

Research Development of the Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Zinc Electrode Electrochemistry

Yu Gu^{1,2,3}, Weiliang Chen^{1,2,3*}

¹National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming Yunnan

²Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Kunming Yunnan

³Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: guyu126email@126.com, *hncsu@163.com

Received: May 13th, 2018; accepted: Jun. 5th, 2018; published: Jun. 12th, 2018

Abstract

The electrochemical impedance spectroscopy is a crucial tool in electrochemistry investigations. It is widely used in researches of zinc electrowinning. This paper reviews the application of the electrochemical impedance spectroscopy in the researches of zinc electrowinning Traditional anode, Traditional anode modification, Non-lead anode and zinc electrowinning cathode. From electrochemical impedance spectroscopy, we can obtain parameters such as double layer capacitance, polarization resistance, charge transfer resistance to study the catalytic activity and corrosion resistance of electrode reaction which include anode, cathode and other reactants. Through the changes of these parameters, we can understand the oxygen evolution kinetics, the change of surface morphology of zinc electrowinning.

Keywords

Electrochemical Impedance Spectroscopy, Zinc Electrode, Electrocatalytic Activity, Corrosion Resistance

电化学阻抗技术在锌电积电化学中的研究进展

顾 昱^{1,2,3}, 陈为亮^{1,2,3*}

¹单真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明

²云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明

³昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

*通讯作者。

摘要

电化学阻抗技术是研究电化学的有力工具, 在锌电积中有着诸多研究。本文综述了电化学阻抗技术在锌电积传统阳极、传统阳极改性、非铅基阳极以及阴极中的应用。从电化学阻抗谱中可以获得诸如双层电容、极化电阻、电荷传递电阻等参数来研究电极反应阳极、阴极等反应物的催化活性和耐蚀性, 通过这些参数的变化了解锌电积中析氧动力学过程、电极表面形貌变化等。

关键词

电化学阻抗, 锌电极, 电催化活性, 耐腐蚀性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电化学阻抗技术(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)是电化学测量中至关重要的一种暂态电化学技术, 拥有测量速度非常快、对研究对象表面状态干扰小、扰动与体系响应之间呈线性关系并能在很宽的频率范围内测量的特点, 可以简化数学处理并获得更多电极界面的结构信息和电极反应过程中的动力学信息[1] [2] [3]。

从 20 世纪初由 O. Heaviside [4]定义术语“阻抗”、“导纳”开始, E. Warburg [5]将阻抗概念引入了电化学领域。随着 20 世纪 40 年代恒电位仪和 20 世纪 70 年代的频率响应分析仪的发展与进步[6], EIS 开始了在电化学中的应用。H. Gerisher [7]于 20 世纪 50 年代发表的有关可能是最早的电极过程电化学阻抗研究, 随后 D. Smith [8]及其团队最早开始了傅里叶转换电化学阻抗技术的研究, J. Orlikowski [9]及其团队开始了动态电化学阻抗技术的研究。

EIS 在电化学上被广泛的研究, 通过对 EIS 谱的测定可以确定体系的各种性质以及电极反应的各种机理[10]。除了在电化学上的应用, 近年来电化学阻抗技术在冶金电化学领域的研究也已非常活跃, 研究多是集中于锌电积, 铜电积[11]和铝电解[12]也有少量研究。

2. 电化学阻抗技术在锌电积阳极中的应用

锌电积是湿法炼锌的重要工序之一, 从电积电耗和阴极产品质量等方面考虑, 阳极材料扮演着重要角色, 国内外都普遍从阳极出发改善性能, 也有少数研究从阴极入手。铅基阳极材料做为电解、电积等湿法冶金行业有着广泛应用的材料, 其表层含电催化活性良好、耐腐蚀性强的复合材料[13]。

