

材料研发

引文格式:张大新,单汝恒,袁壮,等. $\text{Ti/Sn-SbO}_x/\text{掺石墨粉-F-}\beta\text{-PbO}_2$ 电极的制备及其电化学性能研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(5): 92-104.

ZHANG Daxin, SHAN Ruheng, YUAN Zhuang, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Ti/Sn-SbO}_x/\text{doped graphite powder-F-}\beta\text{-PbO}_2$ electrode[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 92-104.

$\text{Ti/Sn-SbO}_x/\text{掺石墨粉-F-}\beta\text{-PbO}_2$ 电极的制备及其电化学性能研究

张大新^{1,2}, 单汝恒^{1,2}, 袁 壮³, 陈步明^{1,2,3}, 黄 惠^{1,2,3}, 郭忠诚^{1,2,3}

(1. 昆明理工恒达科技股份有限公司, 云南 昆明 650106;

2. 云南省冶金电极材料工程技术研究中心, 云南 昆明 650106;

3. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 在电沉积过程中, 由于电沉积液中存在氯离子、硫酸根离子等, 传统铅合金阳极易被腐蚀, 导致极板变薄、穿孔, 寿命大幅缩短。有文献表明, 钛基阳极材料具有较大的强度和强耐腐蚀性, 且在电极中掺杂石墨可以增强电极的致密、坚硬的特性, 进而提高其耐腐蚀性、导电性。本研究提出以钛为基体, 锡锑金属氧化物作为中间层, 二氧化铅作为最外层的活性层, 制备一种新型电极材料, 并考察二氧化铅层掺杂石墨粉和氟对阳极电化学性能的影响。结果表明, 掺杂 C 元素使得 PbO_2 层更加致密, 当 $C = 2 \text{ g/L}$ 时, 电积铜实验中槽电压达到最小值 2.137 V , 并且其耐蚀性表现最好, 样品失效时间达到了 305 min ; 掺杂 F 元素后, 电极晶粒尺寸变化不大, 当 F 离子添加量为 0.1 g/L 时, 电积铜试验中槽电压达到最小值 2.016 V , 同时失效时间最长; 共掺 C、F 要比单掺 C 和单掺 F 电沉积出来的阳极样品效果要更好, 失效时间达到了 337 min ; 本研究制备的新型电极材料比传统 Pb-Ca-Sn 阳极的槽电压低 10.3% , 并且在使用过程中不需要对铅泥进行清理, 本研究结果可以为金属电积过程中实现阳极的高电流效率、良好耐腐蚀性、长寿命目标提供参考。

[关键词] 电沉积; 复合电极; 钛基电极; PbO_2 ; C 掺杂; F 掺杂; 耐腐蚀性; 阳极寿命

[中图分类号] TF803.2⁺7; TQ151 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0092-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.010

0 引言

在有色金属的冶炼过程中, 大约 80% 以上的锌

和 20% 左右的铜是由湿法冶金技术提取的。尤其在湿法炼锌过程中, 电积工序消耗了整个锌提取过程 $2/3$ 的能耗^[1-3]。且在有色金属(锌、铜、锰、镍等)电积提取过程中, 阳极材料性质直接影响着离子放电电位、过电位的变化、电流效率大小、电能消耗量、阳极寿命及阴极产品质量等指标^[4]。另外, 铅及铅合金是湿法冶金重要的阳极材料, 但该材料存在着强度低、内阻大、笨重等缺陷^[5-6]。铜电积阳极在使用过程中不断发生氧化变薄, 耐腐蚀能力变差, 阳极使用过后会变形, 导致电流密度分布不均

[收稿日期] 2025-04-02 [修订日期] 2025-05-04

[录用日期] 2025-05-05 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 张大新(1995—), 男, 河南潢川人, 硕士, 中级研发工程师, 主要从事湿法冶金和节能电极材料研究。

[通信作者] 陈步明(1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为湿法冶金和节能电极材料。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(52274409, 22262017, 51564029)。

匀,短路等问题,且阴极产品易受铅污染等。

目前,铸造铅-(0.5%~1%)银合金由于成本低和容易获得而被广泛用作有色金属电积的惰性阳极。然而,溶液的腐蚀性会对铅合金产生强烈影响,从而导致阳极溶解,在阴极产品中夹杂 Pb 杂质。此外,阳极表面形成的氧化物薄膜疏松且易剥落,严重影响循环生产^[7]。在过去的几十年中,诸多研究者致力于设计和制备具有强催化活性和强耐腐蚀性的铅合金阳极。钛基金属氧化物电极是 20 世纪 60 年代开展研究出现的新型不溶阳极材料,其电化学性能及电催化活性较为优秀、耐蚀性较强及寿命较长^[8]。虽然钛导电性一般,但具有较大的强度和强耐腐蚀性,几乎不受稀硫酸、稀盐酸、氯气等大部分有机酸的腐蚀,同时质量相较于铅板要小很多。美国的 FCX 技术中心研发出一种钛基氧化铌/氧化钽涂层阳极,经过测试得出该阳极比传统 Pb-Ca-Sn 阳极的槽电压低 15%,并且使用过程中不需要在电解液中添加 CoSO₄,也不需要对接阳极泥进行清理^[9]。王俊杰^[10]在铜电解液的净化中发现,与传统铅合金阳极板相比,Ti/PbO₂ 阳极板的电流效率提高了 7.85%,同时阴极铜出铜稳定,品质更好,在使用过程中 Ti/PbO₂ 阳极板未出现脱落现象,从而大幅提高了操作和生产效率。张弘梨^[11]在电积铜生产实验得出,发现在 300 d 的工业实验中 Ti-MnO₂ 阳极的电积铜量较传统铅合金阳极提升了 40%,电流密度控制在 560 A/m² 条件下,槽电压降低约 5%。

为了优化 PbO₂ 涂层的催化活性和稳定性,许多学者采用了活性颗粒掺杂改性策略,如将 Co₃O₄, MnO₂, CeO₂, SiO₂, TiO₂, 碳纳米管 (CNTs), 石墨烯等掺杂在 PbO₂ 涂层中^[12-18]。引入惰性固体颗粒时,可细化晶粒、提高涂层的耐蚀性,在电沉积液中引入具有特殊性的一种或者多种离子,即可在电沉积过程中达到离子掺杂进入镀层的目的,一般掺杂离子的电极材料比纯 PbO₂ 电极具有更好的电化学性能。这种改性手段主要利用物质间的协同效应来改变电极性能,其影响对镀层组成、晶型、形貌等物理化学性质和电化学性能都较显著。电沉积过程中将某些离子掺杂到电极镀层里可以提高电极原有的使用寿命、电催化活性,改善电极的活性层微观结构等,经常考虑掺杂的离子有非金属元素如 F⁻、As³⁺ 等,金属元素如 Fe³⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ag⁺ 等。Dai 等^[19]制备了 Co-PbO₂ 电极,通过稳定曲线测试和

循环伏安测试得出 1.0% Co-PbO₂ 电极的电化学活性相对于纯 PbO₂ 电极显著提高,能源消耗降低。De Figueredo 等^[20]制备 Bi-PbO₂ 电极降解农药戊唑醇 (TBC),实验证明,当掺杂 Bi 量达到 8% 时,电极表面的晶体尺寸变小,电极表面的粗糙度增大,电极的催化性能增加。Cao 等^[21]制备 F-PbO₂ 电极,实验证明,在电沉积过程中,F 取代吸附的氧使得沉积电势负移,利于 PbO₂ 的沉积,提高了电极的电催化活性,增强了镀层和基体的结合能力,提高了电极使用寿命。

掺杂石墨粉可以增强电极的致密、坚硬的特性,进而提高电极的耐腐蚀性、导电性,提升电极的电流效率;另外,掺杂石墨粉也可以提高电极的电催化活性^[22]。氟离子 (F⁻) 的掺杂能够取代 PbO₂ 中的 O,从而降低 PbO₂ 在电极表面的沉积速率,使二氧化铅镀层稳定、晶粒细小,提高了涂层的致密性,降低了涂层的内应力,进而提高了电极的稳定性^[23-24];并且 F⁻ 能与 Fe³⁺、Co²⁺ 产生协同效应,大幅提高 Fe、Co 在 PbO₂ 表面的含量,提高镀层的催化能力^[25]。虽然目前工业生产仍以铅银合金作为主要阳极材料,但是其存在溶解、电流分布不均匀、锌镀层铅污染等问题,另外,铝基阳极耐腐蚀性能差,不锈钢基阳极的寿命短,均不是理想的阳极材料。钛基阳极材料具有较大的强度和强耐腐蚀性,并且其电化学性能及电催化活性较为优秀、耐蚀性较强及寿命较长,目前已在废水处理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,因此钛基阳极材料具有极高的研究价值。

