

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.06.012

## 锌电积用阳极材料的研究现状

胡长宇<sup>1</sup>, 刘建华<sup>1,2\*</sup>, 许磊<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093)

**摘要:** 铅长期以来作为主要的锌电积阳极材料, 但该阳极存在超电势高、铅阳极溶解、锌镀层铅污染等问题, 因此探寻新的阳极材料成为国内外学者研究的主要方向。本文综述了铅基阳极材料、铝基阳极材料、不锈钢基阳极材料、钛基阳极材料和碳纤维基阳极材料的研究现状, 同时对各阳极材料的优缺点进行了分析, 并对锌电积用阳极材料进行了展望。

**关键词:** 锌电积; 铅基阳极材料; 铝基阳极材料; 钛基阳极材料; 碳纤维基阳极材料

中图分类号: TF 114 文献标识码: A

## Research Status of Anode Materials for Zinc Electrowinning

HU Changyu<sup>1</sup>, LIU Jianhua<sup>1,2\*</sup>, XU Lei<sup>1</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Lead has been the main zinc electrowinning anode material for a long time, but the anode has problems such as high overpotential, dissolution of lead anode and lead contamination of zinc coating. Therefore, exploring new anode materials has become the main research direction of domestic and foreign scholars. The research status of lead-based anode materials, aluminum-based anode materials, stainless steel-based anode materials, titanium-based anode materials, and carbon fiber-based anode materials was reviewed in this article. At the same time, the advantages and disadvantages of each anode material were analyzed, and the anode materials used in zinc electrowinning were prospected.

**Keywords:** zinc electrowinning; lead-based anode materials; aluminum-based anode materials; titanium-based anode materials; carbon fiber-based anode materials

锌是世界上第三大最常见的有色金属, 在工业和日常生活中具有广泛而重要的应用。湿法冶金法是锌生产中最常用的方法, 湿法炼锌工艺生产的锌已占全球锌锭总产量的80%以上。原因是: 与火法

炼锌工艺相比, 湿法炼锌具有生产能力大、效率高、操作条件好、环境污染低并且能综合回收有价金属等优点, 已被世界各国广泛采用。大约90%的锌厂都采用湿法冶金工艺<sup>[1]</sup>。湿法炼锌主要有焙烧、浸

收稿日期: 2021-01-18

修回日期: 2021-03-17

作者简介: 胡长宇(1995—), 男, 硕士研究生, email: 460762634@qq.com

通信作者: 刘建华(1985—), 男, 博士, 副教授, email: liujianhua501050@163.com

基金项目: 云南省科技厅面上项目(202001AT070203); 2017年刘建华高层次人才平台建设项目(KKKP201763019)

出、净化和电积等工序。锌电积是湿法炼锌的重要工艺过程之一,锌电积工序能耗巨大,约占湿法炼锌总能耗的80%,其技术经济指标不仅反映出整个炼锌工艺的好坏,而且直接影响企业的经济效益<sup>[1]</sup>。

在锌电积中,阳极的组成和性质非常重要,它直接影响锌电积的能耗和阴极锌的质量<sup>[2]</sup>。在锌电积过程中,在阳极上不断析出氧气。氧的超电位越大,则电积时电能消耗越多,因此应在生产中设法降低氧的超电压。电极表面气体析出的超电势与电极材料的性质密切相关。在锌电积过程中,阳极材料必须满足下列7个基本要求:(1)良好的导电性,电催化活性好;(2)对沉积在阳极表面氧的机械和化学效应的高抵抗力;(3)良好的机械强度和可加工性;(4)使用寿命长,成本低;(5)耐腐蚀性强;(6)能在强氧化性和大电流密度的环境中工作;(7)较大的电活性表面积、较低的析氧过电位。传统的铅阳极存在电流分布不均匀、锌镀层铅污染等问题。因此急需找到一种能适应这种恶劣环境的电极材料。为此研究人员开展了大量的工作。

本文综述了铅基阳极材料、铝基阳极材料、不锈钢基阳极材料、钛基阳极材料和碳纤维基阳极材料的研究现状,同时对各阳极材料的优缺点进行了分析,并对锌电积用阳极材料进行了展望。