2.1. 传统阳极

目前电积锌普遍使用铅银阳极, 其工艺简单且研究较为充分。我们可以利用电化学阻抗技术来监测

铅银阳极在不同制造方式、不同银含量、有无添加剂条件下的电化学特征参数变化, 并根据这些特征判断阳极性能等问题。有研究认为改变阳极银含量和阳极制造方式可以改善传统阳极性能。周松兵等[14]在研究铸造 Pb-Ag 阳极与电沉积 Pb-Ag 阳极性能对比时, 应用 EIS 技术在硫酸锌电解液体系中对两种铅银合金阳极进行了连续测试, 根据等效电路图拟合得到的电沉积阳极的溶液电阻和电荷传递电阻均小于铸造阳极, 得知电沉积 Pb-Ag 阳极抑制 PbSO_4 膜生长的能力要强于铸造 Pb-Ag 阳极, 经过电沉积实验测得电沉积阳极比铸造阳极的析氧反应电位下降了约 50 mV, 由此可知电沉积 Pb-Ag 阳极表面氧化膜更致密均匀、更稳定。王帅等[15]研究了不同 Ag 含量的 Pb-Ag 阳极在硫酸锌电解液体系中的电化学性能。实验用不同 Ag 含量的 Pb-Ag 电极做电化学阻抗测试, 由图 1 中曲线都呈现半圆状态可知控制步骤为电荷迁移控制。随着银的含量逐渐增加, 铅银合金阳极的阻抗慢慢减小, 电流效率在逐渐升高, 与 Pb-0.32%Ag 阳极相比, Pb-0.8%Ag 阳极的析氧过电位下降了 170 mV。添加剂作为锌电积工业中重要的一部分, 张启波等[16]研究了 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐对锌电积过程阳极析氧反应的影响。电化学阻抗结果表明在 1.85~2.10 V 电位范围内添加 5 mg/L 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐, Pb-Ag 阳极电阻值能大约降低 50%。

锰元素对传统阳极性能的影响

锌电积电解液中一些杂质离子如镁、钙、锰等。这些杂质富集后会使得电解液体系的阻值变大, 尤其是镁。而体系中钙的含量高时容易形成共结晶造成管道堵塞, 但锰的存在还起着保护铅阳极的作用[17], 其在阳极腐蚀前后的两个时期 EIS 特征存在显著差别, 根据 EIS 谱的结果可以判断锰对铅阳极的具体影响。张伟等[18]在研究硫酸锌电解液体系中 MnO_4^- 对 Pb-Ag 阳极电化学行为的影响时, 通过 EIS 测定得出如图 2 所示的极化电阻曲线图, 发现 MnO_4^- 均能加速五组 Pb-Ag 阳极的钝化并减小腐蚀电流密度。G.Houlachi 等[19]在研究 Mn^{2+} 对 Pb-Ag 阳极电化学性能影响的研究时, 测量了 Pb-Ag 阳极在电解液中的 EIS 谱和极化电阻拟合值。从图谱和极化电阻拟合值得出了 Mn^{2+} 能提高 Pb-Ag 阳极极化电阻, 加入 Mn^{2+} 后电极表面明显较之前没有加入时光滑。