基于上述分析,本研究提出以钛为基体,锡铋金属氧化物作为中间层,二氧化铅作为最外层的活性层,制备一种新型电极材料,并考察二氧化铅层掺杂石墨粉和氟对阳极电化学性能的影响。本研究结果可以为金属电积过程中实现阳极的高电流效率、良好耐腐蚀性、低能耗、长寿命目标提供参考。

1 实验介绍

1.1 钛片的预处理工艺

实验中所使用的钛片种类为 TA1,尺寸分别为 30 mm × 10 mm × 1 mm。前处理步骤如下:首先使用 24 目 Al₂O₃ 颗粒对钛片进行喷砂处理;然后将喷砂后钛片置于 70 ℃、10% NaOH 溶液浸泡 30 min,以

除去表面油脂;最后使用 90 ℃、浓度 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液对钛片进行 2 h 粗糙化处理。

1.2 梯度涂层的制备

梯度层的制备分两步进行,如图 1 所示。第一步是制备中间层,第二步是在中间层表面电沉积 PbO_2 活性层。在处理后的钛片表面涂刷中间层涂液,

120 ℃ 烘干涂液中的溶剂,烘干时间 5 ~ 8 min,然后转移至马弗炉烧结 10 ~ 15 min,烧结温度 500 ℃,共涂刷-烧结 6 次,最后一次烧结过程需保温 1 h。对所制备电极样品进行标记以供电沉积 PbO_2 外层使用。涂层溶液的配制和 PbO_2 沉积方案参照前期文献^[26-27]。

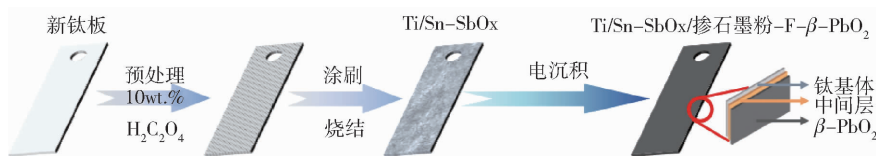


图 1 制备过程流程图

Fig. 1 Flow diagram of the preparation process

1.3 实验方法

本论文通过控制电沉积液中石墨粉添加量和氟离子添加量的变化,研究钛板上电沉积的 PbO_2 层的微观组织结构、耐腐蚀寿命及电化学性能。

其中电沉积液中石墨粉(10 000 目,阿拉丁官网采购)添加量分别控制为 0 g/L、2 g/L、4 g/L、8 g/L,选择此浓度范围主要原因是本实验室已经对不同浓度石墨粉有一定的研究基础,其中添加石墨粉过程为先添加石墨粉再倒入电沉积液,并不断搅拌。电沉积过程在磁力搅拌水浴锅中进行,不同离子元素的电沉积实验过程中温度始终控制在 70 ℃ 保持不变,并且电沉积过程中溶液一直进行磁力搅拌。先在电沉积液中添加石墨粉的条件下进行电沉积,对其微观组织结构、耐腐蚀寿命及电化学性能进行测试。

在最优石墨粉添加量基础上进行氟离子(以 NaF 形式添加,纯度 $\geq 98.0\%$,阿拉丁官网采购)添加量分别为 0 g/L、0.1 g/L、0.2 g/L、0.4 g/L 的添加量的电沉积实验,选择此浓度范围主要原因是本实验室已经对不同浓度氟离子有一定的研究基础,发现氟离子添加量过多二氧化铅表面易有花纹且质地较脆,其中添加氟离子过程为先添加氟化钠再倒入电沉积液,并不断搅拌。继续其微观组织结构、耐腐蚀寿命及电化学性能进行测试,得出最佳添加量。最后研究只掺 F 元素对钛阳极板性能的影响,比对单掺和共掺的区别。

1.4 测试分析方法

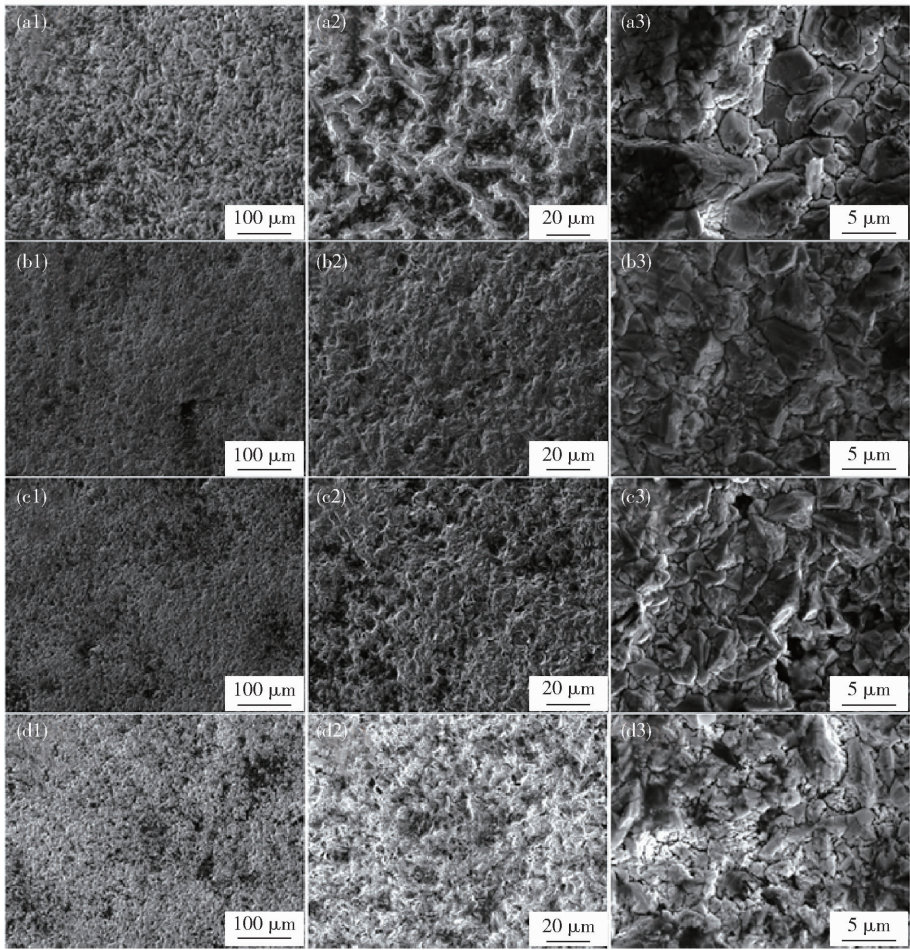
通过扫描电子显微镜(SEM)结合能谱分析

(EDS)获取 PbO_2 镀层的微观结构信息,以进一步判断其分布状态和均匀程度;通过 X 射线衍射仪确定 PbO_2 镀层的物相组成和结晶情况。在电化学工作站(RST5200)上采用三电极体系进行电化学性能测试,测试溶液中含 $\text{CuSO}_4 0.281 \text{ mol/L}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 1.837 \text{ mol/L}$,溶液温度为 40 ~ 45 ℃。所制备电极(暴露表面积为 1 cm^2)为工作电极,铂片(1 cm^2)和饱和硫酸钾电极分别为对电极和参比电极。线性扫描伏安法(LSV)测试采用 10 mV s^{-1} 的扫描速率,循环伏安法(CV)测试采用 50 mV s^{-1} 的扫描速率。此外,电化学阻抗谱(EIS)在 0.01 ~ 100 kHz 范围内综合评估并确定较佳的镀层成分和结构。在所有的耐蚀性测试中,将所制备电极置于 $1.530 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 1.000 mol/L NaCl 混合溶液中,施加超高电流密度($20\,000 \text{ A/m}^2$)评估其使用耐久度。

