

# 湿法冶金阳极材料的研究进展

李辰昊<sup>1</sup>, 刘颖<sup>1</sup>, 闫涛<sup>1</sup>, 徐东<sup>1,2</sup>, 赵烁<sup>1</sup>, 郭龙鑫<sup>3</sup>, 王帅<sup>1,2\*</sup>, 段宇恒<sup>1</sup>

<sup>1</sup>河北工程大学, 材料科学与工程学院, 河北 邯郸

<sup>2</sup>河北工程大学, 河北省高品质冷镦钢技术创新中心, 河北 邯郸

<sup>3</sup>河北普阳钢铁集团, 河北省高韧性风塔钢工程研究中心, 河北 邯郸

收稿日期: 2023年10月20日; 录用日期: 2023年12月8日; 发布日期: 2023年12月18日

## 摘要

湿法冶金一直以来在冶金工业中扮演着重要的角色。而阳极材料则是在这个过程中承担着关键的电化学反应作用。近年来, 国内外学者们对湿法冶金用阳极材料进行了大量研究, 研发了多种性能优异的阳极材料。本文主要探讨了湿法冶金中常用的阳极材料, 以及它们的特性和应用, 并对其进行了展望。

## 关键词

电沉积, 阳极, 铅合金,  $PbO_2$ , 钛阳极

# Research Progress on Anode Materials in Hydrometallurgical Metallurgy

Chenhao Li<sup>1</sup>, Ying Liu<sup>1</sup>, Tao Yan<sup>1</sup>, Dong Xu<sup>1,2</sup>, Shuo Zhao<sup>1</sup>, Longxin Guo<sup>3</sup>,  
Shuai Wang<sup>1,2\*</sup>, Yuheng Duan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

<sup>2</sup>Hebei Province High Quality Cold Heading Steel Technology Innovation Center, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

<sup>3</sup>Hebei High Toughness Wind Tower Steel Engineering Research Center, Hebei Puyang Iron and Steel Group, Handan Hebei

Received: Oct. 20<sup>th</sup>, 2023; accepted: Dec. 8<sup>th</sup>, 2023; published: Dec. 18<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Hydrometallurgical metallurgy has always played an important role in the metallurgical industry, with the anode material performing a crucial electrochemical function in this process. In recent years, domestic and foreign scholars have conducted extensive research on anode materials for

\*通讯作者。

文章引用: 李辰昊, 刘颖, 闫涛, 徐东, 赵烁, 郭龙鑫, 王帅, 段宇恒. 湿法冶金阳极材料的研究进展[J]. 冶金工程, 2023, 10(4): 79-92. DOI: 10.12677/meng.2023.104010

hydrometallurgical metallurgy, leading to the development of various high-performance anode materials. This article primarily explores commonly used anode materials in hydrometallurgical metallurgy, their characteristics, and applications, and provides prospects for their future development.

## Keywords

Electrodeposition, Anode, Lead Alloy,  $\text{PbO}_2$ , Titanium Anode

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

在过去数十年间, 电解提取技术已经成为最主要的回收提取方法, 适用于铜、锌、锰、镍、钴等多种有色金属。全球近 20% 的铜产量和超过 85% 的锌产量依赖湿法电解提取技术[1]。随着湿法工艺逐渐取代传统的火法工艺, 金属的电沉积在有色冶金领域变得愈发重要。这也对传统金属电沉积生产提出了更高要求, 包括高纯度产品和低能耗。因此, 寻找功能优异的阳极材料成为实现这些要求的关键之一。近年来, 国内外对新型阳极材料的创新发展做了大量工作。以下主要针对研究较多且热门的阳极进行归纳和总结。

## 2. 铅基阳极

由于铅金属具有良好的导电性, 易加工, 使得铅合金在有色冶金领域得到了广泛的发展。湿法冶金领域较早使用的阳极材料是具有良好导电性的铅板, 但纯铅太软, 抗蠕变性能较差, 容易弯曲变形, 导致电沉积过程中出现短路。而且电极表面形成的氧化膜较为疏松, 耐腐蚀性较差, 在反应过程中容易污染电解液和阳极产物[2] [3]。近几年来, 研究学者从制备方法、合金元素、表面改性等方面进行了许多研究工作。

### 2.1. 制备方法

铅合金阳极通过特定的制备方法, 改善晶体结构和合金内部晶粒分布, 强化合金的强度和韧性, 提高铅合金阳极的抗蠕变性能和机械强度。

#### 2.1.1. 铸造轧制

铅合金的传统制备方法是铸造轧制, 金属经过高温熔炼, 随后冷却凝固, 最后通过轧制成型。铸造轧制是一种成熟的工艺, 具备完整的生产线。现在已经出现了连续铸轧和热轧等改良工艺, 这些工艺都具有很大的优势[4]。铸造轧制工艺是通过对高温熔炼后的金属溶体, 在冷却凝固过程中对再结晶的过程进行干预, 以此来改变铅合金的性能。随着轧制次数的提升, 在轧制的过程中, 合金阳极会经历动态再结晶现象, 从而产生再结晶的晶格结构[5]。这种再结晶结构逐渐取代了原本的变形晶格, 在合金的结构上带来更为均匀的分布, 因此提升了其抗腐蚀性能, 同时降低了析氧的过电位。

#### 2.1.2. 粉末轧制

在高浓度硫酸电解液中, 铸造轧制得到的铅合金阳极容易发生蠕变现象, 这是由于铸造轧制过程中的位错现象所导致的[4]。通过粉末轧制方法制备的铅合金阳极可以有效改善传统铸造轧制的一些缺点。

粉末轧制是一种制备铅合金阳极的新方法,由 T 等[6]提出。该方法通过雾化铅合金制成细颗粒,再经过筛分和轧制制成新的合金阳极(图 1)。相较于传统的铸轧方法,粉末轧制最大限度地减少了成分偏聚现象和不均匀的铸轧组织,从而提高了阳极的抗蠕变性能[7]。此外,采用粉末轧制方法制备的合金阳极具有更大的颗粒间接触面积,有助于促进氧化膜层的形成,在电解过程中有效维持阳极电位的稳定性,并显著降低了阳极失重的发生率[8]。这结果表明,粉末轧制工艺显著提高了合金阳极的稳定性。

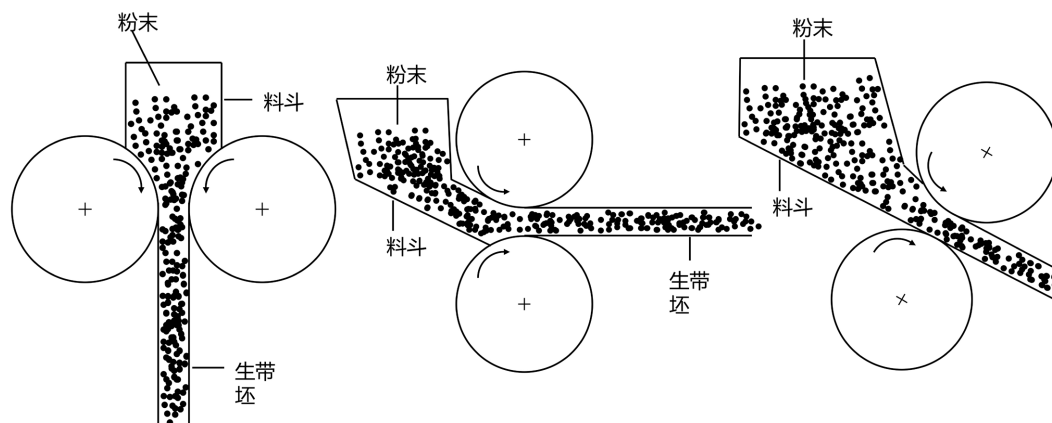


Figure 1. Schematic diagram of powder rolling  
图 1. 粉末轧制示意图

### 2.1.3. 真空热压

将氧化物如  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  等作为第二相粒子加入铅合金阳极中,可以明显增强阳极材料的机械强度、电化学特性以及抗腐蚀性。然而,传统的制备方法往往难以实现将这些颗粒均匀地添加到阳极材料中[9]。真空热压法是将合金粉末放入石墨模具置于真空热压炉中,在程序控温下加热制备。杨健等[10]采用真空热压法得到的复合  $\beta\text{-PbO}_2$  颗粒的合金阳极在析氧电位、表观电流密度和阻抗上相比于未复合颗粒的铅阳极有更好的表现,体现出了优良的电化学性能和电催化性能。