## 1 铅基阳极材料

锌电解沉积是从硫酸溶液中还原锌离子并产生高纯度锌沉积物。在锌电解提取中,铅和铝分别作为阳极和阴极,锌沉积在阴极上,在阳极上主要有两类反应:一是析出氧气。 $\text{OH}^-$ 放电析出氧气, $\text{H}^+$ 不断增加与硫酸根离子结合生成硫酸,保证了锌电积过程中酸平衡。二是铅阳极少量氧化溶解。 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$ ;  $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ;铅在阳极表面容易氧化成最高价,氧化后的表面被光滑的 $\text{PbO}_2$ 附着层覆盖,阻止了铅继续氧化<sup>[3]</sup>。二氧化铅也是良好的导体。因此工业上锌电积工艺的大都以金属铅作为不溶阳极。但由于纯铅太软,易弯曲变形,并且电极表面形成的二氧化铅钝化膜松散多孔,易脱落形成阳极泥,污染阴极锌,并使槽电压升高,能耗增大。

因此考虑用铅基合金阳极代替纯铅阳极。不论是任何一种合金添加元素,都是作为变质剂,其目的就是细化铅合金的晶粒,增加铅板的机械强度和硬

度,使铅板在其表面形成一层致密的二氧化铅膜,增强合金的耐腐蚀性能<sup>[4]</sup>。例如,金属Co、Sn能提高电极表面活性层的致密性以及电极的导电性<sup>[5]</sup>,Ca能降低铅合金阳极的析氧电位和腐蚀速率<sup>[6]</sup>。引入Si、Sb、Ti等元素,有效降低了Pb基体的溶解<sup>[7]</sup>。金属Bi将其适量的掺杂可以提高电极的活化性<sup>[8]</sup>。Nd的加入可以提高晶体表面能,细化晶粒,增大电极的机械强度及其表面致密度<sup>[9]</sup>。Sb可以降低铅合金阳极的析氧过电位,可能是因为Sb可以促进 $\text{PbO}_2$ 膜的生成<sup>[10-11]</sup>。As可以明显改善铅阳极在硫酸溶液中的耐腐蚀性,这可能是由于砷的加入使铅阳极减少凝固时间的收缩,减少孔洞和针孔的发生,提高了铅的硬度<sup>[12]</sup>。Sr可以通过提高沉积硬化提高铅基体的硬度<sup>[7]</sup>。

### 1.1 铅银合金阳极

Tainton和Bey分别在1929年和1936年发表了用铅银合金阳极代替纯铅阳极的一系列研究和实践证明,银是析氧反应的催化剂,作为合金元素,银的加入使生成的二氧化铅膜致密,提高阳极的耐腐蚀性能<sup>[12]</sup>。王文军等<sup>[13]</sup>研究通过在铸造过程中施加脉冲电流来改善Pb-Ag阳极耐腐蚀性的新策略。这种处理方法可以在阳极表面形成高质量的致密氧化物层,从而有助于提高抗腐蚀性能。王帅等<sup>[14]</sup>研究了粉末压制的Pb-0.6 wt.%Ag阳极上形成的氧化物层的形貌和元素分布。此阳极的腐蚀得到抑制,并且阳极泥减少。与传统的Pb-0.6 wt.%Ag铸轧合金相比,Pb-0.6 wt.%Ag粉末压制合金在相同的电解液中显示出更低的阳极电位,更低的自腐蚀电流密度和电池电压以及更高的交换电流密度。徐阳等<sup>[15]</sup>研究经超声波和滚压处理的Pb-(0.5 wt.%)Ag阳极与传统的铸造阳极相比,电阻率可降低45%。而且此阳极的电流效率比锌电镀时的Pb-(0.5 wt.%)Ag合金阳极的电流效率提高了8.63%,达到97.89%。

由上可知,在纯铅阳极中添加Ag可提高阳极的耐腐蚀性能,降低电阻率,提高电流效率。主要是由于银的熔点较高,在液相合金凝固的过程中,随着温度的降低,银会首先凝固,这样导致合金非均匀形核,提高了形核率,抑制了晶粒的长大,从而导致合金晶粒细化。然而,Pb-Ag阳极仍有许多缺点:阳极投资费用高,Pb仍能进入电积锌中,析氧超电位高,导致锌生产因电耗高而成本增加<sup>[16]</sup>。

