

湿法冶金电极新材料 制备技术及应用

SHIFA YEJIN DIANJI XINCAILIAO
ZHIBEI JISHU JI YINGYONG

郭忠诚 陈步明 黄惠 陈阵 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

湿法冶金电极新材料 制备技术及应用

郭忠诚 陈步明 黄惠 陈阵 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2016

内 容 提 要

本书系统介绍了湿法冶金电积用阳极新材料的制备方法、表征、性能以及相关基础理论,重点介绍了铅基合金系列电极和铝基系列复合电极的制备方法、电催化机制、电化学性能及相关应用。全书共分4章,包括引言、有色金属电积的基础理论、铅及铅基合金阳极新材料的制备技术和铝基复合电极新材料的制备技术。

本书可供材料领域和湿法冶金领域科研、生产及产品开发技术人员参考,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金电极新材料制备技术及应用/郭忠诚等著. —北京:冶金工业出版社, 2016. 3

ISBN 978-7-5024-7178-1

I. ①湿… II. ①郭… III. ①湿法冶金—电极—材料制备—研究 IV. ①TF111.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第038799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 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7178-1

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
2016年3月第1版,2016年3月第1次印刷

169mm×239mm;20.75印张;403千字;322页

58.00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

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

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

加快湿法冶金电极新材料的研究与应用是当前世界冶金工业发展的重要趋势。随着冶金工业产业结构的调整,加快湿法冶金电极新材料的研发和生产,满足各种高新技术产业的需求,已经成为我国冶金工业发展的必然趋势。目前,研究较多的有色金属电积用阳极材料主要有铅基合金阳极、钛基涂层复合阳极、氢扩散阳极和泡沫铅基合金阳极。其中,铅基合金电极是硫酸及硫酸盐介质、中性介质和铬酸盐介质中应用最广泛的不溶性阳极。该类阳极具有制备工艺简单、价格低廉、易成型、自我修复能力强、在硫酸电解液中操作稳定等优点,是国内外有色冶金工业中一直使用的传统阳极材料。

本书重点介绍了铅及铅基合金阳极、铝基复合铅合金阳极新材料的制备技术、电化学性能及其应用特性。第1章介绍了湿法冶金用电极材料的发展现状、制备方法及应用领域。第2章介绍了湿法冶金电极过程的动力学过程、阴极过程、阳极过程及电沉积二氧化铅的基础理论。第3章介绍电积锌、铜用的新型铅合金阳极制备工艺和方法,活性颗粒增强铅基合金阳极的制备方法和性能研究以及铅合金阳极表面成膜规律。第4章介绍了铝基系列复合铅合金阳极新材料的制备及其电化学性。着重介绍了铝及铝合金基体的前处理工艺及其影响因素:锌电积用 Pb-Ag、Pb-Ag-Co、Al/Pb-Sn、Pb-Co₃O₄ 和 Pb-WC 系列阳极新材料的制备体系、工艺条件及其影响因素;铜电积用 Pb-Sn-WC 和 Pb-Sn-Sb 阳极新材料的制备体系、工艺条件及其影响因素。并与传统浇铸 Pb-Sn-Sb、Pb-Ca-Sn 等阳极材料的性能作了系统对比。

本书是在作者和其所指导的硕士、博士研究生近10年研究成果的

基础上,参考国内外大量的文献资料,编写而成,希望对相关行业的科技工作者有一定的参考价值。

本书第1章由郭忠诚编写,第2章由黄惠编写,第3章由陈步明编写,第4章由陈阵编写,全书最后由黄惠统稿。编写过程中参考了一些他人的著作、文章,在此一并向其作者和出版者表示感谢。

