

表面处理对碳纤维基 β -PbO₂ 电极性能的影响

Effect of Surface Treatment on Performance of
Electrode Material Based on Carbon Fiber Cloth

许 健,竺培显,韩朝辉,曹 勇,周生刚

(昆明理工大学 材料科学与工程学院电渣室,昆明 650093)

XU Jian,ZHU Pei-xian,HAN Zhao-hui,CAO Yong,ZHOU Sheng-gang

(Electroslag Chamber, Faculty of Materials Science and Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 对碳纤维布进行表面处理,采用电沉积法制备碳纤维基 β -PbO₂ 电极材料,并对碳纤维基 β -PbO₂ 电极材料的导电性能、电化学性能和耐腐蚀性能进行研究。结果表明:通过表面处理,能够显著改善碳纤维的表面粗糙度和化学活性。热空气氧化温度为 400℃ 时,碳纤维表面的化学活性最高;热空气氧化和液相氧化双重氧化发现,碳纤维表面的化学活性进一步提高,表面的沟槽和凹坑更为明显,经此表面处理条件后制备的碳纤维电极界面电阻率最低为 $6.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$,导电性能和电化学性能最好,耐腐蚀性能最强,腐蚀速率仅为 $1.44 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,由此说明,不同表面处理条件能够极大地影响碳纤维电极材料界面结合性能,从而影响碳纤维基 β -PbO₂ 电极材料的导电性能、电化学性能和耐腐蚀性能。

关键词: 碳纤维基 β -PbO₂ 电极;表面处理;界面电阻率;电化学性能;耐腐蚀性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000590

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)01-0125-08

Abstract: The carbon fiber cloth was treated by surface treatment, and then it was used as the electrode substrate. The electrode material based on carbon fibers was synthesized by a galvanostatic electrodeposition method. The interface resistivity, electrochemical property and corrosion resistance of the CF/ β -PbO₂ electrode were characterized by four-probe method and electrochemical workstation, respectively. The results show that the surface roughness and chemical activity of the carbon fibers can be significantly improved through surface treatment. The carbon fibers possess the best chemical activity on the surface at the hot-air oxidation temperature of 400℃. Joint hot-air and liquid-phase oxidations show that the chemical activity of the carbon fibers on the surface is further improved, the grooves and pits on the surface of the carbon fibers are more obvious, after this treatment, the interface resistivity of the CF/ β -PbO₂ electrode reaches the minimum value of $6.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$, meanwhile, the conductivity and the electrochemical property of the CF/ β -PbO₂ electrode reaches the best, and with the best corrosion resistance, the corrosion rate is only $1.44 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Thus, the interface resistivity, electrochemical property and corrosion resistance of the CF/ β -PbO₂ electrode depend on the the interface structure of the CF/ β -PbO₂ electrode obtained under different surface treatments.

Key words: CF/ β -PbO₂ electrode; surface treatment; interface resistivity; electrochemical property; corrosion resistance

电极是湿法电解中的关键材料,是电化学反应体系的核心部分,电极基体材料的选择和电极的制备是湿法电解工业和电化学领域的难题之一;而电极基体作为电极的电流传导、汇流载体和骨架,电极基体材料

的性能严重影响整个复合电极材料的性能。目前,湿法冶金工业和电化学领域大多采用以铅合金和钛为基体的电极材料^[1-6]。但长期的实践和研究表明铅合金电极存在内阻大、析氧电位高、电极表面电流分布不均

匀、易溶解,在电极工作过程中会污染电解液和阴极析出产品,降低产品质量等问题^[7-9]。而钛基涂层电极中的钛基体同样存在内阻大的问题,且在硫酸盐电解体系中,由于电解反应产生的活性氧会浸入到钛基体表面,从而在钛基体表面产生钝化并生成氧化膜 TiO_2 ,该钝化层的存在会使得电极性能下降,电极内应力急剧增大,加上酸液的浸蚀,钛基涂层电极中氧化物涂层在电解过程中容易脱落,导致电极失效^[10]。此外,研究者们还在不锈钢、铝、塑料、陶瓷等基体材料上进行了大量的涂层电极研究^[11-16]。但是不锈钢、铝等金属基涂层电极在长期的电解过程中,新生态氧原子和酸液沿着涂层孔隙扩散到基体表面形成氧化物绝缘层或基体被浸蚀,从而使阳极失效^[17];塑料和陶瓷基体虽然不会产生钝化层且不会被浸蚀,但它们毕竟不导电,并且由于塑料的软化点较低、热膨胀系数较大,使得塑料基电极材料的涂层在使用过程中容易脱落;陶瓷本身强度低、易破碎,不易制成板状或片状的电极材料。

