

有色金属电积用 二氧化铅复合电极材料

陈步明 郭忠诚 黄惠 著

YOUSE JINSHU DIANJIYONG
ERYANGHUAQIAN FUHE DIANJI CAILIAO



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

有色金属电积用 二氧化铅复合电极材料

陈步明 郭忠诚 黄惠 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书阐述了有色金属电积用二氧化铅复合电极材料的结构、性能、制备方法及其应用情况。其中包括通过化学、电化学和热分解方法制备了锌电积用金属基复合二氧化铅阳极,并对其进行电催化活性和耐腐蚀性能分析。全书共分5章:第1章综述了有色金属电积用阳极的研究进展,第2章介绍了二氧化铅的制备技术及基本特性,第3章介绍了铝基二氧化铅阳极材料的制备技术,第4章介绍了钛基二氧化铅复合电极材料的制备技术,第5章介绍了不锈钢基二氧化铅复合电极材料的制备技术。通过在工业电解液模拟进行实验,介绍了阳极在电解过程中的槽电压、电流效率和强化寿命,重点解决湿法冶金行业中存在的能耗和寿命问题。本书是作者十多年在该领域研究成果的系统整理和总结,具有较强的理论性和实用性。

本书可供从事电冶金提取有色金属的科技工作者阅读,也可作为高等院校材料学、金属表面处理、电化学、冶金、化工等相关专业师生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属电积用二氧化铅复合电极材料/陈步明,
郭忠诚,黄惠著. —北京:冶金工业出版社,2019.2

ISBN 978-7-5024-8058-5

I. ①有… II. ①陈… ②郭… ③黄… III. ①铅—
金属电极—研究 IV. ①O646.54

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第032190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 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8058-5

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

148mm×210mm;8.625印张;252千字;261页

35.00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

在有色金属的冶炼过程中，大约 90% 锌、30% 铜和 100% 锰是采用湿法冶金技术提取的。以湿法炼锌为例，电积锌是在硫酸锌、硫酸锰和硫酸中进行的电化学反应。铅及铅合金电极是广泛用于硫酸及硫酸盐介质、中性介质和铬酸盐介质中的不溶性阳极。铅及铅合金阳极具有价格便宜、容易成型、表面氧化膜即使破损也能自行修复、在硫酸电解液中操作稳定等优点。对电解有色金属阳极发展而言，阳极板从最初的铸造型发展为现在的冷热轧型，元素也从最初的铅银二元合金发展为现在的铅银钙锶稀土五元合金，使用时间从 4~6 个月到现在的 18~22 个月。但是长期的电积生产实践中发现铅基合金阳极具有致命缺陷：（1）铅阳极质量大、强度低，在使用中容易发生弯曲变形，造成短路，从而降低了电流效率；（2）铅阳极导电性差，电能消耗大；（3）Pb-Ag 合金需添加 0.5%~1.0%（质量分数）的银，阳极的制作成本较高。

目前，随着电解行业的快速发展，规模不断扩大，国内大部分矿资源已开始逐渐衰竭，而国内现有存在的较大的一些尚未开发的矿以及部分的进口矿石虽然品位

较高,但因为矿石中所含的氯、氟元素比较高,对于目前国内的生产工艺是一种挑战。目前,由于现有生产工艺过程中无法有效去除其中的氯、氟元素,那么电解过程中,氯、氟元素在电解液中形成的氯、氟离子就会严重超过正常值,并与铅合金阳极产生化学反应,形成氯化铅和氟化铅结晶,于是大大损害铅合金阳极的使用寿命。因此,研发耐腐蚀、高导电、抗变形、长寿命、低成本的新型节能惰性阳极材料一直是人们致力追求的目标,是研究与开发的重点。

本书主要作者自 2004 年起开始从事有色金属电积用低成本、高催化复合二氧化铅阳极方面的研究,十多年来,课题组在锌电积阳极材料的选择、制备、结构表征和性能等方面进行了深入的研究。本书从二氧化铅的制备及基本特性、基本理论出发,在全面阐述用于锌电积的铝基二氧化铅、钛基二氧化铅和不锈钢基二氧化铅复合电极材料的结构、性能、制备方法和应用的基础上,系统总结了十多年来在电催化、高耐腐蚀性复合二氧化铅阳极方面的科研成果,对有色金属电积用阳极方面的一些热点问题进行了评述。