## 1.2 铅银复合阳极

在实践中,通过加入不同的金属物质,以获得多元合金阳极。与传统铅银合金相比,多元合金具有成本低、机械强度好的特点。

铅银阳极加入少量的Ca可以细化晶粒,使阳极表面生成的 $\text{PbO}_2$ 膜更加致密<sup>[17-18]</sup>。杨长江<sup>[19]</sup>研究了纯铅、Pb-0.75 wt.% Ag和Pb-0.287 wt.% Ag-0.914 wt.% Ca阳极,发现添加Ca形成熔点较高的 $\text{Pb}_2\text{Ca}$ 化合物并沉淀于Pb上,达到硬化铅阳极的目的,同时可以使晶核增加,使合金晶粒变细,提高合金强度。柳松等<sup>[17]</sup>在Pb-Ag-Ca合金阳极中发现随着银、钙含量的增加,阳极析氧电位负移,而且阳极表面生成的致密 $\beta\text{-PbO}_2$ 趋势增大,从而使合金在硫酸溶液中的抗腐蚀能力增强。何世伟等<sup>[20]</sup>采用双脉冲电沉积法在含Pb-0.3%Ag的基底表面制备了Pb-0.3%Ag/Pb-WC复合惰性阳极。在原酸性镀液中,正向脉冲平均电流密度为3 A/dm<sup>2</sup>,碳化钨浓度为30 g/L时,Pb-0.3 wt.%Ag/Pb-WC复合惰性阳极具有较高的析氧电催化活性、较低的析氧过电位。在正向脉冲平均电流密度为2~5 A/dm<sup>2</sup>、碳化钨浓度为0~40 g/L的条件下,与Pb-1 wt.%Ag合金阳极相比,Pb-0.3 wt.%Ag/Pb-WC复合惰性阳极的析氧过电位降低了245 mV,腐蚀电流急剧下降。

多元铅基合金阳极虽然改进了Pb-Ag合金的部分性能,并没有从根本上改变其不足,电解液中大量的离子可能取代 $\text{PbO}_2$ 中的氧离子,引起晶粒间的破坏,造成阳极被严重腐蚀。

## 2 铝基阳极材料

铝阳极具有密度低、单位体积成本低、电导率高、机械性能好、对电解液无害等优点<sup>[21]</sup>。为了探究铝基阳极材料的耐腐蚀性能,开展了大量研究工作。陈阵等<sup>[22]</sup>通过正交试验及温度的单因素实验,确定了制备铝基 $\text{MnO}_2$ 电极的最佳工艺条件。研究发现电流密度在4.5 mA/cm<sup>2</sup>,反应温度在70 °C左右时,铝基 $\text{MnO}_2$ 电极的耐蚀性最好。韩朝晖等<sup>[23]</sup>研究发现Al/TiB<sub>2</sub>复合材料的结构改善了电极基体的电导率,降低了电极表面的双层结构中的电荷电阻,从而加速了电荷转移速率,提高了阳极材料的耐腐蚀性能。杨坚等<sup>[24]</sup>研究发现WC-ZrO<sub>2</sub>- $\beta$ -PbO<sub>2</sub>复合涂层中掺杂氧化锆颗粒提高了电极的耐腐蚀性能,从而延长了复合电极的使用寿命。导电涂层Al/ $\alpha$ -

PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-6.58 wt.% WC-3.78 wt.% ZrO<sub>2</sub>电极在硫酸体系中的使用寿命可达441 h。

陈阵等<sup>[25]</sup>采用阳极氧化技术制备掺杂纳米级二氧化铈和微米级碳化钨的铝基PbO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-WC多相惰性复合阳极材料。与传统铅银合金阳极相比,槽电压降低0.2~0.5 V,且槽电压稳定,可以有效降低电耗;稀土氧化物CeO<sub>2</sub>的加入,能细化镀层晶粒,使镀层更加致密平整,可有效提高材料的抗腐蚀性。李润萍等<sup>[26]</sup>在制备的Al/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合阳极材料中也发现纳米CeO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>固体颗粒的掺杂可以显著提高涂层的厚度、硬度和致密性,达到改善涂层表面的平整度,降低涂层的内应力,细化涂层晶体结构的效果。

