

# Ti/A1 复合电极制备 与性能研究

Ti/A1 FUHE DIANJI ZHIBEI YU XINGNENG YANJIU

曹勇 著



冶金工业出版社  
[www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn)

# Ti/Al 复合电极制备 与性能研究

曹 勇 著



北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2019

## 内 容 提 要

本书主要介绍了新型 Ti/Al 复合电极基体材料的制备及性能研究。具体包括: Ti/Al 层状复合材料研究现状与材料模拟、Ti/Al 层状复合电极材料的制备与性能表征方法、复合电极基体材料的制备与性能研究、Ti/Al 层状复合材料结合界面物相的第一性原理计算、电极材料表面活性涂层的制备与性能研究、Ti/Al 层状复合电极模拟生产试验、Al/TiB<sub>2</sub> 复合电极材料的制备与性能研究。

本书可供材料学、湿法冶金、电化学等专业的高等院校师生及科研人员参考,也可供相关领域工程技术人员等参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

Ti/Al 复合电极制备与性能研究/曹勇著. —北京:冶金工业出版社, 2019. 2

ISBN 978-7-5024-8001-1

I. ①T… II. ①曹… III. ①电极—金属材料—复合材料—材料制备 ②电极—金属材料—复合材料—化学性能  
IV. ①TG14 ②O646. 54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 034872 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 卢 敏 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8001-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 2 月第 1 版, 2019 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15.75 印张; 315 千字; 244 页

64.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

当今社会，有色金属已成为一个关系到国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。随着矿石品位的不断降低和对环境保护的要求日趋严格，湿法冶金在提取有色及稀有金属的冶炼技术占有越来越重要的地位，电解法作为湿法冶金中的一个分支在提取金属工业中得到了广泛应用。电极材料作为整个电解过程的核心主体，其材料的选择将直接影响到整个电化学反应过程。因此，开发一种导电性好、强度高、耐腐蚀性的低成本新型节能阳极材料一直是湿法冶金行业中的重要课题。

本书分别从涂层电极的基体材料与表面活性涂层入手，通过对基体材料结构以及组成的研究，根据复合材料的可设计性与叠加性，使用Ti包Al层状复合电极材料作为电极材料的基体材料，以此改善电极材料的电化学性能。同时，本书中的表面活性涂层从传统的高成本的表面稀贵金属活性涂层的使用上入手，通过其他活性组元的添加，提高涂层的活性，以减少稀贵金属的使用，降低成本。为彻底摆脱表面活性涂层使用稀贵金属的约束，并利用 $\text{PbO}_2$ 优异的电化学性能，将电极表面传统的稀贵金属活性涂层改变为一种成本低廉、催化活性高的金属氧化物，在保证电极电化学性能的前提下，尽量的降低电极的制造和使用成本。此外，在前两部分的研究基础之上，结合金属陶瓷 $\text{TiB}_2$ 具有耐蚀强、导电好的特性，采用等离子喷涂法制备出了新型Al/ $\text{TiB}_2$ 复合电极基体材料，并对其各项电化学性能以及复合界面进行测试分析，探讨了基体的改变对电极材料电化学性能的影响。本书的研究将为电极材料结构设计和材料选择提供一个全新的方向和途径，所制

备的电极不仅适用于电沉积工业中，而且也适用于电池领域中，为电池重量的降低、比能量的提高以及使用寿命的延长奠定了基础，为整个电化学工业的发展带来新的机遇。

与本书密切相关的研究课题有：国家自然科学基金项目“Ti/Al层状复合材料的第一性原理研究及设计”（项目编号：51761021）。“类核-壳型金属陶瓷包覆铝基/多元氧化物涂层电极材料的结构与性能研究”（项目编号：51761020）。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竺培显教授、周生刚副教授、张自平高工、徐阳博士、韩朝辉博士、张瑾博士、彭斌硕士、罗开亮硕士、焦增凯硕士、泉贵岭硕士、马双双硕士的大力支持和帮助，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。