2 结果与讨论

2.1 石墨粉掺杂的影响

首先,探究石墨粉添加量对于镀层的形貌、物相及电极电化学性能的影响。设计了 4 组梯度参数,分别为 $C = 0 \text{ g/L}$ 、 $C = 2 \text{ g/L}$ 、 $C = 4 \text{ g/L}$ 、 $C = 8 \text{ g/L}$,观察不同石墨粉添加量下制备电极的表面形貌差异,如图 2 所示。从图中可以看出,随着 C 添加量的升高,电极晶粒尺寸减小,材料更加致密。图 2(a) 为溶液 $C = 0 \text{ g/L}$ 时所制备电极的表面形貌,可以看出晶粒相对比较粗大,也较为平整;C 添加量上升到 2 g/L 时,电极晶体颗粒有所减小;继续增大 C 添加量为 8 g/L 时,晶粒尺寸进一步减小,但表面有粉状颗



(a1—a3) C = 0 g/L; (b1—b3) C = 2 g/L; (c1—c3) C = 4 g/L; (d1—d3) C = 8 g/L

图 2 电沉积液不同 C 添加量下所制备电极的 SEM 图

Fig. 2 SEM diagram of electrodes prepared under different C additions of electrodeposition solution

粒,原因是石墨粉含量过高,电沉积液导电性变好,晶粒过度细化。

图 3 为电积液中不同 C 添加量条件下所制备电极的 XRD 分析及电极性能测试。图 3(a) XRD 分析了不同制备参数下的镀层的物相组成及变化规律,其中,PbO₂ 晶面取向为(110)、(101)和(211)的衍射峰强度随着 C 添加量的增加有了明显增强,说明在电沉积液里添加 C 对电镀二氧化铅有利。

从图 3(b)电积铜实验中可以看出,当电沉积液中 C = 2 g/L 时,槽电压达到最低 2.137 V, C 添加量为 0 g/L、4 g/L、8 g/L 时所对应的槽电压分别为 2.154 V、2.195 V、2.268 V。对于有色金属电极而言,槽电压会影响阴极产品的质量,过高的槽电压会降低电流效率,增加电耗。C = 2 g/L 时可以得到最低电镀槽电压,是较为理想的掺杂比例。

将在不同 C 添加量电沉积液中所制备电极置于 1.530 mol/L H₂SO₄和 1.000 mol/L NaCl 的混合溶液中,并施加 20 000 A/m²的电流密度进行加速寿命测试,实验过程中电极电压随时间的变化情况如图 3(c)所示。从图中可以看出,所有电极样品的初始电压均在 6.0 V 左右,随着时间延长,槽电压不断上升,最后达到 10.0 V 规定失效截止电位。随着电沉积液中 C 添加量的升高,所制备电极的加速腐蚀寿命时间呈现先增高后降低的趋势。C 添加量为 2 g/L 时所制备电极样品的加速腐蚀寿命时间最长为 305 min,过高的 C 添加量反而使得电极耐蚀性降低,造成的原因是晶粒过度细化导致二氧化铅层易脱落对钛基体的保护能力降低。后续实验选用添加 2 g/L C 作为下一组电沉积液的基础液。

图 4(a)为不同 C 添加量电沉积液中所制备电

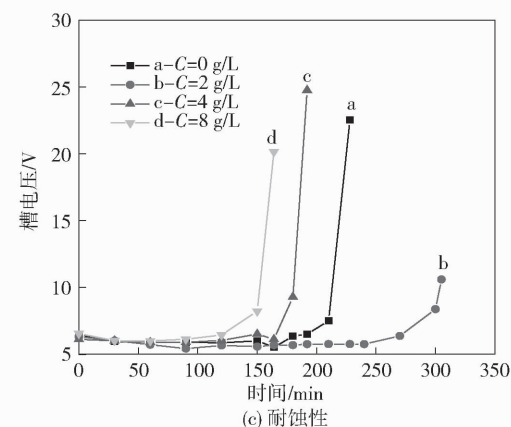
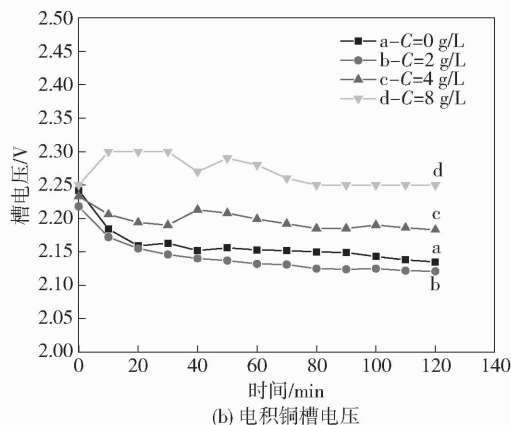
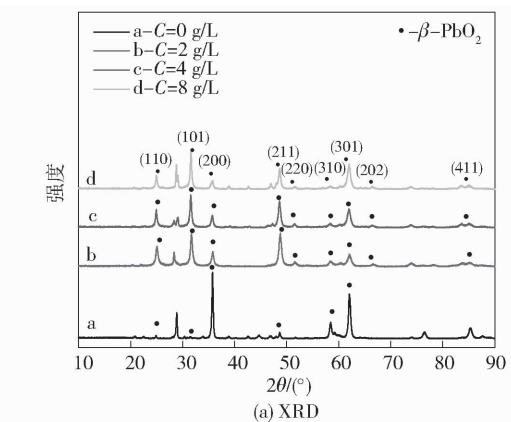


图3 电沉积液中不同C添加量条件下所制备电极的XRD分析及电极性能测试

Fig.3 XRD analysis and electrode performance test of electrodes prepared under different C addition conditions in electrodeposition

极的阳极极化曲线。从图中看出,随着C添加量升高,析氧电压先降低后升高,在300 A/m²电流密度下,C=0 g/L、C=2 g/L、C=4 g/L、C=8 g/L条件下所制备电极的析氧电位分别为1.533 V、1.530 V、1.537 V和1.560 V。C添加量为2 g/L时所制备电

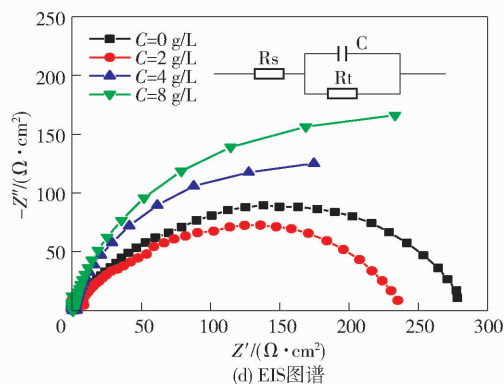
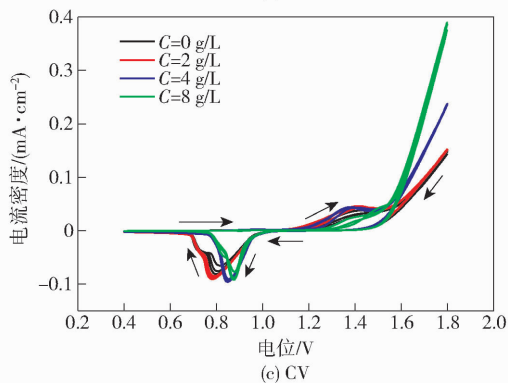
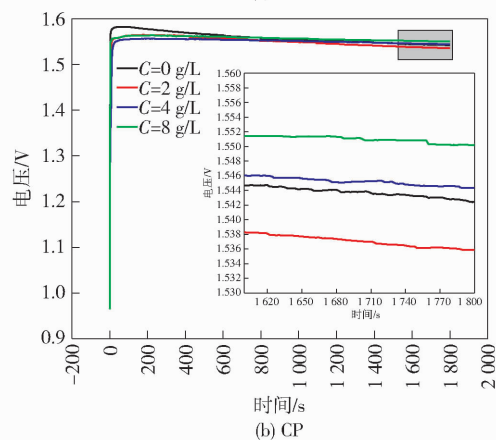
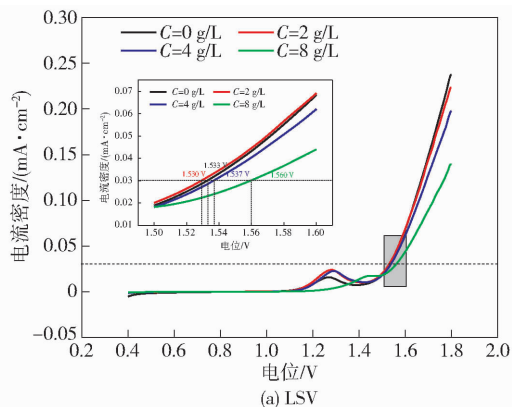