本书共分 5 章,第 1 章由黄惠教授撰写,第 2~4 章由陈步明副教授撰写,第 5 章由郭忠诚教授撰写,全书由陈步明副教授统稿。在著书过程中引用了一些参考文献的图、表、数据等,在此向相关作者表示感谢。

本书的完成，离不开多年来在实验室工作过的博士和硕士研究生坚持不懈的努力，在此对他们表示感谢。本书的撰写工作，得到了昆明理工大学杨显万教授、龙晋明教授、徐瑞东教授以及郭忠玉、周建峰、汪世川、闫文凯、陈胜等的大力支持。本书的出版也得到了国家自然科学基金（51564029）、云南省技术创新人才基金和云南省冶金电极材料工程技术研究中心的支持，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，加之时间较为仓促，书中不妥之处，恳请各位专家和学者批评指正。

作 者

2019年1月

目 录

1 绪论	1
1.1 有色金属电积用阳极的研究进展	1
1.1.1 铅合金阳极	4
1.1.2 钛基涂层阳极	12
1.1.3 不锈钢基体惰性阳极材料	16
1.1.4 铝基惰性阳极材料	17
1.1.5 其他基体惰性阳极材料	18
1.2 二氧化铅电极的发展	19
1.3 二氧化铅电极的研究现状	22
1.3.1 金属/ PbO_2 电极	22
1.3.2 陶瓷/ PbO_2 电极	22
1.3.3 塑料/ PbO_2 电极	23
1.3.4 石墨/ PbO_2 电极	23
1.4 电沉积掺杂二氧化铅	23
1.4.1 掺杂离子的影响	24
1.4.2 掺杂活性颗粒的影响	32
1.4.3 掺杂惰性颗粒的影响	35
1.5 电沉积二氧化铅机理的研究进展	35
1.6 二氧化铅电极的应用	39
1.6.1 电催化氧化方面的应用	39
1.6.2 析氧方面的应用	40
1.6.3 储能方面的应用	41
1.7 二氧化铅在有色金属电积用存在的问题及挑战	42
参考文献	43

2 二氧化铅的制备及基本特性	57
2.1 二氧化铅的概述	57
2.2 二氧化铅的制备	57
2.2.1 化学镀 PbO_2	58
2.2.2 电沉积 PbO_2	58
2.2.3 热分解 PbO_2	62
2.3 二氧化铅的基本性质	63
2.3.1 结构	63
2.3.2 化学计量	64
2.3.3 化学稳定性	65
2.3.4 零电荷电位	66
2.3.5 导电性	67
2.3.6 力学性能	68
2.4 二氧化铅的析氧机理	69
2.5 二氧化铅的腐蚀机理	72
2.5.1 Ti 基氧化物阳极的失效机理	72
2.5.2 二氧化铅阳极的失效机理	73
参考文献	74
3 铝基二氧化铅阳极材料	82
3.1 概述	82
3.2 电沉积 $\beta\text{-PbO}_2\text{-MnO}_2$ 镀层的热力学分析	82
3.2.1 25°C 下 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系的电位-pH 图	83
3.2.2 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系 $E\text{-pH}$ 图	86
3.2.3 二氧化锰的生成条件	87
3.2.4 酸性电沉积 $\beta\text{-PbO}_2\text{-MnO}_2$	87
3.3 铝基二氧化铅电极材料的制备工艺	88
3.4 铝基二氧化铅电极材料的制备工艺研究	89
3.4.1 $\text{Al}/\alpha\text{-PbO}_2$ 电极不同电流的影响	89
3.4.2 $\text{Al}/\alpha\text{-PbO}_2$ 电极不同制备因素的影响	98
3.4.3 $\text{Al}/\alpha\text{-PbO}_2$ 电极镀层成分分析	101