由于编者水平有限,加之湿法冶金电极新材料研究发展迅速,书中不妥之处恳请读者批评指正。

作 者
2016年1月

目 录

1 引言	1
1.1 概述	1
1.2 湿法冶金中电积用阳极材料	2
1.2.1 新型铅合金阳极材料	2
1.2.2 铅基表面改性阳极材料	8
1.2.3 钛基 DSA 阳极材料	11
1.2.4 铝基阳极材料	14
1.2.5 其他阳极材料	16
参考文献	17
2 基础理论	24
2.1 概述	24
2.2 电极过程动力学	24
2.2.1 扩散动力学	25
2.2.2 电化学过程动力学	28
2.2.3 阴极过程	33
2.2.4 阳极过程	41
2.3 电沉积基础理论	44
2.3.1 电沉积 PbO_2 的热力学分析	44
2.3.2 电沉积 PbO_2 条件	46
2.3.3 二氧化铅沉积机理	48
2.3.4 复合电沉积机理	50
2.4 电化学性能测试基础理论	52
2.4.1 稳态电化学极化	52
2.4.2 腐蚀电位及腐蚀电流	54
2.4.3 循环伏安	54
2.4.4 电化学阻抗谱	55

2.5 槽电压、电流效率和电能效率	62
2.5.1 槽电压	62
2.5.2 电流效率	64
2.5.3 电能效率	65
参考文献	66
3 铅及铅合金改性阳极材料	68
3.1 概述	68
3.1.1 锌电积	68
3.1.2 铜电积	70
3.2 锌电积用新型铅基合金阳极的制备及性能研究	73
3.2.1 铅基合金阳极材料的制备工艺	73
3.2.2 铅基合金金相及力学性能检测	77
3.2.3 铅基合金阳极的腐蚀行为研究	81
3.2.4 铅基合金阳极的电化学行为	84
3.3 锌电积用活性 PbO_2 颗粒增强铅基合金阳极的性能研究	95
3.3.1 活性 PbO_2 颗粒增强铅基合金阳极材料制备工艺	95
3.3.2 新型复合阳极材料的性能测试	95
3.3.3 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强纯 Pb 阳极的电化学性能	96
3.3.4 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强纯 Pb 阳极的力学性能	98
3.3.5 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强 Pb-0.8% Ag 阳极的电化学性能	100
3.3.6 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强 Pb-0.8% Ag 阳极的力学性能	102
3.3.7 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强 Pb-0.25% Ag-0.06% Ca 阳极的 电化学性能	104
3.3.8 $\alpha(\beta)\text{-PbO}_2$ 复合颗粒增强 Pb-0.25% Ag-0.06% Ca 阳极的 力学性能	106
3.4 铅基合金阳极在锌电积过程中的成膜特性研究	108
3.4.1 实验方法	108
3.4.2 铅合金阳极在纯硫酸锌溶液体系中的成膜特性研究	111
3.4.3 铅合金阳极在含氯离子的硫酸锌溶液体系中的成膜特性研究	130
3.4.4 铅合金阳极在含锰离子的硫酸锌溶液体系中的成膜特性研究	144
3.4.5 铅合金阳极在同含锰和氯离子的硫酸锌溶液中的成膜特性 研究	163

3.5 铜电积用铅基合金阳极的制备及性能研究	181
3.5.1 铅合金的制备及力学性能的测试	181
3.5.2 铅合金阳极的腐蚀及阳极膜的研究	192
3.5.3 铅基合金阳极的电化学行为	200
参考文献	216
4 铝基电极材料	220
4.1 概述	220
4.2 铝基前处理	220
4.2.1 两步浸锌	220
4.2.2 预镀镍	220
4.2.3 Al 基前处理镀层结合力测试	221
4.3 锌电积用 Al/Pb-Ag-Co 阳极的制备及其性能研究	222
4.3.1 Al/Pb-Ag-Co 阳极的制备工艺研究	222
4.3.2 Mn^{2+} 和 Cl^- 对 Al/Pb-Ag-Co 阳极性能的影响	230
4.3.3 Al/Pb-Ag-Co 电极在锌电积中的应用	238
4.4 Al 基 Pb-Ag 和 Pb-Ag-Co 合金阳极的制备及电化学性能研究	245
4.4.1 Al/Pb-Ag 和 Al/Pb-Ag-Co 合金阳极的制备	245
4.4.2 Al/Pb-Ag 和 Al/Pb-Ag-Co 合金阳极的电化学性能	246
4.4.3 Al/Pb-Ag 和 Al/Pb-Ag-Co 合金阳极组织结构分析	258
4.5 Al/Pb-Sn 合金阳极的制备及电化学性能	262
4.5.1 Al/Pb-Sn 阳极的制备	262
4.5.2 Al/Pb-Sn 阳极的电化学性能	262
4.5.3 极化 24h 前后的 Al/Pb-Sn 阳极的组织结构研究	276
4.6 Al/Pb- Co_3O_4 和 Pb-WC 复合阳极的制备及电化学性能	279
4.6.1 Al/Pb- Co_3O_4 和 Pb-WC 复合阳极的制备	279
4.6.2 Pb-Ca-0.6% Sn、Al/Pb- Co_3O_4 和 Pb-WC 复合阳极的 电化学性能	280
4.6.3 极化 24h 前后的组织结构	296
4.7 铜电积用 Al/Pb-Sn-WC 复合阳极的制备及电化学性能	300
4.7.1 Al/Pb-Sn-WC 复合阳极的制备	300
4.7.2 Al/Pb-Sn-WC 复合阳极的电化学性能	301
4.7.3 Al/Pb-Sn-WC 复合阳极的组织结构及腐蚀速率	305