除上述方法外,还有电脉冲辅助铸造[11]、喷涂轧制[12]、累计滚焊[13]、反重力渗透[14]等制备方法。

## 2.2. 铅合金阳极

通过在铅熔炼的过程中添加特定的金属颗粒,可以有效改善纯铅合金阳极的电化学性能。表 1 为几种 Pb 合金阳极及其特性。

**Pb-Ag 阳极:** Ag 掺杂对提升 Pb 阳极的电化学活性有益,并可降低阳极衰减过程中的析氧过电压,从而促进阳极表面氧气的生成[15]。在电解过程中,Ag 还参与了阳极上的析氧反应。在阳极上形成的  $\text{PbO}_2$  层上,大量的氧气析出反应导致 Ag 被氧化为氧化银  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ 。随着  $\text{PbO}_2$  层的增加,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  可以稳定存在于钝化层中,从而提高了钝化层的电化学活性[16]。此外,掺杂 Ag 有助于促进  $\text{PbSO}_4$  的进一步氧化转化,同时减少 Pb 合金阳极在使用过程中的损耗[17]。

**Pb-Ag-Bi 阳极:** 虽然 Ag 掺杂可以明显提升 Pb 合金阳极的电化学性能,但高成本是企业所面临的主要挑战之一。因此,学者们一直在努力寻找其他元素的掺杂方法,以最大限度地减少 Ag 的使用量。一种替代方案是采用 Pb-Ag-Bi 合金阳极,其中 Bi 具有类似于铅的物理化学性质,并在铅酸蓄电池中起到促进析氧反应的催化作用[18]。根据研究结果表明,在阳极中添加仅 1% 的 Bi 阳极能够显著地降低 40~50 mV 的析氧电位。这种降低是由于在  $\text{PbO}_2$  钝化层形成的过程中,掺杂的 Bi 会溶解并附着在  $\text{PbO}_2$  表面。由于 Bi 具有催化作用,因此加速了  $\text{PbO}_2$  的吸氧反应速率[19]。

**Pb-Ca 阳极:** 经过观察阳极表面的形貌后, 研究人员发现, 当添加了钙后, 阳极的晶粒尺寸变得更小, 导致生成的氧化膜更加紧密, 从而提高了阳极表面的抗腐蚀性能。此外, 通过增加钙的掺杂量从 0.05% 到 0.08%, 可以明显减缓阳极在电解过程中的腐蚀速率[20] [21]。

**Pb-Ag-Ca 阳极:** 将钙元素引入 Pb-Ag-Ca 合金阳极中具有降低制备成本和减少电荷转移电阻的潜在优势。此外, 添加钙还有助于促进  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 晶体的生长, 提高阳极的抗腐蚀性能[22]。然而, 铸造过程中, 钙与铅形成 Pb<sub>3</sub>Ca 化合物。由于 Pb<sub>3</sub>Ca 的分布不均匀, 可能导致局部腐蚀的发生[23]。

**Pb-Co 阳极:** 相较于普通的铅阳极, Pb-Co 合金阳极具有更好的力学性能, 表明掺杂 Co 能够显著提高阳极的机械稳定性[24]。这是因为掺杂 Co 可以改善铅合金阳极的位错密度和晶粒尺寸, 从而使其表面更加致密、规则。这种改性的合金阳极有助于提高钝化层的钝化性和合金阳极的结合力。张等[25]研究结果表明, Pb-Co 阳极相比于 Pb-Ag 阳极拥有更低的腐蚀电流密度, 表现出更强的耐腐蚀能力, 得利于 Pb-Co 合金阳极更加细化、致密的颗粒形貌。

**Pb-稀土合金:** 铅银合金中加入稀土元素能够从阳极材料的表面晶粒、析氧行为、结晶方式以及腐蚀膜层等都有较多的提升。在铅板中掺杂 Gd 能够与铅形成金属间化合物, 具有细化晶粒组织晶粒位移的效果, 能够提高铅合金阳极的强度。Pb-0.2% Gd 合金相比于纯铅合金强化效果非常显著。较低浓度的 Nd 能够使阳极反应生成的 PbO<sub>2</sub> 腐蚀膜层光滑平整, 能够有效提高铅合金电极的抗腐蚀性能[26]。稀土元素 Pr、Gd 能够改变铅银合金的结晶方式, 组织晶粒的滑移, 从而大幅度的增加合金的强度[27]。

综上所述, 通过选择适当的掺杂元素, 可以改善前合金阳极的电化学性能、耐腐蚀性能和机械稳定性, 从而提高阳极的性能和使用寿命。

**Table 1.** Overview of different lead alloy anodes and their properties

**表 1.** 不同铅合金阳极及其特性概述

阳极	特性
Pb-Ag	Ag 的掺杂通过改变钝化层的晶粒尺寸和结构, 提高了钝化层的致密性和阳极的耐腐蚀性。此外, PbO <sub>2</sub> 镀膜层中的 Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 能显著提高镀膜层的电化学活性。
Pb-Ag-Bi	在阳极中掺杂 1% 的 Bi 可使阳极氧进化电位降低 40~50 mV, 促进合金阳极上的氧进化反应。因此, 通过掺杂 Bi 可以降低铅银阳极中的 Ag 含量, 同时也会降低阳极制备成本。
Pb-Ca	掺入 Ca 后, 阳极颗粒更加细化, 阳极涂层更加致密, 阳极耐腐蚀性能得到改善。
Pb-Co	掺杂 Co 后的铅合金阳极具有更高的位错密度和细化的亚晶粒尺寸, 阳极的硬度、屈服强度和抗拉强度都得到了提高, 这意味着阳极的稳定性得到了显著改善。Co 还将作为氧进化的活性位点, 促进氧进化反应的进展。
Pb-Nd	掺杂钕促进了氧进化反应, 抑制了 PbSO <sub>4</sub> 的形成。
Pb-Pr	掺杂 Pr 可促进 PbO <sub>2</sub> 粒子的形成, 增加钝化层中活性材料的含量, 提高电极的电化学活性。掺杂 Pr 使铅铈合金的抗拉强度提高了约 32.66%。
Pb-Gd	掺杂 Gd 能够与铅形成金属间化合物, 具有细化晶粒组织晶粒位移的效果, 能够提高铅合金阳极的强度。

### 2.3. Pb 基复合阳极

铅基复合阳极由铅和其他复合材料组成。它具有良好的导电性和耐腐蚀性, 并可用于电池、电解池和腐蚀保护等应用。复合材料的加入改善了铅阳极的性能, 提高了其电化学性能、稳定性和抗腐蚀能力[28] [29]。表 2 为不同铅基复合阳极及其特性。