2.2. 传统阳极改性

传统的铅阳极在使用过程普遍存在阳极析氧电位高、阳极易变形等问题。为了加强传统阳极的耐腐

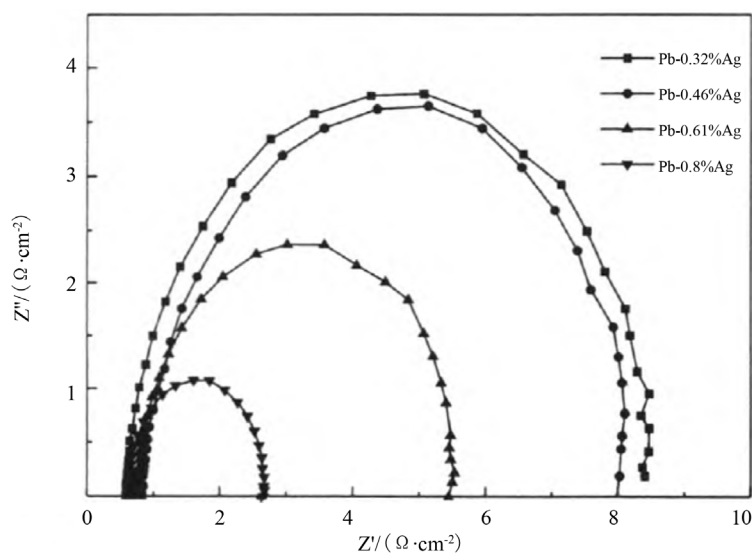


Figure 1. EIS of lead silver alloy with different silver contents.

图 1. 不同银含量的铅银合金的阻抗图

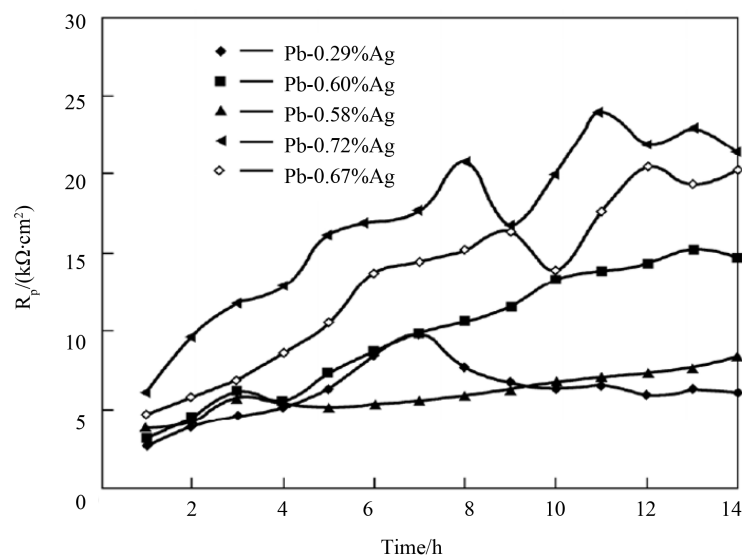


Figure 2. When the electrolyte contains MnO_4^- , polarization resistance diagram of different lead silver electrodes in electrolyte
图 2. 电解液中含有 MnO_4^- 时, 不同铅银电极的极化电阻图

蚀性和催化活性, 研究者普遍都对阳极进行了合金化和表面改性处理, 而 EIS 可以用来监测体系的溶液电阻、Warburg 阻抗等电化学特征参数, 并根据这些特征判断新型阳极的析氧活性和腐蚀情况等问题。徐瑞东等[20]通过对 EIS 参数的分析认为加入合金元素 Sn 能提高铅银阳极表面的导电性。钟晓聪等[21]采用 EIS 技术在硫酸锌体系下研究 Pb-Ag 和 Pb-Ag-Nd 阳极的析氧反应时, 通过对阻抗谱的研究分析了氧元素的迁移过程, 发现两种电极的析氧反应均受中间产物的形成和吸附控制, 合金元素 Nd 起到了降低中间产物吸附阻抗的作用从而提高了析氧活性。

对传统的铅阳极表面改性即为铅基复合阳极, 大部分研究者都将电催化活性好耐蚀性强的材料做为表层复合材料, M. Mohammadi 等[22]在研究 Pb- MnO_2 阳极与传统 Pb-Ag 阳极电化学性能对比时, 采用 EIS 分析了这两种阳极, 通过比较两种阳极在各电位下的阻抗值和容抗弧半径大小, 发现复合阳极的析氧电位均要小于传统阳极约 100 mV, 其电化学催化活性要好于传统阳极。赖延清等[23]在用电化学阻抗技术探索其研发的 Pb/Pb- MnO_2 反应机理时, 从拟合的等效电路参数表 1 可以看出, 溶液电阻 R_s 呈现与电位无关的常数值。反应电阻 R_{ct} 的值总体变化非常小, 其受到电位的影响可以忽略不计, 这就表明了电荷转移过程对反应阻抗影响不大。而吸附电阻 R_a 的变化相对较大, 随着电位的增加呈现明确的指数下降趋势, 这也就表明了析氧反应主要是受中间体形成和吸附的影响。