基于以上电极材料基体本身存在的一些问题,并着眼于未来可规模化生产应用的目标,提出以质量轻、导电性好、耐腐蚀、强度高、比表面积大的碳纤维布作为电极的电流传导、汇流载体和骨架,对碳纤维进行表面处理,使其表面化学活性、润湿性和黏结性得到提高,以提高碳纤维基体复合电极材料的界面结合强度。然后在酸性镀液中对碳纤维基体进行电沉积处理,得到二氧化铅活性层作为新型电极的催化活性层和电化学反应界面,由此制备得到一种新型轻质、强度高、不溶解、耐蚀性强的层状复合电极材料^[18-22]。李玲^[23]制备出了碳纤维基体二氧化铅电极,该电极对间苯二腈废水的降解去除率达到 82.2%,表明碳纤维基体二氧化铅电极具有良好的电催化性能,且相比石墨电极具有更好的稳定性,这为碳纤维作为新型电极材料的基体和骨架提供了可行性依据。但李玲的研究中仅对碳纤维基体二氧化铅电极的析氧电位等宏观性能进行了比较,并未对碳纤维基体二氧化铅电极的界面结构和微观形貌如何影响电极宏观性能进行分析。基于此,本工作研究了表面处理对碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极性能的影响,通过分析比较表面处理对碳纤维表面化学活性和表面粗糙度的影响,以及碳纤维表面化学活性和表面粗糙度对碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极界面结合性能、界面电阻率、电化学性能和耐腐蚀性能的影响,解释了碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极微观组织结构对宏观性能的影响关系。

1 实验材料与方法

实验先对碳纤维布(奇胜纤维复合材料,进口东丽

3K 平纹碳纤维布,平纹碳布,Plain Carbon Fiber Fabric)进行热空气氧化处理,即将碳纤维布置于高温(温度 $350\sim 450^\circ\text{C}$)的箱式电阻炉中,使碳纤维表面发生剧烈的氧化反应,氧化时间为 30min。然后对碳纤维布进行液相氧化处理,将碳纤维布置于浓硝酸(HNO_3 , AR)和浓硫酸(H_2SO_4 , AR)的混合酸液(浓硝酸与浓硫酸的体积比为 3:1)中,并将混合酸液加热至 80°C ,处理时间是 30min,最后用蒸馏水清洗干净表面处理后的碳纤维布,干燥备用。

采用电沉积法在上述表面处理后的碳纤维布表面沉积 $\beta\text{-PbO}_2$ 活性层,制备得到碳纤维基体二氧化铅电极,即 $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$ 电极,其中制备碳纤维电极的酸性镀液组成为: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度 $150\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaF (分析纯) $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;电沉积条件为:电流密度 $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,时间 100min;阴极板为石墨,经表面处理后的碳纤维布作阳极,阴阳极板间距为 30mm,且在电沉积过程中保持酸性镀液温度为 60°C ,pH 值为 1~2。

通过扫描电子显微镜(SEM, SPM-S3400N)对表面处理后碳纤维的表面形貌进行表征。采用 X 射线光电子能谱(XPS, AMICUS)对热空气氧化与液相氧化处理后的碳纤维进行元素种类及含量分析。采用电化学工作站(CHI604D, 上海华辰)测试不同表面处理条件下制备的碳纤维电极材料在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线和塔菲尔曲线,其中三电极体系为:所制备的碳纤维电极为研究电极,选用 232 型饱和甘汞电极为参比电极, Pt 片电极为辅助电极。

采用如图 1 所示的四探针法测试经电沉积法制备的 $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$ 电极界面处的电阻率。在碳纤维电极界面处分别选取 1, 2, 3, 4 四个点,四个点位于同一直线,且都为 1cm 的等间距,通过导电银浆实现导线与电极试样的良好结合,以降低接触电势对测试结果的影响。在 1, 4 间通过恒定电流(I),则在 2, 3 两点间会

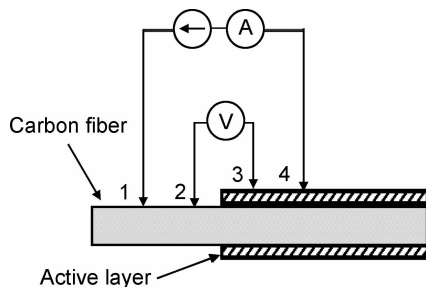


图 1 四探针法测电阻示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measuring resistance by four-probe method

产生电位差($\Delta\varphi$),根据式(1)可以计算出碳纤维电极界面处的电阻率(P),其中探针系数 C 与四个探针的排列顺序和探针的间距有关,本工作在测试界面电阻率的过程中,四个探针为等间距的 1cm,因而探针系数 $C=1$,电流 I 为 1A。

$$\rho = C\Delta\varphi/I$$

(1)

采用失重法,在同酸度、同面积、同电流和同时间的条件下测试不同表面处理条件下 CF/ β -PbO₂ 电极的耐腐蚀性能,通过测量电解前后 CF/ β -PbO₂ 电极的质量之差来计算腐蚀速率,采用式(2)计算碳纤维电极的腐蚀速率。

$$v_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}$$

(2)

式中: v_k 为腐蚀速率,($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); m_1 为碳纤维电极原始质量,g; m_2 为碳纤维电极电解后的质量,g; S

为碳纤维电极的工作面积, m^2 ; t 为电解时间,h。

2 结果与分析

2.1 碳纤维表面化学性质分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析不同热空气氧化温度及液相氧化法对碳纤维表面化学性质的影响,以 $E_{\text{C1s}}=284.6\text{eV}$ 作为基准峰进行结合能的校正,采用 MultiPak V9.3 软件对测试结果进行分峰拟合。图 2 为未处理过的碳纤维与不同热空气氧化温度处理后碳纤维的 XPS 全谱图,对四种碳纤维的全谱图中各元素的结合能谱峰面积进行积分计算,得到四种碳纤维表面各元素的相对摩尔含量和碳纤维表面相应官能团的含量,结果分别如表 1 和表 2 所示。

