

低银含量铅合金 电极制备与性能研究

周生刚 徐阳 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2018

前 言

电解作为一种重要的生产技术手段，广泛应用于化工、冶金、环保、能源开发等基础工业。电解过程的进行离不开电极材料，特别是对电化学工业和电冶金工业而言，产品的质量及相关的技术经济指标在很大程度上取决于阳极材料的性能。尽管阳极材料不断地推陈出新，但该领域最广泛使用的仍为成本低、电化学性能良好和易加工可回收的 Pb-Ag 合金阳极。然而该电极还存在传统制备方法所难以解决的诸多弊病，如强度低、内阻大、能耗高等。为此，寻找一种新型制备方法来提高 Pb-Ag 合金阳极综合性能是湿法冶金和电化学领域一直竞相发展的重要课题。目前对 Pb-Ag 合金阳极的研究较多围绕着多元铅基合金的配比，而忽略了合金内在结构与性能的关联。均匀细小致密的组织结构能加速阳极内部的电子传输，从而降低电阻，使得阳极的综合性能得到不同程度的提升，进而达到节能降耗的目的。

本书创新性地提出制备 Pb-Ag 合金阳极材料的新工艺思路，合理结合超声波细晶技术与大塑性变形这两种工艺，分两步多重细化合金晶粒组织，达到一般工艺难以达到的细化程度，大大拓宽了调控晶粒尺寸的范围，同时此工艺还强化了合金基体，解决因铅合金质软易变形而导致极板短路的问题，这为制备低成本、高性能、节能型电极提供新道路，具有重要的现实意义。这不但在经济、环境方面取得了可喜的效果，还填补了晶粒组织与性能方面理论基础的不足，有利于日后此工艺的扩大化生产及工业化应用。作者通过对 Pb-Ag 合金进行超声波法、等通道转角法、室

温轧制、冷轧和超声波+轧制法 5 种细晶工艺方法,借助光学金相显微镜、电阻仪、电化学工作站、扫描电子显微镜、显微硬度测试仪、工作站等分析测试仪器系统地研究了 Pb-Ag 合金的力学特性、导电性、组织结构、阳极的电化学综合性能以及铅系难混溶合金固液界面能计算模型,希望通过调节工艺参数和模型模拟参数来获得适宜的晶粒尺寸、结构以及形核中的晶界能等重要热力学信息,从而达到控制性能的目的。这种新工艺对开发高性能、低成本、易成型加工的铅合金电极具有重要的科学意义。同时强调,铅合金阳极材料也是一项发展中的技术,它的应用范围将不断扩大,其理论与实践也将进一步丰富和完善。

与本书密切相关的研究课题有:国家自然科学基金项目“多能场作用下低银含量铅合金电极的可控成型及其电化学性能研究”(项目编号:51201080)。本书的出版得到了云南省科技厅和昆明理工大学的大力支持。在编写过程中,还得到了云南省新材料制备与加工重点实验室和昆明理工大学材料复合技术研究所全体同仁的大力支持和帮助,统稿时得到了红河学院孙丽达老师的大力支持,在此一并向他们表示由衷的感谢。

本书由周生刚副教授执笔撰写,实验及分析内容由徐阳博士研究生、李洪山博士认真统稿,硕士研究生焦增凯、泉贵岭、马双双、彭斌、罗开亮在各章节整理过程中做了相应贡献。由于作者水平有限,书中欠妥之处,恳请各位读者不吝赐教。

作 者

2018 年 1 月 20 日

目 录

0 绪论	1
参考文献	11
第1章 超声波凝固与塑性变形方法细化晶粒尺寸	18
1.1 晶粒细化技术	18
1.2 外加电磁超声波等物理能量场处理技术	18
1.2.1 外加电流凝固处理技术	19
1.2.2 外加磁场凝固处理技术	21
1.2.3 外加超声凝固处理技术	22
1.3 大塑性变形技术	23
1.3.1 等通道转角挤压技术	24
1.3.2 大应变轧制法	26
1.3.3 累积叠轧法	27
1.3.4 高压扭转法	28
1.3.5 搅拌摩擦加工技术	30
1.3.6 多向锻造	30
1.4 超细晶材料性能研究	32
1.4.1 力学性能	32
1.4.2 超塑性	32
1.4.3 热稳定性	33
1.4.4 磁学与电学性能	34
1.4.5 耐蚀性能	35
参考文献	36
第2章 Pb-Ag 合金阳极的制备及性能表征方法	41
2.1 实验材料与设备	41
2.1.1 实验设备与仪器	41
2.1.2 实验材料与试剂	42