图4 不同C添加量下制备电极的电化学测试
Fig.4 Electrochemical test of preparing electrodes with different C additions

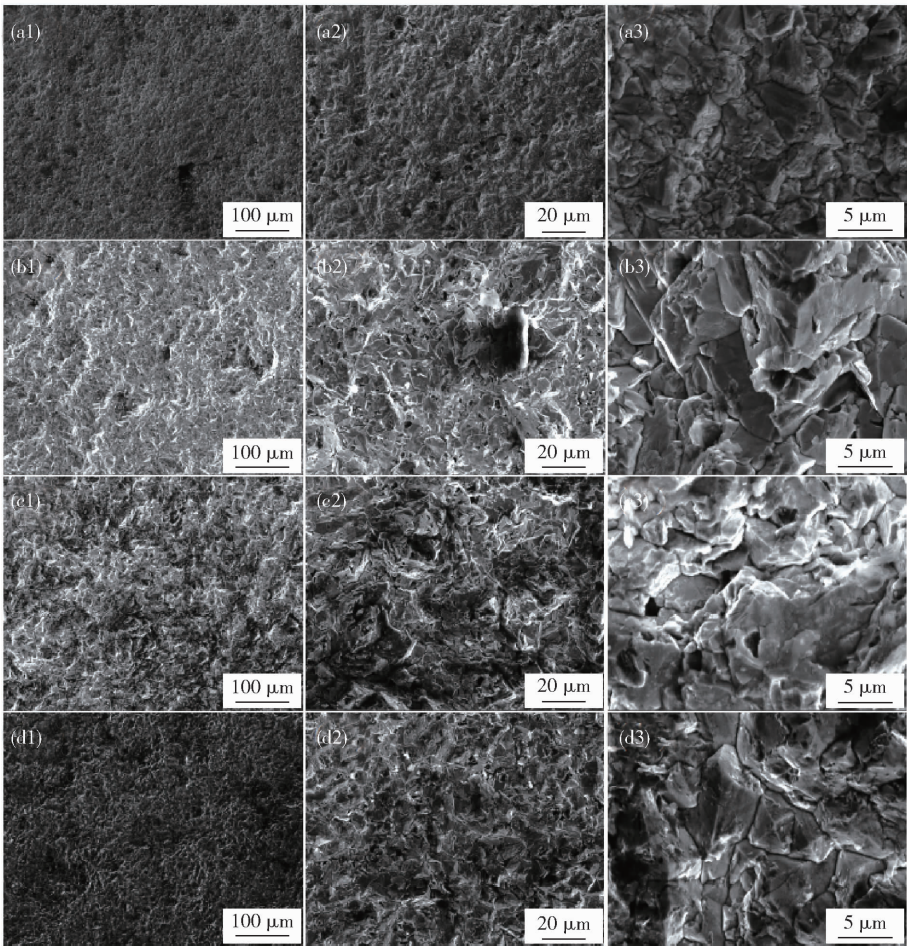
极的析氧电位最低为 1.530 V,此时二氧化铅的晶粒尺寸最合适,与 Sn-SbO_x 中间层的结合力最好。图 4(b)为恒电流极化曲线图,在 300 A/m² 电流密度条件下,随着 C 添加量的升高,电极两端电压先降低后升高,在 C 添加量为 2 g/L 时电压达到最低为 1.536 V,然后依次为 C = 0 g/L、C = 4 g/L、C = 8 g/L 时制备的电极,C = 8 g/L 时制备的电极的恒电流曲线中,则表现出比其他条件更大的电压为 1.550 V。较低的电压对应于实际生产过程中较低的槽电压,有利于节能降耗。图 4(c)为该组实验中不同电极样品的循环伏安特性曲线,CV 曲线所围成的面积越大,则表示其电极的活性表面积越大,从图中可以看出,各曲线围成的闭合图形中面积最大的为 C = 2 g/L 条件下制备的电极,其电催化活性最佳。图中在 1.400 V 处的峰主要为氧沉淀,伴随部分 Pb²⁺ 被氧化为 Pb⁴⁺,而在 0.850 V 处的峰对应于

二氧化铅被还原为硫酸铅。图 4(d)是不同电极试样的电化学交流阻抗谱曲线,可以看出,交流阻抗谱都显示出不同半径的圆弧,此外,发现随着 C 添加量的增加,圆弧半径逐渐变大,当 C 添加量为 8 g/L 时圆弧半径最大,当 C 添加量为 2 g/L 时圆弧半径为最小,较小的半圆弧表明其电子传输较为快速,催化活性最佳。

使用 Zview 软件并通过拟合电路对测试得到的 EIS 数据进行拟合,结果如表 1 所示。表中, R_s 为工作电极与参比电极之间的溶液电阻, R_t 表示电荷传递电阻, C 为电极表面的电容。从表 1 可以看出,电极 R_t 值在电积液 C 添加量为 2 g/L 时达到最小,最容易进行析氧反应。

2.2 石墨粉和 F 元素共同掺杂的影响

图 5 表示电积液不同 F 添加量下所制备电极的 SEM 图,可以看出四种镀层的表面形态均为不规则



(a1—a3) F = 0 g/L; (b1—b3) F = 0.1 g/L; (c1—c3) F = 0.2 g/L; (d1—d3) F = 0.4 g/L

图 5 不同 F 添加量下制备电极的 SEM 图

Fig. 5 SEM diagram of electrode preparation under different F additions

表 1 不同 C 添加量下制备电极的交流阻抗谱数据

Table 1 AC impedance spectrum data of prepared electrodes under different C additions

C 添加量	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_i/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
0 g/L	2.154×10^{-7}	15.26	1 082
2 g/L	6.023×10^{-7}	13.98	1 558
4 g/L	6.564×10^{-6}	16.04	1 356
8 g/L	5.236×10^{-7}	18.61	425

的红宝石形态。随着电沉积液中 F^- 添加量的增加,晶粒尺寸基本没有什么变化,但电沉积出来的样品表面花纹增多,导致二氧化铅层质地较脆,易脱落。

图 6 为电沉积液中不同 F 添加量条件下所制备电极的 XRD 分析及电极性能测试。图 6(a) XRD 分析展示了不同制备参数下镀层的物相组成及变化规律,其中, PbO_2 晶面取向为 (101) 和 (301) 的衍射峰强度随着 F^- 添加量的增加有了明显的增强,说明在电沉积液里添加 F^- 促进了 $\beta\text{-PbO}_2$ 的生成。

从图 6(b) 电积铜实验中可以看出,随着 F 离子添加量的增加,槽电压逐渐降低。当 $\text{F}^- = 0.1 \text{ g/L}$ 时,槽电压达到最低值 2.016 V。氟离子添加量为 0 g/L、0.4 g/L、0.2 g/L 时所制备电极对应的槽电压分别为 2.137 V、2.073 V、2.053 V。对于有色金属电极而言,槽电压会影响阴极产品的质量,过高的槽电压会降低电流效率,增加电耗,当电积液中 $\text{F}^- = 0.1 \text{ g/L}$ 时所制备电极样品电积铜性能效果最好。

将不同氟离子添加量的钛基镀层电极置于 1.530 mol/L H_2SO_4 和 1.000 mol/L NaCl 的混合溶液中,并施加 20 000 A/m² 的电流密度进行加速寿命测试,电解过程中槽电压随时间的变化情况如图 6(c) 所示。在加速腐蚀过程中发现不同 F 添加量对电极的耐蚀性并没有非常显著的影响,4 种电极的失效时间相差不是很大;随着电沉积液中 F 离子添加量的增加,阳极材料的耐蚀性先增强后减弱的小幅变化趋势,加速腐蚀寿命最好的为 F 添加量 0.1 g/L 条件下制备的钛基电极。