3.4.4	TiO_2 、 CeO_2 对 $\text{Al}/\alpha\text{-PbO}_2$ 的影响	103
3.4.5	WC 、 ZrO_2 对 $\text{Al}/\beta\text{-PbO}_2$ 的影响	110
3.5	铝基二氧化铅电极材料的性能研究	118
3.5.1	$\text{Al}/\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 的电化学性能	118
3.5.2	铝基 $\beta\text{-PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 复合电极材料的 电化学性能	138
3.5.3	铝基 $\beta\text{-PbO}_2\text{-MnO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 复合电极材料的 电化学性能	155
	参考文献	171
4	钛基二氧化铅复合电极材料	175
4.1	概述	175
4.2	实验部分	175
4.2.1	钛基前处理	175
4.2.2	钛基层氧化物电极材料	176
4.2.3	梯度钛基二氧化铅复合电极材料	177
4.3	钛基体氧化膜去除的研究	178
4.4	酸蚀刻钛基体的研究	180
4.4.1	不同酸刻蚀条件下钛基体质量变化	180
4.4.2	不同酸刻蚀条件对钛基体表面形貌的影响	181
4.4.3	不同酸刻蚀条件对钛基体镀层结合力的影响	183
4.5	钛基层氧化物电极材料	187
4.5.1	不同锡铈物质的量比的涂液	188
4.5.2	不同锡铈物质的量比涂液制备电极的 LSV 与 CV 曲线	191
4.6	梯度钛基二氧化铅复合电极材料	193
4.6.1	不同重铬酸钾浓度对 $\alpha\text{-PbO}_2$ 镀层的影响	194
4.6.2	不同重铬酸钾浓度对电沉积 $\alpha\text{-PbO}_2$ 镀层的影响	195
4.6.3	不同重铬酸钾浓度制备电极析氧电催化活性	197
4.6.4	不同重铬酸钾浓度制备电极的镀层结合力实验	198

4.6.5	不同硝酸银含量制备电极的表面形貌	199
4.6.6	不同硝酸银含量制备电极的析氧活性分析	199
4.6.7	不同硝酸银含量制备电极的寿命测试	201
参考文献		202
5	不锈钢基二氧化铅复合电极材料	204
5.1	概述	204
5.2	不锈钢基前处理	206
5.2.1	喷砂	206
5.2.2	碱洗	206
5.2.3	酸洗	206
5.2.4	水洗	206
5.2.5	复合电镀铅镀液的配制	207
5.3	锌电积用不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2\text{/PANI}$ 复合镀层 制备及性能研究	207
5.3.1	不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2$ 复合镀层的 制备工艺研究	207
5.3.2	不锈钢基 $\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2\text{/PANI}$ 复合镀层的 制备工艺研究	216
5.3.3	$\text{SS/PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2\text{/PANI}$ 镀层形貌物相分析	217
5.3.4	$\text{PbO}_2\text{-WC-ZrO}_2\text{/PANI}$ 复合镀层的电化学性能	220
5.4	锌电积用不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合镀层 制备及性能研究	221
5.4.1	不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合镀层的 制备工艺研究	221
5.4.2	$\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2$ 镀层的表面形貌分析	222
5.4.3	$\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合镀层的电化学性能	224
5.5	锌电积用不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2/\beta\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层及性能研究	229
5.5.1	不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2/\beta\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层的制备工艺研究	229

5.5.2 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2/\beta\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CNT}$ 镀层的 表面形貌分析	231
5.5.3 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2/\beta\text{-PbO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层的 电化学性能	233
5.6 锌电积用不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合镀层 制备及性能研究	242
5.6.1 不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合镀层的 制备工艺研究	242
5.6.2 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 镀层的表面形貌分析	243
5.6.3 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合镀层的电化学性能	247
5.7 锌电积用不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层制备及性能研究	251
5.7.1 不锈钢基 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层的制备工艺研究	251
5.7.2 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2\text{-CNT}$ 镀层的 表面形貌分析	252
5.7.3 $\alpha\text{-PbO}_2\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2\text{-CNT}$ 复合镀层的 电化学性能	255
参考文献	260

1 绪 论

1.1 有色金属电积用阳极的研究进展

有色金属的电沉积是一种电解过程，是有色金属冶金过程中的一个重要部分。其目的是将电解液中的金属离子在阴极上放电析出，阳极上则析出相应的气体，如氯、氧等。阳极材料的选择不仅直接影响电耗、电极寿命，还影响阴极产品的质量，因此电极材料的选择应满足以下要求：（1）具有良好的导电性；（2）较强的耐腐蚀性；（3）力学性能和加工性能好；（4）电极寿命长；（5）催化活性良好。