2.2 实验研究方案和技术路线	43
2.2.1 超声波细晶法	43
2.2.2 等通道转角法	46
2.2.3 轧制和超声波+轧制法	48
2.3 样品的表征与分析测试方法	50
2.3.1 金相显微特征与组织结构	50
2.3.2 导电性能测试	53
2.3.3 电化学性能测试	54
2.3.4 显微硬度测试	60
参考文献	63
 第3章 铅银合金电极的阳极组织与性能分析	65
3.1 超声波凝固法制备铅银合金阳极样品	65
3.1.1 实验方案选择	66
3.1.2 超声温度的选择	66
3.1.3 实验样品的显微组织观察与分析	66
3.1.4 超声样品的导电性能测试分析	69
3.1.5 合金的电化学特性研究	73
3.2 等通道角挤压法 (EACP) 制备铅银合金电极	76
3.2.1 制备过程	76
3.2.2 显微组织观察与分析	77
3.2.3 合金样品导电性能的分析	80
3.2.4 电化学性能分析	84
3.3 室温轧制和低温轧制制备铅银合金阳极	86
3.3.1 显微组织研究	88
3.3.2 电阻率测试与分析	91
3.3.3 电化学性能测试与分析	93
3.4 超声波加轧制法制备铅银合金阳极	98
3.4.1 显微组织观测	98
3.4.2 电阻率测试与分析	100
3.4.3 电化学性能测试与分析	102
3.5 本章小结	107
参考文献	107
 第4章 各种制备方法的性能分析与工艺优化	108
4.1 各工艺过程参数和实验样品性能的比较	108

4.2 SEM 形貌分析与比较	109
4.3 Tafel 测试与分析	110
4.4 各工艺路线 η - $\lg i$ 图拟合的对比与分析	111
4.5 合金的显微硬度测试比较结果	114
4.6 合金材料的平均晶粒度对铅银合金性能的影响	115
4.7 本章小结	118
第 5 章 第一性原理方法研究与界面能计算	120
5.1 第一性原理方法研究合金中的位点偏好效应及影响	120
5.1.1 理论方法	122
5.1.2 结果与讨论	123
5.1.3 结论	134
5.2 铅铜二元非混溶体系的固液界面能计算	134
5.2.1 模型、计算方法与公式推导	135
5.2.2 计算值与相关实验数据的比较	140
5.2.3 结论	143
5.3 本章小结	144
参考文献	144

0 绪 论

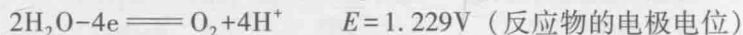
金属的冶炼可分为火法冶炼和湿法冶炼。火法冶炼又叫干式冶金，就是把含金属的矿石与添加物放入炉中高温加热使其熔融反应分离出粗金属后再进行精炼。湿法冶炼则是把矿石溶于酸、碱、盐的水溶液中，再通过水溶液电解方法获得金属，主要用于低品位、难熔等矿石。当前的各行各业都离不开有色（稀有）金属材料的应用，有色金属的冶炼成为社会发展的重要基础。而有色金属冶炼中，火法冶金除消耗能量较多，矿物利用率低之外，也比较难以得到高纯金属，环境污染也大。采用湿法冶金可处理含多种金属的低品位矿物及用于金属回收，比较容易获得高纯金属，污染相对较少、资源利用效率很高。然而湿法冶金电能消耗甚大，为此节能问题常常成为生产过程需要考虑的重要经济指标。

以湿法电解炼锌（电积锌）来说，世界上锌的年产量已超过 1000 万吨，锌的使用则仅次于铅和铜。我国电解锌产量在 2009 年已达到约 436 万吨，而 2015 年 10 月，根据国家发改委网站统计全国 2015 年 10 月份有色金属行业运行情况报告显示我国 2015 年 1~10 月锌产量 516 万吨，比上年同期增长 8%，已连续多年保持产量世界第一位。电解锌技术自 20 世纪早期开始进入工业化生产以来，已得到推广应用，该方法产量大、效率高、污染少，金属综合回收效果突出，电积锌产量已占到当今全世界锌总产量的 85%~90%。我国电解锌与总锌生产量比 2004 年就已超出 72%^[1,2]。

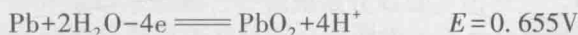
根据电沉积过程的基本原理：

（1）阳极过程：

假定阳极上失去电子，可能发生如下两种阳极反应：

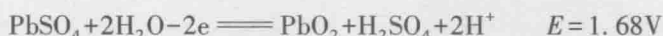
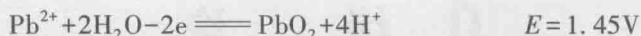


两种反应相比较，因铅的电极电位更负，与阳极亲和力更强，更易失去电子而被氧化，变成离子进入电解液或吸附氧原子在阳极表面形成致密氧化物膜层，阻止铅基体继续溶解。阳极电位达到 0.65V 时，Pb 发生反应

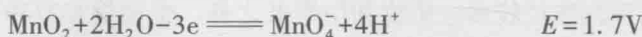
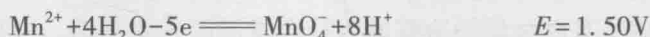
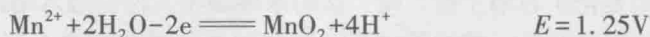


此时生成的 PbO_2 构成致密保护层。

当电极电位超过 1.45V 时, 电解液中 Pb^{2+} 和 PbSO_4 会发生如下反应变成 PbO_2 。



而正常电沉积过程中, 阳极的电位可以达到 1.9~2.0V, 所以阳极覆盖物将主要由 PbO_2 所构成, 此时阳极反应主要是分解水同时释放氧气。此外, 若电解液含有 Mn^{2+} 、 Cl^- 离子时, 会发生下列反应:



因氯离子的存在而产生的氯气会腐蚀阳极板和污染车间。

(2) 阴极过程:

锌与氢气在阴极析出过程: 当电解液含有的杂质元素较少时, 阴极放电离子只有 Zn^{2+} 和 H^+ 。含锌 50~60g/L, 含 H_2SO_4 110~120g/L 的电解液在 30~40℃ 条件下 (一般电解过程浓度和温度范围), $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.7656\text{V}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}} = 0.0233\text{V}$ 。

理论上讲, 氢离子将会优先于锌离子放电析出。不过在实际环境下氢离子在金属电极上有很高的过电位, 锌的过电位较低 (0.02~0.03)。由过电位公式

$$\eta_{\text{H}^+} = a + b \lg D_k \quad (0-1)$$

式中 a ——常数, 由阴极状态决定 (主要因素);

b ——常数, 随温度变化, 一般取 0.11~0.12;

D_k ——电流密度。

在电流密度 D_k 取 $600\text{A}/\text{m}^2$ 时, $\eta_{\text{H}^+} = 1.24 + 0.113 \times \lg 600 = 1.554\text{V}$;

而 H^+ 的析出电位为, $E_{\text{H}^+ \text{析出}} = 0.0233 - 1.544 = -1.53\text{V}$;

此时 Zn^{2+} 的析出电位, $E_{\text{Zn}^{2+} \text{析出}} = -0.7656 - 0.03 = -0.7956\text{V}$ 。

所以在锌电解过程中阴极上将主要发生 Zn^{2+} 的放电, 产生金属锌的沉积^[3-6]。

电积锌过程中, 电解液主要成分是硫酸锌、硫酸水溶液和微量杂质。资料显示, 一般所采用的电沉积锌方法生产的每吨锌的电能消耗达到 3800~4200kW·h, 从硫化锌矿经焙烧浸出, 直至获得电解锌的总能耗大约为 $50 \times 10^9 \text{J/t}$ 。

H. H. Kellogg 公司曾对 10 个湿法炼锌厂作了各工序能耗的平均值统计（如表 0-1 所示）^[7]。

表 0-1 电沉积锌各生产工序的能耗对比

工序	焙烧	制酸	浸出、净液	电积	熔铸	其他
能耗 (10^9)/J · t ⁻¹	1.32	2.67	3.74	39.75	1.51	1.30
比例/%	2.71	5.32	7.13	79.39	3.11	2.52

表 0-1 显示，锌电沉积阶段吨锌能耗占 79.4%。每生产 1t 电积锌所耗电能可按下式计算：

$$W = \frac{\text{实际消耗电量}}{\text{析出锌产量}} = \frac{1000UnIt}{qnIt\eta} = \frac{1000U}{q\eta} = \frac{820U}{\eta} \quad (0-2)$$

式中 W ——每吨 Zn 电能消耗，W · h/t；

I ——槽电流，A；

t ——电沉积小时数，h；

n ——电解槽数；

U ——槽电压，V；

q ——电化当量（约 1.2198g/(A · h)）；

η ——电流效率，%^[8]。

从上式中可看出电能消耗与槽电压成正比，并随电流效率提高而下降。

电流效率是电积锌工业重要指标，其计算公式为：

$$\eta = \frac{Q}{qITn} \quad (0-3)$$

其中， Q ——锌的日产量，t；

q ——锌的电化学当量，g/(A · h)；

I ——电沉积电流，A；

T ——电锌的析出周期，h；

n ——电解槽数量。

提高电流效率必须综合考虑各方面的因素。目前在湿法炼锌中，其电解效率一般在 90% 左右^[9]。

关于电积锌的电流密度与电流效率，蒋良兴^[10]等系统研究了处在多种电流密度下工作的铅合金阳极的电化学性能，表明平行板式合金阳极的电流密度及其在电极表面的分布情况将直接影响析氧过电位、表面物相构成、电解池的腐蚀速

率、电流效率、阳极泥量及阴极锌质量，而电流密度是可以提升电流效率的主要手段。极板上的电流密度和分布通常与阳极基体微结构、电导率、形状大小、表面平整度等因素有关。找到适合阳极材料，并对上述参数综合调控，有望提高电流效率。

在实际生产中对析锌电流效率的影响因素还有：

(1) 电解液中所含杂质种类及数量：当镍、铜及钴含量较高时阴极析出的锌将呈多孔海绵状，严重情况下会出现大孔洞及发生烧板现象，还会使电流效率下降。铜钴、镍含量要小于 0.5g/L、3~5g/L 和 1mg/L。As、Sb、Ge、Se、Te 杂质，析出锌呈球、条纹疏松态，降低电流效率。As、Sb、Ge 的含量要低于 0.1mg/L，Se 和 Te 要低于 0.02~0.03g/L。Fe、Cr、Pb 的影响比较小。铁在阳极和阴极分别以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在，含量低于 2~5mg/L。Cr 和 Pb 比 Zn 电极电位高，如电流效率对 Cr 和 Pb 来说影响较小，但在阴极析出就会降低析出锌的质量。