周向阳等<sup>[27]</sup>通过复合铸造和热轧生产了Al/Pb-0.2%Ag轧制合金阳极。随着冷却强度的增加,Al/Pb-0.2%Ag轧制合金阳极表面的晶粒尺寸和粗糙度主要呈现减小的趋势。Al/Pb复合阳极材料具有较强的抗弯曲强度<sup>[28]</sup>。杨琛等<sup>[29]</sup>研究在铝芯上包覆铅合金制备了一种铝棒铅合金复合阳极,对比轧制Pb-0.06 %Ca-0.3 %Ag合金阳极,铝基Pb-0.06%Ca-0.3%Ag复合阳极极限抗拉强度提高8.07 %。陈步明等<sup>[30]</sup>采用连续挤压涂覆技术制备了棒状3D Al/Sn Pb-0.75 %Ag阳极,与传统的Pb-0.75 %Ag阳极板相比,极限抗拉强度提高了约31.45 %。周生刚<sup>[28]</sup>制备出的Pb-Al层状复合材料与传统Pb-1%Ag合金相比较,同形状体积下平均抗弯强度提高70.1 %,界面平均维氏硬度提高205 %。

Al/Pb复合阳极基体优良的导电性和层状复合结构有利于均化电流密度分布,降低阳极析氧电位,减小阳极的腐蚀速率<sup>[28]</sup>。杨海涛<sup>[31]</sup>采用重力浇铸法制得新型铝基铅银合金复合阳极材料。Al/Pb-0.5 %Ag合金在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系中的阳极极化电位最低,腐蚀电流密度也最小,耐蚀性最好,同时在槽电压、电流效率等方面优于传统铅基合金阳极,降低了单位能耗。周向阳等<sup>[21,32]</sup>研究发现高含量的银和电镀 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>层可以提高阳极的析氧活性、电催化活性和耐蚀性。新型泡沫AF/Pb-0.6 wt.%Ag阳极显示出较低的稳定阳极电位和更好的析氧反应。在电化学法对160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中恒流极化72 h后,AF/Pb-0.6 wt.%Ag阳极的阳极层比Pb-0.6 wt.%Ag阳极的阳极层更完整,并且具有更好的耐腐蚀性。

铝基阳极由于具有电导率高、机械性能好、对电

解液无害等优点被研究和应用,但是其最大的问题是耐腐蚀性不足,因为在长期电解过程中,新的生态氧原子和酸性液体会沿着涂层的孔扩散到基底表面,形成氧化物绝缘层或蚀刻衬底,从而导致阳极失效。

### 3 不锈钢基阳极材料

不锈钢基电极中以 $\text{PbO}_2$ 为代表的涂层阳极最为常见,其主要通过电沉积法获得<sup>[5]</sup>。杜重麟等<sup>[33]</sup>研究了温度和电流密度对不锈钢基 $\text{PbO}_2$ 电极节能性和电催化活性的影响。结果表明:温度为 $80^\circ\text{C}$ ,电流密度为 $30\text{ mA/cm}^2$ 时,制备的电极成分稳定,重现性好,可有效降低槽电压,电催化活性良好;与传统的铅基阳极材料相比,该 $\text{PbO}_2$ 电极节能性和催化活性均有较大程度的提高。陈步明等<sup>[34]</sup>研究了不锈钢基体上电沉积 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 复合电极材料的工艺参数。当碳化钨质量浓度超过 $40\text{ g/L}$ ,复合镀层中碳化钨的质量分数增加较少, $\text{ZrO}_2$ 质量浓度超过 $40\text{ g/L}$ ,复合镀层中二氧化锆增加较少。在保证镀层中有较高WC质量分数的情况下, $\text{ZrO}_2$ 质量浓度控制在 $50\text{ g/L}$ 为宜。

李佳莹等<sup>[35]</sup>研究了不锈钢基聚乙二醇(PEG)改性 $\text{PbO}_2$ 电极,加入PEG可以使 $\text{PbO}_2$ 电极表面晶粒细化,平整致密,有较好的电化性能同时耐蚀性较好。余强等<sup>[36]</sup>电沉积制备了不锈钢基 $\beta\text{-PbO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 惰性复合阳极材料。二氧化锡的加入提升了电极材料的电催化活性,且槽电压稳定,有效降低电耗同时大大提高了镀液的稳定性和使用寿命。此复合阳极材料镀层与基底结合力优良,避免了传统铅及铅基合金阳极溶解对阴极镀层的污染,提高了阴极产品质量。曹建春等<sup>[37]</sup>研究了不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2$ 复合电极材料, $\text{CeO}_2$ 颗粒可降低镀层的内应力,提高镀层的结合力。与传统的铅电极相比,锌电积过程的槽电压降低,电流效率高。