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10月30日

# 目 录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 0 绪论 .....                        | 1  |
| 参考文献 .....                        | 17 |
| 1 Ti/Al 层状复合材料研究现状与材料模拟 .....     | 22 |
| 1.1 Ti/Al 层状复合材料研究背景 .....        | 22 |
| 1.2 Ti/Al 二元相图及金属间化合物 .....       | 23 |
| 1.3 Ti/Al 复合材料的界面位相关系 .....       | 25 |
| 1.4 Ti/Al 层状复合材料的制备 .....         | 26 |
| 1.4.1 固-固复合法 .....                | 27 |
| 1.4.2 液-固复合法 .....                | 32 |
| 1.4.3 表面工程技术 .....                | 33 |
| 1.5 电极的电化学反应过程分析 .....            | 35 |
| 1.5.1 电极催化性能表征 .....              | 37 |
| 1.5.2 电极催化性能的影响因素 .....           | 37 |
| 1.6 材料计算模拟原理与方法 .....             | 40 |
| 1.6.1 材料计算模拟的发展 .....             | 40 |
| 1.6.2 材料计算模拟的方法 .....             | 41 |
| 1.6.3 第一性原理计算理论 .....             | 41 |
| 1.6.4 材料计算模拟软件包 .....             | 47 |
| 参考文献 .....                        | 48 |
| 2 Ti/Al 层状复合电极材料的制备与性能表征方法 .....  | 55 |
| 2.1 Ti/Al 层状复合电极材料的设计与意义 .....    | 55 |
| 2.1.1 Ti/Al 层状复合电极材料的结构设计 .....   | 55 |
| 2.1.2 Ti/Al 层状复合电极材料的设计理论依据 ..... | 56 |
| 2.2 Ti/Al 层状复合电极材料的制备 .....       | 60 |
| 2.2.1 实验材料与设备 .....               | 60 |
| 2.2.2 实验方案 .....                  | 62 |
| 2.2.3 电极基体材料的制备 .....             | 65 |

|                                                     |            |
|-----------------------------------------------------|------------|
| 2.2.4 表面活性涂层的制备 .....                               | 68         |
| 2.3 样品的表征与分析测试方法 .....                              | 71         |
| 2.3.1 表面形貌分析 .....                                  | 71         |
| 2.3.2 表面成分结构分析 .....                                | 72         |
| 2.3.3 三点弯曲性能测试 .....                                | 72         |
| 2.3.4 材料的电化学性能测试 .....                              | 73         |
| 2.3.5 电阻率的测试 .....                                  | 77         |
| 2.3.6 阳极中试 .....                                    | 78         |
| 参考文献 .....                                          | 79         |
| <b>3 复合电极基体材料的制备与性能研究 .....</b>                     | <b>81</b>  |
| 3.1 Ti/Al 层状复合材料的界面组织形貌的测试与分析研究 .....               | 81         |
| 3.1.1 不同的焊接温度对复合材料界面组织的影响 .....                     | 81         |
| 3.1.2 不同的制备工艺参数对复合材料界面组织的影响 .....                   | 85         |
| 3.2 Ti/Al 层状复合材料结合界面物相的分析 .....                     | 88         |
| 3.2.1 结合界面的 XRD 测试分析 .....                          | 88         |
| 3.2.2 Ti/Al 复合材料界面高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析研究 .....        | 89         |
| 3.2.3 Ti/Al 复合材料界面扩散层与基体材料的位相关系研究 .....             | 93         |
| 3.3 Ti/Al 层状复合材料的力学性能研究 .....                       | 95         |
| 3.4 Ti/Al 层状复合材料的导电性能研究 .....                       | 97         |
| 3.5 Ti/Al 层状复合材料的电化学性能研究 .....                      | 98         |
| 3.5.1 不同焊接温度对电极电化学性能的影响 .....                       | 98         |
| 3.5.2 不同焊接压力对电极电化学性能的影响 .....                       | 100        |
| 3.6 Ti 板与 Al 板不同的厚度对 Ti/Al 复合电极材料电化学性能影响 .....      | 101        |
| 3.6.1 Ti 板厚度不变, Al 板厚度变化对 Ti/Al 复合电极材料电化学性能影响 ..... | 101        |
| 3.6.2 Al 板厚度不变, Ti 板厚度变化对 Ti/Al 复合电极材料电化学性能影响 ..... | 103        |
| 3.7 本章小结 .....                                      | 104        |
| 参考文献 .....                                          | 104        |
| <b>4 Ti/Al 层状复合材料结合界面物相的第一性原理计算 .....</b>           | <b>106</b> |
| 4.1 研究方法与相关理论 .....                                 | 106        |
| 4.2 计算机硬件及系统配置 .....                                | 110        |
| 4.3 Ti-Al 金属间化合物的第一性原理研究 .....                      | 110        |