(2) 当温度较高时影响阴极析氢超电位，锌析出量下降，从而使电流效率降低。一般要求在 30~40°C 下进行电解。

(3) pH 值（与锌含量和锌酸比有关），提高酸度可使电阻率降低，但同时电流效率也会下降。

(4) 阴极锌产品形态：阴极上锌的表面粗糙度较大时，因其总表面积增加而平均电流密度下降，这时析氢过电位下降，锌析出相对量减少，电流效率降低，延长了生产周期，产率下降；阴极表面的粗糙不平发展至突出的枝晶团会加剧电流分布不均匀，突出部位过度生长后导致阴阳极接触而短路。

(5) 阴极锌析出产品质量与杂质控制：1) 产出疏松、黑色多孔的海绵状锌表明物理质量不好，因其表面积较大易产生返溶现象，使电耗增高并降低电流效率。其内在机理则是杂质的存在会导致较多氢产生，即阴极杂质析出→析氢过电压下降→较多氢析出→气泡导致析出锌疏松→阴极表面 H^+ 浓度下降；如果该状况加剧，将促使已沉积锌的反溶和水解，表面可形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 包在析出锌上，这就是深色疏松的海绵锌。2) 对于析出锌所含杂质控制，Cu、Fe、Cd 均较容易实现，Pb 较难控制。铅的不易控制正是因其来自铅合金阳极板的溶解，而对阳极有较大影响的是电解液含氯和工作温度。在生产实践中人们发现 PbO_2 可与 MnO_2 形成较坚固的阳极膜并能促使悬浮 PbO_2 粒子沉淀，从而减少铅在阴极析出。为此常采用定期掏槽、刷阳极等方法降低阴极产品的含铅量。此外碳酸锶在硫酸液中容易生成硫酸锶，其可与晶格参数相近的硫酸铅易形成极不易溶解的混晶沉淀于槽底来减少阴极铅含量，添加碳酸锶 0.4g/L 时可使阴极电沉积锌产品中的含铅量下降到 0.0038%~0.0045%，不过该措施的不足之处是添加物的价格昂贵。

槽电压指电解槽直流电流入点与流出点间的电压。作用是克服电解过程中

的阻力、补偿电解中的电压损失。它是电解过程的重要指标，槽电压的计算公式一般为

$$U = IR = \frac{I\rho l}{s} = D_k \rho l \quad (0-4)$$

式中 I ——电流，A；

D_k ——电流密度，A/cm²；

ρ ——比电阻，Ω·cm；

l ——极间距，cm。

槽电压与电耗成正比、与电流效率成反比。槽电压主要由 ZnSO₄ 分解电压、电极过电位、电解液电阻压降、电极与引线电阻压降、阳极泥电压降等组成。槽电压中硫酸锌分解电压大约占到 75%^[11]，阴极过电位为 20~30mV，阳极过电压则占到阳极总压降约 46%，占槽电压的 43%，是无功电能消耗的主体部分。所以阳极析氧过电位影响较大，获得较低析氧过电位的电解阳极就显得极有意义。此外，提高电液温度虽可降低槽电压，但因阴极产品质量要求和电流效率的制约升温范围只能在较小幅度内。缩短极板间距离可降低槽电压，减小电液电阻，距离每缩短 10mm 每吨锌约可节电 60kW·h/t；工业生产中采用的同极距一般为 62mm；加上需预留的锌沉积厚度使其可下降空间非常有限。缩短阳极清扫周期，降低阳极表面膜层的电阻；保持铜导电头表面光洁以改善极板与导电头连接、减小导电梁接触电阻，这些措施也在某种程度上可以降低槽电压。对于电流密度与降低槽电压节能，有计算显示电流密度由 0.043A/cm² 减至 0.035A/cm² 可使吨锌产量的平均电能消耗降低 130kW·h，然而减小电流密度会使锌产率下降，设备成本升高。电流密度的调整幅度受到限制。

想要实现电沉积过程中的节能降耗，从影响槽电压、电流效率等的因素来说，开发适合的阳极材料显然很关键。

电极在整个电化学体系中处于核心位置，寻找和制备高性能电极材料始终是电化学反应体系中的一个至关重要的课题。对于非消耗性的阴极材料，由于阳极更容易发生氧化，更易损耗失效，因此阳极的选择有更多的限制。在现代湿法冶金过程中，阳极材料的选择对提高阴极产品质量和节约能源，降低生产材料的消耗，控制生产成本都有极其重要的作用。随着科学技术的进步和社会生活及生产实践的发展，在湿法冶金领域开发和制备综合性能优异的阳极材料也始终有着广阔的需求^[12]。用电极专家张招贤的话来说：“电解方法提炼金属的最大困难是如何选择阳极。理想的阳极要满足导电性、化学稳定性、耐蚀性及良好的催化活性，同时寿命长，具有低的过电位与槽电压，即可实现节能降耗的目的。”^[13] 开发和寻求综合性能表现优异的阳极材料始终是合金阳极研究的热点。当前，湿法冶金领域常见阳极材料是如下五种：铅基合金阳极、钛涂层阳极、磁性氧化铁阳