**Pb-CNTs (碳纳米管)阳极:** 据研究表明, 当 Pb 阳极表面生成 PbO<sub>2</sub> 钝化层时, Pb 和 PbO<sub>2</sub> 之间会形成

一层 n 型半导体  $\text{PbO}$ ，从而限制了电子的传导[30]。为了解决这个问题，研究人员采用了碳纳米管(CNTs)引入到  $\text{Pb}$  阳极中的方法。碳纳米管(CNTs)具有优异的电导性能，有助于在  $\text{Pb}$  和  $\text{PbO}_2$  之间建立桥梁，从而促进电子的传输。因此， $\text{Pb}$  阳极的电荷转移能力得到了提高，显著提高了析氧反应的交换电流密度和电化学反应的活性面积，分别超过纯铅阳极材料的 10 倍以上。和纯铅阳极材料相比，碳纳米管的引入还能将极化电阻降低为 1/4。研究人员还尝试使用氨基碳纳米管来制备新型的碳铅复合阳极材料，代替使用贵金属银。这种新型材料不仅可以降低析氧电位，还能减少对贵金属的需求。因此，在湿法冶金领域中，这种新型碳铅复合阳极材料具有潜在的应用价值。

**Pb-MnO<sub>2</sub> 阳极：**与  $\text{Pb-Ag}$  阳极相比， $\text{Pb-MnO}_2$  阳极具有较强的析氧活性[28]。在锌电沉积过程中，锌精矿中的锰含量会引起电解液中存在  $\text{Mn}^{2+}$  [31]。这些离子通常不能通过电解液净化去除，但适量的锰离子对于锌的电沉积有益。当电解液中的锰离子浓度在  $1.5\sim 3 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  范围内时，可以抑制铅阳极的腐蚀，并且在阳极表面形成的锰(IV)氧化物( $\text{MnO}_2$ )能够吸附杂质离子，从而减少对阴极锌产物的污染[32] [33]。

**PbO<sub>2</sub>-F 复合阳极：**有研究表明，在电解过程中， $\text{F-PbO}_2$  阳极的寿命远远超过传统  $\text{PbO}_2$  阳极[34]。曹江林等研究人员[35]指出，这一优势的根本原因在于活性氧原子能更有效地扩散并填补氧空位，从而减少了  $\text{PbO}_2$  在电解过程中的腐蚀失活现象。然而，F 离子的掺杂则通过减少  $\text{PbO}_2$  晶格内氧空位的浓度，从而抑制了活性层的氧化腐蚀，进而增强了阳极的稳定性。有研究者提出，通过增加阳极表面吸附的  $\cdot\text{OH}$  中间产物的空间阻碍效应，F-掺杂有效地抑制了水化层的形成，从而阻碍了氧原子向活性层内部的扩散和对  $\text{PbO}_2$  镀层的氧化[36]。此外，F-掺杂还能通过抑制析氧反应来减少游离氧原子的生成，进一步提高  $\text{F-PbO}_2$  阳极的稳定性。

**PbO<sub>2</sub>-Al 复合阳极：**添加活性层可以有效提升阳极的耐腐蚀性能，但是这种掺杂材料在腐蚀过程中可能会释放到电解液中，增加了处理废液的困难。不过， $\text{Al}^{3+}$  是一种低浓度无毒的掺杂剂，因此可以安全地使用[37]。实验结果表明，经过 2.5 小时的电解， $\text{PbO}_2\text{-Al}$  阳极没有明显损耗，且电解液中未检测到  $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$  和  $\text{Sb}$ ，说明  $\text{Al}$  修饰的  $\text{PbO}_2$  具有安全性和可重复使用性。

**PbO<sub>2</sub>-WC 复合阳极：**碳化钨是一种具有优越导电性和电催化活性的材料，并且  $\text{WC}$  掺杂能够增强  $\text{PbO}_2$  阳极表面的结构致密性[38]。由于活性层形成时  $\text{WC}$  吸附在中间态  $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$ ，干扰了电极与溶液之间的离子交换速率，进而导致通过电沉积得到的  $\text{PbO}_2$  晶粒逐渐减小。

**Table 2.** Lead-based composite anodes and their properties

**表 2.** 铅基复合阳极及其特性

阳极	特性
$\text{Pb-CNTs}$	铅阳极中加入了碳纳米管(CNTs)。高导电性 CNTs 在基底 $\text{Pb}$ 和 $\text{PbO}$ 之间架桥，促进电子转移，从而增强铅阳极的电荷转移能力。
$\text{Pb-MnO}_2$	与 $\text{Pb-Ag}$ 阳极相比， $\text{Pb-MnO}_2$ 阳极具有更高的氧演化活性。在铅阳极上掺杂疏水性 $\text{MnO}_2$ 颗粒有利于促进阳极表面氧气泡的解吸，抑制阳极表面吸附氧气泡所产生的阻隔效应。阳极表面的 $\text{MnO}_2$ 位点对氯进化反应的电催化作用较差，可抑制阳极上氯离子的氧化反应，有利于提高阳极的耐腐蚀性能。
$\text{PbO}_2\text{-F}$	F 离子的掺杂降低了 $\text{PbO}_2$ 晶格中氧空位的浓度，抑制了活性层的腐蚀。氟离子的掺杂抑制了水合层的形成，减少了氧进化反应的活性位点数量，导致阳极氧进化的过电位增加。F 的掺杂增加了阳极表面吸附 $\cdot\text{OH}$ 的立体阻碍，从而抑制了水合层的形成。
$\text{PbO}_2\text{-Al}$	$\text{PbO}_2\text{-Al}$ 阳极在电解 2.5 小时后没有出现明显的损耗，电解液中也未检测到 $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$ 和 $\text{Sb}$ 元素，这表明 $\text{PbO}_2\text{-Al}$ 阳极具有可重复使用性和安全性。
$\text{PbO}_2\text{-WC}$	吸附在中间态 $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$ 上的碳化钨(WC)会影响电极与溶液之间的离子交换率，从而使沉积的 $\text{PbO}_2$ 晶粒逐渐细化， $\text{PbO}_2$ 活性层的结构更加紧凑。

不同类型的 Pb 基复合阳极在电化学领域中展现出独特的特点和优势。它们通过引入碳纳米管或掺杂其他元素,提高了阳极的电荷转移能力、活性面积和稳定性,同时降低了极化电阻和腐蚀现象。这些新型 Pb 阳极材料在湿法冶金等领域具有广阔的应用前景。它们的引入不仅提高了阳极的性能,还减少了对贵金属的需求,具有更高的经济性和环境可持续性。

### 3. 钛合金阳极

钛基金属氧化物阳极,又称涂层钛阳极,是 1960 年以来发展迅速的一种不溶性阳极。该阳极具有出色的电化学性能和电催化活性,同时具备尺寸稳定、易于加工成型、低工作槽电压、出色的耐久性,以及可多次重复使用的基体等多项优势。目前,经涂覆处理的钛阳极广泛运用于多个领域,包括化工、电冶金、金属箔生产、电镀、环保、水处理、阴极保护、电渗析等,为电化学工业的迅速发展贡献巨大。

以钛为基体,在表面涂覆具有电催化活性涂层,形状尺寸稳定的阳极(简称 DSA)在氯碱工业中获得了巨大的发展。经过数十年的科研发展,钛基金属氧化物的电极种类日益丰富,性能也越来越好。目前主要有钛基铂族金属氧化物阳极、钛基二氧化铅阳极、钛基二氧化锰阳极、钛基二氧化锡阳极。

