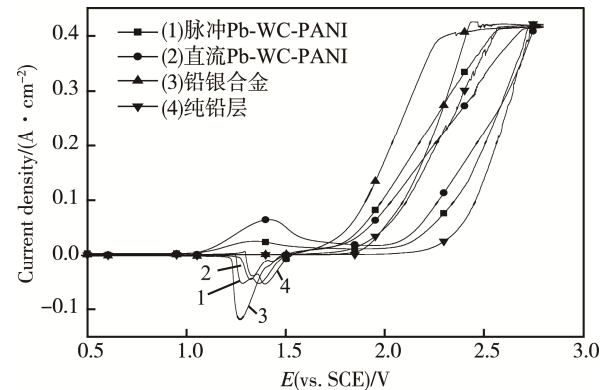


图 2 四种阳极材料的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammetric curve of four kinds of anode materials

表 2 四种材料的伏安电荷 q^*
Tab.2 Voltammetric charge of four materials q^*

Material	Voltammetric charge $q^*/(C\cdot cm^{-2})$
Pure lead	0.22
Lead-silver alloy	0.34
DC Pb-WC-PANI	0.53
Pulse Pb-WC-PANI	0.54

化活性表面积最小，电催化活性最差。脉冲电沉积 Pb-WC-PANI 复合材料的伏安电荷 $q^*=0.54\text{ C/cm}^2$ ，在四种材料中最大，说明其电催化活性表面积最大，电催化活性最好。

脉冲、直流 Pb-WC-PANI 复合材料及纯铅在锌电沉积模拟溶液体系中, 激发电压为 5 mV, 扫描频率在 $0.01 \sim 10^5$ Hz 范围时, 测得的交流阻抗曲线如图 3 所示。图中的容抗弧即为低频区对应的表面析氧电荷转移过程, 与 Faradaic 反应动力学有关, 高频区对应多层结构中包含电极内表面与基体间部分的物理阻抗,

容抗弧与实轴交点的数据越小, 镀层的催化活性越好^[13]。图 3 表明, 曲率半径的大小依次为: 纯铅>铅银合金>直流 Pb-WC-PANI>脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料。四种材料的交流阻抗曲线与极化曲线得出的析氧催化活性的大小顺序一致。综上所述, 脉冲 Pb-WC-PANI 表面的电催化活性最好。