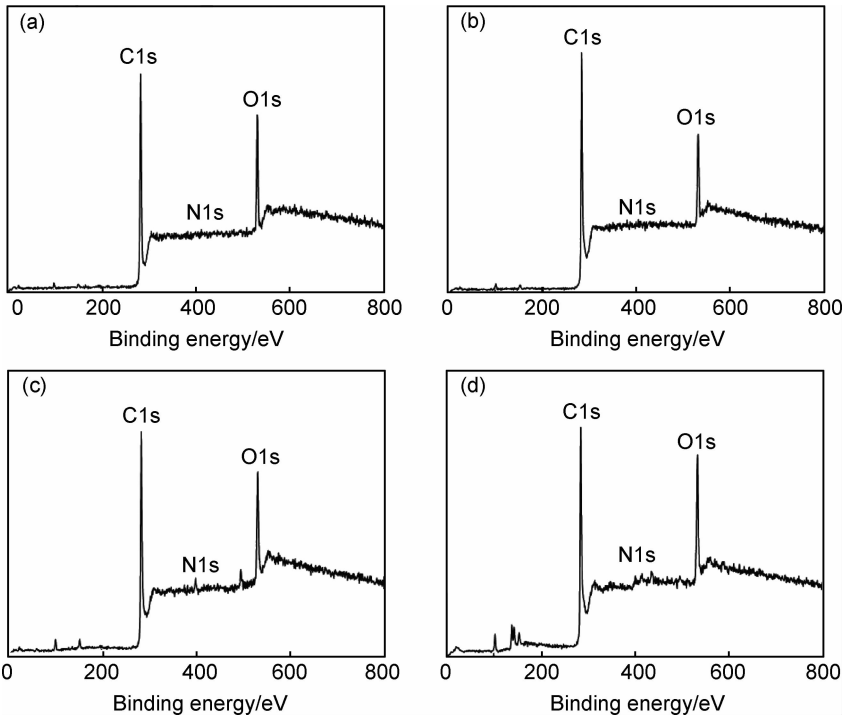


图 2 碳纤维表面处理后 XPS 全谱图 (a)未处理;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃

Fig.2 XPS survey spectra of carbon fibers pretreated under different conditions

(a) untreated;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃

表 1 碳纤维表面元素组成

Table 1 Element contents on the surface of carbon fibers				
Surface treatment conditions	Atom fraction/%			O/C
	C	O	N	
Untreated	91.06	7.81	1.13	0.086
350℃	83.73	15.08	1.19	0.180
400℃	77.56	20.27	2.17	0.261
450℃	78.51	18.89	2.60	0.241
400℃+liquid-phase oxidation	72.63	23.86	3.51	0.328

由表 1 中的数据可以看出,经过热空气氧化处理后的碳纤维表面,N 元素的相对含量只有微小的增量,而表面 C 和 O 元素的含量却发生了明显的变化。由此可见,通过热空气氧化能在较短时间(30min)内增加碳纤维表面的含氧官能团的数量,大幅提高碳纤维表面的化学活性,而碳纤维表面化学活性的提高有助于提高碳纤维基体复合电极材料的界面结合性能^[24]。另外,随着热空气氧化温度的升高,碳纤维表面的O

表 2 碳纤维表面官能团含量

Table 2 Functional groups content on the surface of the carbon fibers

Surface treatment conditions	Functional groups content/%				
	C—C,C—H	C—O	C—O—C=O	C=O	COOH,COOR
Untreated	92.23	7.77	0	0	0
350℃	84.97	4.96	2.54	5.71	1.82
400℃	80.36	3.52	4.14	8.45	3.53
450℃	83.42	4.81	3.02	7.24	1.51
400℃+liquid-phase oxidation	76.64	3.31	4.38	10.56	5.11

元素和 N 元素的含量继续增加;热空气氧化温度为 400℃时,碳纤维表面含氧量达到最大为 20.27%,O/C 的比值达到最大为 0.261,O 元素含量越多,表明碳纤维表面含氧官能团的数量越多,O/C 的比值就越大,碳纤维表面的化学活性则越高;继续升高热空气氧化温度,O 元素的含量则出现一定程度的下降。

由表 2 可知,未经过氧化处理的碳纤维表面的官能团主要是呈惰性的 C—C 和 C—H。经过热空气氧化处理后,碳纤维表面 C—C 和 C—H 的含量有所下降,表面含氧官能团 C=O,COOH 和 COOR 等的含量先增多后减少,热空气氧化温度为 400℃时,碳纤维表面含氧官能团的含量最多,此时 O/C 比达到最大。碳纤维表面的含氧官能团主要表现为 C=O,COOH 和 COOR 等高氧化态形式存在。与未处理的碳纤维相比,采用热空气氧化后的碳纤维表面羧基和含氧酸性基团迅速增多。随着温度的升高,从 350℃升高到 400℃,碳纤维表面的活性基团数目也逐渐增多,碳纤维表面的活性增加,使其能够与电极活性层二氧化铅之间结合更加紧密。当热空气氧化温度继续升高到 450℃后,碳纤维表面进一步氧化,含氧酸性基团之间