王爱萍等<sup>[38]</sup>采用溶胶凝胶法在不锈钢基体上制备叠层式纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合薄膜。随着叠加 $\text{SnO}_2$ 膜层增加,金属表面构筑纳米膜缺陷减少,使金属基体处于钝化状态,获得良好的保护作用。复合膜表面晶粒尺寸较小,颗粒大小均匀,无明显团聚,膜层结构相对致密、均匀且对不锈钢基体阳极反应有明显钝化过程,具有良好防腐蚀性能。

由于不锈钢具有优良的耐蚀性和良好的塑性,

因此研究不锈钢作为基体制备阳极材料。但由于不锈钢阳极的寿命短,妨碍了正常生产,严重影响了企业的经济效益,从而无法大规模使用。

## 4 钛基阳极材料

钛基电极材料是一种稳定的可重复使用的阳极,具有催化活性高、质量小、结构稳定、耐腐蚀、制备成本低和工作寿命长等优点。可克服石墨电极和铅阳极的溶解问题,避免对电解液和阴极产物的污染。可避免铅阳极变性后的短路问题。

### 4.1 钛基二氧化铅阳极材料

多孔钛由于其良好的导电性、高表面积和优异的耐腐蚀性而被用作电极基板材料。加入碳纳米管(CNT)细化了 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶粒及增加其电催化活性。王玄冰等<sup>[39]</sup>发现 $3\text{D-Ti/PbO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ 复合材料具有多孔结构,其电化学孔隙率最高为 $96\%$ ,电化学表面积大,电荷转移电阻低。与 $\text{Pb-0.76 wt.\%Ag}$ 合金相比,在模拟的锌电解沉积溶液中,在 $500\text{ A}\cdot\text{m}^2$ 的电流密度下,析出氧的超电势降低了约 $452\text{ mV}$ ,显示出出色的电催化活性。此外,它显示出最低的自腐蚀电流密度,表现出良好的抗腐蚀能力。

张程等<sup>[40]</sup>在制备的 $\text{Ti/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ce(NO}_3)_4$ 电极,发现 $\text{Ce(NO}_3)_4$ 的加入能提高涂层的活性,促进氧的释放反应,并降低氧的释放潜力和能量消耗。与 $\text{Ti/PbO}_2$ 相比, $\text{Ti/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ce(NO}_3)_4$ 的电池电压降低了 $0.15\text{ V}$ ,电流效率提高了 $4.3\%$ ,腐蚀速率减少了 $0.0331\text{ g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,并且寿命提高了 $5\text{ h}$ 。

李慧希<sup>[41]</sup>通过在含WC微粒的硝酸铅溶液中利用脉冲电流电沉积制备了 $\text{Ti/Al/Ti/PbO}_2\text{-WC}$ 棒状复合电极和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-WC}$ 复合电极。结果表明,使用 $\text{Ti/Al/Ti}$ 棒状基材可以明显减小 $\text{PbO}_2$ 电极的晶粒尺寸,并且电极的表面变得更致密;可以有效改善电极涂层的微观结构,提高电解液中析氧反应的电催化活性。与传统钛基电极相比,使用 $\text{Ti/Al/Ti}$ 棒状基材可明显提高析氧过程中 $\text{PbO}_2\text{-WC}$ 复合电极的交换电流密度,降低析氧反应的表现活化能,提高电催化稳定性。

### 4.2 钛基铂族系电极

钛基铂族系阳极主要分为钛基铱系电极和钛基钌系电极。钛基铱系阳极材料,不溶于电解液,析氧过电势低,能够较好地抵抗氧气析出对阳极表面产生的化学作用和机械作用。柯学标等<sup>[42]</sup>采用热分解

法制备了  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{IrCoO}_x/\text{Ti}$ 、 $\text{IrTaO}_x/\text{Ti}$  涂层, 钴和钼的添加均能提高铱系涂层的电催化活性, 而  $\text{Ir-Ta}$  涂层的稳定性最好, 强化寿命最长,  $\text{Ir-Co}$  涂层次之, 纯  $\text{Ir}$  涂层最差。钛基钌系阳极具有电化学性能优良、槽电压低等优点。刘建华等<sup>[43]</sup>研究了用不同的钌和铈摩尔比制备  $\text{Ti/Sn-Sb-RuO}_x$  电极。以钌和铈的摩尔比为 2:1 制备的电极, 具有比其他摩尔比浓度溶液制备的电极更好的析氧活性、电催化活性, 更大的电化学活性面积以及氧气析出电势最小。随着  $\text{Ru}$  的增加, 使用寿命逐渐增加至 103 h, 是添加  $\text{Ru}$  的常规钛基锡铈电极的 2.5 倍。