|       |                                            |     |
|-------|--------------------------------------------|-----|
| 4.3.1 | 钛-铝金属间化合物的晶体结构及计算方法 .....                  | 110 |
| 4.3.2 | 钛-铝金属间化合物的电子结构 .....                       | 112 |
| 4.3.3 | 钛-铝金属间化合物的布局分布 .....                       | 127 |
| 4.3.4 | 钛-铝金属间化合物的电导 .....                         | 132 |
| 4.3.5 | 钛-铝金属间化合物的热力学性质 .....                      | 132 |
| 4.3.6 | Ti-Al 金属间化合物不同压力下的结构和力学性能 .....            | 138 |
| 4.4   | Ti/Al 复合材料的结合界面的第一性原理研究 .....              | 145 |
| 4.4.1 | 界面结合能 .....                                | 145 |
| 4.4.2 | 界面电子结构 .....                               | 147 |
| 4.5   | 本章小结 .....                                 | 149 |
|       | 参考文献 .....                                 | 149 |
| 5     | 电极材料表面活性涂层的制备与性能研究 .....                   | 152 |
| 5.1   | 稀贵金属氧化涂层的研究 .....                          | 152 |
| 5.1.1 | 稀贵金属活性涂层制备工艺过程的确定 .....                    | 153 |
| 5.1.2 | 其他活性组元的添加 .....                            | 160 |
| 5.2   | 廉价金属氧化物涂层的研究 .....                         | 169 |
| 5.2.1 | 电沉积 $\beta$ -PbO <sub>2</sub> 的热力学分析 ..... | 169 |
| 5.2.2 | Pb-H <sub>2</sub> O 的电位-pH 值图 .....        | 170 |
| 5.2.3 | 不同电流密度对活性涂层的影响 .....                       | 173 |
| 5.2.4 | 不同电镀液温度对活性涂层的影响 .....                      | 178 |
| 5.3   | 本章小结 .....                                 | 182 |
|       | 参考文献 .....                                 | 183 |
| 6     | Ti/Al 层状复合电极模拟生产试验 .....                   | 185 |
| 6.1   | 引言 .....                                   | 185 |
| 6.2   | 阳极扩大试验设计 .....                             | 186 |
| 6.3   | 中试试验结果 .....                               | 187 |
| 6.3.1 | 电沉积 Ni 过程中槽电压对比 .....                      | 187 |
| 6.3.2 | 电沉积 Ni 过程中阴极 Ni 析出量对比 .....                | 188 |
| 6.3.3 | 电沉积 Ni 过程中电流效率 ( $\eta$ ) 对比 .....         | 189 |
| 6.3.4 | 电沉积 Ni 过程中电能单耗 ( $W$ ) 的变化 .....           | 191 |
| 6.3.5 | 电沉积金属 Ni 阴极析出产品品质对比 .....                  | 192 |
| 6.3.6 | 腐蚀速率 .....                                 | 194 |
| 6.4   | Ti/Al 层状复合电极节能效果及节能机理讨论 .....              | 194 |

|       |                                                    |     |
|-------|----------------------------------------------------|-----|
| 6.4.1 | 基体材料结构改变与阳极的节能机理 .....                             | 195 |
| 6.4.2 | 阳极表面 $\beta$ -PbO <sub>2</sub> 活性层改善与阳极的节能机理 ..... | 196 |
| 6.5   | Ti/Al 复合电极基体导电性和电流传输方式研究 .....                     | 196 |
| 6.5.1 | 复合电极电流传输方式机理 .....                                 | 196 |
| 6.5.2 | 复合极板板厚变化对其导电性的影响 .....                             | 199 |
| 6.6   | Ti/Al 层状复合电极材料产业化应用前景 .....                        | 201 |
| 6.7   | 本章小结 .....                                         | 202 |
| 7     | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极材料的制备与性能研究 .....           | 203 |
| 7.1   | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极的研究 .....                  | 203 |
| 7.1.1 | 金属陶瓷 TiB <sub>2</sub> 中间过渡层的制备 .....               | 203 |
| 7.1.2 | 测试方案 .....                                         | 207 |
| 7.1.3 | 具有金属陶瓷中间过渡层的复合电极的制备过程 .....                        | 207 |
| 7.2   | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极材料的制备性能初探 .....            | 210 |
| 7.2.1 | Al/TiB <sub>2</sub> 材料的复合界面以及表面涂层微观结构 .....        | 210 |
| 7.2.2 | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极材料的电化学性能 .....             | 211 |
| 7.3   | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极材料的中间层制备方法研究 .....         | 212 |
| 7.3.1 | 复合电极材料的结合界面研究 .....                                | 212 |
| 7.3.2 | 复合电极材料电阻率的测试 .....                                 | 214 |
| 7.3.3 | 复合电极材料的电化学性能 .....                                 | 215 |
| 7.4   | Al/TiB <sub>2</sub> 复合电极材料的中间层制备工艺参数研究 .....       | 216 |
| 7.4.1 | 复合电极材料结合界面的微观形貌 .....                              | 217 |
| 7.4.2 | 复合电极材料电阻率的测试 .....                                 | 220 |
| 7.4.3 | 复合电极材料电化学性能的测试 .....                               | 221 |
| 7.4.4 | 复合电极材料理论使用寿命的测试 .....                              | 225 |
| 7.5   | 复合电极材料表面电势分布的研究 .....                              | 227 |
| 7.6   | 试验结果的分析与讨论 .....                                   | 228 |
| 7.6.1 | Al 与 TiB <sub>2</sub> 之间润湿角的计算 .....               | 229 |
| 7.6.2 | 电化学性能分析讨论 .....                                    | 231 |
| 7.6.3 | 新型复合电极材料表面反应过程的研究 .....                            | 237 |
| 7.6.4 | 新型复合电极材料中电流传输方式的研究 .....                           | 240 |
| 7.7   | 本章小结 .....                                         | 242 |
|       | 参考文献 .....                                         | 243 |