#### 3.1. 制备方法

##### 3.1.1. 热分解法

制备 DSA 阳极最早、最普遍的方法便是热分解法[39] [40]。它通常是在经过预处理的钛基体上均匀涂刷金属氧化物的有机溶液或水溶液,经过低温烘干,高温氧化等工序,得到所需的氧化物膜。该方法的优点是工艺简单,所需工具、设备成本较低,涂层厚度便于控制。缺点是经过不断地升温、冷却,电极表面容易形成裂纹,使涂层材料容易脱落。

##### 3.1.2. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是利用金属有机化合物的溶液,在化合物水解聚合的过程中,制备含有金属氧化物或氢氧化物微粒的溶胶,经一系列物理或化学反应生成具有一定空间结构的凝胶,通过低温烘干和高温烧结后便可获得所需的金属氧化物纳米薄膜[41] [42] (图 2)。优点是涂层析出纳米颗粒、晶粒细小、涂层的致密性较好。缺点就是制备工艺复杂繁琐、耗时较长。

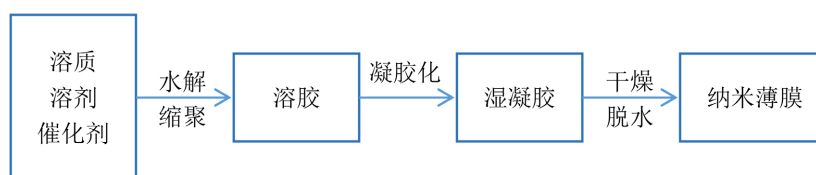


Figure 2. Schematic diagram of sol-gel method  
图 2. 溶胶 - 凝胶法示意图

##### 3.1.3. 电沉积法

电沉积法是将预处理后的基体作为阳极置于金属盐电镀液中,以不锈钢为阴极,在恒定电流作用下电沉积一段时间后,在基体表面得到金属氧化物膜。电沉积法在制备材料方面具有独特的优势。它提供了温和的制备条件,可以在常温、常压下进行操作。利用这种方法制备的材料不仅具有更强的结合力和更高的结晶度,而且呈现出高度均匀的特性。因此,电沉积法非常适用于制备电催化剂,并有望在工业化生产中取得重大突破。但是制备过程复杂、影响因素较多、能耗较大[43] [44]。

##### 3.1.4. 磁空溅射法

磁空溅射法是一种用于制备薄膜材料的方法。它在氩气气氛中,通过高频高压电场的作用,产生高

能气体离子流, 将其轰击在靶材表面。这种轰击过程使得靶材表面的原子被溅射出来, 并沉积在基底表面上, 从而形成薄膜材料(图 3)。该方法优点是所得涂层致密度较高, 基底与涂层结合力较强, 阳极寿命得到很大程度的提高[45] [46]。但是制备过程繁琐, 所用设备昂贵, 难以在大范围内得到应用。

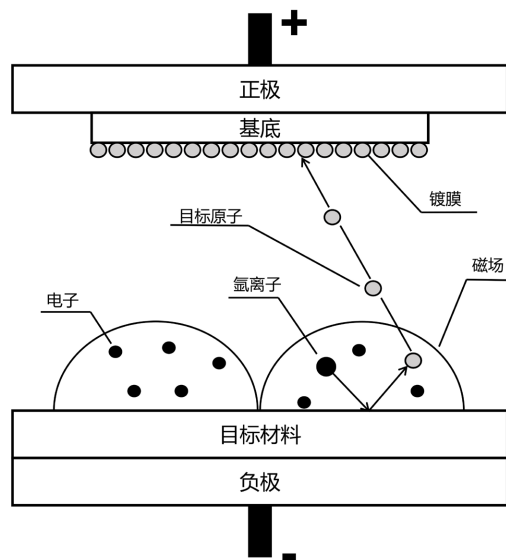


Figure 3. Schematic diagram of magnetron sputtering method  
图 3. 磁控溅射法示意图

## 3.2. 钛基涂层阳极

### 3.2.1. 钛基过度金属氧化物涂层阳极

钌系阳极: 钛基钌系阳极涂层的主要成分是  $\text{RuO}_2$ , 典型的阳极涂层包括  $\text{Ti/RuO}_2$ 、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ 、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  以及  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  等等[47] [48]。这些电极通常被广泛用于氯碱行业、氯酸盐制造业和金属提取等领域。然而, 在硫酸溶液电解过程中, 这些电极容易在阳极析氧时受损和脱落, 导致电极的寿命不符合要求。此外, 这也会导致产物中氧气含量较高, 降低电流效率, 从而对安全构成威胁。因此, 迫切需要改进钛基钌系阳极涂层电极, 以提高析氧电位、降低析氯电位并延长电极的使用寿命。

铱系阳极: 研究表明,  $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$  在铂族金属氧化物中显示出最低的标准电位, 并呈现出最出色的析氧催化活性[49] [50]。因此, 人们致力于开发一种基于钛的铱系涂层电极, 该电极具备多重优点, 如与电解液的良好相容性、较低的析氧过电位, 以及对阳极表面的析氧过程具备出色的机械和化学稳定性。然而, 纯二氧化铱阳极具有较低的析氧过电位, 但在其他性能方面存在不足, 其电极寿命短且涂层容易脱落。此外, 在存在有机物质的电解液中, 电极电位会显著上升, 导致电极腐蚀的加速。因此, 广泛进行了掺杂二氧化铱涂层阳极的研究, 结果表明, 添加元素如 Co、Sn、Ta、Mn、Rd 等的氧化物可以显著延长阳极的使用寿命, 目前, Ir-Co 和 Ir-Ta 涂层阳极的研究较为广泛。

Krysa 等人[51]对钛阳极上  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  涂层的性能进行了研究, 探讨了钛基体表面预处理和涂层厚度对性能的影响。此外, 张招贤和胡吉明等人[42] [44]系统地研究了  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  涂层电极的制备工艺、电化学性能、具体应用和失效原因。结果表明, 当  $\text{IrO}_2$  含量为 70% 时, 涂层的晶粒细化程度最高, 在酸性介质中具有最佳的析氧催化活性; 对于  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  涂层电极, Ir 和 Ta 的摩尔比为 1:1 时, 加速腐蚀试验表明寿命可达 889 小时。研究人员认为, 在硫酸、硝酸、铬酸等腐蚀性极强的介质中,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  涂层电极

具有优异的性能，是一种具有广阔应用前景的析氧阳极。

Comminellis C 等[46]研究了九种具有( $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、Pt 作为导电成分； $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  作为惰性氧化物)的二元涂层的太极阳极，通过对其微观结构特性的分析和电催化活性、阳极稳定性的测试，发现涂层的电催化活性表面积取决于结构和形态。电极寿命的差异归因于电极腐蚀损耗机理的不同。研究发现， $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  (70 摩尔%)- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (30 摩尔%)是迄今为止寿命最长的电极，可达十年之久。尽管铂族金属氧化物涂层电极性能优异，但高成本限制了其在锌电积领域的大规模应用。