4.8 Al/Pb-Sn-Sb 合金阳极的制备及电化学性能	307
4.8.1 甲基磺酸体系中 Al/Pb-Sn-Sb 阳极的制备	307
4.8.2 Al/Pb-Sn-Sb 合金阳极的电化学性能	308
4.8.3 Al/Pb-Sn-Sb 合金阳极的组织结构研究	310
4.8.4 Al/Pb-Sn-Sb 与浇铸 Pb-Sn-Sb 及 Pb-Ca-Sn 阳极性能的对比	313
参考文献	320

1 引 言

1.1 概述

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。电解过程的实施离不开电极材料,特别是对电化学工业和电冶金工业来说,其产品的质量及相关的技术经济指标在很大程度上取决于电极材料的性能。对电解工业用的电极材料尤其是阳极材料,一般要求具备良好的导电性、高的耐腐蚀性、高的电催化活性、好的机械强度和加工性能、长的使用寿命以及较低的成本等综合性能^[1]。Zn、Cu、Mn、Co、Ni、Cr 等有色金属的电解提取、有机电化学合成等大都在硫酸介质中进行,由于硫酸中阳极的主反应是析氧,新生态氧的氧化活性很强,加之硫酸的强腐蚀性,使得能满足工业生产的理想阳极材料很少。

对一些新型的电解液体系,如氟硼酸盐体系和氟硅酸盐体系电积铅,传统的铅基合金阳极无法使用,必须寻求新型的惰性阳极材料。无论采用萃取技术还是采用加压湿法炼锌技术,电解液体系中都不存在二价锰离子,若采用传统的铅基合金作阳极,在电积过程中铅阳极表面得不到二氧化锰的保护,铅就会溶解进入溶液,然后与锌共沉积到阴极锌中,导致阴极锌含铅量严重超标。为了解决上述问题,目前通常的做法是在电解液中加入硫酸锰,或在加压浸锌的过程中加入二氧化锰,这会增加锌的冶炼成本。

根据 2015 年中国有色金属工业协会报道,2014 年全球精锌产量为 995.5 万吨,同 2013 年同比增长 4.2%;精锌消费量为 1026.4 万吨,同比增长 7.4%,精锌需求大于供应,且增速也远超供应。国内锌冶炼企业主要有株冶集团、中金岭南、江铜锌业、锌业股份、豫光金铅、白银公司、水口山矿务局、陕西八一锌业、中色赤峰锌业、西部矿业、南方有色、驰宏锌锗、金鼎锌业、蒙自矿业、云铜锌业、罗平锌电、祥云飞龙等大小电锌厂 150~200 家,年产锌锭在 600 万吨左右,年消耗铅惰性电极材料 120 万~150 万片左右,年产值 40 亿元左右。

国外如韩国、加拿大、澳大利亚、芬兰、俄罗斯、日本、印度、非洲等国年产锌锭在 600 万吨左右,年消耗铅惰性电极材料 120 万~150 万片左右,年产值 40 亿元左右。此外,电解锰、湿法炼铜等行业也需要阳极板,尤其是湿法炼铜,全球最大的湿法炼铜基地在非洲的赞比亚和刚果金,年产电积铜 150 万吨左右,