发生脱羧,羧基之间发生脱水反应,使得碳纤维表面的活性基团 C—O—C=O,COOH 和 COOR 等数目减少,从而会降低碳纤维基体复合电极材料的界面性能。这说明热空气氧化能够快速在碳纤维表面形成大量的极性官能团,但继续升高热空气氧化温度,进一步氧化,羧基等官能团会被氧化成为水和二氧化碳,导致碳纤维表面含氧官能团含量下降。

图 3 为热空气氧化和液相氧化双重氧化处理后碳纤维的 XPS 全谱图和 C1s 图谱,通过对各结合能谱峰面积进行积分计算,得到碳纤维表面各元素的相对摩尔含量和碳纤维表面相应官能团的含量,结果分别如表 1 和表 2 所示。从表 1 和表 2 中的结果可知,与单一的热空气氧化相比,采用热空气氧化和液相氧化双重氧化处理后的碳纤维表面 O 元素的含量进一步增大,O/C 比也变大,相应的碳纤维表面的含氧官能团(C—O—C=O,C=O,COOH,COOR)的含量也有所增加。说明浓硝酸与浓硫酸的混合溶液对碳纤维表面具有氧化作用,增加了碳纤维表面的含氧官能团,进而提高了碳纤维表面的化学活性,有利于其与电极活性层之间的界面结合。

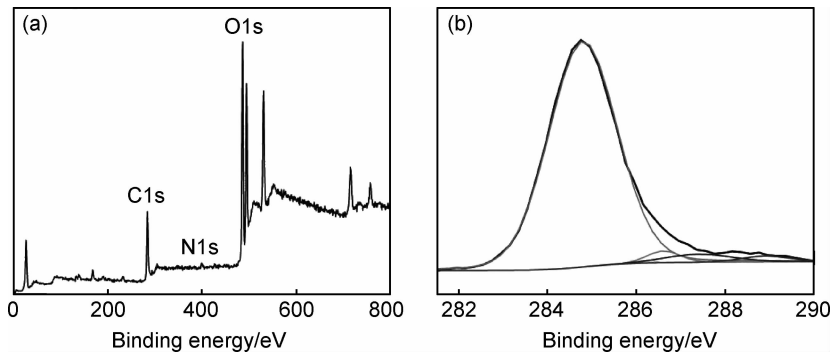


图 3 热空气氧化和液相氧化后 XPS 全谱图(a)和 C1s 图(b)

Fig. 3 XPS spectra of carbon fibers pretreated under hot-air oxidation and liquid-phase oxidation (a) survey spectra;(b) C1s spectra

2.2 碳纤维表面形貌分析

图 4 是未处理的碳纤维与经过不同表面处理后的碳纤维的 SEM 图,图 4 显示的是微米尺度的碳纤维的表面形貌。从图 4 中可以看到,碳纤维的平均

直径约为 7μm,未经过表面处理的碳纤维表面光滑平整,经过热空气氧化的碳纤维表面粗糙度明显增加,且随着温度的升高,碳纤维表面的刻蚀程度会加深。当热空气氧化温度为 350℃时,碳纤维表面被氧

化,产生化学反应,碳纤维表面开始产生类似划痕的痕迹;随着温度的升高,碳纤维表面的划痕变多,并且由于高温烧蚀氧化产生凹坑,如图 4(c)所示;结合热空气氧化和液相氧化双重氧化后的碳纤维由于浓硝酸和浓硫酸混合溶液的强氧化性,使得碳纤维表

面腐蚀凹坑最为明显,且划痕较多。碳纤维表面腐蚀凹坑和划痕的存在,增大了碳纤维表面的粗糙度,有利于碳纤维基体与电极活性层之间的机械嵌合,增加碳纤维基体复合电极材料的界面结合强度,改善界面结合性能。