表 3 为几种过渡金属氧化涂层及其特性。

Table 3. Different transition metal oxides and their properties

表 3. 不同过渡金属氧化层及其特性

氧化层	特性
$\text{IrO}_2$	含有过量氧气的 $\text{IrO}_2$ 阳极是一种高效的氧进化催化阳极。与铅阳极相比，在氧进化电催化过程中使用二氧化铱阳极可节省约 15% 的电积能耗。
$\text{RuO}_2$	$\text{RuO}_2$ 涂层具有良好的导电性和优异的层间附着力。在退火温度为 $200^\circ\text{C}$ 和 $300^\circ\text{C}$ 及以上时制备的 $\text{RuO}_2$ 涂层分别呈现无定形结构和金红石晶体结构。无定形结构的 $\text{RuO}_2$ 往往具有更高的氧进化电催化活性。
$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ 电极具有优异的催化活性。在 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ 中掺杂 $\text{IrO}_2$ 后，钌的损耗率从 43% 降至 14%，这意味着过渡金属氧化物涂层的稳定性得到了提高。
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	煅烧过程的加热速率在很大程度上决定了涂层表面的裂纹宽度和密度。 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层表面的裂纹宽度和密度对电化学性能(如伏安电荷和阳极的使用寿命)有重要影响。
$\text{SnO}_2\text{-Sb-Ru}$	$\text{SnO}_2$ 的电导率较低，不利于阳极反应的进行。因此，在 $\text{SnO}_2$ 中掺杂 Sb 离子有利于促进自由电子的产生，有效提高涂层的导电性。Ru 的掺杂有利于增加涂层表面的活性氧化物含量，降低涂层的电荷转移电阻，从而降低涂层的氧演化过电位。

### 3.2.2. 钛基二氧化铅阳极

早期的钛基二氧化铅电极通常经过对钛板的预处理，然后直接进行  $\beta\text{-PbO}_2$  的电沉积。虽然这种电极在最初的使用阶段表现出了良好的性能，但  $\beta\text{-PbO}_2$  层与基底之间的结合不牢固，因此导致涂层产生裂缝。此外， $\text{TiO}_2$  高电阻层在活性层和基底之间形成，导致钛基底导电性变差，使阳极电位升高，从而使其使用寿命迅速减少。为了确保新型二氧化铅电极具有优异的表面活性涂层与基底之间的附着力，同时保持良好的导电性和高耐腐蚀性，研发了一种新型二氧化铅电极。这种新型二氧化铅电极主要采用了在钛基底和  $\beta\text{-PbO}_2$  涂层之间构建的防钝化底层，包括铂族金属及其氧化物、银及铅银合金、锡铋氧化物或钛钽复合氧化物。然后，在这一底层上进行电沉积或热分解制备二氧化铅涂层。这种创新的设计保证了电极的长期性能和稳定性。

梁镇海等[46]对  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  非贵金属阳极的制备方法及其性能作了研究，并在  $60^\circ\text{C}$  时在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中研究了其电化学性能，得出该电极的电催化活性优良。在酸性溶液中有着较为理想的析氧电位，比传统的用 Pb 作阳极材料节能效果明显。

黄文沂等[52]开展了研究，成功合成了一种经改良的阳极材料， $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2\text{-Mg}_x\text{Co}_3\text{-xO}_4$ 。这个电极的制备包括先涂覆涂液并随后热分解以形成中间层。这一中间层引入了钛尖晶石，具有优越的催化活性，能显著地减小  $\beta\text{-PbO}_2$  的氯析电位。在碱性盐水加速实验中，这一电极表现出了卓越的性能，且其使用寿命可达 56 小时。

在前处理过的 Ti 片上，王静毅和胡熙恩[53]采用了一种含有 Sn 和 Sb 的涂层，随后通过热分解获得



了一个中间层。接着，他们利用脉冲电沉积法在这个中间层上制备了  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  表面层。与直流电镀相比，这种电极在硫酸溶液中的析氧电位较低。通过使用较高的电流密度进行电镀，他们得到了具有较低析氧电位的  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  镀层。此外，脉冲电镀有助于减小晶体晶粒尺寸，从而使镀层更加致密和均匀，能有效延长电极的使用寿命。

Dan Y [54]研究了采用阳极复合电沉积法在钛基底上制备不同组分的  $\text{Ti/PbO}_2 +$  纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  复合电极材料。研究表明，与未掺杂纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的  $\text{PbO}_2$  电极相比，复合电极的氧气释放起始电势降低了大约 160 毫伏，析氧电位也降低，从而提高了电催化活性。

### 3.2.3. 钛基二氧化锰阳极

钛基二氧化锰阳极在多种介质中表现出出色的耐腐蚀性能，同时具有较低的析氧过电位和较高的析氧反应催化活性。其制备高纯度金属时，无需使用铅和银，几乎不会产生阳极泥，并且不易溶解或污染电积产物。此外，该阳极还具有高机械强度，可以有效避免阴阳极之间的短路问题，从而减少能源消耗。主要应用于有色金属提取和有机电合成过程。

$\text{MnO}_2$  有许多种不同的晶形，并且这些晶形因不同的生产条件而变化。采用热分解方法合成的  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  均显示出较高的催化活性，而采用电沉积方法合成的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  阳极稳定性更好。目前，钛基二氧化锰阳极材料的合成主要是通过高温分解和电解两种方法进行的。通过向包覆层中添加 Ru、Sn 和 Sb 等活性元素，可以提高二氧化锰的电化学性能；通过在基底与镀层之间加入 Sn、Sb、Pb 等氧化物作为过渡层，能够降低电极的电势，提高电导率和抗氧化性能，从而提高电极的使用寿命[55]。

梁振海等[56]使用热分解法制备了一种重量较轻的  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{MnO}_x/\text{MnO}_x$  电极。经过阳极加速寿命试验发现，在 20% 硫酸溶液中，该电极在  $40 \text{ KA/m}^2$  的电流密度下可持续运行 34 小时。此外，该电极在  $20 \text{ m A/cm}^2$  的电流密度下的析氧过电位为 0.33 V。张招贤[57]采用热分解法制备了钛基二氧化锰涂层阳极，并进行了电积锌半工业扩大试验。在  $550 \text{ A/m}^2$  的电流密度下，钛基二氧化锰阳极槽的电压为 2.7 V，比铅银合金阳极低 500 mV，电耗节约达 16%。

陈振方、蒋汉瀛等[58]研发了一种新型阳极，其加强基为钛，电载体为  $\text{PbO}_2$ ，表面覆盖着  $\text{MnO}_2$ 。通过测定界面电阻、极化曲线和强化电解等实验，结果表明这种阳极具有以下优点：载电体为  $\text{PbO}_2$ ，降低了界面电阻以防止钛钝化； $\text{MnO}_2$  使析氧电位降低。这种电极具有低成本、高活性和长寿命的特点，并且能够提高阴极产品的纯度。

吕彦玲、邵光杰等[59]用直流电沉积法合成二氧化锰电极材料，发现在制备时加入 La 后会使得电极  $\text{MnO}_2$  镀层的比表面积增大。使用循环伏安(CV)和恒流极化测试了制备的  $\text{MnO}_2$  电极的电化学性能。结果表明制备  $\text{MnO}_2$  电极时掺杂 La 元素可使电极的电化学性能明显改善。

王雅琼、顾彬等[60]研究了不同热处理温度对钛基二氧化锰电极的影响。随着煅烧温度的变化，不同的相态形成对电极的性能产生显著影响。当温度为  $200^\circ\text{C}$  时，只有  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  相形成。在  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  之间的煅烧温度范围内， $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  两相同时存在。而当温度超过  $450^\circ\text{C}$  时，只有  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的衍射峰存在。煅烧温度对电极的寿命和电催化活性有重要影响。当  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  同时存在时，电极的析氧电位较低。在经过  $400^\circ\text{C}$  煅烧制备的电极上，观察到较高的电催化活性。经过快速试验分析，该电极展示出 39 小时的寿命，并表现出良好的稳定性。