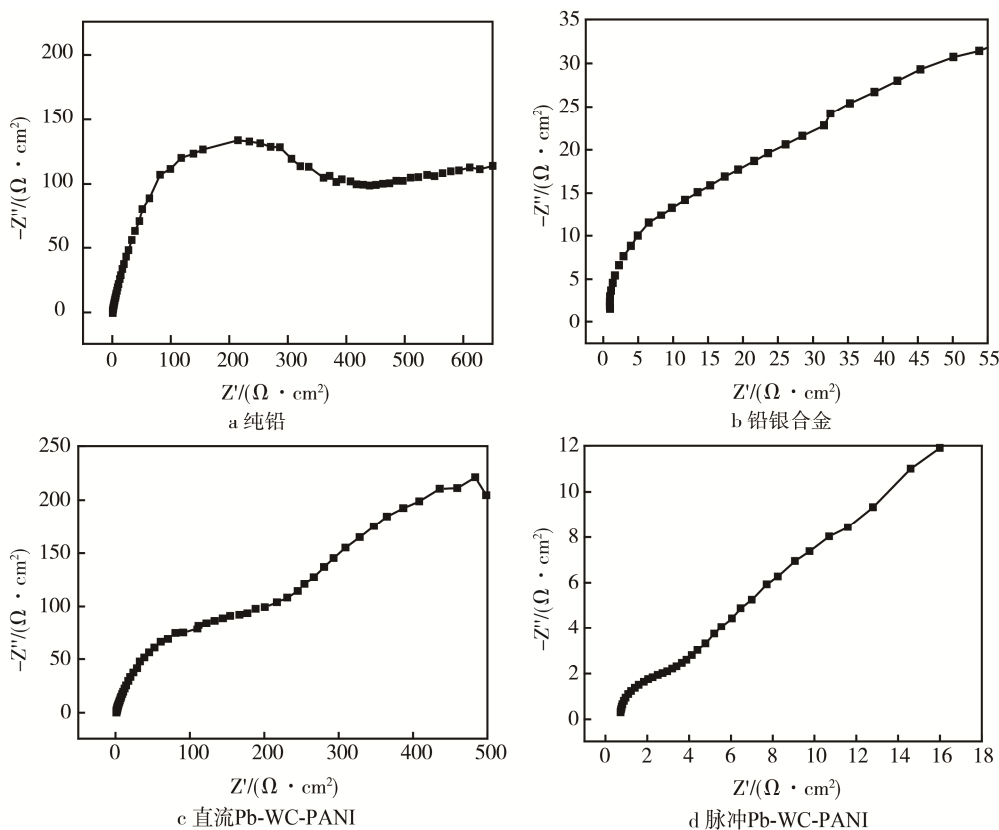


图 3 不同材料的交流阻抗曲线

Fig.3 AC impedance curve of different materials: (a) Pure lead; (b) Lead-silver alloy; (c) DC Pb-WC-PANI composites; (d) Pulse Pb-WC-PANI composites

2.2 不同材料的耐腐蚀性能

四种材料在锌电沉积模拟溶液体系中的 Tafel 曲线如图 4 所示, 其对应的腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 3 所示。 E_{corr} 越大, J_{corr} 越小, 材料的耐腐蚀性能则会越好^[14]。根据图 4 和表 3 可知, 脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料 E_{corr} 最高, J_{corr} 最低。阳极极化达到稳态时, 脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料的 J_{corr} 依旧最低。因此, 四种材料的耐腐蚀性能大小依次为: 脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料>直流 Pb-WC-PANI 复合材料>铅银合金>纯铅。

Pb-WC-PANI 复合材料比纯铅镀层的耐蚀性能好, 表明掺加 WC 和 PANI 颗粒能有效提高镀层的耐蚀性能。脉冲电沉积时, 阴极极化大, 晶核的形核速率大于晶粒的成长速度, 得到的复合镀层致密、孔隙

率较低, 耐蚀性好^[15]。因此, 脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料的耐蚀性能好于直流 Pb-WC-PANI 复合材料。

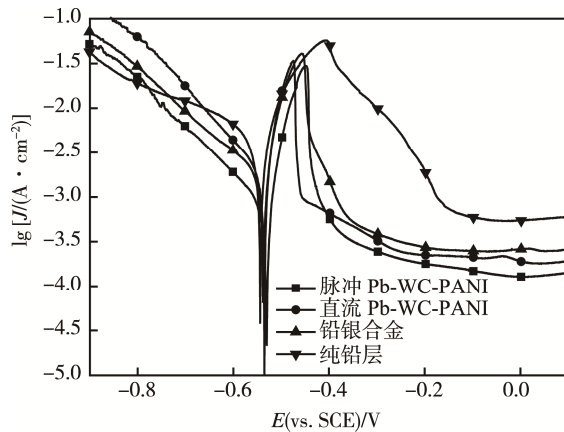


图 4 四种材料的 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of four materials

表 3 四种材料的腐蚀电位和腐蚀电流密度
Tab.3 Corrosion potential and corrosion current density of four materials

Material	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Pure lead	−0.544	9.46×10^{-3}
Lead-silver alloy	−0.538	2.06×10^{-3}
DC Pb-WC-PANI	−0.535	3.29×10^{-3}
Pulse Pb-WC-PANI	−0.530	6.90×10^{-4}

3 结论

1) 采用脉冲电沉积制备的 Pb-WC-PANI 复合材料，在锌电积模拟溶液中表现出了良好的综合性能。
2) 析氧电化性能测试结果显示，在相同电流密度下，脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料析氧电位最低，伏安电荷 q^* 最大，为 0.54 C/cm^2 ，反应阻抗较低，表面的电催化活性最好。
3) 耐腐蚀性能的测试结果显示，脉冲 Pb-WC-PANI 复合材料腐蚀电位最高，腐蚀电流密度最低，耐腐蚀性能最好。

参考文献：

[1] AI R Y, LI J Q, LI L P, et al. Electrochemical Deposition and Properties of Nanometer-structure Ce-doped Lead Dioxide Film Electrode[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23(1): 71-75.

[2] 胡钢, 徐瑞东, 何世伟, 等. 锌电积用铝基 β -PbO₂ 复合材料的性能研究[J]. 中国科技论文, 2014(12): 1402-1405, 1442.

HU Gang, XU Rui-dong, HE Shi-wei, et al. Study on the Properties of Auminum Substrate β -PbO₂ Composites Used in Zinc Electrowinning[J]. Chinese Science and Technology Papers, 2014(12): 1402—1405, 1442.

[3] 潘君丽. 酸性 PbO₂-Zn 单液流电池锌负极沉积基体的研究[C]// 全国化学与物理电源学术年会. 上海: [出版者不详], 2013.