需要大量的阳极板；国内外年消耗铅惰性电极材料 90 万 ~ 112 万片左右，年产值 15 亿元左右。国内电解镍是 25 万吨，年消耗铅惰性电极材料 2.5 万 ~ 3 万片左右，年产值为 1 亿元左右。国内电解锰是 116 万吨，年消耗铅惰性电极材料 11 万 ~ 15 万片左右，年产值 4 亿元左右。因此，惰性阳极板在全国乃至全球的锌、镍、铜、锰和钴等冶金行业有着广泛的应用前景，每年可产生至少 100 亿元的经济效益。

而 Pb-Ag、Pb-Ag-Ca-Sr、Pb-Sb、Pb-Ca-Sn 等一些传统的铅合金阳极板虽在有色冶金工业得到广泛应用，并且具有悠久的历史，但也存在一些问题。主要表现在生产过程能耗高、生产成本低、耐氯离子腐蚀能力差、阳极板容易弯曲变形。随着有色金属矿产资源的日益减少，有色冶炼企业可利用的矿产资源越来越复杂，电解液中的杂质含量尤其是氯离子和氟离子越来越高，导致对阳极板的腐蚀越来越严重，以至于影响阴极产品质量。针对目前现状，有必要研究开发新型铅基合金材料。

1.2 湿法冶金中电积用阳极材料

在锌电积工业中，Pb-(0.5% ~ 1.0%) Ag 合金阳极和 Pb-(0.3% ~ 0.4%) Ag-(0.03% ~ 0.08%) Ca 合金阳极被广泛地应用。Pb-(0.5% ~ 1.0%) Ag 合金阳极优点为：制备简单；在酸性溶液中，耐腐蚀性和稳定性好。Pb-(0.3% ~ 0.4%) Ag-(0.03% ~ 0.08%) Ca 合金阳极的优点为：有良好的力学性能；在酸性溶液中，具有良好的稳定性；较低的贵金属银的消耗。在铜电积工业中，采用轧制的 Pb-0.08% Ca-1.25% Sn 阳极，寿命达到 7 年。在镍、钴电积工业中，由于电解体系的温度在 60℃ 及以上，Pb-Sb 具有很好的耐高温稳定性。铸造的 Pb-(6% ~ 10%) Sb 合金拥有亚共晶具有抗蠕变和弯曲特性，若在里面加入少量的 S 或 Cu 可以完善晶体结构，防止凝固时形成大的枝晶和开裂。镀铬采用 Pb-7% Sn 合金阳极。在电积锰工业采用的阳极是 Pb-Ag-As，As 能显著地提高阳极的力学性能和稳定性，也可减少 MnO_2 的产生^[2]。

铅银合金阳极主要存在两个问题：贵金属银的大量消耗和析氧过电位较高 (860mV 左右)^[1]。为此，很多研究人员致力于开发新型阳极材料。归纳起来，主要有四个类型：(1) 新型铅合金阳极；(2) 钛基涂层 (DSA) 阳极；(3) 铝基阳极材料；(4) 复合阳极材料。

1.2.1 新型铅合金阳极材料

新的铅合金阳极能否在有色金属电积中成功地应用，必须考虑合金的可加工性、机械稳定性和耐久性、阴极产品的质量、大量阳极泥的处理和电解槽的维护、环境影响和铅的消耗以及最重要的是阳极的电化学和化学的稳定性^[3]。