极、石墨与铂族氧化物阳极等^[14]。然而钛基体的涂层阳极常会因基底钛的氧化或涂层脱落和反应产物在电极表面吸附而被“毒化”从而引起其失效或缩短工作寿命；氧化铁磁性电极的质脆和耐蚀较差特点难以制作大尺寸电极板；作阳极的石墨的强度不足；贵金属氧化物铂阳极的价格昂贵，也不适宜大电流密度下工作，因为这使其变得容易溶解从而被快速消耗掉；这几种电极并没有得以广泛应用。

铅银合金阳极一直是电解工业首选的阳极材料，在电解领域的大规模应用已经超过 50 年。其良好的电化学稳定性、低成本及容易回收利用等特点，使得无论在当前还是今后可能相当长的时间内都难以被替代，尤其是在电解锌和镍、铜等领域，铅银合金阳极几乎占据独一无二的角色^[15-17]。不过目前广泛用于电解冶金领域的铅银合金电极仍需解决以下问题；（1）电极成本偏高，以典型的含 1% Ag（质量分数）铅银合金为例，按铅银的价格比，一块阳极板中银的用量占材料成本约 70%；（2）析氧过电位较高，约 0.86~1.0V，占到阳极电位的 1/3，氧气析出困难，电能无功损耗可占总能耗的 30%^[18]；（3）阳极板电流分布不均匀，容易造成局部过热和加速腐蚀，导致极板强度降低，从而发生蠕变和弯曲变形，引起极板间短路，缩短阳极寿命，提高人工和材料成本^[19,20]。

国内外研究人员针对上述阳极在实际应用中的问题，并提出了各种方案，一是添加其他合金（Sn、Ca、Sr、Bi 等）元素^[21-24]和稀土（Ce、Sm、Yb、Tb 等）^[25,26]元素进行多元合金化，同时降低合金中银含量，再经一般的铸造或轧制成型来提高铅银合金的力学的和电化学的综合性能。研究表明采用多元铅银合金的阳极的电化学活性、强度和耐腐蚀性与传统铅银合金电极比较，Ca 的添加对力学性能的提高有明显助益并能降低阳极电位，但是 Ca 含量的增加会导致耐蚀性下降。Co 的添加可以显著降低阳极电压，节能和阳极寿命在一定条件下都可提高。不过 Co 难溶于 Pb，难以形成合金。其中 PbCaAg 阳极的开发相对比较成熟，但因成本和产品回收等问题尚未得到推广应用；此外还有采用电化学沉积和涂覆等方法，以铅和铅银合金为基体，在其上复合电化学活性的贵金属氧化物（RuO₂、IrO₂等）^[27-29]或 PbO₂来提高表面活性，不过在成本和产品使用寿命、稳定性等上一一直未能得到有效解决，制约了其发展。因而，制备和开发具有优异的综合电化学性能并具有低成本和节能特点的铅银合金阳极，解决现有铅合金研究的不足，始终是该领域有吸引力的目标^[30,31]，这对于降低能耗、节约能源、提高效益等都有着重要的意义。

尺寸稳定阳极也称不溶性阳极是在 20 世纪 60 年代中期至氯碱工业中发展而来。由于钛基板具有较高的强度和形状尺寸稳定性，在钛基体上使用了 RuO₂等含电催化性的贵金属；钛基体在有氯生成环境下拥有抗腐蚀能力，使该种电极能够在工作寿命内保持其尺寸公差在要求的范围内，而不会像石墨电极那样发生溶

解而使电极尺寸超出要求的公差范围,所以被称为尺寸稳定阳极,也称 DSA 阳极。自从其开发出来后,DSA 阳极应用于氯盐合成、水体净化、泳池消毒、有机分解、电镀镀锌等金属电镀。

金属钛质轻而强度高,电导率不如其他电极金属但也可以满足一般要求;加上其具有的较强耐蚀性使得以钛为基体的电极尺寸稳定、耐腐蚀、导电性良好,催化活性较高并可据采用的表面活性层的不同而应用于不同的电解体系。在氯碱工业和 HClO 工业中钛基电极成功取代了传统铅阳极、铅银合金阳极及石墨电极。当前钛基阳极的表面电化活性层一般采用涂层法或电镀法获得。

自 1965 年 Beer^[32] 首次开发出钛基二氧化钌涂层阳极,1968 年获得 RuO_2 涂层钛阳极专利,钛阳极得到迅速推广应用,彻底改变了阳极材料选择的传统思路,克服了铂金阳极昂贵的价格、石墨阳极的低耐蚀性和低强度及加工性能、铅及铅基合金阳极的自身溶解对电解液造成的污染等缺点。