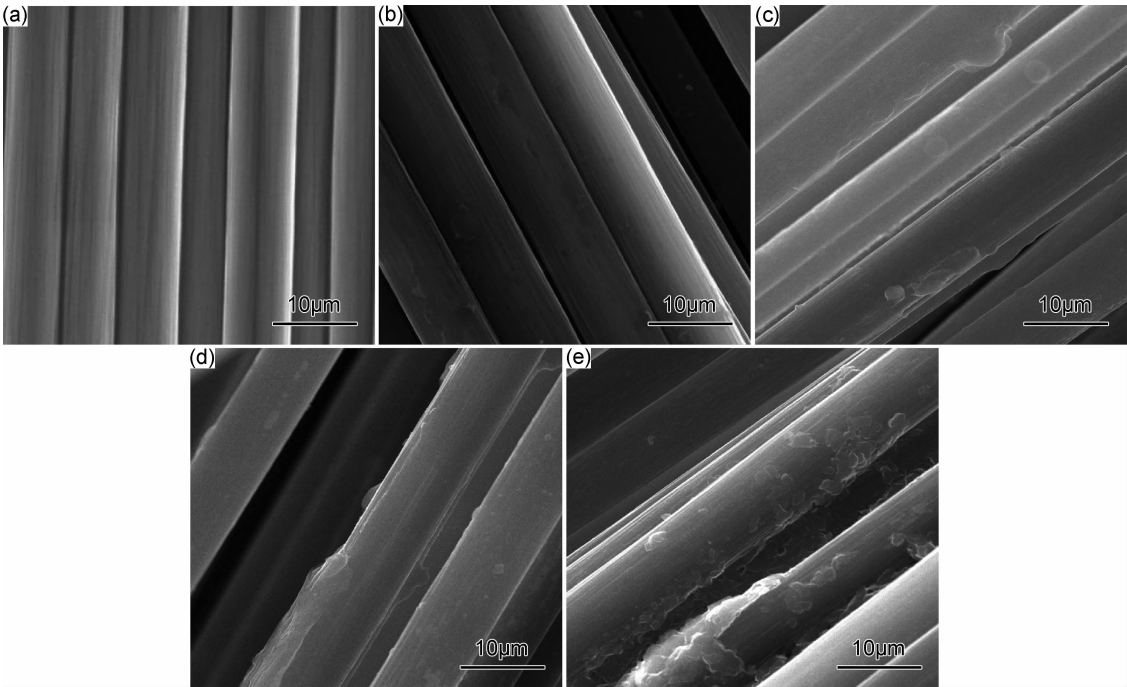


图 4 表面处理后碳纤维表面 SEM 图 (a)未处理;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃;(e)400℃+液相
Fig. 4 SEM of carbon fibers pretreated under different conditions
(a)untreated;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃;(e)400℃+liquid-phase oxidation

结合 2.1 节中碳纤维表面的化学性质分析的结果和图 4 中碳纤维的表面形貌可知,在碳纤维的表面处理过程中,同时伴随着两个作用:一种是热空气氧化和液相氧化在碳纤维表面产生了刻蚀作用,在碳纤维表面形成腐蚀凹坑和划痕,增大了碳纤维表面的粗糙度,有利于碳纤维基体与电极活性层之间的机械嵌合;另一种是碳纤维表面在热空气氧化和液相氧化的作用下,发生了化学反应,在碳纤维表面形成了大量的活性官能团,从而增大了碳纤维表面的化学活性。碳纤维表面的粗糙度、官能团的种类和数量对碳纤维基体与活性层之间的结合性能有很大的影响。官能团的数量越多,活性碳原子的数目就越多,越有利于碳纤维与活性层的结合。增加碳纤维表面粗糙度,有利于碳纤维基体与活性层的机械嵌合,增强碳纤维基体复合电极材料的界面结合性能。但由于温度过高会造成羧基等水解,含氧官能团的数量会减少,碳纤维表面的化学活性会有所降低,故采用热空气氧化的温度为 400℃,然后再进行液相氧化。

2.3 碳纤维电极界面电阻率

采用四探针法测试界面电阻率的方法,按照电流的正负流向进行六次测试,界面电阻率的测试结果取平均值,电流的大小取定值 1A,测试结果如表 3 所示。

表 3 碳纤维基体电极试样的界面电阻率
Table 3 Interface resistivity of samples under different surface treatment conditions

Surface treatment conditions	$\rho/(\Omega \cdot \text{m})$
350 °C	9.63×10^{-5}
400 °C	6.85×10^{-5}
450 °C	7.77×10^{-5}
400 °C + liquid-phase oxidation	6.19×10^{-5}

由表 3 可知,碳纤维电极的界面电阻率随着热空气氧化温度的升高先降低后增大;热空气氧化温度为 400℃时,所制备的碳纤维电极的界面电阻率达到最小值,且经过热空气氧化和液相氧化双重氧化处理后制备的碳纤维电极电阻率更小。结合表 2 中热空气氧化温度为 400℃时碳纤维表面大量的含氧官能团和图 4

中经过热空气氧化和液相氧化双重氧化处理后碳纤维表面的形貌,说明碳纤维表面官能团的增加和 O/C 比的增大,以及碳纤维表面产生的腐蚀凹坑和划痕,有助于提高碳纤维表面的化学活性及其与活性层之间的机械嵌合作用,改善碳纤维基体复合电极材料的界面结合性能,从而降低了电极材料的界面电阻率,改善了碳纤维电极材料的导电性。碳纤维表面含氧官能团的数量越多、O/C 比越大、碳纤维表面的凹坑和划痕越多,碳纤维基体与活性层 PbO₂ 之间的界面结合就越紧密,碳纤维电极的导电性能就越好,电极的界面电阻率就越低。

2.4 电化学性能

不同表面处理条件下的碳纤维电极在测试溶液为 1mol · L⁻¹ H₂SO₄ 的极化曲线如图 5 所示,其中扫描速率为 5mV/s。

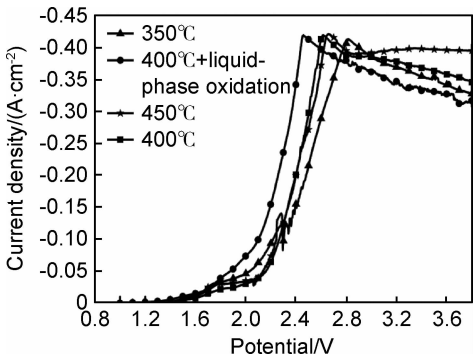


图 5 碳纤维基体电极材料的极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of CF/ β -PbO₂ electrodes obtained under different surface treatment conditions