1.2.1.1 变质剂

Ivanov 等^[4,5]综述了不同的铅基合金阳极的耐蚀和电催化性能。发现二元铅银合金中, Ag 含量越高, 阳极的腐蚀速率越低, 当 Ag 含量超过 1% 时, 阳极的耐腐蚀性改善不大。Ag 类似于 Sn 就在于它偏析在亚晶和晶界里, 由于富银, 在这些晶界和枝晶区更具有耐腐蚀性, 由于钙的含量较低, 该区域可能更容易变形。尽管 Ag 提供了众多的优势, 成本效益分析通常要减少 Ag 的使用。Ag 使 Pb 的亚晶和晶界区的氧化的速率降低, Ag 降低阳极的析氧活化能^[6]并使 α -PbO₂ 转化为 β -PbO₂, 因后者阳极析氧电位和腐蚀速率都低于前者^[7]。Ag 延迟氧化层的钝化和封闭 PbSO₄ 层出现的孔隙。Ag 变粗共晶结构的粒度^[8], 同时通过增加抗变形和蠕变来提高力学性能。Ag 也会降低 PbCaSn 合金的腐蚀速率^[9,10]。Ti 加入铅银合金中组成三元合金的阳极具有很好的耐腐蚀性, 随着 Ti 含量的增加, Pb 铅合金在硫酸溶液中的溶解降低, 最好的耐腐蚀性的配比为 Pb-0.75% Ag-0.5% Ti。Pb-Ag-Tl 阳极, Tl 可以使元素银在合金中更均匀地分布, 从而使这种合金具有好的耐腐蚀性。比如, 在不含氯离子条件下, Pb-0.5% Ag-2.0% Tl 阳极的抗腐蚀性能是 Pb-1.0% Ag 合金的 33 倍; 在含氯离子 500mg/L 的条件下, Pb-0.5% Ag-0.2% Tl 阳极的抗腐蚀性能是 Pb-1.0% Ag 合金的 6 倍多。但是 Tl 具有很高的毒性, 不利于工业运用。在含氯离子 100mg/L 的条件下, Pb-1.0% Ag-0.02% Co-0.3% Sn 阳极是耐腐蚀性能最好的阳极; 且在不含氯离子条件下, 使用 Pb-1.0% Ag-0.02% Co-0.3% Sn 阳极电解产生的阴极锌含铅量为 3 μ g/g, 而 Pb-1.0% Ag 阳极电解产生的阴极锌含铅量为 33 μ g/g。Pb-Ag-Bi 阳极, 当合金中的 Bi 元素含量增加的时候, 阳极的析氧电位会降低已被证实, 当 Bi 含量达到 5% 时, 阳极电位下降 60 ~ 80mV。但是如果要保证阳极的耐腐蚀性不下降, Bi 的含量不能超过 1%。但这个含量对于阳极电位的降低贡献很小。另外, 当合金中的 Bi 溶解到电积液中时, Bi 离子会对阴极锌的沉积造成不利影响^[11,12]。W. Zhang 等^[7]研究 Pb-Ag-Zr-Ca 阳极认为变质剂元素 Zr 可以在硫酸中形成耐腐蚀性强的立方型 ZrO₂。铅合金熔炼时, 合金中的铝能阻止铅的氧化以及熔融钙的氧化, 工业试验发现: Pb-0.06% Ca-0.5% Ag-0.025% Al 的腐蚀速率比 Pb-0.06% Ca-0.5% Ag 腐蚀速率低, 这说明加入少量铝可以提高阳极的寿命^[13]。

Prengaman^[14]在 1980 年首次研发了轧制的 Pb-Ca-Sn 阳极。到 1990 年, Pb-Sb 阳极大量地改用 Pb-Ca-Sn 合金。后者阳极一个关键的优点是减少阴极铅污染^[15]。Pb-Ca-Sn 阳极强度高, 元素分布均匀, 无裂缝或浮渣。阳极的组成是大约 0.08% Ca 和 1.5% Sn 以及微量的 Bi、Al 和 Ag。阳极的平均使用寿命达到 4 ~ 5 年, 它们的腐蚀速度是 0.5mm/a^[16]。用于铜电积中, Pb-Ca-Sn 合金是目前最受欢迎的铅合金。在所有情况下, 轧制合金增加合金的机械强度, 这是一个阳极生产过程中必做的步骤。轧制能延长晶粒使合金具有更高的屈服强度。Xu^[17]认为

Sn 与 Ca 的比值的确定是使合金能成功应用的至关重要的步骤，因为它们形成一个金属间化合物 Sn_3Ca 。Ca 含量最好是 0.07%，超过这个数，屈服强度降低。Sn 的增加也对屈服强度有一个积极的影响，从经济上考虑，可行的 Sn 含量是 1.0%。添加任何超过这并不产生显著增加屈服强度^[18]。Sn 掺杂 Pb-Ca 合金中，金属间的第二相体积会增加，因为 $(\text{PbSn})_3\text{Ca}$ 占据的等效体积比不掺锡合金略大。不管 Ca 含量多少，添加 Sn 一定能改善其力学性能。不仅如此，利用更稳定的 Sn_3Ca 析出相替代 Pb_3Ca 可使其具有更好的力学性能和低的蠕变性。人们普遍认为 Sn 对铅合金的电化学有利^[10]。Sn 和 Ca 是最好的搭档，它们结合起来能减少阳极腐蚀的速率以及有利于^[18]形成导电二氧化铅层。锡含量超过 1%，这将加速合金的腐蚀，尤其是在温度较高的电解液中。