2.3. 非铅基复合阳极

从理论上讲, 任何一种导电物质都能做复合阳极基底, 有学者[24]认为选用具有单向载流性质的金属最优, 这类金属拥有更好的催化活性, 其中研究较多的就是钛基和铝基复合阳极。

2.3.1. 钛基复合阳极

钛基复合阳极因其耐腐蚀性优良、不易变形、强度高, 被称之为尺寸稳定阳极(DSA 阳极)。由于 EIS 可以在很宽的频率范围内测量, 可以得到更多电极电阻信息和界面信息, 因此我们将其应用于 DSA 阳极的性能检测中。DSA 阳极由钛基体和氧化物涂层构成, 其氧化物包括 IrO_2 、 MnO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 等[25]。有研究发现衬有贵金属 IrO_2 的钛基复合阳极电催化活性较好[26]。P. Ramachandran 等[27]通过 EIS 技术

Table 1. Equivalent circuit parameters for Pb/Pb-MnO₂ according to the EIS spectra in ZnSO₄ electrolyte
表 1. Pb/Pb-MnO₂ 电极在硫酸锌电解液中 EIS 各参数的拟合值

Anodes	Potential/V	R _s /Ω·cm ²	R _{ct} /Ω·cm ²	R _a /Ω·cm ²
Pb/Pb-MnO ₂	1.725	0.498	0.187	10.77
	1.825	0.498	0.233	1.653
	1.925	0.497	0.111	0.475

发现 Ti/IrO₂ 阳极在电积锌实验中的析氧电位比 Pb-Ag 阳极的降低了 500 mV。为了降低阳极制作成本, 也有研究者只用贱金属氧化物制备阳极表层。史艳华等[28]在研究 SbO_x + SnO₂ 中间层对 Ti/MnO₂ 电极机能的影响时, 用 EIS 分析了电积过程中电极的表面变化, 经过对比发现 Ti/SbO_x + SnO₂/MnO₂ 电极的膜电阻 R_f 比 Ti/MnO₂ 电极的小了 8.12 Ω/cm², 反应电阻 R_{ct} 也远小于 Ti/MnO₂ 电极。这说明 Ti/SbO_x + SnO₂/MnO₂ 电极电催化活性要远高于 Ti/MnO₂ 电极。杨长江等[29]在研究 PbO₂ 纳米线阵列阳极在硫酸锌电解液中的电化学反应行为时, 运用快速傅里叶交流阻抗技术获得了大量阻抗信息, 通过对比不同电位下的阻抗信息, 其发现钛基 PbO₂ 纳米线阵列阳极电位越高, 阻抗越低。而在同等电位下, PbO₂ 纳米线阵列钛基阳极阻抗远低于 PbO₂ 薄膜钛基阳极。

有研究[30]认为 WC 颗粒有改善钛基复合阳极电催化性能的能力。曹梅等[31]通过比较容抗弧的大小发现脉冲 Pb-WC-PANI 钛基复合阳极容抗弧曲率半径最小, 其表面最易进行析氧反应。脉冲 Pb-WC-PANI 钛基复合阳极能有效降低能耗。