在有色金属提取工业中,传统的火法冶炼由于资源利用率低、能量消耗大且对环境的不友好等缺点已逐渐备受争议。随着矿石品位的不断降低和对环境保护、节能减排的要求日趋严格,湿法冶金在有色金属(含稀有金属及贵金属)的冶炼过程中占有越来越重要的地位,其中电解冶金法作为湿法冶金中的一个分支,在提取金属工业中得到了广泛的应用。与火法冶炼比较,电解冶金法具有较高的可行性,其对环境污染少、资源综合利用率高,可获得高纯的金属。因此可处理组分较为复杂的金属矿物、低品位的矿物以及金属回收等问题,同时实现生产的连续化和自动化也较为容易,符合当前绿色环保、节能减排的可持续发展要求与理念<sup>[2]</sup>。目前,从化学元素周期表中画出的能在水溶液中电解提取的金属如图 0-1 所示<sup>[3]</sup>。

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  | D  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |    |    |    |    |    |    |    |    |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Fr | Ra | Ac |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| T  | Ln |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw |    |

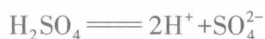
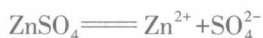
电化学对湿法电解冶金技术的发展与提高发挥着重要的作用,首先因为湿法电解冶金技术的反应机理属于电化学变化,在选择湿法电解冶金中的电极材料、电解液组成及工艺参数时,必须应用电化学的基本概念和理论;其次在改进生产工艺技术和研究电化学反应机理时,则经常应用电化学方法及手段;最后在设计

及优化湿法电解冶金的电化学反应器时, 电化学工程的理论知识也显得尤为重要。与电镀和化学电源的相关领域所比较, 湿法电解冶金中的金属电沉积过程, 虽与它们有相同的原理, 但它们的生特点及工艺要求却存在着很多的不同点。例如, 一方面湿法电解冶金对金属沉积物的表面质量(如光洁度、致密度)及其与基体结合力的要求远不及电镀产品的要求高, 但湿法电解冶金对所获得的产品纯度要求却十分严格; 另一方面, 就金属沉积量来说, 湿法电解冶金的规模远远大于电镀, 其耗能量很大, 因此能耗和节能问题显得尤为重要。下面以湿法电解冶金中的湿法炼锌业为例, 应用电化学的相关理论与知识, 对其生产过程中的能耗进行分析。锌位于元素周期表中第Ⅱ副族, 正常价态是  $\text{Zn}(0)$  和  $\text{Zn}(+2)$ , 熔点是  $419^{\circ}\text{C}$ , 沸点是  $906^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>。锌作为一种非常重要的有色金属, 目前世界年产量已超过 1500 万吨, 中国境内锌的年产量仅次于铝, 位居第二位。随着国民经济的快速发展, 金属锌的品位和需求量逐年增加, 其应用领域也从电镀锌产业扩大到了航天、航海、电池等行业, 其需求量仅次于铝和铜, 同时锌作为一种战备金属物资, 已在很大程度上影响和制约着我国经济、军事的发展。笔者所在的云南省有着丰富的锌矿产资源, 金属锌的年产量在 150 万吨左右, 占全国总量的  $1/4$ , 是名副其实的产锌大省之一<sup>[5]</sup>。自 20 世纪初, 湿法炼锌逐渐开始应用于工业生产以来, 凭借其具有的产能大、效率高、易于控制操作、低污染以及可综合回收利用等优点逐渐被人们所广泛应用, 目前全球范围内湿法炼锌的产量约占锌总产量的 80% 以上<sup>[6]</sup>。

长久以来, 有色冶金企业一直是能耗大户, 而湿法炼锌的能耗量仅次于湿法炼铝, 位居第二的位置, 同时湿法炼锌过程中所消耗的综合能源总量又远高于排在其后的铜、铅、镍等耗能总量, 而仅电解沉积 1t 锌所消耗的电能就高达  $3800 \sim 4200 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。因此, 对于高耗能的湿法炼锌行业而言, 深入分析生产过程的能耗构成, 尽快找出节能降耗的措施, 对整个行业的技术进步和经济效益的提高均起着决定性作用。

在电解沉积锌过程中, 通常会以净化的硫酸锌溶液作电解液, 以铅银合金板(含银 1%)做阳极, 压延铝板做阴极, 在直流电的作用下, 阴极上析出金属锌(称阴极锌), 在阳极上放出氧气, 此外电解沉积过程中的主要参数如电流密度为  $300 \sim 1000 \text{ A/m}^2$ , 电解液含酸度为  $100 \sim 300 \text{ g/L}$ 。随着过程的不断进行, 电解液中的含锌量不断减少, 硫酸含量不断增加, 至一定程度后就不能再供正常电积之用。这时的电解液叫作废电解液(电积废液)。废电解液连续不断地从电解槽的出液端溢出, 一部分与新液混合供电解液循环用, 一部分送往浸出车间供浸出用。每隔一定时间取出阴极将析出锌剥下进去熔化铸锭, 成为锌成品。阴极铝板经过清刷处理以后, 再装入电解槽中, 继续进行电解沉积。电解沉积锌的基本原理如下所示:

为便于分析问题，先不考虑电积液中的杂质，假定电积液中仅存在硫酸锌、硫酸和水。根据电离理论，它们会发生如下电离反应：



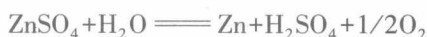
当通入直流电时，阳离子移向阴极，带正电荷的  $\text{Zn}^{2+}$  接受两个电子在阴极上还原变成元素锌，并在阴极表面以结晶状态析出。



同时阴离子移向阳极，带负电荷的  $\text{OH}^-$  失去两个电子在阳极放电，并析出氧气。



总的电化学反应方程式为：



由于实际用于电解的硫酸锌溶液中还含有微量的杂质，如  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{PbSO}_4$  等。它们在电解液中，呈现离子状态，并在适当条件下参与反应。因此电解槽中实际发生的反应就要复杂一些。

闪锌矿（ $\text{ZnS}$ ）是最重要的锌矿石，几乎总与方铅矿共生，是提炼锌的主要矿物原料，其成分中所含的镉、铟、镓等稀有元素也可以综合利用。通过查阅资料<sup>[7]</sup>可知， $\text{ZnS}$  从焙烧、浸出，直至获得电解锌这一过程中，其总的能耗量在  $50 \times 10^9 \text{J/t}(\text{Zn})$  左右。具体的，各冶炼环节的能耗分配如表 0-1 所示。

表 0-1 湿法炼锌中各环节的能耗分配

| 工序                                  | 焙烧   | 制酸   | 浸出、净液 | 电解沉积  | 熔铸   | 其他   |
|-------------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|
| 能耗/ $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$ | 1.33 | 2.66 | 3.75  | 39.74 | 1.49 | 1.28 |
| 比例/%                                | 2.70 | 5.30 | 7.10  | 79.40 | 3.0  | 2.5  |

由表 0-1 可知湿法炼锌过程中，锌电解沉积所消耗的能量占据总能耗的 79.4%，这也更清楚地说明了解决锌电解沉积过程中的高能耗问题是湿法炼锌企业中节能降耗、提高经济效益的关键环节。按生产 1t 锌所消耗的直流电能计算，其电能消耗公式为：

$$W = \frac{\text{实际消耗电量}}{\text{析出锌产量}} = \frac{1000UnIt}{Intq\eta} = \frac{1000U}{q\eta} = \frac{820U}{\eta} \quad (0-1)$$

式中  $W$ ——直流电单耗， $\text{J/t}(\text{Zn})$ ；

$I$ ——通过电解槽的电流强度，A；

$t$ ——电解沉积时间，h；

- $n$ ——电解槽数目；  
 $U$ ——槽电压，V；  
 $q$ ——Zn 的电化当量，1.22g/(Ah)；  
 $\eta$ ——电流效率，%。

从表达式 (0-1) 中可以看出，电能消耗的大小与槽电压成正比关系，与电流效率成反比关系。在实际的生产过程中，人们总是采取一切可行的方法以期在提高电流效率的同时，尽可能地降低槽电压的值，最终实现降低电能消耗的目的。但是由于电流效率及槽电压的大小受比较复杂的因素同时交互影响，使得生产工艺条件与电能消耗的关系变得尤为复杂，这就要求我们必须全面兼顾生产技术条件，使得能在较高的电流效率下获得较低的电能消耗，但是仅从生产过程自身监控调节是十分困难的。为此，人们往往通过以下几种措施来在一定程度上降低电能消耗：

(1) 增大电流效率：电流效率作为湿法炼锌业的一个重要指标，人们对其关注最为密切，其电流效率的大小理论上可通过如下公式计算得到：

$$\eta = \frac{Q}{qITn} \quad (0-2)$$

式中  $Q$ ——锌的实际产量，t；  
 $q$ ——锌电化学当量，g/(A·h)；  
 $I$ ——实际电流强度，A；  
 $T$ ——析出周期，h；  
 $n$ ——电解槽数目。

正如前面所述，必须综合考虑各方面的因素才能真正起到提高电流效率的作用。当电解液的温度和锌酸比提高的同时，又必须保证电解液能得到净化，即把电解液中杂质离子的含量降到尽可能低的水平。当前湿法炼锌产业中的实际电流效率一般均能达到 75% 以上，但仍若要继续提高电流效率，理论上需通过以下措施降低能耗：1) 改变阳极基体的材料，即使用导电性优良、析氧超电位低的材质；2) 改变现行的硫酸锌 ( $\text{ZnSO}_4$ ) 电解环境及电解工艺参数，如可以在盐酸 (HCl) 溶液中浸出置换锌的电解液，通过氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ) 溶液代替  $\text{ZnSO}_4$  溶液电沉积得到阴极锌；3) 改变传统的阴极、阳极相对固定式的电解方法，用回转滚筒式高速连续电解或粉体沉积型连续电解法取而代之。然而，目前这三种途径均处在实验室的探索研究阶段中，同时由于后两种途径要更换大量的现有设备和现有电解工艺条件，相比之下改变阳极基体材料的措施更为简便，不需要改变电解体系及装卸槽的机械要求和安装方式，为此也逐渐成为人们的研究热点。