加入 Co 能显著地降低电积过程中的能耗，所以它已引起许多研究者的关注。Co 在 Pb 系阳极的有利影响早在 1917 年^[15]进行了研究，钴不溶于 Pb，因此获得理想的 Pb-Co 二元合金阳极是不可能的。因此各种方法来进行研究开发一种铅-钴合金阳极。这些方法包括：Co 与 Sn、Sb 或者 Bi 形成合金，然后这些合金再与铅结合。其他方法包括机械合金化或 Pb 与 Co 的高温熔融，然后快速冷却。虽然这些获得了不同程度的成功，但引进了新的问题。然而，即使 Co 的加入量非常小，它也可以使整个阳极有一个显著的效果。在 Pb-Ca-Sn 阳极电解槽中加入 Co 200 $\mu\text{g/g}$ 可以降低析氧电位 150mV^[19]。采用喷涂轧制技术在 Pb 的阳极覆盖含有 Co 3% 的表面层，可降低析氧电位 90mV，其降低电压的效果与加入 1% Ag 的铅合金效果一致。理想的情况下，Co 熔入到铅合金里，要么一部分作为表面涂层或者嵌入在阳极的表面。RSR 技术已设计了一种新的轧制的 Pb-Ca-Sn-Co 阳极，其中钴不断地出现在阳极表面。这意味着，铜电积液中不需要添加钴盐也会保持正常操作，它对 PbO_2 的形成过程起到积极作用，这带来了显著的经济效益，降低成本可高达每槽每年 8 万美元^[19]。Nikoloski 和 Nicol^[15]认为钴改变了产生的 PbO_2 膜的孔隙率，以允许电流更好地传递到阳极深处。Co 的优势在于：钴催化过硫酸铅盐的分解，钴是通过 Co_2O_3 充当氧载体促进硫酸根离子放电以及钴在阳极表面帮助其产生目前未知的不可渗透的一种薄膜。

如果能够降低阳极电势的元素偏析到晶界，这是众所周知的具有比晶粒本身的化学活性更高的区域。在晶界中的元素，可以通过多种方法提高阳极的电化学性能以及保护阳极，例如降低阳极过电位和具有低电阻率的阳极膜有利于生长，同时保持良好的机械强度和抗蠕变性。为了更好地理解合金成分对阳极的电化学性能，这就需要更多地研究关于铅基合金氧化物的表面形貌特征、密度、厚度、阳极的生长形式以及微观组织结构。目前这个信息严重缺乏。长期来看，恒电流测试的方法能比较真实反映工业电解槽试验的结果，因为它能确定什么合金是值得追求的。此外，合金材料起到关键作用的是铅合金表面产生的 PbO_2 晶粒，因

为不同的 PbO_2 晶粒可以经历不同的吸附过程^[3]。

1.2.1.2 铸造、加工/轧制的影响

电积用的阳极的力学性能和电化学性能在很大程度上与其制备的工艺条件有关。传统的铸造阳极是从顶部往下浇铸铅液到竖模具中，这样会不断地发生凝固与熔化，产生的金属层不延续，而且模具中的合金在铸锭中间和顶端出现严重收缩，这些缺陷严重的地方改变了整个阳极板的物理-化学-力学性能。铸造阳极不能在高电流密度下使用，例如铸造的 Pb-Ag 阳极在高于 600A/m^2 条件下使用时，寿命短。一种替代传统铸造的方法是采用水冷磨具，并从磨具的底部或侧面来浇铸的。这种铸造体系的优势在于能够产生更均匀、低孔隙的长寿命阳极。南非锌业公司采用这种方法生产的 Pb-Ca-Ag 阳极，平均寿命接近 5 年^[20]。但铸造的铅合金出现孔隙是不可避免的，这些孔隙会导致内部腐蚀，并可能引起阳极板局部产生裂纹甚至导致阳极板弯曲变形。