钛基阳极材料以其突出的催化活性高、耐腐蚀性好、使用寿命长的特点被人们研究使用。然而钛基阳极材料耐磨性差、接触电阻大、导电性不佳、可焊性不良, 这是制约钛基阳极进入锌电积领域的重要原因。

## 5 碳纤维基阳极材料

碳纤维具有价格低廉、比表面积大、导电能力强且同时实现吸附和电化学氧化等优势, 在电化学领域出现了有关碳纤维制备的修饰电极。碳纤维基涂层阳极由碳纤维和复合活性涂层组成。在酸性电镀液中对碳纤维基材进行电沉积处理, 以获得多种新型电极。在碳纤维上进行的表面处理可以提高表面化学活性、润湿性和附着力。它将改善碳纤维基电极材料的界面黏结强度。

李海峰<sup>[44]</sup>、李玲<sup>[45]</sup>、许健<sup>[46]</sup>都分别研究了  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极在不同情况下的最佳制备条件。发现在最佳制备条件中,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  浓度、电流密度、电沉积时间的影响效果最大。刘建华等<sup>[47-49]</sup>采用电沉积法分别针对以上影响因素进行了研究, 比较在不同  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  浓度下制备的  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极的性能。发现在碳纤维的表面上存在的凹槽和凹坑使界面处的碳纤维基材与  $\beta\text{-PbO}_2$  活性层紧密结合。在  $150 \text{ g/L Pb}(\text{NO}_3)_2$  浓度下制备的  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极具有最佳的电催化活性, 电压最低, 电解电流效率最高, 能量最大。在研究了不同电流密度下制备的  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极, 得出样品界面电阻率的大小顺序为  $6.75 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  (CP40)  $< 7.02 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  (CP60)  $< 7.89 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  (CP80)  $< 7.92 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  (CP20)。当电流密度为  $40 \text{ mA/cm}^2$  时,  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极的电压最低、电解电流效率最高、最节能, 具有最好的电催化

活性。最后通过分析  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  阳极表面形貌、界面性质、电化学性能和抗腐蚀性, 研究了电沉积时间对  $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极的制备和性能的影响。综合分析验证影响因素得出最佳制备条件为: 电流密度  $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  浓度为  $150 \text{ g/L}$  和沉积时间为  $100 \text{ min}$ 。在这种条件下,  $\beta\text{-PbO}_2$  活性层表面最光滑, 电极的界面电阻率最低。 $\text{CF}/\beta\text{-PbO}_2$  电极的腐蚀速率为  $1.64 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 约为传统的铅合金电极的  $1/5$ 。许健等<sup>[50-51]</sup>研究发现与传统铅合金电极相比, 碳纤维电极质量减轻了  $69.7\%$ , 且碳纤维电极的腐蚀电位更高、腐蚀速率更小。另外, 研究发现碳纤维基阳极材料的极化电位与传统铅银合金电极材料相比出现了较明显的负移。

碳纤维基阳极材料是一种质量轻、不溶解、耐腐蚀的电极材料, 广泛用于环保、无机和有机化学工业等领域, 有着良好的开发应用前景。

## 6 总结

虽然目前仍以铅作为主要阳极材料, 但是其仍存在铅阳极溶解、电流分布不均匀、锌镀层铅污染等问题。铝基阳极耐腐蚀性能差, 会腐蚀基底导致阳极失效。不锈钢基阳极的寿命短, 严重影响了企业的经济效益。钛基阳极材料存在氧化物镀层在电解过程中容易脱落和内电阻大、导电性不佳等问题。而碳纤维基阳极材料具有良好的耐高温性和耐腐蚀性, 不会污染电镀层; 其重量轻、机械强度高、不易弯曲变形可以作为电流传导、汇流载体和电极骨架, 在废水处理和电化学电容器等方面展现出了优异的电化学性能和稳定性, 有望成为下一代氯碱工业和湿法冶金领域的阳极材料。因此碳纤维基阳极材料具有极高研究价值。锌电积的研究有很多的领域和方向, 对其研究需要各学科的知识交叉, 需要各行各业的通力合作, 也需要各科研人员沉下心来, 打下坚实的理论基础和实践基础, 并且不怕困难、勇于攀登, 才有可能有所突破。