图 7 为电沉积液中不同 F 添加量下所制备电极的电化学测试。图 7(a) 为不同电极的阳极极化曲线,可以发现随着 F 添加量的升高,析氧电压呈现先降低后升高趋势,在 300 A/m² 的电流密度下, F 添加量为 0 g/L、0.4 g/L、0.2 g/L 对应的电极析氧电位分别为 1.530 V、1.527 V、1.521 V,当 F 添加量为 0.1

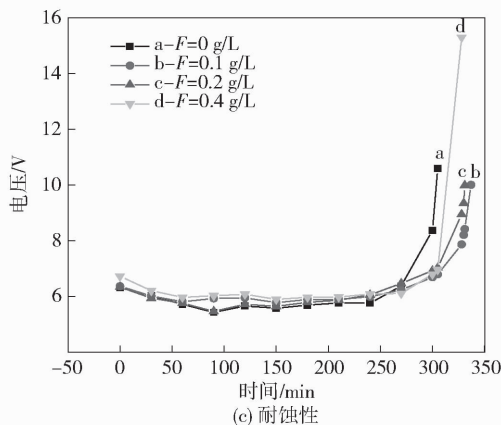
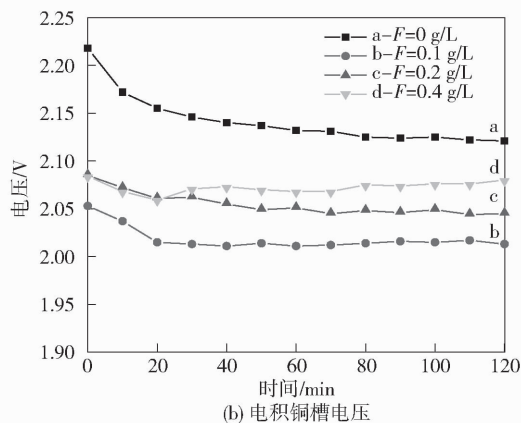
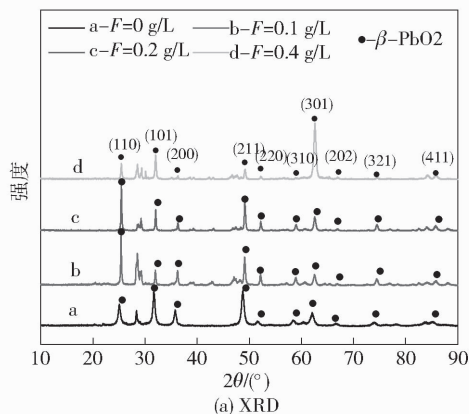


图 6 电沉积液中不同 F 添加量下所制备电极的 XRD 分析及电极性能测试

Fig. 6 XRD analysis and electrode performance test of electrodes prepared under different F additions in electrodeposition

g/L 时,所制备的电极具有最低的析氧电位,其数值为 1.517 V。这进一步说明了 F 添加量在一定范围内的升高对于提高电极催化性能具有重要影响。图 7(b) 为不同电极的恒电流极化曲线,在 300 A/m² 的电流密度条件下,随着 F 添加量的升高,电压呈现

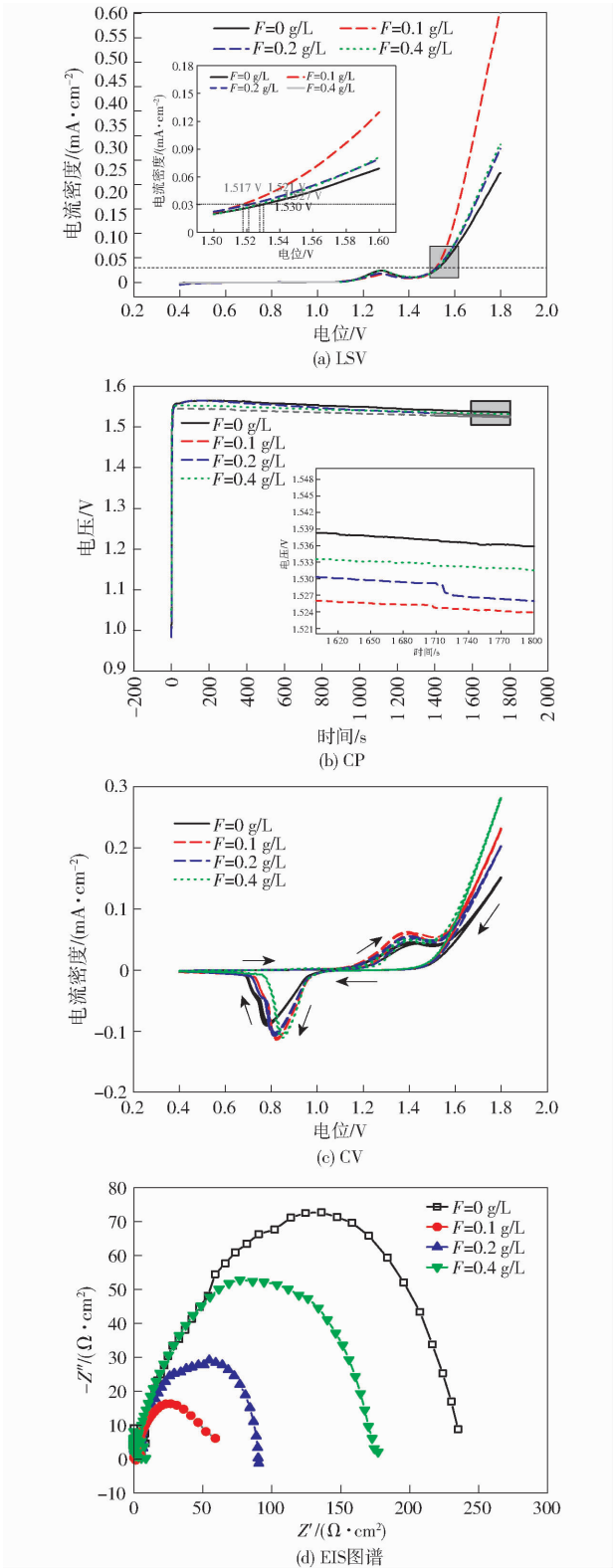


图 7 电积液中不同 F 添加量下所制备电极的电化学测试

Fig. 7 Electrochemical test of electrodes prepared with different F additions in electrolyte

先降低后升高的趋势,F 添加量为 0.1 g/L 时电压达到最低,F 添加量为 0 g/L 时电压最大。图 7(c) 为不同 F 添加量下制备的电极的循环伏安特性曲线, CV 曲线所围成的面积越大,则表示其电极的活性表面积越大,从图中可以看出,F 添加量为 0.1 g/L 的条件下所制备电极 CV 曲线围成的闭合图形面积最大,说明其电催化活性最佳;图中 1.400 V 处的峰主要为氧沉淀,对应部分 Pb^{2+} 被氧化为 Pb^{4+} ,而在 0.800 V 处的峰对应于二氧化铅被还原为硫酸铅。图 7(d) 为不同 F 添加量下所制备电极的电化学交流阻抗谱,所有电极的 EIS 曲线都表现为类似的、有着不同半径的圆弧;当 F 添加量为 0.1 g/L 时,圆弧半径明显小于其他 F 添加量下制备的电极,说明当 $F = 0.1 \text{ g/L}$ 条件下所制备的电极电子转移电阻最小,电荷转移速度最快,电极电催化活性最佳。

使用 Zview 软件对 EIS 实验数据进行拟合,结果见表 2,表中, R_s 为工作电极与参比电极之间的溶液电阻, R_t 表示电荷传递电阻, C 为电极表面的电容。从表 2 可以看出, R_t 值在 F 添加量为 0.1 g/L 时达到最小,说明其最容易进行析氧反应。

表 2 不同 F 添加量下制备电极的交流阻抗谱数据
Table 2 AC impedance spectrum data of electrodes prepared under different F additions