2.3.2. 铝基复合阳极

为了降低析氧电位和腐蚀速率, 铝基复合阳极也是很多学者的研究方向。我们利用电化学阻抗技术可以实时的获取大量的阻抗数据, 建立电极电化学反应的等效电路, 并用拟合得到的参数深入探讨电极反应中的电催化活性等。陈步明等[32]在硫酸锌体系中研究不同的铝基复合 α-PbO₂ 电极上析氧反应动力学特征时, 采用 EIS 并联合 ZsimpWin 软件进行等效电路拟合得表 2。通过对 C_{dl} 的分析, 估算出 Al/cc*/α-PbO₂/β-PbO₂(NO₃⁻) 的表面粗糙度最大, 并通过膜电阻 R_f 的取值认为这几组铝基阳极的导电性均要好于钛基阳极。郭忠诚等[33]将铝棒铝合金复合阳极棒组装并焊接研制成新型栅栏型阳极板, 经过 EIS 技术检测, 该栅栏型阳极板导电性能显著提高, 电流效率提高了约 4%。

陆丽芳等[34]采用复合电沉积制备 Al/Pb-WC-CeO/PbO₂/MnO₂ 时, 利用 EIS 技术探索发现, 当电流密度为 3 mA/cm² 时, 所研制的复合阳极耐蚀性最好。杨海涛等[35]亦用该技术得到在电流密度为 0.5 A/dm² 时, 其制备的 Al/导电涂层/α-PbO₂-CeO₂-TiO₂/β-PbO₂-MnO₂-WC-ZrO₂ 复合阳极具有最小的电荷转移电阻。张永春及其课题组[36]在硫酸锌电解液中利用电化学阻抗的等效电路参数比较了极化 24 h 后 Al/Pb-Sn、Al-Pb-WC 和 Al-Pb-Sn-WC 的电荷传递阻抗, 数据表明 Al-Pb-Sn-WC 拥有最小的电荷传递阻抗, 具有最大的电催化活性。但上述电极均掺杂了 WC 固体活性颗粒, 该类型颗粒存在分布不均匀的问题[37]。故张永春[38]在后续的研究中在甲基磺酸中制备 Al/Pb-Ag(0.23wt.%) 阳极。电化学阻抗测试表明, 随着时间的增加, Al/Pb-Ag(0.23wt.%) 阳极的反应电阻减小, 溶液电阻变化不明显。该电极与传统阳极相比存在明显优势。

2.4. 聚合物阳极

导电高聚物的发现和应用, 为阳极材料的研发提供了新的思路。以聚苯胺为代表的导电高聚物具有优越的力学性能、电化学性能、独特的质子酸掺杂机制和稳定性使其成为研究者研究的重点之一[39]。由

Table 2. Equivalent circuit parameters for different PbO₂ anodes according to the EIS spectra in ZnSO₄ electrolyte
表 2. 不同 PbO₂ 电极在硫酸锌电解液中 EIS 各参数的拟合值

Anodes	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_f/\Omega\text{cm}^2$	$C_{dl}/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$
Al/cc [*] (conductive coating)/ α -PbO ₂	0.1	9.28	491
Al/cc [*] / α -PbO ₂ / β -PbO ₂ (NO ₃ ⁻)	0.12	3.45	2431
Al/cc [*] / α -PbO ₂ / β -PbO ₂ (CH ₃ COO ⁻)	0.09	42	486
Ti/cc [*] / α -PbO ₂ / β -PbO ₂ (NO ₃ ⁻)	0.15	26	418

于电化学阻抗技术对研究对象表面状态干扰小, 因此不会对高分子涂层造成损害, 可以对高分子涂层进行多次测量。李发闯[40]在用等效电路图拟合 PANI/Co₃O₄(5%)、PANI/Co₃O₄(10%)、PANI 阳极电化学阻抗参数时发现, 在硫酸锌体系中三者反应电阻 R_{ct} 相差较大, PANI/Co₃O₄(5%) 的反应电阻 R_{ct} 最小, 得出了 PANI/Co₃O₄(5%) 阳极在导电性和电化学性能上优于其他三者的结论。李具康[41]在对比硫酸锌体系下 PANI 阳极与 PANI/B₄C 阳极的电化学阻抗图时, 发现随着阳极材料中 B₄C 含量的增加, 图像曲率半径减小, 电极的电催化活性增加, 同时复合阳极的稳定性也在持续增加。朱维等[42]在研究不同的 SDBS 和 CTAB 复合乳化剂浓度对 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯胺复合阳极的性能影响时通过在高频 10,000 Hz, 低频 1 Hz 下测得的电化学阻抗图谱发现容抗弧呈先减后增趋势, 反应电阻变化趋势也与之相同, 当复合乳化剂添加含量达到 0.2 mol/L 时, 容抗弧半径比较小, 阳极导电性比较好。