## 参考文献

- [1] 张冬, 郭忠诚. 锌电积用惰性阳极材料的研究现状[J]. 云南冶金, 2008, 37(6): 31-35.
- [2] 张玉萍. 锌电积用阳极的研究与发展[J]. 湿法冶金, 2001(4): 169-171.
- [3] 杨海涛, 陈步明, 郭忠诚. 铅合金阳极在有色金属湿

- 法冶炼中的研究与发展[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 20-24+7.
- [4] 朱军, 刘漫博, 陈超, 等. 电锌阳极板材料的研究现状[J]. 有色矿冶, 2007, 23(6): 36-38.
- [5] 牛永胜, 周生刚, 竺培显, 等. 锌电积工艺中新型阳极的研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(16): 26-30.
- [6] 张永春, 郭忠诚, 陈步明. 电积锌用各类阳极中合金元素对其性能影响的研究现状[J]. 材料保护, 2014, 47(3): 40-44.
- [7] Ivanov I, Stefanov Y, Noncheva Z, et al. Insoluble anodes used in hydrometallurgy: Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(2): 109-124.
- [8] 衷水平, 赖延清, 蒋良兴, 等. 锌电积用Pb-Ag-Bi阳极的电化学行为[J]. 过程工程学报, 2008, 8(S1): 289-293.
- [9] 洪波, 蒋良兴, 吕晓军, 等. Nd对锌电积用Pb-Ag合金阳极性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1126-1131.
- [10] Metikos-Hukovic M, Babic R, Brinic S. Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys[J]. Journal of Power Sources, 1997, 64(1/2): 13-19.
- [11] Laitinen T, Salmi K, Sundholm G, et al. The effect of antimony on the anodic behaviour of lead in sulphuric acid solutions-I. Voltammetric measurements[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(3-4): 605-614.
- [12] 李松瑞, 田荣璋. 铅及铅合金[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [13] Wang W J, Yuan T, Li R, et al. Electrochemical corrosion behaviors of Pb-Ag anodes by electric current pulse assisted casting[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 847: 113250.
- [14] Wang S, Zhou X Y, Chi-Yuan M, et al. Electrochemical properties of Pb-0.6 wt% Ag powder-pressed alloy in sulfuric acid electrolyte containing Cl/Mn<sup>2+</sup> ions[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 218-226.
- [15] Xu Y, Han Z, Zhu P, et al. Effects of grain refinement on microstructure and electrochemical properties of Pb-(0.5wt.% Ag) anodes for zinc electrowinning[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101381.
- [16] 潘君益, 郭忠诚. 锌电积用惰性阳极材料的研究现状[J]. 云南冶金, 2004(6): 31-35.
- [17] 柳松, 马荣骏, 刘良绅. 铅银钙合金阳极的电化学行为[J]. 有色金属工程, 1995(3): 61-64.
- [18] 刘良绅, 柳松. Pb-Ag-Ca三元合金机械性能的研究[J]. 矿冶工程, 1995, 15(4): 61-64.
- [19] Yang C J. Service life assessment of lead and its alloy anodes during zinc electrowinning[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14: 8720-8732.
- [20] He S W, Xu R D, Wang J, et al. Preparation and electrochemical properties of Pb-0.3wt% Ag/Pb-WC composite inert anodes[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2016, 31(4): 811-817.
- [21] Zhou X Y, Ma C Y, Yang J, et al. Electrochemical performance of a new type aluminum foam/Pb-0.6 wt% Ag alloy composite anode for zinc electrowinning industry[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(10): 3008-3014.
- [22] 陈阵, 陆丽芳, 杜重麟, 等. 铝基二氧化锰电极的制备[J]. 材料导报, 2013, 27(4): 23-27.
- [23] Han Z H, Xu L, Kalman C S, et al. Preparation and electrochemical properties of Al/TiB<sub>2</sub>/beta-PbO<sub>2</sub> layered composite electrode materials for electrowinning of nonferrous metals [J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 18420-18428.
- [24] Yang J, Chen B M, Guo Z C, et al. Properties of Al/conductive coating/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-WC-ZrO<sub>2</sub> composite anode for zinc electrowinning[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2017, 32(3): 538-546.
- [25] 陈阵, 高紫明, 余强, 等. 一种铝基多相惰性复合阳极材料的制备方法: CN201410496658.6[P]. 2015-01-27.
- [26] Li R P, Zhou J W, Liu J H, et al. Effects of current density on preparation and performance of Al/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites[J]. Materials Research Express, 2019, 6(7): 075802.
- [27] Zhou X Y, Wang S, Yang J, et al. Effect of cooling ways on properties of Al/Pb-0.2%Ag rolled alloy for zinc electrowinning[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(9): 2096-2103.
- [28] 周生刚. Pb-Al层状复合节能阳极制备及其性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [29] 杨琛, 冷和, 李学龙, 等. 栅栏型铝基铅合金复合阳极板在电解锌中的应用[J]. 湿法冶金, 2020, 39(3): 221-225.
- [30] Chen B M, Yan W K, He Y, et al. Influence of f-doped  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> conductive ceramic layer on the anodic behavior of 3D Al/Sn rod Pb-0.75%Ag for zinc electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(4): E119-E128.
- [31] 杨海涛. 锌电积用新型铝基铅银合金复合阳极材料的制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [32] Zhou X Y, Wang S, Ma C Y, et al. Effect of Ag content