在有色金属湿法冶金过程中，电积过程中电能的消耗在冶炼整体能耗中占据很大比重，阳极又是电积工序的关键部件之一，在环境保护要求日益严格，市场竞争越发激烈的背景下，有色金属电积用阳极的研究对有色金属工业技术升级变得更加重要。

在锌电积工业中，普遍使用 $\text{Pb}-(0.5\% \sim 1\%) \text{Ag}$ 合金阳极和 $\text{Pb}-(0.3\% \sim 0.4\%) \text{Ag}-(0.03\% \sim 0.08\%) \text{Ca}$ 合金阳极。在铜电积工业中，一般采用轧制 $\text{Pb}-0.08\% \text{Ca}-1.25\% \text{Sn}$ 阳极，使用寿命可达 7 年以上。在镍、钴电积工业中，普遍采用高温稳定性较好的 $\text{Pb}-\text{Sb}$ 合金。铸造的 $\text{Pb}-(6\% \sim 10\%) \text{Sb}$ 合金具有亚共晶结构，能够抵抗阳极板的蠕变和弯曲。电积锰工业采用 $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{As}$ 阳极，As 的加入能够提高阳极的力学性能，也可减少 MnO_2 的产生。表 1-1 列出了常见有色金属电沉积常用的阳极、阴极及工艺参数情况。

表 1-1 常见有色金属电沉积常用的阳极、阴极及工艺参数情况^[1]

金属	电解方法	阳极	阴极	隔膜	槽电压/V
Zn	电积	Pb 合金	铝	无	3.1~3.4
Cu	电积	Pb 合金	不锈钢	无	约 2

续表 1-1

金属	电解方法	阳极	阴极	隔膜	槽电压/V
Cu	精炼	粗铜	铜或不锈钢	无	0.2~0.3
Mn	电积	Pb 合金	不锈钢	有	4.2~5.3
Ni	精炼	粗镍	镍	有	3.2~4.2
Ag	精炼	粗银	不锈钢或碳	有	1.3~5.4
Au	精炼	粗金	金	无	0.5~2.8
Pb	精炼	粗铅	铅	无	0.35~0.45
Sn	精炼	粗锡	锡	无	0.3
Cr	电积	Pb 合金	不锈钢或镍基合金	有	4.2
Co	精炼	粗钴	Co 或不锈钢	有	3~3.4
Sb	电积	Fe 板, 钢	钢	无	2.7~3.0
Sb	电积	Fe 板	钢	有	2.5~2.9
Cd	电积	Pb 合金	铝	无	约 4.0

对于有色金属电积而言, 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。因此, 槽电压是电解过程中最重要的经济技术指标之一。表 1-2 列出了部分有色金属电积的槽电压分布情况。

表 1-2 有色金属电积的槽电压的分布

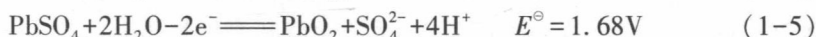
项 目		电压降/V	分配比/%
锌电积	硫酸锌分解电压	2.4~2.6	75~85
	电积液电阻电压降	0.4~0.6	13~17
	阳极电阻电压降	0.02~0.03	0.7~0.8
	阴极电阻电压降	0.01~0.02	0.3~0.5
	接触点上电压降	0.03~0.05	1.0~1.4
	阳极泥电压降	0.15~0.2	5.0~6.0
	槽电压	3.1~3.4	100.00

续表 1-2

项 目		电压降/V	分配比/%
铜电积	电解铜理论分解电压	约 0.9	约 45
	阳极析氧过电位	约 0.5	约 25
	阴极沉积铜过电位	约 0.05	约 2.5
	电解液电阻和接触点电阻的电压降	约 0.5	约 25
	槽电压	约 2.0	100.00
锰电积	阳极电位	约 2.32	约 46
	阴极电位	约 1.34	约 26
	电解液电压降	约 1.09	约 22
	隔膜电压降	约 0.11	约 2
	接触电压降	约 0.2	约 4
	槽电压	约 5.06	100.00
镍电积	硫酸镍分解电压	约 2.09	49~65
	溶液、接触、极板电阻	1.11~2.11	34~50
	槽电压	3.2~4.2	100.00