(2) 降低槽电压：槽电压与能耗成正比，也是衡量电沉积效果优劣的一个重要技术指标。槽电压的计算公式为：

$$U = IR = \frac{I\rho l}{s} = D_k\rho l \quad (0-3)$$

式中  $I$ ——电解沉积的电流强度, A;

$R$ ——电解体系总电阻,  $\Omega$ ;

$D_k$ ——电流密度,  $A/m^2$ ;

$\rho$ ——比电阻,  $\Omega \cdot m$ ;

$l$ ——异极间距, m;

$s$ ——电解液横截面积,  $m^2$ 。

在有色金属电沉积提取过程中, 槽电压的欧姆分电压降的分配情况<sup>[8]</sup>如图 0-2 所示, 它包含了电解质分解电压、电解液电阻、接线端头及汇流排上的接触电阻、极板电阻等引起的电压降。特别地, 对于湿法炼锌中的锌电解过程, 硫酸锌的分解电压是构成槽电压的主要部分, 占槽电压的 75%~80%, 而中性分子状态的硫酸锌分解电压为其理论分解电压与全部超电压的总和, 基于电解质本身的属性, 这部分电压降的可控性是比较困难的。相比之下阳极的析氧超电位约为 0.85V, 占阳极总电压的 45.60%左右, 而阴极超电位仅为 0.02~0.03V, 各接触点的电压降仅为 0.03~0.05V, 因此阳极的析氧超电位便成为无功损耗的主要来源<sup>[9]</sup>。

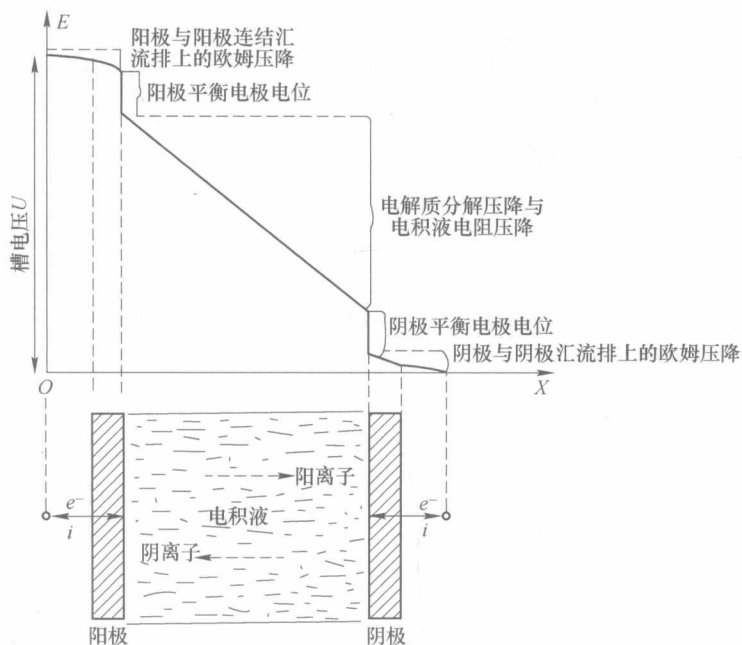


图 0-2 有色金属电解沉积提取过程中槽电压的欧姆分电压降的分配情况<sup>[8]</sup>

降低阳极的析氧超电位是降低槽电压的关键因素, 而选择适宜的阳极材料就成为降低析氧超电位的根本手段。另外, 电流效率受溶液中锌酸比、电流密度、

电解液的温度等诸多因素所影响。通过对以上参数的综合调控,若在当前电锌厂电解效率基础上选择好更为适合的阳极材料,电流效率仍可以有7%~12%的提升空间<sup>[10]</sup>。蒋良兴<sup>[11]</sup>等人研究了电流密度对传统合金阳极的电流效率、析氧电位、腐蚀速率、氧化膜的物相组成与微观结构、阳极泥生成量以及阴极锌品质的影响规律,发现电沉积过程中,电流密度大小的选择及在电极表面的分布情况不但直接影响着各项技术指标的优劣性,而且是提高电流效率的主要途径。而电流密度的大小与分布,在很大程度上又取决于阳极材料的表面平整度、表面结构以及几何尺寸等因素。