PAN Jun-li. Evaluation of Substrates for the Zinc Negative Electrode in Acid PbO₂-Zn Single Flow Batteries[C]// National Conference on Chemistry and Physics Power. Shanghai: [s. n.], 2013.

[4] 谢香兰, 曹梅, 郭忠诚, 等. 脉冲电沉积参数对 Ti/Pb-WC-PAN 复合电极析氧动力学行为及性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(12): 1-5.

XIE Xiang-lan, CAO Mei, GUO Zhong-cheng, et al. Effects of Pulse Electrodeposition Parameters on Kinetic Behavior of Oxygen Evolution and Properties of Ti/Pb-WC-PAN Composite Electrode[J]. Electroplating and Fi-

nishing, 2010, 29(12): 1—5.

[5] 胡钢, 徐瑞东, 何世伟, 等. 颗粒掺杂对 Al 基 β -PbO₂ 复合材料性能的影响[J].昆明理工大学学报(自然科学版), 2014(6): 8—13.

HU Gang, XU Rui-dong, HE Shi-wei, et al. Effects of Doped Particles on Properties of Aluminum Substrate β -PbO₂ Composites[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014(6): 8-13.

[6] 黄惠, 许金泉, 郭忠诚. 导电聚苯胺的研究进展及前景[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(11): 9-13.

HUANG Hui, XU Jin-quan, GUO Zhong-cheng. Research Progress and Prospect of Conductive Polyani-line[J]. Electroplating and Finishing, 2008, 30(11): 9-13.

[7] 梅永芹. 超声波对硫酸镍体系电沉积过程及镀层性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2008.

MEI Yong-qin. Effect of Ultrasonic on Electrodeposition Process and Coating Properties of Nickel Sulfate System[J]. Jinan: Shandong University, 2008.

[8] 常志文, 郭忠诚, 潘君益, 等. Al/Pb-WC-ZrO₂ 复合电极材料的电化性能研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2007, 29(3): 272-277.

CHANG Zhi-wen, GUO Zhong-cheng, PAN Jun-yi, et al. Electrochemical Properties of Al/Pb-WC-ZrO₂ Composite Electrode Materials[J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2007, 29(3): 272—277.

[9] 张永春, 陈步明, 郭忠诚, 等. 电沉积 Al/Pb-Ag 阳极在电积锌过程中的耐腐蚀性[J]. 应用化学, 2013, 30(4): 458—463.

ZHANG Yong-chun, CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng, et al. Corrosion Resistance of Electrodeposited Al/Pb-Ag Anode in Zinc Electrowinning Process[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(4): 4580-463.

[10] 关永永, 徐瑞东, 黄利平, 等. Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料制备及电化性能[J]. 材料工程, 2013(2): 87—92.

GUAN Yong-yong, XU Rui-dong, HUANG Li-ping, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Al/Pb/ α -PbO₂ Inert Anodes[J]. Materials Engineering, 2013(2): 87-92.

[11] 衷水平. 锌电积用铅基多孔节能阳极的制备、表征与工程化试验[D]. 长沙:中南大学, 2009.

ZHONG Shui-ping. Preparation, Characterization and Engineering Test of Lead Based Porous Anode for Zinc Electrowinning[D]. Changsha: Central South University, 2009.

[12] 王雅琼, 童宏扬, 许文林. 聚合前驱体法制备 Ti/TiO₂ 电极的结构和电催化活性[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 455-458.

- WANG Ya-qiong, TONG Hong-yang, XU Wen-lin. Fabrication and Electrocatalytic Activity of Ti/TiO₂ Electrode Prepared by Polymer Precursor Method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 455-458.
- [13] 杨海霞, 胡传顺, 梁平. 硫脲对 Ni-P 镀层腐蚀行为的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2012, 25(5): 56-58, 67.
- YANG Hai-xia, HU Chuan-shun, LIANG Ping. Effect of Thiourea on Corrosion Resistance of Ni-P Coating[J]. Journal of Petrochemical University, 2012, 25(5): 56-58, 67.
- [14] 卞松刚. 原位自生 Mg₂Si/Mg-Zn-Si 复合材料的合金化变质机制及耐蚀性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- BIAN Song-gang. Research on of Alloying Modification Mechanisms and Corrosion Resistance of In-situ Synthesized Mg₂Si/Mg-Zn-Si Matrix Composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010.
- [15] 詹华. 不同电源模式下电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观结构和耐蚀性能的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- ZHAN Hua. Influence of Electrical Parameters on Microstructure and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on AZ91D Magnesium Alloy under Different Power Supply Modes[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010.