- and  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  plating on the properties of Al/Pb-Ag alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(7): 1999-2004.
- [33] 杜重麟, 廖登辉, 余强. 制备温度和电流密度对不锈钢基  $\text{PbO}_2$  电极电化学性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 18-21+37.
- [34] 陈步明, 郭忠诚, 姚金江, 等. 电沉积  $\text{PbO}_2$ -WC-ZrO<sub>2</sub> 复合电极材料的工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(8): 8-11.
- [35] 李佳莹, 范莹莹, 陈阵, 等. 聚乙二醇改性不锈钢基  $\text{PbO}_2$  电极的制备及性能研究[J]. 化学工程师, 2013, 27(7): 4-7.
- [36] 余强, 陈阵, 范莹莹, 等. 一种不锈钢基-PbO-SnO-CeO-ZrO 惰性复合阳极材料的制备方法: CN201310034795.3[P]. 2013-04-23.
- [37] 曹建春, 郭忠诚, 潘君益, 等. 新型不锈钢基  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2$ -CeO<sub>2</sub> 复合电极材料的研制[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004(5): 38-41.
- [38] 王爱萍, 周爱华. 不锈钢表面纳米  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  复合薄膜制备及防腐性能[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(3): 81-87.
- [39] Wang X B, Xu R D, Feng S Y, et al.  $\alpha(\beta)$ - $\text{PbO}_2$  doped with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and CNT porous composite materials with enhanced electrocatalytic activity for zinc electrowinning [J]. RSC Advances, 2020, 10(3): 1351-1360.
- [40] Zhang C, Liu J H, Chen B M. Effect of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  on the electrochemical properties of Ti/ $\text{PbO}_2$ -TiO<sub>2</sub>- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  electrode for zinc electrowinning[J]. Applied Physics A, 2019, 125(2): 1-7.
- [41] Li H X. Electrocatalytic activity of Ti/Al/Ti/ $\text{PbO}_2$ -WC rod composite electrodes during zinc electrowinning[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13: 4367-4378.
- [42] 柯学标, 唐电. 钛基铋系氧化物涂层的结构与电化学性能特征[J]. 金属热处理, 2008(2): 82-84.
- [43] Liu J H, Wang T, Chen B M. Effect of molar ratio of ruthenium and antimony on corrosion mechanism of Ti/Sn-Sb-RuO<sub>x</sub> electrode for zinc electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15): D798-D803.
- [44] 陈海锋. 碳纤维基二氧化铅电极的制备及其对含氮杂环化合物的电化学氧化行为[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015.
- [45] 李玲. 碳纤维基体二氧化铅电极制备及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [46] 许健. 高导电碳纤维电极材料的界面结构与性能的关系[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [47] Liu J H, Xu J, Han Z H. Effect of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  on preparation and properties of CF/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  electrodes for zinc electrowinning[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9: 101003.
- [48] Liu J H, Liu F H, Xu J, et al. Effect of current density on interface structure and performance of CF/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  electrodes during zinc electrowinning[J]. Ceramics International, 2020, 46(2): 2403-2408.
- [49] Liu J H, Xu J, Han Z H. A Comparative study of lead alloy electrode and CF/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  electrode for zinc electrowinning[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(4): 041012.
- [50] 许健, 周生刚, 竺培显, 等. 碳纤维基层状复合电极材料的电化学性能[J]. 功能材料, 2016, 47(10): 10118-10123.
- [51] 许健, 周生刚, 竺培显, 等. 新型碳纤维电极的表面修饰技术及其应用现状[J]. 材料导报, 2015, 29(13): 34-39.