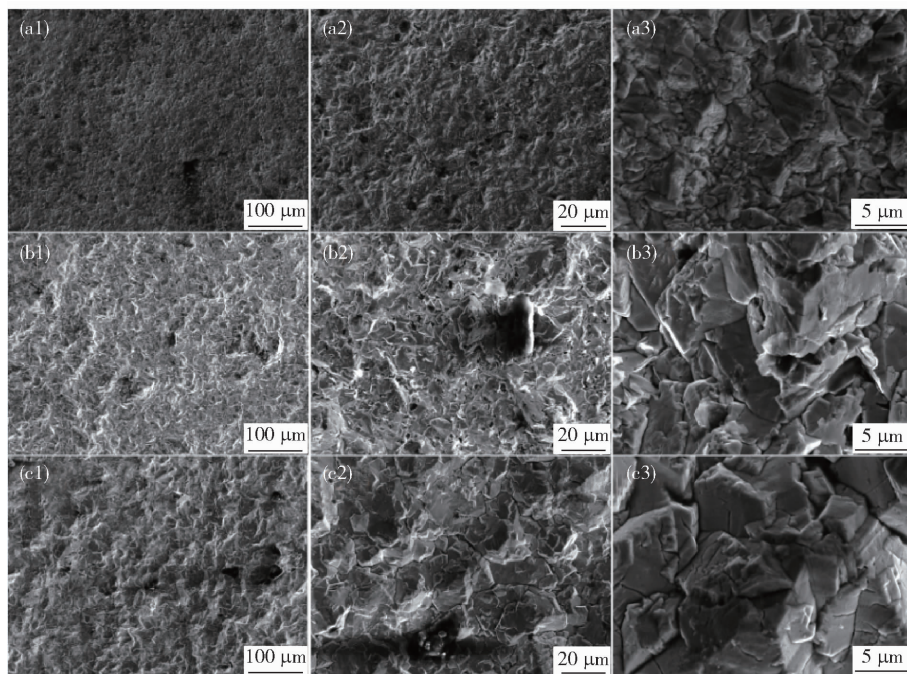
F 添加量	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
0 g/L	9.156×10^{-7}	17.27	1459
0.1 g/L	2.167×10^{-7}	12.64	3961
0.2 g/L	5.164×10^{-7}	17.03	2274
0.4 g/L	4.676×10^{-6}	17.10	3436

2.3 F 元素掺杂的影响

考虑电积液中只掺杂 2 g/L C、只掺杂 0.1 g/L F 离子、及掺杂 2 g/L C 和 0.1 g/L F 三种情况下所制备电极的微观结构变化、物相组成和电极电化性能。

图 8 表示电积液中不同掺杂成分下所制备电极的 SEM 图,可以看出三种镀层的表面形态均为不规则红宝石形态,只掺 F 的晶粒尺寸要比掺 C 和 C、F 共掺的晶粒尺寸要大。

图 9 为电积液中不同掺杂成分下所制备电极的 XRD 分析及电极性能测试结果。图 9(a) XRD 分析了不同掺杂制备参数下的镀层的物相组成及变化规



(a1—a3) 只掺 C; (b1—b3) C、F 共掺; (c1—c3) 只掺 F

图 8 不同掺杂下制备电极的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of electrodes prepared under different dopings

律,其中,掺杂 C 和 F 的样品在 PbO_2 晶面取向为 (110) 的衍射峰强度比单掺的效果要强。

从图 9(b) 电积铜实验中可以看出 C、F 共掺的槽电压要比单掺的槽电压要低,掺 C 元素的槽电压要比掺 F 元素的槽电压要低,当掺 C 和 F 时,槽电压最低为 2.016 V。槽电压由大到小分别为 2.193 V、2.137 V、2.016 V,掺杂种类分别对应 F、C、C + F。对于有色金属电极而言,槽电压会影响阴极产品的质量,过高的槽电压会降低电流效率,增加电耗,当掺杂 C + F 时电极样品效果最好。与传统的 Pb—Ca—Sn 阳极的槽电压相比,C、F 共掺阳极的槽电压降低了 10.3%^[28]。

将不同掺杂的钛基镀层电极置于 1.530 mol/L H_2SO_4 和 1.000 mol/L 的 NaCl 溶液中并施加 20 000 A/m^2 的电流密度进行加速寿命测试,电解过程中槽电压与时间的关系如图 9(c) 所示。在加速腐蚀过程中发现不同掺杂对电极的耐蚀性有非常显著的影响,3 种电极的失效时间相差不是很大,加速腐蚀寿命最好的为 C 和 F 共掺的钛基电极,单掺的耐蚀寿命没有共掺的耐蚀寿命长,掺 C 的耐蚀寿命要比掺 F 的寿命长。综上还是共掺 C、F 的钛基电极的耐蚀性效果最好。

图 10 为电积液中不同掺杂成分下所制备电极的电化学测试结果。图 10(a) 为不同电极的阳极极化曲线,可以发现在 300 A/m^2 的电流密度下,掺 C、掺 C 和 F、掺 F 对应的电极析氧电位分别为 1.530 V、1.517 V、1.556 V,当 C 和 F 共掺时,所制备的电极具有最低的析氧电位。这进一步说明了 C、F 共掺对于提高电极催化性能具有重要影响。图 10(b) 为不同电极的恒电流极化曲线,在 300 A/m^2 的电流密度条件下,可以发现 C、F 共掺时的电压最低,只掺 F 元素时电压最大。图 10(c) 为不同掺杂成分下所制备电极的循环伏安特性曲线,CV 曲线所围成的面积越大,则表示其电极的活性表面积越大,从图中可以看出,C、F 共掺的条件下所制备电极的 CV 曲线围成的闭合图形面积最大,说明 C、F 共掺时所制备电极电催化活性最佳;图中 1.400 V 处的峰主要为氧沉淀,对应部分 Pb^{2+} 被氧化为 Pb^{4+} ,在 0.800 V 处的峰对应于二氧化铅被还原为硫酸铅。图 10(d) 为不同掺杂成分下所制备电极的电化学交流阻抗谱,所有电极的 EIS 曲线都表现为类似的、有着不同半径的圆弧;C、F 共掺时所制备电极样品的圆弧半径明显小于只掺 C 和掺 F 下制备的电极,说明 C、F 共掺时所制备电极电子转移电阻最小,电荷转移速

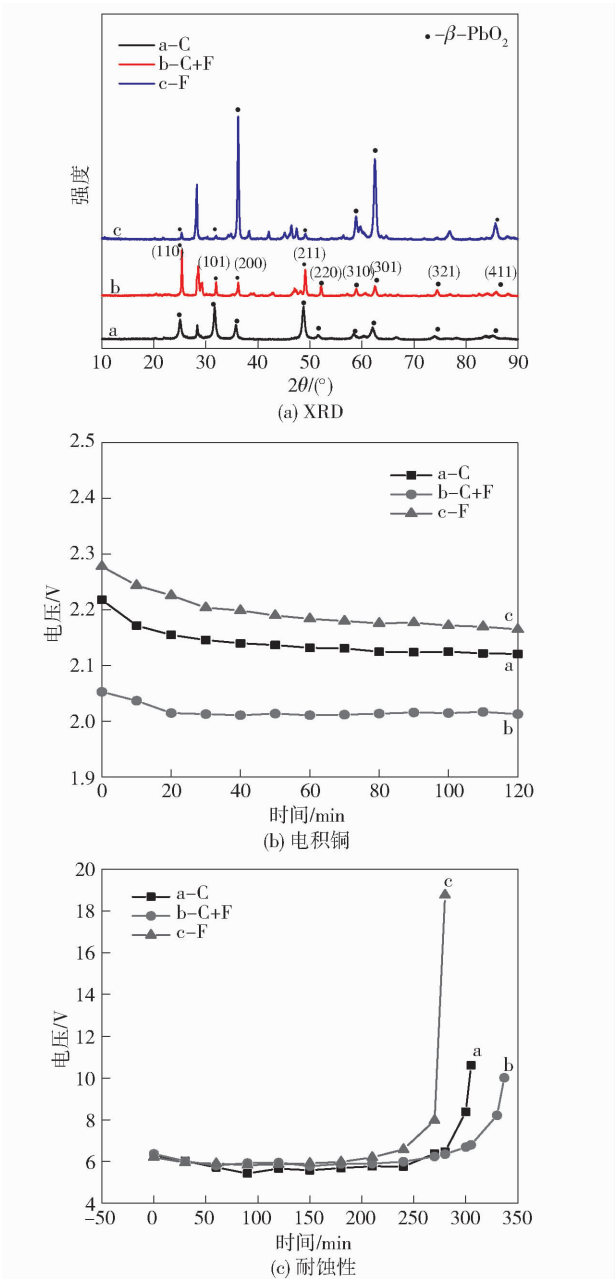


图 9 电积液中不同掺杂成分下所制备电极的 XRD 分析及电极性能测试

Fig. 9 XRD analysis and electrode performance test of electrodes prepared under different doping components in electrolyte