### 3.2.4. 钛基二氧化锡阳极

$\text{SnO}_2/\text{Ti}$  阳极是指在钛基体上以氧化锡为活性组分的阳极材料，是一种很有前途的非贵金属系钛基金属阳极氧化物阳极。在常温下  $\text{SnO}_2$  具有很高的电阻率，因此不能直接作为阳极材料使用。掺杂 Sb 可有效改善  $\text{SnO}_2$  的导电性能，研究人员认为[61] [62]，Sb 氧化物与  $\text{SnO}_2$  两者之间会形成连续固溶体，Sb 起

到支撑与提高  $\text{SnO}_2$  稳定性的作用。因此, 经 Sb 掺杂改性的  $\text{SnO}_2$  可以作为阳极的涂层使用。研究证明 Sb 掺杂的  $\text{SnO}_2\text{-Sb/Ti}$  阳极表现出较高的析氧电位和较强的 OH 生成能力, 因此对有机物表现出良好的电催化活性, 在废水处理领域得到广泛应用研究[63] [64]。

#### 4. 铝基合金阳极

铝基合金阳具有比传统铅合金阳极质量轻、导电性好、机械强度高优点。挤压拉拔复合技术成功制备了一种栅栏型铝基铅合金阳极, 并对其与传统的铅阳极在电流密度为  $200\sim 500\text{ A/m}^2$  范围内进行了比较。研究表明, 在高电流密度条件下, 栅栏型铝基铅合金阳极表现出出色的性能。随着电流密度的增加, 其铜的产能提高了 15%。当电流密度达到  $400\text{ A/m}^2$  时, 与传统铅合金阳极相比, 铝基铅合金阳极的电流效率提高了约 15%, 同时槽电压降低了  $20\sim 50\text{ mV}$ 。

郭晓亮等人[65]使用离子喷涂技术, 在导电性良好的铝基体上成功引入了二硼化钛( $\text{TiB}_2$ ), 制备了一种  $\text{TiB}_2\text{-Al-TiB}_2$  复合电极。他们的研究表明, 在保持铝基体导电性的同时, 基体与涂层之间没有发生原子间扩散, 而是主要通过机械结合方式实现。这项研究证实了该复合材料的可行性。相比于  $\text{Ti/Al}$  对照电极,  $\text{Al/TiB}_2$  复合电极展现出优异的导电性能, 其界面电阻率最低达到  $1.22 \times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ , 降低了 66%。

#### 5. 其他基体阳极

在实验室阶段, 已经研究了多种惰性阳极材料, 包括铝基电极材料、铁及不锈钢基电极材料[66]、铂基电极材料配[67]、塑料基电极材料[68]、石墨基电极材料[69]以及陶瓷基电极材料。这些材料被归类为其他惰性阳极。在这些材料中, 铝基电极材料具有较低的能耗和较高的电解效率。铁基和不锈钢基电极材料表面紧密且坚硬, 但由于其脆性大、难以加工、成品率低以及容易损坏, 导致电积畸变较大且导电性差。铂基电极材料以铂为基体, 与二氧化铅具有紧密的结合能力, 呈现出出色的氧化性能。塑料基材料具备高强度、出色的耐热性、轻质和易加工等优势, 但其导电性有限, 且碳原子容易从电极基体中脱离。石墨基电极材料容易在与氧气接触时氧化为二氧化碳。此外, 强氧化性酸会加速阳极表面的逐渐膨胀, 导致电极受损, 并显著降低性能表现。陶瓷基二氧化铅电极几乎不存在基体钝化问题, 但由于强度不足和机械加工性差的限制, 其应用受到一定的局限。综上所述, 这些阳极材料目前仍处于实验研究阶段。

#### 6. 结论和展望

本文对湿法冶金阳极材料的研究进展进行了综述。通过对相关文献的分析和总结, 可以得出以下结论:

湿法冶金阳极材料的研究取得了显著进展。在过去几年中, 研究人员对阳极材料的性能进行了深入研究, 并取得了许多重要的成果。铝合金阳极材料是一种具有潜力的材料。其具有良好的耐蚀性和电化学性能, 适用于多种湿法冶金过程, 例如铜电解、铝电解等。对这种材料的研究还有待进一步深入, 以改进其制备工艺和性能。新型纳米材料在湿法冶金阳极材料中显示出巨大的潜力。纳米材料具有较高的比表面积和特殊的电学性质, 可以提高阳极材料的效率和稳定性。然而, 对于这些纳米材料的合成方法和稳定性问题还需要更多的研究。

基于当前的研究进展, 可以提出以下展望:

进一步改进湿法冶金阳极材料的制备工艺。通过优化材料的合成方法、工艺参数和添加剂的选择, 可以改善阳极材料的性能和稳定性。进一步研究和开发新型纳米材料。纳米材料具有独特的电学性质, 可以为湿法冶金阳极材料带来更高的效率和稳定性。需要深入研究纳米材料的合成方法、稳定性问题以

及其在实际应用中的性能表现。探索湿法冶金阳极材料的可持续发展。将环境友好和可再生材料纳入研究范围,以减少对有限资源的依赖,推动湿法冶金行业向更可持续发展的方向发展。

总之,湿法冶金阳极材料的研究具有重要的科学意义和应用价值。通过进一步深入研究和探索,可以为湿法冶金过程的效率和环境可持续性提供更好的解决方案。

## 基金项目

国家自然科学基金项目(51904085, U20A20272); 河北省自然科学基金项目(E2021402056); 邯郸市科学技术研究与发展计划项目(21422101235); 河北省军民科技协同创新专项(22351001D)。

## 参考文献

- [1] 庄思伟, 吴冰, 段宁, 曹江林. 锌电沉积阳极的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1313-1330. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201215.007>
- [2] Lafront, A.M., Zhang, W., Ghali, E. and Houlachi, G. (2010) Electrochemical Noise Studies of the Corrosion Behaviour of Lead Anodes during Zinc Electrowinning Maintenance. *Electrochimica Acta*, **55**, 6665-6675. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.005>
- [3] Zhang, W., Houlanchi, G. and Ghali, E. (2019) Potentiostatic Studies of the Influence of Temperature on Lead-Silver Anodes during Electrowinning and Decay Period. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **58**, 272-284. <https://doi.org/10.1080/00084433.2019.1580850>
- [4] Zhang, W., Haskouri, S., Houlachi, G. and Ghali, E. (2019) Lead-Silver Anode Behavior for Zinc Electrowinning in Sulfuric Acid Solution. *Corrosion Reviews*, **37**, 157-178. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2018-0007>
- [5] Rashkov, S., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, T., Kunchev, N., Petrov, D., Vlaev, S., Mihnev, V., Zarev, S., Georgieva, L. and Buttinelli, D. (1996) Investigation of the Processes of Obtaining Plastic Treatment and Electrochemical Behaviour of Lead Alloys in Their Capacity as Anodes during the Electroextraction of Zinc II. Electrochemical Formation of Phase Layers on Binary Pb Ag and Pb Ca, and Ternary Pb Ag Ca Alloys in a Sulphuric-Acid Electrolyte for Zinc Electroextraction. *Hydrometallurgy*, **40**, 319-334. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00010-E](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00010-E)
- [6] Taguchi, M., Takahashi, H., Nagai, M., Aichi, T. and Sato, R. (2013) Characteristics of Pb-Based Alloy Prepared by Powder Rolling Method as an Insoluble Anode for Zinc Electrowinning. *Hydrometallurgy*, **136**, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.03.011>
- [7] Lai, Y., Jiang, L., Li, J., et al. (2010) A Novel Porous Pb-Ag Anode for Energy-Saving in Zinc Electrowinning. *ECS Meeting Abstracts*, **102**, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.011>
- [8] Shuai, W., Zhou, X., Ma, C., et al. (2018) Electrochemical Properties of Pb-0.6 wt% Ag Powder-Pressed Alloy in Sulfuric Acid Electrolyte Containing Cl<sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> Ions. *Chemicals & Chemistry*, **117**, 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.018>
- [9] Velayutham, D. and Noel, M. (1993) Effect of Additives on the Anodic Codeposition of Lead Dioxide and Polypyrrole. *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, 922-926. <https://doi.org/10.1007/BF00251028>
- [10] 杨健, 王帅, 陈步明, 郭忠诚. 锌电积用新型 Al/Pb-0.3%Ag-0.06%Ca 复合  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 颗粒阳极的性能研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2015, 40(4): 6-13.
- [11] Wang, W., Yuan, T., Li, R., et al. (2019) Electrochemical Corrosion Behaviors of Pb-Ag Anodes by Electric Current Pulse as Sisted Casting. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **847**, Article ID: 113250. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113250>
- [12] Keshavarz Alamdari, E., Darvishi, D., Samadi Khoshkhoo, M., Javid, F.A. and Marashi, S.P.H. (2012) On the Way to Develop Co-Containing Lead Anodes for Zinc Electrowinning. *Hydrometallurgy*, **119-120**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.009>
- [13] Karbasi, M. and Alamdari, E.K. (2015) Electrochemical Evaluation of Lead Base Composite Anodes Fabricated by Accumulative Roll Bonding Technique. *Metallurgical and Materials Transactions*, **46**, 688-699. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0272-z>
- [14] Zhou, Y.L., Chen, J.W. and Jiang, L.X. (2022) Industrial Tests of Composite Porous Pb-Ag Anode in Zinc Electrowinning Plant. *Ionics*, **29**, 377-385. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04812-z>
- [15] Lin, W.H., Tsou, C.H. and Ouyang, F.Y. (2018) Electrochemical Migration of Nano-Sized Ag Interconnects under Deionized Water and Cl<sup>-</sup>-Containing Electrolyte. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 18331-18342. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9947-6>