铅合金阳极能耐酸腐蚀,易于加工成型,制造成本低,使用寿命长。但是其缺点也十分明显,首先是铅阳极表面形成的 PbO_2 具有较高的析氧过电压,在常用电流密度下 PbO_2 上的超电压可达到 1V,高的氧过电压会产生无用的热,在锌电积的情况下,还必须安装冷却装置以降低电解液的温度。其次,这种阳极强度较低,在生产过程中容易因产生变形而引起短路。最后,阳极中的铅进入电解液后与阴极产品一起析出,降低阴极产品品质^[2,3]。

铅及铅合金阳极材料在硫酸介质中,可以形成一层 PbO_2 不溶性氧化膜。其发生过程如下^[4]:



由于铅电极表面形成 PbO_2 具有较好的催化活性, 所以电解提取有色金属能很好的进行。但是, 铅阳极表面生成的 PbO_2 很不致密, 与铅阳极结合力也差, 使得电解液中的离子易通过膜层进入到铅金属表面, 导致铅金属继续溶解。同时, 电解液的流动冲刷阳极板使得 PbO_2 膜层逐渐脱落, 槽电压升高, 电耗增大。

1.1.1 铅合金阳极

1.1.1.1 铅银阳极

德国鲁尔锌有限公司的研究中心于 1978 年开始研制新型的阳极合金^[5], 研究发现 Pb 、 Ag 、 Ca 合金或 Pb 、 Ag 、 Sr 合金性能优异, 其中 Ag 含量可以降到 0.25%, 但 Ca 、 Sr 含量必须分别为 0.05% ~ 0.1% 和 0.05% ~ 0.25%。这种阳极材料的腐蚀率降低 30%, 电导率提高 9% 以上, 阳极寿命估计可达 8 年。为了进一步提高 Pb-Ag-Ca 系合金阳极的性能, 日本学者梅津良昭、野坂等^[6] 以及德国学者 Hein 等人^[7], 还有国内沈阳冶炼厂、株洲冶炼厂、葫芦岛锌厂、柳州有色总厂及贵州省新材料开发基地杨光棣等人^[8], 都对 Pb-Ag-Ca 系不溶性阳极进行了研究^[9,10], 发现: 与铅银阳极相比, 该阳极可以获得较高品位的锌, 但阳极回收时银钙损失大, 而且锌中铅含量接近于国际 (<0.0030%) 的上限, 因此有待于进一步研究。

Petrova 等^[11] 研究了二元铅银和铅钙以及三元铅钙银合金 (用作硫酸盐电解锌提取的阳极), 并对其电化学行为、耐蚀性和制备方式等方面进行了研究。轧制制备的阳极具有结构致密和均匀性较好的特点, 与传统铸造制备的铅银合金阳极相比, 轧制制备的铅银合金阳极具有更优秀的耐腐蚀性和更低的阳极极化电位。钙含量为 0.06% 的三元合金的铸造阳极导致固溶体中 Pb_3Ca 的沉淀。热轧合金形成具有细晶粒结构的 Pb_3Ca 固溶体, 沿轧制方向呈现。冷轧合金也通过轧制具有明显取向结构的趋势。铸造和轧制的铅钙阳极具有比纯铅更好的电化学和腐蚀特性; 通过研究三元和四元铅合金^[12] $\text{Pb-0.18\%Ag-0.012\%Co}$ 、 $\text{Pb-0.2\%Ag-0.06\%Sn-0.03\%Co}$ 和 $\text{Pb-0.2\%Ag-0.12\%Sn-0.06\%Co}$ 的电化学性能和腐蚀性能, 发现钴夹

杂的合金电极可以减少阳极极化并且提高合金的耐腐蚀性。Pb-0.2%Ag-0.12%Sn-0.06%Co 合金表现出类似于 Pb-1%Ag 的电化学和腐蚀性能，可用作后者的替代物，用于工业上电积锌的阳极的材料。