图 5 表明,不同硝酸铅浓度下的碳纤维电极的极化曲线均表现出相同的变化趋势,即都会在某一位点发生析氧反应,析氧电位随测试电流密度的增加,变化较大,然后在某一电位值处发生钝化。由图 5 可知,当测试电流密度为-0.30A · cm⁻²时,电极的极化电位从低到高分别为 2.367V(400℃+液相)、2.503V(400℃)、2.528V(450℃)和 2.615V(350℃),在表面

处理条件为 400℃+液相氧化时的碳纤维电极负移量最大,而同一电流密度下电极负移量越大,表明该电极表面电子转移数量越多、电子转移速率越快(这由 2.3 节中该条件下界面电阻率最小,导电性能最好可以证明),电极的催化活性越高,预示着该电极用于电解反应时能够降低槽电压,这说明经过热空气氧化和液相氧化双重氧化后的碳纤维电极的电催化活性最强、电化学性能最好。分析其原因可能是:经过热空气氧化和液相氧化表面处理后,碳纤维表面活性官能团的种类和数量迅速增加,在热空气氧化温度为 400℃时,含氧官能团的数量最多,碳纤维表面的化学活性最好,且该条件下碳纤维表面的刻蚀情况最为明显,产生的腐蚀凹坑和划痕最多,碳纤维表面的粗糙度最大,两者结合的作用使得碳纤维基体复合电极材料的界面结合性能达到最优,降低了复合电极材料的界面电阻率,增强了电极材料的导电性能;同时腐蚀凹坑和划痕的存在为二氧化铅晶核的形成提供更多的形核附着点,使得形核数量增多,而碳纤维表面化学活性的增加,增大了碳纤维的比表面能,降低了二氧化铅晶粒的形核难度,这些使得碳纤维电极表面二氧化铅晶粒形核完整,以上这些因素使得在表面处理条件为 400℃+液相氧化时的碳纤维电极导电性能最优,电化学性能最好。

通过对图 5 中析氧过程开始以后的曲线进行线性拟合处理,并由塔菲尔公式(式(3))计算得出了不同硝酸铅浓度条件下制备的碳纤维电极的析氧动力学参数,计算结果如表 4 所示。

$$\eta = a + b \lg i \tag{3}$$

式中: η 是析氧过电位, V; a 是塔菲尔截距; b 是塔菲尔斜率; i 是测试电流密度, (A · cm⁻²)。

截距 a 和斜率 b 可由式(4)和式(5)进行计算:

$$a = -2.303RT/(\gamma n F \lg i_0) \tag{4}$$

$$b = 2.303RT/\gamma n F \tag{5}$$

式中: R 是气体常数; T 是开尔文温度, K; γ 是转移系数; n 是电子转移数量; F 是法拉第常数; i_0 是交换电流密度, (A · cm⁻²)。

表 4 碳纤维基体电极材料的析氧动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of oxygen evolution of CF/ β -PbO₂ electrodes obtained under different surface treatment conditions

Surface treatment condition	η/V			a	b	$i_0/(A \cdot cm^{-2})$
	500A · m ⁻²	1000A · m ⁻²	1500A · m ⁻²			
350℃	1.017	1.065	1.093	1.223	0.158	1.818×10 ⁻⁸
400℃	0.964	1.011	1.038	1.167	0.156	3.305×10 ⁻⁸
450℃	1.003	1.052	1.080	1.214	0.162	3.208×10 ⁻⁸
400℃+liquid-phase oxidation	0.922	0.968	0.994	1.119	0.151	3.885×10 ⁻⁸

从表 4 中可以看出,当采用表面处理方式为热空气氧化和液相氧化时,碳纤维电极的塔菲尔曲线的截

距 a 和斜率 b 的值最小,交换电流密度最大为 3.885×10⁻⁸,在 1mol · L⁻¹ H₂SO₄ 的测试溶液中测试电流密

度为 500,1000,1500A · m⁻² 时,400℃ + 液相试样的析氧过电位比其他三种硝酸铅浓度条件下制备的试样都要低,分别为 0.922,0.968,0.994V,交换电流密度越大,表明该电极参与电化学反应时反应速率越快,说明该表面处理条件下制备的碳纤维电极的电催化活性最高,而析氧过电位越低表明在实际电解过程中使用该电极能够降低更多的能耗。

2.5 耐腐蚀性能

为了讨论表面处理条件对所制备的碳纤维电极耐腐蚀性能的影响,本研究还对碳纤维电极进行了塔菲尔测试,测试结果如图 6 所示,将图 6 中的 Tafel 曲线的强极化区经过数据拟合处理,得到不同表面处理条件下碳纤维电极试样的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} ,如表 5 所示。