(3) 升高电解液温度:传统意义上认为,电解液的温度随氧气在阳极表面析出电位的变化梯度为 $3.2\text{mV}/^{\circ}\text{C}$ ,即电解液每升高 $1^{\circ}\text{C}$ 阳极析氧电位提高 $3.2\text{mV}$ 。为此,目前世界各国的许多锌冶炼厂都在不影响电流效率的情况下,尽可能升高电解液温度以抑制合金阳极发生析氧反应,但电解液温度过高,一方面将会引起合金阳极的蠕变、弯曲,加快其腐蚀溶解的速度,还有可能引起短路烧板;另一方面,被污染的电解液将会出现翻滚紊流状,导致阴极锌的质量降低,甚至会引起阴极锌返溶现象,所以此种方法不容易被控制。

(4) 缩短异极极间距:理论上,可以通过缩短异极极间距的方法以减少电解液的电阻,从而降低槽电压和能耗。异极极间距每缩短 $5\text{mm}$ 可节电 $60(\text{kW}\cdot\text{h})/\text{t}(\text{Zn})$ ,为此有些工厂已将异极极间距缩短至 $65\text{mm}$ ,但这种做法同时也会阻碍电解液的正常流速,继而容易改变溶液中正常的锌酸比浓度,最终也将会造成极板间的短路以及烧板等现象的发生。

(5) 降低阳极膜层的电阻:采取缩短清扫阳极周期的办法,可有效降低阳极膜层的电阻,但这种方法也存在着很大的弊端,因为缩短电解周期会降低电解效率,引起槽电压的反复波动,从而不能稳定在正常值范围内。同时,经常除去阳极表面氧化膜,不仅会使阳极表面的平整度降低,加速阳极表面非均匀腐蚀速率,从而降低极板使用寿命。此外,电极发生极化的时间将会延长,这也会造成非生产性的能耗时间及空间上的极大资源浪费。

(6) 减少导体接触电势:通过擦洗酸雾的凝覆层以及保持导电铜排和铜电触头的光洁度,可以在一定程度上调节电极与导电头的连接方式,从而改变接触电势的大小。但保证基体材料的光洁度,是电解沉积过程中的基本要求,而且很容易实现,因此它并不能起到主导性关键作用。

(7) 电流密度的影响:在锌电解沉积过程中,其电流密度往往存在着一个最佳值。有理论计算表明:当电流密度从 $430\text{A}/\text{m}^2$ 降低到 $350\text{A}/\text{m}^2$ 时,可节电 $130(\text{kW}\cdot\text{h})/\text{t}(\text{Zn})$ 。但是一味地降低电流密度,必将会导致设备的利用率降低、生产成本增加以及阴极锌产量的下降。

通过以上的对比分析,针对(3)~(7)点目前已采取了相关的措施,而这些

措施也已经基本达到了可控的极限,而由(1)、(2)两点的分析可知,不论是从降低槽电压、提高电流效率还是调整适合的电流密度等任一角度考虑,要实现湿法炼锌尤其是锌电沉积过程中的节能降耗,进一步深入研究并选择好适合的阳极材料是最为行之有效的操作方法和必经之路。因而,探寻一种新型节能阳极便成为了当下学者们竞相研究的热点课题。

现代电化学是研究电极/溶液界面过程的一门学科,电极是电化学体系中的“心脏”。在电化学体系中,至关重要的课题之一莫过于寻找和制备高性能的电极材料<sup>[12]</sup>。我国著名电极工学专家张招贤指出:电解金属最大的困难是选用合适的阳极材料。理想的阳极要求其具有导电性好、稳定性高、耐腐蚀以及能够长期使用等优点,而在阳极过程中还要求具有良好的电催化活性,以降低阳极反应的过电位和槽电压<sup>[13]</sup>。对于阴极材料来说,在电化学体系中将会发生还原反应,故其选择的自由度比较大。但是对阳极材料来说,由于在阳极发生氧化反应而且往往反应条件比较苛刻,易导致阳极损耗,因此对于阳极材料的选择一直是电化学工业的一个难题。

目前,湿法电解领域中阳极材料主要有石墨、磁性氧化铁、铂族金属氧化物、铅及铅基合金等惰性阳极材料<sup>[14,15]</sup>。其中,石墨的机械强度较低,磁性氧化铁的脆性高且加工要求苛刻;金属铂及其合金的价格昂贵,并且在高电流密度下使用时消耗更为显著;铅及铅基合金的耐腐蚀性能较差。诸多的弊端使它们未能成为最为理想的阳极材料,因此都没能得到普遍的应用。在湿法炼锌生产中,由于对锌品质的要求越来越高,加之矿石品位的逐渐降低,所以要求尽可能使用难溶性且工作性能稳定的阳极材料,以下部分归类总结了目前国内外关于这方面的研究进展情况。