目前钛基阳极主要采用 IrO_2 、 RuO_2 、 TaO 等贵金属氧化物作表面电化活性层。以 $\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ 涂层 Ti 基体阳极,在水处理领域和氯碱工业得以推广应用。近年 Ir、Pd、Ru、Ta 等多元氧化物涂层阳极被用在硫酸盐、氯化物混合系获得金属钴和镍^[33~38],这令一些研究人员想到在酸性析氧环境使用钛基涂层阳极^[39~42]。Mozota^[43] 等发现,氧在 IrO_2 涂层阳极表面不发生化学吸附,而是一种可逆的吸附过程,人们后来认识到某些氧化物涂层钛阳极在硫酸盐电解体系的电解中表面活性催化层不仅析出氧,还伴随着活性层物质反应。Krýsa^[44] 等研究了 Ir 涂层电解,认为此快速过程可分成三个阶段:(1) 涂层快速溶解减薄阶段;(2) 涂层稳定溶解阶段,溶解速度比前阶段小若干数量级;(3) 活性涂层含量不足,低过电位析氧,电极表面被钝化层覆盖而近乎失效;电解产生的气泡的冲刷作用使涂层上部变松散和脱落,活性涂层含量下降并随着阳极的溶解,电解液经表面活性层缝隙渗进到钛基体,钛表面形成 TiO_2 ,引起电极表面钝化层失效。应用中的钛涂层阳极还存在着以下问题:(1) 氧化物涂层成本高;(2) 钛阳极在含硫酸的电解液体系电解易发生钝化^[45],表面形成绝缘二氧化钛,因而阳极的电导率降低;(3) 表面活性层与钛基体结合差,活性层易脱落,如果是强酸环境,则这种情况会更加严重。

在钛电极应用领域中,电解冶金体系较氯碱电解体系的工艺环境更为严苛。从 20 世纪 70 年代各国都在尝试利用钛耐蚀、轻质、高强度等优点,结合传统铅电极低成本、高催化活性的特点,开发用于湿法冶金的 Ti 阳极涂层新配方,比如钛基 PbO_2 阳极、钛基 MnO_2 阳极等。但在 Ti 基体上沉积制备 PbO_2 电极常存在以下问题^[46~51]:(1) 在 Ti 基体上会生成 TiO_2 钝化膜将会影响 PbO_2 晶体的形核与生长,在钛基体上直接沉积 PbO_2 很困难;(2) 钛基体和 PbO_2 间的结合应力比较大,使其结合力较弱而导致 PbO_2 易剥落;(3) 在电镀合成过程中 Ti 表面生成

TiO₂会使电极失去活性。到目前为止仍是铅合金阳极占据电极的统领地位。

近年有很多研究设法找寻一种导电又耐蚀的低成本中间层来解决钛与 PbO₂ 活性层间的结合并减少钛金属表面钝化, 增加阳极耐腐蚀性, 并改善钛和表面活性涂层的结合以获得较长寿命钛基阳极^[52]。比如以锡锑氧化物 (SnO₂+Sb₂O₄) 为中间层来提高 Ti 与 PbO₂ 之间的结合, Ti 与 PbO₂ 界面应力下降, PbO₂ 层结合牢固, 电催化活性明显提升^[53]。还有关于含锑的二氧化锡的过渡层降低 Ti 与 PbO₂ 的界面电阻, 可提升电极寿命和稳定性的报道^[54]。

石绍渊^[55,56]等采用热分解法在钛基体上涂覆 Sn-Sb 氧化物来获得 Ti/SnO₂+SbO₄/PbO₂ 电极, 中间层晶粒细小表面致密、活性层结合紧密, 使阳极的使用寿命延长。阳极中间层上 PbO₂ 成蜂窝状, 具有比较大的比表面积。因 SnO₂ 的晶格常数和晶胞尺寸处于 TiO₂ 与 β -PbO₂ 之间, 所以可作 TiO₂ 与 β -PbO₂ 间的中间层, 可降低阳极材料表面的应力, 增加涂层与阳极基体附着的牢固性, 阳极寿命获得提高。梁镇海^[57]提出以 Ti 与 PbO₂ 之间中间过渡层可采用 SnO₂+SbO₄+MnO₂, 可以获得颗粒细小的表面活性层, 对催化性有良好促进作用。薛彩霞^[58]等采用在中间层的 SnO₂+Sb₂O₄ 中加碳纤维, 以增加中间层表面粗糙度, 促进活性层结合, 使得阳极在电沉积中槽电压降低、反应较快。

铅银合金阳极因其稳定、成型性好、制造和加工方便、易于回收等特点而在含硫酸电解液体系的金属电沉积工业得以广泛使用, 也常常是一般情况下的首选阳极材料, 在该工业领域一直有着不可替代的地位。但铅比重大、导电性能不够好, 强度低易变形, 工作温度下抗蠕变性能不足, 还有一定的溶解性而可能污染阴极电沉积产品。如何改进其不足之处, 是该领域极其重要的课题^[59-64]。

当前铅电极研究主要有两种: 一是添加多元金属或稀土元素并在极板表面进行镀层处理, 以改善铅合金基体强度、提高电导率。洪波^[65]等报道了在铅基体加入多种稀土, 用二次重熔法制备多种含量的 Gd、Sm、Pr、Nd 增强合金阳极, 稀土元素与铅构成金属间化合物, 可以起到细化晶粒, 减少金属内位错运动, 而提高铅合金基体强度, 还能降低阳极电位, 但技术尚有待完善; 袁学韬^[66]等报道 Pb-0.08%Ca-1%Sn 三元合金阳极极化研究结果, 称该三元合金在铜电积中易钝化, 其维钝电流可达 $97.72\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 极化后的表面呈疏松状, 其组成成分有 α -PbO₂、 β -PbO₂ 和 PbSO₄。袁水平^[67]等研究了 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 四元合金的阳极极化行为, 并与 Pb-1%Ag 二元合金阳极进行对比, 发现该合金阳极比 Pb-1%Ag 合金阳极的析氧过电位较低。Ca 元素的添加提高了阳极强度, 但在阳极极化过程中却更易产生局部腐蚀。阳极回收时钙和银损失大等限制了该阳极的应用^[68]。Petrova M 等^[67-74]研究了 Pb-0.18%Ag-0.012%Co 等多元 Co 系铅合金阳极, 发现其比 Pb-1%Ag 合金析氧过电位低和耐腐蚀, 但是 Co 与 Pb 之间的微溶使其制备过程复杂, 也不易大规模生产及应用。合金成分多元化存在着污染