3. 电化学阻抗技术在锌电积阴极中的应用

铝做为导电性好、质量轻、表面能形成与电积锌晶体结构不同的致密氧化膜, 而被广泛的用做锌电积阴极。电化学阻抗技术能够实时监测阴极的双层电容和电荷传递电阻来系统的研究阴极表面氧化膜和耐蚀性。栗韬等[43]系统的研究了防锈铝、商业纯铝超硬铝、锻铝做为阴极时在硫酸锌体系下的电化学性能。已知双层电容的偏离程度 n 值越小电极表面越粗糙, 电极过程中电荷传递电阻与腐蚀速率成反比。由等效电路拟合出的各试样 n 值均在减小, 而电容值逐渐增大, 说明试样的表面粗糙度在慢慢增大, 其耐腐蚀性则在慢慢减小。因为商业纯铝具有较其他试样具有较小的电感和电荷传递电阻故其产生的引起电感的产物较少, 故其具有更好的耐腐蚀性。

在实际生产中, 常常由于电解质中含有的锆离子、钴离子、氯离子而严重影响了锌电积过程中的电流效率和电积质量[44]。EIS 能够有效地分析阴极表面的电化学特征, 如电荷传递、析氢电位等。刘春侠等[45]利用 EIS 研究了锆离子对锌电积的影响, 其发现 Nyquist 图除了高频区出现的容抗弧外, 其低频区还出现了感抗弧, 并且随着硫酸锌电解液中锆离子浓度的增加, 感抗弧变得逐渐不明显。通过分析这种曲线的变化趋势, 作者得出 Ge_{ad} 的出现加剧了纯铝阴极板上氢的还原, 影响了阴极板上锌沉积的电荷传递的结论。R. Ichino 等[46]通过对锌电积阴极 EIS 谱的分析, 得到了不同锆离子浓度下, 阴极的电化学参数, 进而证实了锆的存在会加剧氢的还原析出, 从而导致锌的反溶。T. Dobrev 等[47]利用 EIS 分析了钴离子对锌电积的影响。结果表明, 少量钴离子会致使阴极析氢电位显著降低。栗韬等[48]通过 EIS 谱上出现的低频感抗弧分析得到氯离子吸附在铝阴极表面时, 破坏了铝阴极表面的氧化膜, 从而出现了中间腐蚀产物导致了感抗弧的出现。

4. 存在的问题及展望

电化学阻抗技术作为一门正在飞速发展的测量技术必然有其无法比拟的技术优点, 也同时存在一些亟待解决的问题。冶金研究对象多样且反应复杂, 而电化学阻抗法的主要问题就在于对电极过程进行建

模[49], 对一个冶金电化学反应而言同时存在多个可能的等效电路, 而这些等效电路都可以和同一个 EIS 图谱进行拟合。故对于比较复杂的研究对象来说, 怎样选择适当的等效电路图拟合出最符合实际情况的图像, 怎样从这些图像中获得符合实际的电化学信息, 研究对象又与这些信息存在怎样的联系, 这些问题都还是难点。同时在冶金行业当中环境噪声过大会干扰电化学阻抗仪器测量的问题也尤为突出。今后 EIS 的研究方向会朝着提高检测微弱信号的能力发展, 相信未来的电化学阻抗技术将会更加广阔的运用于冶金领域。