轧制铅合金阳极的优点：(1) 伸长率显著降低；(2) 断裂应力阻力增加；(3) 相比铸造阳极，腐蚀更均匀；(4) 轧制不含有孔隙率和夹杂物，因为用来轧制的铸坯冷却时间长，允许空气和渣上浮到顶端，并被除去。合金晶粒大小与所经受的快速冷却因素无关，因为合金一旦被轧制后，晶粒结构将被放大并被拉长。但是，必须了解铸造合金的一些特征。这些特征包括晶界、位错运动和力学性能。晶界的结构是整个合金强度和合金电化学性能的关键。如果晶界中占据大面积的晶粒尺寸减小，这反过来提高了合金的机械强度。然而，在高的温度下更大的晶界区域就意味着更容易变形^[21]。较大的晶粒较小晶界区域其腐蚀性降低。晶界比晶粒本身更具有化学活性，因此必须注意变质剂元素对晶界的偏析状况。晶粒大小的问题是合金的电化学性能的关键，它是由该合金的组成、铸造过程中的冷却速度、环境和加工参数决定的^[22]。

轧制合金比铸态形式具有更好的力学性能^[9]，轧制合金还提供均匀的厚度和延展性^[10]。轧制的影响是由合金中析出相的稳定性决定的，并且最终控制轧制的有利和不利影响。外来元素的加入可以改变合金对轧制的敏感度。例如， Ag 的添加能够防止变质剂晶粒在彼此之间滑动。不含 Ag ， Sn/Ca 比率较高， Pb-Ca-Sn 合金可能会遭受晶间裂缝，这使得它们在许多应用中受阻。就腐蚀而言，轧制的合金具有良好耐腐蚀性，因为轧制阳极的晶粒取向明显，并且产生的二氧化铅层附着牢固，这比未轧制合金更好^[7]。铸造阳极如 Pb-Ag 合金，冷却速度的变化会导致不均匀的微结构形成，缓慢冷却区域比其他区域的微组织结构更粗糙^[23]。轧制退火后的高钙 $\text{Pb-0.52\% Ag-0.50\% Ca}$ 阳极的析氧电位比铸造的 Pb-0.99\% Ag 阳极低。虽然 Pb-0.99\% Ag 中富银析出相晶粒细小、均匀地分布在晶界处；而 $\text{Pb-0.52\% Ag-0.50\% Ca}$ 中富银析出相也分布在晶界处，但后者的银含量比前者高^[24]。杨键等^[25]研究了不同轧制工艺对铅钙锡合金性能的影响，结果

发现交叉方向轧制增强了合金微观组织结构的各向异性,提高了微观组织结构的均匀性,并改善了阳极的内部结构。当轧制温度在 100°C 以上进行时,大部分轧制的方向感因重结晶而消失,晶粒结构以及力学性能均优于冷轧材料。在轧制过程中,保持一定的温度相当长时间,整个阳极($\text{Pb-0.07\% Ca-0.35\% Ag}$)表面会出现均匀细致的晶体结构,暴露在阳极表面的细小晶粒具有多边界面,这样新产生的二氧化铅附着力更牢固,在预处理中,它能快速形成附着力强的膜层^[20]。 Pb-Ca-Ag 板坯热轧可控制钙的析出,产生均匀的晶体结构,保持高的力学性能。当热轧制时,钙的析出和晶界运动同时进行,在这种温度下,轧制和析出产生的热应力得以释放,这样轧制的阳极在高温电解液电解时,不存在重结晶、弯曲变形以及低的力学性能。因 $\text{Pb-0.07\% Ca-1.3\% Sn}$ 重结晶温度在 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间,为了避免阳极弯曲变形,必须在低于 45°C 的条件下进行冷轧^[26]。

在南非,锌厂为了避免阳极板在使用过程中变形弯曲而造成阴阳极短路,他们通常需要花费2周时间来清理、校正。这样做虽然有效地解决了阳极板的变形问题,但因热应力引起阳极短路的根本问题未得到解决,尤其是对有非工作面的阳极板(电解槽中边上的阳极板)。阳极表面打孔就非常有必要,它防止阳极板因热应力的不均匀引起阳极变形弯曲。通过实验发现,打孔之后的阳极板腐蚀速率低,孔的直径可以为 25mm 或者 32mm ,但孔不能被阻塞,若阻塞了,其寿命降低^[20]。