度最快,电催化活性最佳。

使用 Zview 软件对 EIS 实验数据进行拟合,结果见表 3。表中, R_s 为工作电极与参比电极之间的溶液电阻, R_t 表示电荷传递电阻, C 为电极表面的电容。从表 3 可以看出, R_t 值在 C、F 共掺时达到最小,

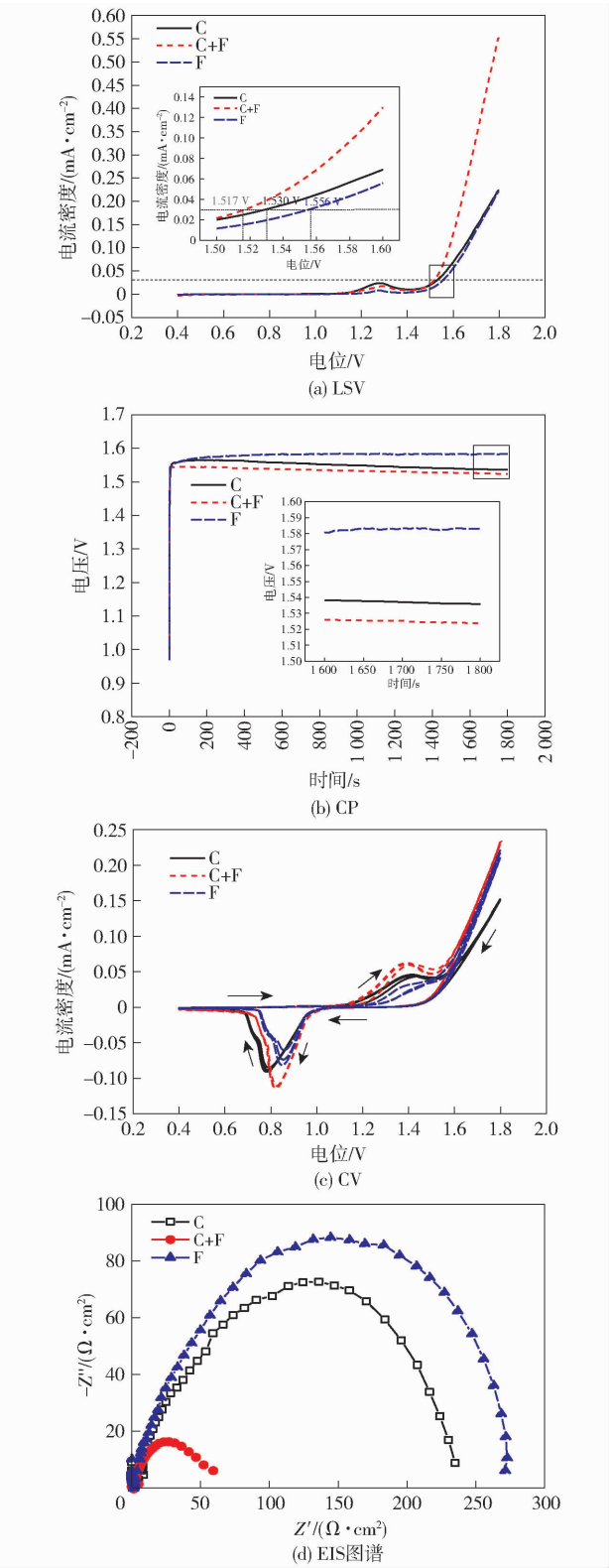


图 10 电积液中不同掺杂成分下所制备电极的电化学测试

Fig. 10 Electrochemical test of electrodes prepared under different doped components in electrolyte

说明其最容易进行析氧反应。

表 3 不同掺杂下制备电极的交流阻抗谱数据

Table 3 AC impedance spectra data of prepared electrodes under different doping

掺杂成分	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_i/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
2 g/L C	6.023×10^{-7}	13.98	1 558
2 g/L C + 0.1 g/L F	2.167×10^{-7}	12.64	3 961
0.1 g/L F	3.274×10^{-7}	15.54	1 286

3 结论

针对铅基阳极电积过程易腐蚀、易溶解问题,本文以钛为基体,锡锑金属氧化物作为中间层,二氧化铅作为最外层的活性层,制备了一种新型电极材料,并考察二氧化铅层掺杂石墨粉和氟对阳极电化学性能的影响,得到以下主要结论。

1)掺杂 C 元素使得 PbO₂ 层更加致密,当 C = 2 g/L 时,电积铜实验中槽电压最小,为 2.137 V,并且其耐蚀性在 4 种不同石墨粉掺杂中最好,样品失效时间达到了 305 min,综合当石墨粉的添加量为 2 g/L 时电镀出的阳极材料的效果最好。

2)掺杂 F 元素后,电极晶粒尺寸变化不大;当 F 离子添加量为 0.1 g/L 时,电积铜试验中槽电压最小,为 2.016 V,同时电极的失效时间差距不是很大,但还是 F = 0.1 g/L 时失效时间最长,综合考虑 0.1 g/L 的氟离子效果最好。

3)当电沉积液中只掺 0.1 g/L F 时,与只掺 C 和共掺 C + F 的相比,只掺 F 的晶粒尺寸要比掺 C 和 C、F 共掺的晶粒尺寸要大。当掺杂 C + F 时,电积铜实验中槽电压最小,比只是单掺的槽电压要低。在耐蚀性实验中,共掺的失效时间要比单掺 C 和单掺 F 的失效时间都要长,达到了 337 min。综合考虑,共掺 C、F 要比单掺 C 和单掺 F 电沉积出来的阳极样品效果要更好。

4)本研究制备的新型电极材料比传统 Pb-Ca-Sn 阳极的槽电压低 10.3%,并且在使用过程中不需要对铅泥进行清理。

[参考文献]

[1] 雷伟岩,李金贵,何齐升,等. 湿法炼锌除铁工艺研究进展[J]. 湿法冶金,2023,42(5):458-463,479.
LEI Weiyan, LI Jingui, HE Qisheng, et al. Research progress on wet zinc smelting and iron removal process [J]. Hydrometallurgy,

2023,42(5):458-463,479.

[2] 张海宝,陈燕杰,伏晓丹,等. 提高铜钴矿湿法冶金过程铜钴回收率的方法概述[J]. 铜业工程,2022(5):70-73.
ZHANG Haibao, CHEN Yanjie, FU Xiaodan, et al. Overview of methods to improve copper-cobalt recovery in hydrometallurgical processes in copper-cobalt mines [J]. Copper Engineering, 2022(5):70-73.
[3] 吴越,廖亚龙,嵇广雄,等. 黄铜矿湿法提取铜的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2022,47(5):10-21.
WU Yue, LIAO Yalong, JI Guangxiong, et al. Research progress on wet extraction of copper from chalcopyrite [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022,47(5):10-21.
[4] 张海宝,陈耿涛,章小兵,等. 提高铜电积电效率的方法与实践[J]. 有色冶金设计与研究,2017,38(5):24-26.
ZHANG Haibao, CHEN Gengtao, ZHANG Xiaobing, et al. Methods and practices for improving the efficiency of copper electrowinning currents [J]. Non-ferrous metallurgy design and research, 2017, 38(5):24-26.
[5] 何世伟. 低银铅合金基二氧化铅复合阳极的制备与性能[D]. 昆明理工大学,2017.
HE Shiwei. Preparation and properties of low-silver-lead alloy-based lead dioxide composite anode [D]. Kunming University of Science and Technology, 2017.
[6] 李洪山. 低银铅合金电极制备与性能研究[D]. 昆明理工大学,2017.
LI Hongshan. Preparation and performance of low-silver-lead alloy electrode [D]. Kunming University of Science and Technology, 2017.
[7] ELREFAEY A, GU Y, JAMES J D, et al. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells [J]. Engineering Failure Analysis, 2020, 108:104273.
[8] BEER H B. The invention and industrial development of metal anodes [J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(8):303c-308c.
[9] 申美玲. 可选铜电积阳极的研发及商业化[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(4):6-9.
SHEN Meiling. Research and development and commercialization of optional copper electric anode [J]. China Nonferrous Metallurgy,2014, 43(4):6-9.
[10] 王俊杰,梁玮,邵泽中. 钛基二氧化铅阳极板在电解液净化中的应用[J]. 铜业工程, 2022(2):59-62.
WANG Junjie, LIANG Wei, SHAO Zezhong. Application of titanium-based lead dioxide anode plate in electrolyte purification [J]. Copper industry engineering, 2022(2):59-62.
[11] 张弘梨. 湿法冶金用铅、钛基阳极的电化学性能及力学性能的研究[D]. 贵州:贵州大学,2017:45-46.
ZHANG Hongli. Research on the electrochemical properties and mechanical properties of lead and titanium-based anodes for wet metallurgy[D]. Guizhou University,2017:45-46.
[12] CHEN C, XU R, WANG X, et al. Controllable preparation of