### (1) 铅及铅基合金电极的研究现状。

众所周知,铅阳极的使用历史由来已久,金属铅拥有着成本低、机械加工性能优异、表面的活性物质能够自我修复、在析氧电化学反应体系中的稳定性高等优势,目前被广泛的应用于电池、电解(沉积)等领域中,它也成为了目前被公认的电极基体材料。然而,铅自身所存在的一些缺陷也限制了铅电极的进一步发展,诸如铅的内阻大、极易溶解,从而使得整个电沉积过程的电能消耗增大,并对阴极的析出产品和电解液易造成污染,因此针对这些缺陷,研究者们尝试着用铅合金来替代纯铅作为阳极材料基体,从而改善电极的导电性能和耐蚀性。当前对铅合金电极的研究可分为如下两个方面:

第一是铅合金选择与配比研究。Ivanov 等<sup>[16]</sup>认为在阳极溶解过程中,由于 Pb-1%Ag 阳极中银(Ag)元素的均匀弥散分布、阳极表面积的增加,使其电流密度较小,从而极板的腐蚀速率降低。较之纯铅阳极, Pb-1%Ag 阳极的耐蚀性提高了 4 倍,而溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  减少了 5 倍。但是此类阳极存在的问题是, Ag 元素

一旦发生严重偏析,极易发生局部腐蚀现象从而快速破坏阳极表面及内部基体,缩短阳极使用寿命。另外由于 Ag 是一种贵金属,为了降低阳极的生产成本,人们开始研究在不降低阳极综合性能的基础上,通过加入其他合金元素以期降低合金阳极中的银含量。Pb-Ag-Ca 三元合金是目前较为广泛采用的铅基合金阳极材料<sup>[17]</sup>,该合金阳极的机械强度比铅银合金阳极高,且添加 Ca 能使  $\text{PbO}_2$  的生长速度降低,并且  $\text{PbO}_2$  薄膜的结构也较为细小且致密,从而提高了反应比表面积,使阳极的析氧电位发生负移,同时电极的腐蚀速度减缓,使用寿命相对延长。刘良绅等<sup>[18]</sup>提出当电极中 Ag、Ca 含量较低时,由于 Ag、Ca 的强化作用能使合金强度明显提高,但当它们的含量到达一定成分时,强度提高将变得较为缓慢;当在较高含量时,由于  $\text{Pb}_3\text{Ca}$  脆性相的生成,Ag 的强化效果将会被部分抵消,同时多元合金的制备过程不容易控制,因此尚未得到广泛应用。Lupi<sup>[19]</sup>认为 Pb-Ag-Sb 三元合金在电解/电镀实际应用中是一种既能节约电能又能降低生产成本的阳极材料,但其使用寿命却面临着极大考验。除了不断降低 Ag 含量,更有研究者试图在铅合金基体内添加其他合金化元素来替代 Ag 元素,以期降低电极的成本和提高耐腐蚀性能。袁水平<sup>[20]</sup>等人从腐蚀速率、阳极极化后的表面产物以及极化前后的显微组织结构等方面,研究 Pb-0.3%Ag-0.03%Ca-0.03%Sr 四元系合金的阳极极化行为,并与 Pb-1%Ag 二元合金阳极进行了对比分析。结果表明,四元系合金阳极具有比 Pb-1%Ag 二元合金阳极更低的析氧过电位和较好的耐腐蚀性能。尽管添加 Ca 元素对提高阳极的力学性能有较为明显的作用,但同时在阳极极化过程中,又会发生局部腐蚀的现象,即加入适量的 Ca 元素电极才能表现出较好的电化学催化的作用。同时,阳极回收时 Ag、Ca 损失较大,这也限制了该类阳极的大规模的应用和产业化。

第二是铅合金电极极板表面的改性研究。20 世纪 90 年代初,美国 MIT 公司的 Sadoway 提出了催化保护层概念,即在金属阳极的表面通过氧化反应来生成致密的氧化物催化层,同时也能作为保护层使内部的基体材料免受腐蚀。此外,德国 MOLTECH (Molecular Technology) 公司开展了梯度惰性阳极和多孔惰性阳极的研究工作,目的是为了找到一种能在金属表面形成稳定氧化物催化保护层的方法。为了提高催化保护层的致密性以及金属铅基体的附着力,人们提出了用 Ag、Ca、Ba、Sr、Sn、Mn、Ti、Bi、Se、Te、As 等金属及非金属元素与铅形成合金。但是,不论添加任何一种合金元素,都是作为变质剂使用,其目的均是细化铅合金的晶粒,提高极板的机械强度和硬度,同时使极板的表面生成一层致密的二氧化铅薄膜,以改善合金的耐腐蚀性能。此外,非贵金属氧化物涂层阳极的研究也取得了一定的成果,如涂覆  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电极被认为是最有应用前途的一种电极材料,保加利亚 A. Hussanova<sup>[21]</sup>也研究了电沉积法制备 Pb- $\text{Co}_3\text{O}_4$  复合涂层阳极的性能,结果表明,其复合涂层阳极的耐蚀性较强,能耗低。Petrova M 等<sup>[22]</sup>科研