电解液, 增加电极回收难度, 以及可能降低阴极锌的品质等隐患。二是研究复合铅电极。由于铅与铝性能一定的互补性, 因此人们对铅-铝复合电极研究较多, 铅-铝电极材合成主要是采用铅粉和铝粉通过粉末冶金法 (P/M)、机械合金化方法 (MA) 或进行快速凝固法 (RS)、喷射沉积法 (SF) 等技术获得铅-铝均匀混合的“合金”电极^[75~79], 从而提高电极基体的强度及提升电导率。Zhong S 等^[75]用 MA 法和 RS 法制备出含 Pb-4%Al 的 Al-Pb “合金”阳极材料, 并对其进行了阳极极化研究。Ichikawa K 等^[80]采用 RS 法得到含 20% 铅的“铅铝合金”, 样品表现为在铝基体上弥散地分布 $1\mu\text{m}$ 大小的铅小晶粒的微观组织。前一个方法是以重量大、内阻高的铅为基体进行多元素组合或表面改性, 对提高导电性、减轻重量、提高强度的作用不明显; 而后者所得到的是铝、铅的机械混合物, 难以达到冶金式结合, 铅铝相容性问题并未解决, 其界面是结合不稳定, 以此作电极时, 铅铝电极电位差约 1.5V。若单纯采用 MA 法、P/M 法、RS 法或 SF 法将铅铝金属强合为一体, 形成铝与铅的机械混合物, 则可能会构成原电池反应, 在酸性电解液将加速电极内铝的侵蚀。采用在铝基片表面镀铅方法, 同样未解决铅铝的界面相容性。朱敏^[81]的研究报道采用机械合金化 (MA) 法可以改善铅铝的结合界面。方芳^[82]等根据嵌入原子法 (EAM) 模型计算 Al-Pb 难互溶体系的机械合金化扩散固溶度, 结果表明采用机械合金化后固溶度仅提高 0.19% (原子分数), 说明机械合金化未必能显著提高固溶度。周生刚^[83]对铅-铝非混溶体系界面热力学进行了计算, 并且提出了在铅与铝之间采用第三组元过渡层来获得一个稳定的结合界面, 使其成为真正意义上稳定的合金或复合材料, 可较好解决铅-铝金属界面相容性问题。

(1) 铝基体阳极: 潘君益等^[84~86]对 Al 基/($\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$)/ PbO_2 电极、Al/($\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$)+ PbO_2 阳极和 Al 基/Pb-WC- ZrO_2 阳极的制备和电化学特性进行了研究。研究表明在纯 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 液体中测得使用 Al/ $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ / PbO_2 阳极的槽电压为 3.3V, 电流效率达 87%; 以 Al/ $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ / PbO_2 作阳极的槽电压则为 3.2V, 电流效率 86.5%, 其加速实验寿命可达 18h 以上。Al/Pb-WC- ZrO_2 复合电极的析氧过电位比普通铅银合金阳极低 20~30mV, 交换电流密度高出两个量级。

(2) 钢基体阳极: 苗治广等^[87]研究了不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 电极和不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2/\text{PANI}$ 电极, 结果显示其析氧过电位比普通铅银合金阳极低 100~400mV, 而不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2/\text{PANI}$ 复合电极的寿命则优于普通无聚苯胺电极的寿命, 这说明聚苯胺层耐腐蚀性较好, 可保护镀层, 从而延长电极使用期限。叶匀分等^[88]报道了不锈钢为基体 PbO_2 电极和钛基电极进行的比较, 发现不锈钢基体电极界面电阻小于钛基电极, 粘附性也好, 但在硫酸溶液中析氧过电位比铂电极要高 0.06V。Feng J 等^[89]研究了不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的析氧反应及

电催化特性。

(3) 高分子基体阳极: 王桂清等^[90-92]研究了在 ABS 塑料、聚丙烯基体上化学镀 PbO_2 。结果显示适当的工艺条件下可以实现在塑料上电沉积 PbO_2 活性层; 获得的电极力学性能好、质量轻, 易加工成型。其制备的预处理过程简单, 可以减轻劳动强度、降低电极成本和提高镀层质量。周海晖等^[93]报道了环氧树脂塑料板为基体制备的二氧化铅电极。分析了测得的极化曲线、电位-时间曲线及耐蚀性, 其电极具有稳定、耐蚀等特点。

陈振方等^[94]设法处理了 ABS 板表面使其具亲水特性, 再经活化处理后, 在表面用氧化还原方法沉积 $\alpha\text{-PbO}_2$, 再沉积 $\beta\text{-PbO}_2$ 。报道称获得的阳极的电化学性能较好、耐腐蚀且成本低, 有望替代电化学工业生产过程中的石墨电极和铂电极。