基金项目

国家自然科学基金项目(项目编号: 51664040)。

参考文献

- [1] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 藤嶋昭. 电化学测定方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.
- [3] Chang, B.Y. and Park, S.-M. (2010) Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **3**, 207-229. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>
- [4] Macdonald, D. (2006) Reflections on the History of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **51**, 1376-1388. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>
- [5] Park, J.-B. and Park, S.-M. (2011) Fourier Transform Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies on Platinum Electrodes in an Acidic Medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **656**, 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.10.026>
- [6] Macdonald, R. (1987) Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. *Journal of Electroceramics*, **28**, 189-195.
- [7] Lasia, A. (2014) Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. *Modern Aspects of Electrochemistry*, **32**, 143-248. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [8] Bosch, R.-W. (2005) Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Detection of Stress Corrosion Cracks in Aqueous Corrosion Systems at Ambient and High Temperature. *Corrosion Science*, **47**, 125-143. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.018>
- [9] Orlikowski, J., Jazdzewska, A., Mazur, R., et al. (2017) Determination of Pitting Corrosion Stage of Stainless Steel by Galvanodynamic Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **253**, 403-412. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.047>
- [10] 扈显琦, 梁成浩. 交流阻抗技术的发展与应用[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 57-60.
- [11] Assaker, I.B. and Dhabbi, M. (2011) Electrochemical Study and Electrodeposition of Copper in the Hydrophobic Tri-n-octylmethylammonium Chloride Ionic Liquid Media. *Journal of Molecular Liquids*, **161**, 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.03.018>
- [12] 王珊珊. 金刚石薄膜电极的制备及其在铝电解中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 大连理工大学, 2014.
- [13] 蒋国祥. 新型析氧阳极制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [14] 周松兵, 郭忠诚, 陈步明, 等. 电沉积铅银合金阳极与铸造铅银合金阳极的性能[J]. 材料保护, 2013, 46(8): 8-11.
- [15] 王帅, 陈步明, 郭忠诚, 等. 电沉积 Pb-Ag 阳极在硫酸中的电化学性能[J]. 应用化学, 2014, 31(9): 1101-1106.
- [16] Zhang, Q.B. and Hua, Y.X. (2011) Effect of the Ionic Liquid Additive-[BMIM]HSO₄ on the Kinetics of Oxygen Evolution during Zinc Electrowinning. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **27**, 149-155.
- [17] 中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会. 锌冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [18] Zhang, W., Chang, Q.T., Chen, Y.F., et al. (2013) Effect of MnO₄⁻ and Silver Content on Electrochemical Behaviour of Pb-Ag Alloy Anodes during Potential Decay Periods. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, 2174-2180. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62714-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62714-4)
- [19] Houlachi, G. and Zhang, W. (2010) Electrochemical Studies of the Performance of Different Pb-Ag Anodes during and after Zinc Electrowinning. *Hydrometallurgy*, **104**, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.007>
- [20] 徐瑞东, 陈步明, 郭忠诚, 等. 锌电沉积用 Al/Pb-Ag-Sn 阳极的电化学性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1): 108-114.