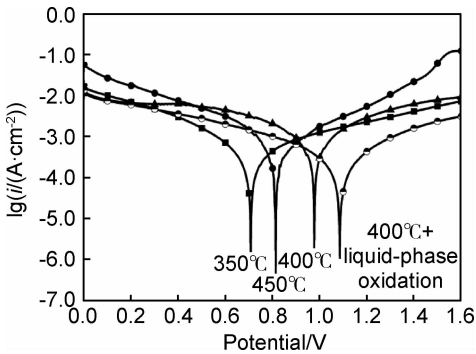


图 6 碳纤维基体电极材料的塔菲尔曲线

Fig. 6 Tafel polarization curves of CF/ β -PbO₂ electrodes obtained under different surface treatment conditions

表 5 碳纤维基体电极材料的腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 5 Corrosion potentials and corrosion current densities of CF/ β -PbO₂ electrodes obtained under different surface treatment conditions

Surface treatment condition	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
350℃	0.708	2.409×10^{-4}
400℃	0.976	2.250×10^{-4}
450℃	0.812	3.243×10^{-4}
400℃ + liquid-phase oxidation	1.085	2.074×10^{-4}

由图 6 和表 5 可知,在表面处理条件为 400℃ + 液相氧化时,制备的碳纤维电极腐蚀电位最大和腐蚀电流最小,分别为 1.085V 和 $2.074 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而腐蚀电位越高说明电极材料的耐腐蚀性能越好;自腐蚀电流密度越小,该电极材料腐蚀速率越慢,说明采用双重氧化条件下制备的碳纤维电极耐腐蚀性能最优。这可能是由于:经过热空气氧化和液相氧化后碳纤维表面化学活性增强,表面含氧官能团的数量增多,腐蚀凹坑和划痕增多,比表面能增大,降低了活性层二

氧化铅晶粒的形核难度并增加晶粒形核的附着点,使得二氧化铅晶粒长大完全覆盖在碳纤维电极表面,碳纤维表面化学活性的增强均化了电极表面的电流分布,从而能够得到致密性、均匀性更好的活性层颗粒,减少了电解腐蚀液浸入碳纤维电极基体的路径;此外活性层的均匀排布降低了电极内应力,腐蚀凹坑和划痕保证了碳纤维基体与活性层之间更好的界面结合性能,这些都保证了碳纤维电极具有很好的耐腐蚀性能,而在表面处理条件为 400℃ + 液相时,碳纤维电极表面化学活性最高、腐蚀凹坑和划痕数量最多,碳纤维电极的界面结合性能最好,因而此条件下碳纤维电极的耐腐蚀性能最好。

采用失重法对不同表面处理条件下制备的碳纤维电极的腐蚀速率进行测试,电解时间为 24h,电解电流密度为 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,测试结果如表 6 所示。

表 6 碳纤维基体电极材料腐蚀性能测试对比
Table 6 Contrast of corrosion performance of CF/ β -PbO₂ electrodes obtained under different surface treatment conditions

Surface treatment condition	m_1/g	m_2/g	$(m_1 - m_2)/\text{g}$	$v_k / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
350℃	5.80	5.11	0.69	1.92×10^{-3}
400℃	5.11	4.50	0.61	1.69×10^{-3}
450℃	5.34	4.67	0.67	1.86×10^{-3}
400℃ + liquid-phase oxidation	5.68	5.16	0.52	1.44×10^{-3}

从表 6 中可以看出,400℃ + 液相试样的腐蚀速率最小为 $1.44 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,说明在表面处理条件为 400℃ + 液相时制备的碳纤维电极在实际电解沉积的过程中腐蚀溶解速率最慢,其耐腐蚀性能优于其他表面处理条件下制备的碳纤维电极,这也印证了之前塔菲尔测试中的实验结果,该条件下制备的碳纤维电极具有更好的耐腐蚀性能和更长的使用寿命。

3 结论

- (1)表面处理能够明显提高碳纤维表面的化学活性,增加碳纤维表面凹坑和划痕的数量,增大表面粗糙度。热空气氧化温度为 400℃ 时,碳纤维表面含氧官能团数量最多、碳纤维表面化学活性最强,在热空气氧化的基础上,再进行液相氧化,碳纤维表面的含氧官能团的数量更多,碳纤维表面的化学活性更好。
- (2)表面处理后的碳纤维表面形成的沟槽和凹坑能够增大碳纤维的表面粗糙度,结合表面改性产生大量含氧官能团,有利于碳纤维基体与电极活性层

之间的机械嵌合,增大碳纤维基体复合电极材料的结合强度,能够降低碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的界面电阻率,改善碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极材料的导电性能。