在金属结构材料领域中, 金属和合金的微观结构的尺寸、形态和分布往往对材料的整体性能有显著的影响。用各种冷热塑性变形和热处理等技术来提高材料的力学性能的方法历史悠久。这些加工处理不仅能细化材料微观组织, 促进多种材料的微结构均匀化, 减少甚至避免对材料性能不利的各种缺陷的产生。不过相关技术研究大多围绕力学性能的改进, 以及超塑性或耐热性等性能方面。对材料微观结构与耐蚀性关系的专门研究鲜有报道, 铅合金电极此类问题的专门研究也不多见。这可能因为电极体系中金属电极的主要工作区域是电极表面, 金属内部的各种显微结构的特征在电化学体系中的作用过程是如何发生和变化的也难以直接观测和表征。电极反应过程本身就是一种比较复杂的涉及流体力学的对流、扩散, 两类带电粒子在不同介质的电场中的迁移, 以及电化学反应动力学过程等复杂问题而不易进行直观的测定和研究。课题组在前期对其他电极材料的研究中发现, 电极材料的平均晶粒度、微观组织的均匀性对电极性能有着重要的影响^[95-97]。合金电极的晶粒细化使得晶内缺陷较少, 也具有小的晶界间隙, 可以阻滞阳极腐蚀过程, 有效提高电极的耐蚀性; 微观组织结构的均匀化与致密, 也能有效减少电极材料内的缺陷数量, 提高电子的平均自由程, 使电极材料的电子传输速度提高, 降低电阻和降低阳极析氧过电位, 也促进材料的均匀腐蚀, 从而降低了电极非均匀腐蚀引起的快速失效, 进而提高材料总体耐蚀性并实现一定节能降耗目的。本书实验的思路: 通过采用超声波干扰凝固过程的细晶技术对铅银合金熔体进行处理, 以获得一定晶粒度的初始晶, 继而对所得合金铸锭采用轧制法和等通道转角挤压法, 实现铅银合金塑性变形加工, 以期进一步细化晶粒和均化组织, 改善显微结构分布状况, 从而达到提高其力学与电化学综合性能的提升。

(1) 合金制备技术研究: 1) 探索超声波能量场(以熔体温度、施振时间等参数为影响因素)施加于初始铅银合金的铸锭凝固前阶段, 总结其组织结构、起

始平均晶粒度与其凝固特性等的规律; 2) 使用等通道角挤压法、常温轧制和低温轧制对含 0.5%Ag 的铅银合金进行多种较大塑性变形的加工和处理, 研究其加工的工艺参数(如不同的挤压路径通道、经历挤压通道的次数、轧制下压量和退火温度等)对该合金的组织结构的影响, 并对各种不同处理工艺下获得的合金的力学、电化学性能等综合性能进行分析和评估, 从各方案中获得制备性能较为理想的具有适当晶粒度及均匀的铅银合金的最佳工艺。

(2) 研究平均晶粒度、组织结构形态和电极的各项综合性能的关联, 探索其微观机理与性能表现的作用过程和机制: 研究铅银合金的晶粒度等微观组织状态参数和均匀度对合金电极的强度、导电性、电催化活性和耐腐蚀性能之间的关系, 获得在电极的综合性能表现最优时合金平均晶粒尺寸、显微组织结构参数的机理和机制, 探索制备铅银合金电极的理论依据及技术基础。

(3) 研究合金中的金属间化合物的位点替代效应对合金的电子属性及合金的生成能、表面能等与晶体的微观组织形成与分布有关的一些热力学参数的影响。

(4) 研究铅银合金固液界面能的计算等热力学问题, 为理解该相对难混溶体系中的凝固过程的微观机理, 晶界能等问题寻找可资借鉴的研究途径和方法。

本书研究结合超声波细晶技术与塑性变形这两种工艺, 分两步多重细化合金晶粒组织, 可达到一般工艺难以达到的细化程度, 大大拓宽了调控晶粒尺寸的范围, 从而有效改善合金的综合性能。目前, 尚未有报道结合此两种工艺细化铅银合金, 所以从思想上具有创新性。此外, 该类工艺还强化合金基体, 解决了铅合金质软易变形而导致极板短路的问题, 这为制备低成本、高性能、节能型电极提供了新道路, 具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 国家发改委网站. 2015 年 10 月份有色金属行业运行情况. http://www.sdpc.gov.cn/jjxsfx/201511/t20151120_759168.html.
- [2] 安泰科 2014 年锌市场分析报告. <http://www.chinania.org.cn/uploadfile/2015/0312/20150312101827437.pdf>.
- [3] 国土资源部网站. 有色金属工业迫切要实现绿色化——2015 访邱定蕃院士. http://www.mlr.gov.cn/xwdt/kysxw/201511/t20151118_1388370.htm.
- [4] Cachet C, Rerolle C, Wiart R. Kinetics of Pb and Pb-Ag anodes for zinc electrowinning [J]. *Electrochemical Acta*, 1996, 41 (1): 83~90.
- [5] Lai Yanqing, Jiang Liangxing, Li Jie, et al. A novel porous Pb-Ag anode for energy-saving in