- Ti/TiO₂-NTs/PbO₂-CNTs-MnO₂ layered composite materials with excellent electrocatalytic activity for the OER in acidic media [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25350-25362.
- [13] CHEN S, HE P, WANG X, et al. Co/Sm-modified Ti/PbO₂ anode for atrazine degradation: Effective electrocatalytic performance and degradation mechanism [J]. *Chemosphere*, 2021, 268:128799.
- [14] HU C, LIU J, ZHANG M, et al. A novel CF/Ti/β-PbO₂ composite anode for zinc electrowinning: preparation, electrochemical properties and application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(3):1403-1418.
- [15] LAN H, TAO Q, MA N, et al. Electrochemical oxidation of lamivudine using graphene oxide and Yb co-modified PbO₂ electrodes: characterization, influencing factors and degradation mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301:121856.
- [16] WANG X, WANG J, JIANG W, et al. MnCo₂O₄ decorating porous PbO₂ composite with enhanced activity and durability for acidic water oxidation [J]. *Fuel*, 2023, 338:127344.
- [17] WANG X, XU R, FENG S, et al. Facile one-step synthesis of a Co₃O₄- and CNT-doped 3D-Ti/PbO₂ electrode with a high surface for zinc electrowinning [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 199:105529.
- [18] YAO Y, HUANG C, YANG Y, et al. Electrochemical removal of thiamethoxam using three-dimensional porous PbO₂-CeO₂ composite electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:960-970.
- [19] DAI Q, ZHOU J, WENG M, et al. Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified Pb O₂ electrode: Degradation and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166: 109-116.
- [20] DE FIGUEREDO F A A, DE SOUZA LUCAS F W, FILL T P, et al. Insights into electrodegradation mechanism of tebuconazole pesticide on Bi-doped PbO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 278-286.
- [21] CAO J, ZHAO H, CAO F, et al. The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 7870-7876.
- [22] TONG S P, MA C A, FENG H. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(6):3002.
- [23] CONG Y, WU Z. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(8):3442-3446.
- [24] AI S, GAO M, ZHANG W, et al. Preparation of fluorine-doped lead dioxide modified electrodes for electroanalytical applications [J]. *Electroanalysis*, 2010, 15(17):1403-1409.
- [25] FENG J, JOHNSON D C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions Fe-doped Beta-lead dioxide electrode-positied on noble metals [J]. *Cheminform*, 1990, 137:507-510.
- [26] CHEN B, WANG S, LIU J, et al. Corrosion resistance mechanism of a novel porous Ti/Sn-Sb-RuO_x/β-PbO₂ anode for zinc electrowinning [J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 136-144.
- [27] CHANG L, CHEN B, QIAO H, et al. Study of the effects of pretreatment processing on the properties of metal oxide coatings on Ti-based sheet [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(3): 033501-033508.
- [28] 郭俊杰. 双脉冲电沉积二氧化铅复合电极的制备及其电化学性能研究[D]. 昆明理工大学, 2024.
- GUO Junjie. Research on the preparation of double-pulse electrodeposited lead dioxide composite electrode and its electrochemical properties [D]. Kunming University of Science and Technology, 2024.

Preparation and electrochemical properties of Ti/Sn-SbO_x/doped graphite powder-F-β-PbO₂ electrode

ZHANG Daxin^{1,2}, SHAN Ruheng^{1,2}, YUAN Zhuang³, CHEN Buming^{1,2,3}, HUANG Hui^{1,2,3},
GUO Zhongcheng^{1,2,3}

(1. Kunming Hendera Science and Technology Co., Ltd., Kunming 650106, China;

2. Research Center of Metallurgical Electrode Materials Engineering Technology, Kunming 650106, China;

3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In the process of electrodeposition, due to chlorine ions, sulphate radical ions, etc. in the electrodeposition, the traditional lead alloy anode is easily corroded, resulting in the thinning and perforation of the electrode plate, and the life-time is greatly shortened. Some literatures showed that titanium-based anode materials have greater strength and strong corrosion resistance, and the doping of graphite in the electrode can enhance the dense and hard characteristics, thereby improving its corrosion resistance and conductivity. This study proposes to prepare a new type of electrode material with titanium as the substrate, tin antimony metal oxide as the intermediate

layer, and lead dioxide as the outermost active layer, and investigation the effect of graphite powder and fluorine doped in the lead dioxide layer on the electrochemical properties of anode. The results showed that doping C element makes the PbO_2 layer more dense. When $C = 2 \text{ g/L}$, the cell voltage in the electrolytic copper experiment reaches the minimum value of 2.137 V , and its corrosion resistance is the best, and the sample failure time reaches 305 min ; after doping F element, the size of the electrode grain does not change much, and when the addition amount of F ion is 0.1 g/L , the cell voltage in the electrolytic copper test reaches the minimum value of 2.016 V , and the failure time is the longest; the effect of co-doping C and F is better than single-doping C and single-doping F, and the failure time reaches 337 min . The cell voltage of the new electrode material prepared is 10.3% lower than that of the traditional $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ anode, and there is no need to clean the lead mud during use. The results can provide a reference for the goal of high current efficiency, good corrosion resistance and long life of the anode in the process of metal electrolysis.

Key words: electrodeposition; composite electrode; titanium-based electrode; PbO_2 ; C doping; F doping; corrosion resistance; anode life

我国加强关于稀土相关物项出口管制

10月9日,根据相关法律法规,为维护国家安全和利益、履行防扩散等国际义务,经中国国务院批准,商务部与海关总署公布了对部分稀土设备和原辅料相关物项、部分中重稀土相关物项实施出口管制的决定。同时,商务部还公布了对含有中国成分的部分境外稀土相关物项、稀土相关技术实施出口管制的决定。

商务部新闻发言人表示,中方发布了关于稀土等相关物项的出口管制措施,这是中国政府依据法律法规,完善自身出口管制体系的正当做法。当前世界局势动荡不安,军事冲突时有发生,中方注意到中重稀土相关物项在军事领域有重要应用。中国是负责任大国,依法对相关物项实施出口管制,目的是更好维护世界和平与地区稳定,履行防扩散等国际义务。

中国的出口管制不是禁止出口,对符合规定的申请将予以许可。在措施公布前,中方已通过双边出口管制对话机制向各有关国家和地区作了通报。中方愿与各国加强出口管制对话交流,更好维护全球产业链供应链安全稳定。后续,中国政府将依法依规开展许可审查,对符合规定的申请予以许可,同时,积极考虑适用通用许可、许可豁免等多种便利化措施,有效促进合规贸易。

据了解,美东时间10月10日,美方宣布,针对中方采取的稀土等相关物项出口管制,将对中方加征 100% 关税,并对所有关键软件实施出口管制。

对此,商务部新闻发言人表示,美方有关表态是典型的“双重标准”。长期以来,美方泛化国家安全,滥用出口管制,对华采取歧视性做法,对半导体设备、芯片等众多产品实施单边长臂管辖措施。美方管制清单物项超过 3000 项,而中方出口管制清单物项仅 900 余项。美方使用出口管制最低含量规则由来已久,低至 0% 。美方相关举措严重损害企业正当合法权益,严重冲击国际经贸秩序,严重破坏全球产供应链安全稳定。

(资料来源:中国有色金属报)