(3)表面处理条件为 400°C + 液相氧化时制备的碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的电化学性能最优,交换电流密度最大为 $3.885 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,耐腐蚀性能最强,其中腐蚀电位最大为 1.085 V ,腐蚀电流密度最小为 $2.074 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀速率最小 $1.44 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] JAIMES R, MIRANDA-HERNÁNDEZ M, LARTUNDO-ROJAS L, et al. Characterization of anodic deposits formed on Pb-Ag electrodes during electrolysis in mimic zinc electrowinning solutions with different concentrations of Mn(II)[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 53-62.
- [2] ZHAO Y F, SI S H, WANG L, et al. Electrochemical behavior of polyaniline microparticle suspension as flowing anode for rechargeable lead dioxide flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(3): A330-A335.
- [3] ZHANG W, GHALI E, HOULACHI G. Testing methods of catalytic anodes and conventional lead alloys in zinc and copper electrowinning[J]. Materials Technology, 2014, 29(1): A48-A56.
- [4] ASIM S, YIN J, YUE X, et al. Controlled fabrication of hierarchically porous Ti/Sb-SnO₂ anode from honeycomb to network structure with high electrocatalytic activity[J]. Rsc Advances, 2015, 5(36): 28803-28813.
- [5] SHAN R, ZHANG Z C, KAN M, et al. A novel highly active nanostructured IrO₂/Ti anode for water oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(41): 14279-14283.
- [6] GARCÍA-GÓMEZ C, VIDALES J A, NÁPOLES-ARMENTA J, et al. Optimization of phenol removal using Ti/PbO₂ anode with response surface methodology[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(4): 040160041.
- [7] MUNICHANDRAIAH N, SATHYANARAYANA S. Insoluble anode of porous lead dioxide for electrosynthesis: preparation and characterization[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(1): 22-32.
- [8] PETROVA M, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, et al. Electrochemical behaviour of lead alloys as anodes in zinc electrowinning[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(34): 198-200.
- [9] HRUSSANOVA A, MIRKOVA L, DOBREV T, et al. Influence of temperature and current density on oxygen overpotential and corrosion rate of Pb-Co₃O₄, Pb-Ca-Sn and Pb-Sn anodes for copper electrowinning: Part 1[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(3/4): 205-213.
- [10] NIJER S, THONSTAD J, HAARBERG G M. Cyclic and linear voltammetry on Ti/IrO₂-Ta₂O₅-MnO_x electrodes in sulfuric acid containing Mn²⁺ ions[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(23): 3503-3508.
- [11] XING X G, HAN Z J, WANG H F, et al. Electrochemical corrosion resistance of CeO₂-Cr/Ti coatings on 304 stainless steel via pack cementation[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(10): 1122-1128.
- [12] SONG Y H, WEI G, XIONG R C. Structure and properties of PbO₂-CeO₂ anodes on stainless steel[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 7022-7027.
- [13] YANG H T, CHEN B M, GUO Z C, et al. Effects of current density on preparation and performance of Al/conductive coating/ $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2/\beta\text{-PbO}_2\text{-MnO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ composite electrode materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 3394-3404.
- [14] CAO M, GUO Z C, CUI X, et al. The study on the surface morphology of Al/SnO₂-Sb₂O₃ or SnO₂-Sb₂O₃-MnO₂/PbO₂ electrode material[J]. Advanced Materials Research, 2010, 97/101: 1805-1808.
- [15] TRASATTI S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine[J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(11): 1503-1512.
- [16] 周明华,戴启洲,雷乐成,等.新型二氧化铅阳极催化降解有机污染物的特性研究[J].物理化学学报,2004,20(8):871-876.
ZHOU M H, DAI Q Z, LEI L C, et al. Electrochemical oxidation for the degradation of organic pollutants on a novel PbO₂ anode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(8): 871-876.
- [17] LI Q F, BJERRUM N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review[J]. Journal of Power Sources, 2002, 110(1): 1-10.
- [18] ZHANG S, LIU W B, WANG J, et al. Improvement of interfacial properties of carbon fiber-reinforced poly (phthalazinone ether ketone) composites by introducing carbon nanotube to the interphase[J]. Polymer Composites, 2015, 36(1): 26-33.
- [19] LI S, ZHANG Y M, ZHOU Y F. Preparation and characterization of sol-gel derived zirconia coated carbon fiber[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(23): 4720-4724.
- [20] LIU W B, ZHANG S, HAO L F, et al. Properties of carbon fiber sized with poly (phthalazinone ether ketone) resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 3702-3709.
- [21] DONG X Z, LU C X, ZHOU P C, et al. Polyacrylonitrile/lignin sulfonate blend fiber for low-cost carbon fiber[J]. Rsc Advances, 2015, 5(53): 42259-42265.
- [22] LEI D Y, DEVARAYAN K, SEO M K, et al. Flexible polyaniline-decorated carbon fiber nanocomposite mats as supercapacitors[J]. Materials Letters, 2015, 154: 173-176.
- [23] 李玲.碳纤维基体二氧化铅电极材料制备及应用研究[D].南京:南京理工大学,2012.
LI L. Study on preparation of PbO₂/CF electrode and its property[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [24] 石峰晖,代志双,张宝艳.碳纤维表面性质分析及其对复合材料界面性能的影响[J].航空材料学报,2010,30(3):43-47.
SHI F H, DAI Z S, ZHANG B Y. Characterization of surface properties of carbon fibers and interfacial properties of carbon fibers reinforced matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(3): 43-47.

基金项目:国家自然科学基金项目(51264025)

收稿日期:2016-05-14;修订日期:2017-08-25

通讯作者:曹勇(1981—),男,讲师,博士,研究方向:金属基复合材料,联系地址:云南省昆明理工大学材料科学与工程学院(650093),E-mail: 545143515@qq.com