- [16] McGinnity, J.J. and Nicol, M.J. (2014) The Role of Silver in Enhancing the Electrochemical Activity of Lead and Lead-Silver Alloy Anodes. *Hydrometallurgy*, **144-145**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.005>
- [17] Zhang, Z., Lafront, A.M., Ghali, E., Houlachi, G., Monteith, G. and Champoux, G. (2013) Effect of Silver Content in Pb-Ag Anodes on the Performance of the Anodes during Zinc Electrowinning. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **48**, 327-336. <https://doi.org/10.1179/cm.2009.48.4.327>
- [18] 李渊, 蒋良兴, 兇恒发, 等. 锌电积用 Pb/Pb-MnO<sub>2</sub> 复合电催化阳极的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2357-2365.
- [19] Lai, Y.Q., Zhong, S.P., Jiang, L.X., Lü, X.J., Chen, P.R., Li, J. and Liu, Y.X. (2009) Effect of Doping Bi on Oxygen Evolution Potential and Corrosion Behavior of Pb-Based Anode in Zinc Electrowinning. *Journal of Central South University of Technology*, **16**, 236-241. <https://doi.org/10.1007/s11771-009-0040-4>
- [20] Prengaman, R. and Siegmund, A. (2000) New Wrought Pb-Ag-Ca Anodes for Zinc Electrowinning to Produce a Protective Oxide Coating Rapidly. In: Dutrizac, J.E., et al., Eds., *Lead-Zinc 2000*, Wiley, New York, 589-598. <https://doi.org/10.1002/9781118805558.ch39>
- [21] Tjandrawan, V. and Nicol, M.J. (2013) Electrochemical Oxidation of Iron(II) Ions on Lead Alloy Anodes. *Hydrometallurgy*, **131-132**, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.10.009>
- [22] Zhang, W. and Houlachi, G. (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>
- [23] Felder, A. and David Prengaman, R. (2006) Lead Alloys for Permanent Anodes in the Nonferrous Metals Industry. *JOM*, **58**, 28-31. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0197-3>
- [24] Karbasi, M., Alamdari, E. and Dehkordi, E. (2019) Electrochemical Performance of Pb-Co Composite Anode during Zinc Electrowinning. *Hydrometallurgy*, **183**, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.008>
- [25] Zhang, Y.C. and Guo, Z.C. (2017) Anodic Behavior and Microstructure of Pb-Ca-0.6%Sn, Pb-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Pb-WC Composite Anodes during Cu Electrowinning. *Journal of Alloys and Compounds*, **724**, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.247>
- [26] 朱茂兰, 涂弢, 朱根松, 郭欢. 铜电积用Pb-RE合金的制备及力学性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(4): 46-51.
- [27] 戴炳蔚, 于杰, 周晓龙, 刘克伟. Pr 对锌电积用 Pb-Sb 合金阳极板性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(8): 113-116, 123.
- [28] Wang, X., Xu, R., Feng, S., et al. (2020)  $\alpha(\beta)$ -PbO<sub>2</sub> Doped with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CNT Porous Composite Materials with Enhanced Electrocatalytic Activity for Zinc Electrowinning. *RSC Advances*, **10**, 1351-1360. <https://doi.org/10.1039/C9RA08032E>
- [29] Liu, J., Xu, J. and Han, Z. (2020) A Comparative Study of Lead Alloy Electrode and CF/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Electrode for Zinc Electrowinning. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **9**, Article ID: 041012. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8d94>
- [30] Yang, C.J., Shen, Q.F., Zhai, D.C. and Gu, Y. (2019) Carbon Nanotubes Sheathed in Lead for the Oxygen Evolution in Zinc Electrowinning. *Journal of Applied Electrochemistry*, **49**, 67-77. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1277-0>
- [31] Mohammadi, M. and Alfantazi, A. (2015) The Performance of Pb MnO<sub>2</sub> and Pb-Ag Anodes in 2 Mn(II)-Containing Sul Phuric Acid Electrolyte Solutions. *Hydrometallurgy*, **153**, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.02.009>
- [32] Zhang, Q.B. and Hua, Y.X. (2009) Effect of Mn<sup>2+</sup> Ions on the Electrodeposition of Zinc from Acidic Sulphate Solutions. *Hydrometallurgy*, **99**, 249-254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.002>
- [33] Kyômen, T., Hanaya, M. and Takashima, H. (2014) Electroluminescence Near Interfaces between (Ca, Sr)TiO<sub>3</sub>:Pr Phosphor and SnO<sub>2</sub>:Sb Transparent Conductor Thin Film Spprepared by Sol-Gel and Spin-Coating Methods. *Journal of Luminescence*, **149**, 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.029>
- [34] Ivanov, I. and Stefanov, Y. (2002) Electroextraction of Zinc from Sulphate Electrolytes Containing Antimony Ions and Hydroxyethylated-Butyne-2-Diol-1, 4: Part 3. The Influence of Manganese Ions and a Divided Cell. *Hydrometallurgy*, **64**, 188-186. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00039-7)
- [35] Chen, S., Chen, B.M., Wang, S.C., Yan, W.K., He, Y.P., Guo, Z.C. and Xu, R.D. (2020) Ag Doping to Boost the Electrochemical Performance and Corrosion Resistance of Ti/Sn-Sb-RuO<sub>x</sub>/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Electrode in Zinc Electrowinning. *Journal of Alloys and Compounds*, **815**, Article ID: 152551. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152551>
- [36] An, H., Cui, H., Zhang, W.Y., Zhai, J.P., Qian, Y., Xie, X.C. and Li, Q. (2012) Fabrication and Electrochemical Treatment Application of a Microstructured TiO<sub>2</sub>-NTs/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> Anode in the Degradation of C.I. Reactive Blue 194 (RB 194). *Chemical Engineering Journal*, **209**, 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.089>
- [37] Chen, J.M., Xia, Y.J. and Dai, Q.Z. (2015) Electrochemical Degradation of Chloramphenicol with a Novel Al Doped PbO<sub>2</sub> Electrode: Performance, Kinetics and Degradation Mechanism. *Electrochimica Acta*, **165**, 277-287.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.029>
- [38] Li, H.X., Chen, Z., Yu, Q., Zhu, W. and Cui, W.R. (2018) Effects of Tungsten Carbide on the Electrocatalytic Activity of PbO<sub>2</sub>-WC Composite Inert Anodes during Zinc Electrowinning. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, H1064. <https://doi.org/10.1149/2.0791714jes>
- [39] Terezo, A.J. and Pereira, E.C. (1999) Preparation and Characterization of Ti/RuO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrodes Obtained by Polymeric Precursor Method. *Electrochimica Acta*, **44**, 4507-4513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00182-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00182-6)
- [40] Krysa, J., Maixner, J., Mraz, R. and Rousar, I. (1998) Effect of Coating Thickness on the Properties of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 369-372. <https://doi.org/10.1023/A:1003284204458>
- [41] Mattos-Costa, F.I., de Lima-Neto, P., Machado, S.A.S. and Avaca, L.A. (1998) Characterisation of Surfaces Modified by Sol-Gel Derived Ru<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Coatings for Oxygen Evolution in Acid Medium. *Electrochimica Acta*, **44**, 1515-1523. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00275-8)
- [42] 张招贤, 伍超群. IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极失效前后形貌的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(1): 37-40.
- [43] Hu, J.M., Meng, H.M., Zhang, J.Q. and Cao, C.N. (2003) Degradation Mechanism of Long Service Life Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Oxide Anodes in Sulphuric Acid. *Corrosion Science*, **44**, 1655-1668. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00165-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00165-2)
- [44] 胡吉明, 张鉴清, 孟惠民. Ti 基 IrO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极在硫酸溶液中的电解失效行为[J]. 物理化学学报, 2002, 18(1): 14-20.
- [45] Comninellis, C. and Vercesi, G.P. (1991) Characterization of DSA<sup>®</sup>-Type Oxygen Evolving Electrodes: Choice of a Coating. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 335-345. <https://doi.org/10.1007/BF01020219>
- [46] 梁振海, 王森, 孙彦平, 等. Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 阳极的性能研究[J]. 电化学, 1995, 1(4): 456-460.
- [47] Dória, A.R., Santos, G.O.S., Pelegrinelli, M.M.S., Silva, D.C., de Matos, D.B., Cavalcanti, E.B., Silva, R.S., Salazar, B.G.R. and Eguiluz, K.I.B. (2020) Improved 4-Nitrophenol Removal at Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Laser-Made Anodes. *Environmental Science and Pollution Research International*, **28**, 23634-23646. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10451-6>
- [48] Du, L., Wang, Y., Dai, S.J., Pei, J., Qin, S. and Hu, C.W. (2010) Comparative Study on the Catalytic Electrooxidative Abilities of RuO<sub>x</sub>-PdO-TiO<sub>2</sub>/Ti and RuO<sub>x</sub>-PdO/Ti Anode. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 1596-1599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.020>
- [49] Liu, J., Wang, T. and Chen, B. (2019) Effect of Molar Ratio of Ruthenium and Antimony on Corrosion Mechanism of Ti/Sn-Sb RuO<sub>x</sub> Electrode for Zinc Electrowinning. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, 798-803. <https://doi.org/10.1149/2.0511915jes>
- [50] Hrusanovna, A., Guerrini, E. and Trasatti, S. (2004) Thermally Prepared Ti/RhO<sub>x</sub> Electrodes IV: O<sub>2</sub> Evolution in Acid Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **564**, 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.10.032>
- [51] Krysa, J. and Kule, L. (1996) Effect of Coating Thickness and Surface Treatment of Titanium on the Properties of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 999-1005. <https://doi.org/10.1007/BF00242194>
- [52] 黄文沂, 南峰, 陈尧天. 改性二氧化铅阳极的研究[J]. 无机盐工业, 1993(5): 16-18.
- [53] 王静毅, 胡熙恩. 脉冲电镀制备钛基二氧化铅电极[J]. 过程工程学报, 2003, 3(6): 540-543.
- [54] Dan, Y.Y., Sun, Y.Y., Lu, C., et al. (2019) Composite Electrodeposited PbO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on a Ti Substrate as Positive Electrode Materials for a Hybrid Supercapacitor. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **38**, 882-892. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2178>
- [55] 衷水平, 赖延清, 蒋良兴, 田忠良, 李劼, 刘业翔. 锌电积新型阳极与电积新工艺研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 86-89.
- [56] 梁镇海, 王森, 孙彦平, 等. Ti/MnO<sub>x</sub> 型阳极的中间层研究[J]. 贵州科学, 1994, 12(4): 33-36.
- [57] 张招贤, 唐仁衡, 张建华. IrO<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极的研究和应用[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(2): 102-106.
- [58] 陈振方, 蒋汉瀛. 有色金属电积新型阳极及其行为的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1989, 20(3): 16-19.
- [59] 吕彦玲, 邵光杰, 赵北龙, 吴伟. 稀土掺杂 MnO<sub>2</sub> 电极的制备及性能研究[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(5): 652-656.
- [60] 王雅琼. 含 Sb-SnO<sub>2</sub> 中间层的钛基金属氧化物电极的结构与性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [61] Chen, X.M. and Chen, G.H. (2005) Stable Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Electrodes for O<sub>2</sub> Evolution. *Electrochimica Acta*, **50**, 4155-4159. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.032>
- [62] Zhao, W., Xing, J.T., Chen, D., et al. (2016) Electrochemical Degradation of Musk Ketone in Aqueous Solutions Using a Novel Porous Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **775**, 179-188.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.050>