- [21] Zhong, X.C., Gui, J.F., Yu, X.Y., *et al.* (2014) Influence of Alloying Element Nd on the Electrochemical Behavior of Pb-Ag Anode in H₂SO₄ Solution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **30**, 492-499.
- [22] Mohammadi, M. and Alfantazi, A. (2015) The Performance of Pb-MnO₂, and Pb-Ag Anodes in Mn(II)-Containing Sulphuric Acid Electrolyte Solutions. *Hydrometallurgy*, **153**, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.02.009>
- [23] Lai, Y., Li, Y., Jiang, L., *et al.* (2012) Electrochemical Behaviors of Co-Deposited Pb/Pb-MnO₂, Composite Anode in Sulfuric Acid Solution-Tafel and EIS Investigations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **671**, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.011>
- [24] 谢香兰. 脉冲电沉积制备 Ti 基铅复合电极材料及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [25] 杨桂生, 张文莉, 张报清, 等. 锌电积用节能阳极的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(15): 872-876.
- [26] Miomir, G. and Pavlović, A.D. (1997) On the Use of Platinized and Activated Titanium Anodes in Some Electrodeposition Processes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **1**, 208-214. <https://doi.org/10.1007/s100080050050>
- [27] Ramachandran, P., Nandakumar, V. and Sathaiyan, N. (2004) Electrolytic Recovery of Zinc from Zinc Ash Using a Catalytic Anode. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **79**, 578-583. <https://doi.org/10.1002/jctb.1007>
- [28] Shi, Y.H., Meng, H.M., Sun, D.B., *et al.* (2007) Effect of SbO_x+SnO₂ Intermediate Layer on the Properties of Ti-Based MnO₂ Anode. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **23**, 1553-1559.
- [29] Yang, C.J. and Park, M. (2013) Electrochemical Behavior of PbO₂ Nanowires Array Anodes in a Zinc Electrowinning Solution. *Electrochimica Acta*, **108**, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.068>
- [30] 晁恒, 余强, 陈阵, 等. WC 颗粒改性钛基二氧化铅复合电极材料的电化学性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016(2): 175-182.
- [31] 曹梅. Ti 基 Pb/Pb-WC-PANI 复合阳极材料制备及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [32] 陈步明. 新型节能阳极材料制备技术及电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [33] 郭忠诚, 陈步明, 李学龙. 有色金属电积用栅栏型铝棒铅合金阳极板及其制备方法[P]. CN 104611731 A. 2015.
- [34] 陆丽芳. Al/Pb-WC-CeO₂/PbO₂/MnO₂ 电极的制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [35] Yang, H.T., Chen, B.M., Guo, Z.C., *et al.* (2014) Effects of Current Density on Preparation and Performance of Al/Conductive Coating/ α -PbO₂-CeO₂-TiO₂/ β -PbO₂-MnO₂-WC-ZrO₂, Composite Electrode Materials. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **24**, 3394-3404. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63482-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63482-8)
- [36] 张永春. 铝基铅合金复合阳极的制备及电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [37] 常志文, 郭忠诚, 潘君益, 等. Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag 和 Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ 复合电极材料的性能研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2007, 32(3): 13-18.
- [38] 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.
- [39] 黄惠. 导电聚苯胺和聚苯胺复合阳极材料的制备及电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [40] 李发闯, 黄惠, 郭忠诚. 导电聚苯胺-四氧化三钴复合材料的合成及性能表征[J]. 功能高分子学报, 2011, 24(4): 353-358.
- [41] 李具康. 锌电积用聚苯胺/碳化硼阳极材料制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [42] 朱维. 锌电积用聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯胺复合阳极材料的制备与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [43] 栗韬, 黄惠, 郭忠诚. 超硬铝合金作为阴极在锌电积过程中的电化学行为[J]. 北京科技大学学报, 2016, 38(6): 767-772.
- [44] 石凤滨, 郭忠诚, 陈步明, 等. 锌电解液中杂质离子的行为研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(5): 1-4.
- [45] 刘春侠. 锆在锌电积中的行为及添加剂作用的研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [46] Ichino, R., Cachet, C. and Wiart, R. (1995) Influence of Ge⁴⁺, and Pb²⁺ Ions on the Kinetics of Zinc Electrodeposition in Acidic Sulphateelectrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 556-564. <https://doi.org/10.1007/BF00573213>
- [47] Dobrev, T., Cachet, C. and Wiart, R. (1998) Influence of Co²⁺ Ions on Cathode Behaviour during Zinc Electrowinning. *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 1195-1203. <https://doi.org/10.1023/A:1003418505047>
- [48] 栗韬. 铝合金在氯化钠溶液及硫酸锌体系中的电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [49] 王芸, 汤滢, 谢长生, 等. 电化学阻抗谱在材料研究中的应用[J]. 材料导报, 2011, 25(13): 5-9.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2373-1478，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org