W. Zhang 等^[13]通过常规电化学方法和电化学阻抗谱 (EIS) 研究了一种 Pb-0.25%Ag-0.1%Ca 合金阳极和三种商业 Pb-0.6%Ag、Pb-0.58%Ag 和 Pb-0.69%Ag 合金阳极在硫酸锌电解质中评估其活性和腐蚀行为。Pb-0.69%Ag 合金阳极具有最低的析氧过电位，紧接着是 Pb-0.6%Ag 和 Pb-0.58%Ag 合金阳极；然后在添加 MnSO_4 的电解液中测试以上电极，依旧是 Pb-0.69%Ag 合金阳极具有最低的腐蚀电流，其次是 Pb-0.6%Ag、Pb-0.25%Ag-0.1%Ca 制备的合金阳极和 Pb-0.58%Ag 制备的合金阳极。

刘良绅、柳松^[14]发现了钙的加入可以使铅银合金晶粒变细，且钙的加入可以使铅银合金阳极中银的含量下降，使得新的合金阳极活性持平，降低了阳极成本。对 Pb-Ag-Ca 三元合金力学性能做了研究，发现该合金具有稳定的力学性能、良好的耐腐蚀性及使用寿命长等优点，认为此种合金在锌电积中可以代替传统的 Pb-Ag 二元合金阳极材料。云南兰坪有色金属冶炼厂使用云南冶金材料研究所制造的低银铅钙带孔阳极已取得较好的经济效益。

Lupi 等^[15]对 Pb-0.05%Ca 和 Pb-0.2%Ag-0.2%Sb 阳极进行了测试，以证实缩小电解锌的能耗和资金成本的可行性，试验表明，Pb-0.05%Ca 阳极能够替代 Pb-0.8%Ag 阳极。尽管比 Pb-0.8%Ag 阳极的能耗高，但较低的材料成本可以充分补偿这一点。

杨海涛、刘焕荣、张永春等^[16]研究了在铅钙银合金中 (Pb-0.3%Ag-0.06%Ca) 添加 Sb 元素，增强了合金阳极的析氧活性，表观交换电流密度是未添加 Sb 时的两倍，大大提升了合金的电催化活性，降低了槽电压，节约能耗，适合广泛的工业应用。

李霞、尚鸿员^[17]研究认为 Ca 含量在 0.1% 下合金耐腐蚀性最强，铅-钙-铝合金在 15% 硝酸中耐蚀性要优于铅银合金，平均槽电压也低于铅银合金，且电流效率高。

康厚林、张淑兰^[18,19]等对 Pb-Ca-Sr-Ag 四元合金阳极做了研

究,得出:四元合金阳极槽电压比铅银合金阳极平均下降 0.128 ~ 0.31V, 每吨锌可节电约 100kW · h, 节银 70% 左右, 年节银量达 1500kg, 每公斤按 3500 元计算, 价值达 525 万元, 且四元合金板与二元板相比具有耐腐蚀性能好、电导率高、槽电压低、板面不易弯曲变形、电解槽产量能大幅度提高等显著优点。

有研究^[20]比较了 Pb-Ag、Pb-Ca-Sr-Ag 的各个参数, 见表 1-3。

表 1-3 Pb-Ag 与 Pb-Ca-Sr-Ag 的参数比较

阳极种类	含银量/%	制造成本	布氏硬度	抗拉强度/MPa
Pb-Ag	0.75~1	高	6.15	23.06
Pb-Ca-Sr-Ag	0.2	低	9.4	34.05
阳极种类	抗弯强度/MPa	伸长率/%	吨锌耗板/片	使用寿命/月
Pb-Ag	29.24	45	8~11	0.24~0.4
Pb-Ca-Sr-Ag	46.9	24.9	>18 个月	<0.18

从这些参数我们可以看出, 此阳极是一种经济效益好、具有很大发展前景的新型合金阳极。

王恒章^[21]研究了二元、三元、四元合金铅阳极对湿法炼锌中析出锌产量、电流效率及电锌品质的影响, 比较它们的耐腐蚀性能, 结果见表 1-4。

表 1-4 各种阳极耐腐蚀性对比

阳极种类	吨锌阳极单耗/kg	使用寿命/月	腐蚀率/%
Pb-Ag	5.6	12	6.9
Pb-Ca-Ag	2.01	15	3.65
Pb-Ca-Sr-Ag	1.27	16	2.71

结果表明, 此四元合金阳极具有能降低阳极的制备成本, 提高电效, 降低电耗, 耐腐蚀性强等优点。

1.1.1.2 其他铅合金阳极

研究者除了对铅银合金以及以铅银合金为基础的多元合金进行