- [63] Wang, B., Kong, W.P. and Ma, H.Z. (2007) Electrochemical Treatment of Paper Mill Wastewater Using Three-Dimensional Electrodes with Ti/Co/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Anode. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 295-301.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.031>
- [64] Mao, X.H., Tian, F., Gan, F.X., *et al.* (2008) Comparison of the Performance of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sn, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub>, and Nb/BDD Anodes on Electrochemical Degradation of Azo Dye. *Russian Journal of Electrochemistry*, **44**, 802-811.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193508070069>
- [65] 郭晓亮, 周生刚, 张能锦. 等离子喷涂法制备 Al/TiB<sub>2</sub> 复合电极及电化学性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(6): 21-24.
- [66] 李建业, 张文磊, 李廷鱼, 郭丽芳, 李刚. 不锈钢阳极氧化制备电极材料及其电化学性能[J]. 微纳电子技术, 2020, 57(9): 687-693.
- [67] 金萌, 范腾, 张瀛宽, 李晓燕. 纳米纤维电极制备及电化学性能研究[J]. 天津纺织科技, 2022(3): 45-47.
- [68] 王悦, 王显妮, 郭潜, 张存社, 黄捷, 李楚璇. 石墨烯基电极材料研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(1): 108-109, 134.
- [69] 李建朝, 齐素慈, 许继芳. Ni-ZrO<sub>2</sub> 金属陶瓷电极材料的导电性能研究[J]. 中国陶瓷, 2021, 57(4): 9-14.