1.2.1.3 离子的影响

Zn 电解工业中,电解液中普遍含有 500mg/L 左右的 Cl^- 。随着矿物成分的日益复杂和工业循环溶液中 Cl^- 的积累^[27],有些电解液 Cl^- 浓度甚至可以达到 1000mg/L ^[28]。因此,国内外越来越重视 Cl^- 对电解过程中铅基阳极性能的影响。Fraunhofer^[29]发现 Cl^- 会与 Pb^{2+} 沉淀生成 PbCl_2 ,在更高的电位下 PbCl_2 会被氧化成 PbO_2 ,而且 Cl_2 可能与 O_2 一起析出。Ivanov等^[4]综述了 Cl^- 对 Pb 及铅合金阳极性能的影响,其中报道了当 Cl^- 浓度为 100mg/L 时, Pb-Ag 阳极的腐蚀与无 Cl^- 电解液中的腐蚀相当,而纯 Pb 阳极即便在含低浓度 Cl^- 的电解液中也会剧烈腐蚀。 500mg/L 的 Cl^- 则可以明显加剧 Pb-Ag 阳极的腐蚀。Hampson等^[30]发现 Cl^- 会降低膜层中 SO_4^{2-} 的稳定性,降低氧化膜层的质量并抑制钝化过程,同时 Cl^- 可以降低阳极析氧过电位。Liu等^[27]也认为 Cl^- 会降低膜层的保护性能,加速膜层的溶解。Cifuentes等^[31]则发现,在 Cu 电沉积过程中, Cl^- 浓度低于 100mg/L 时, Cl^- 可以减少 Pb 的失重和腐蚀。Tunnicliffe等^[32]也报道了 Cl^- 可以减少 Pb-Ag 阳极的腐蚀,其原因是服役过程中生成的 AgCl_2 可以包围氧化膜层,提高膜层的耐腐蚀性能。钟晓聪等^[33]也报道了在 Cl^- 存在下,阳极的局部腐蚀严重,减少了阳极表面氧化膜层中 PbO_2 的含量,抑制了析氧反应中间产物的生成和吸附,增加了析氧反应的传荷电阻。超过 500mg/L 的 Cl^- 对阳极的耐腐蚀性能和析氧活性均

会造成不利的影晌。其也进一步研究了 Pb-Ag 阳极在 100mg/L 的 F^- 中受到的影晌, 结果发现在含 F^- 电解液中, Pb-Ag 阳极电位升高 35mV, 并且加速阳极膜的脱落^[34]。Lashgari 等^[35]研究了 Cl^- 浓度低于 380mg/L, Pb-0.55% Ag 阳极的腐蚀规律, 发现腐蚀速率与 Cl^- 浓度的增加并不成正比, 其原因可能是阳极表面存在一个复杂的迁移现象, 涉及电解溶解/析出/沉积的过程。Mohammadi 等^[36]认为在镍电积溶液中 Cl^- 提高了三种阳极的耐腐蚀性, 尤其是铸态 Pb-0.8% Ag 阳极; 其原因可能是增加了表面层的孔隙率和不连续。因此, Cl^- 对铅合金阳极有利还是有害目前还无定论, 需要进一步研究。

McGinnity 等^[37]研究了在含有 Ag^+ 条件下铅阳极表面氧化物层出现了 Ag_2O_2 , 这说明 Pb-Ag 合金比 Pb 的电催化活性强的原因是在腐蚀层出现了 Ag_2O_2 。Tunnicliffe 等^[32]认为锌电积液中 Mn^{2+} 加入, 减小了阳极的腐蚀电流密度和析氧过电位; 当 Mn^{2+} 为 2.5g/L 时, 其效果最好。Jaimes 等^[38]研究了不同 Mn^{2+} 浓度 (2~12g/L), Pb-0.5% Ag 阳极的极化行为, 结果发现形成的 $\alpha-MnO_2$ 是一种电催化活性物质, 其有利于阳极的析氧反应和 $Mn(II)$ 离子的氧化。有 Mn^{2+} 出现时, 在 Pb-Ag 和 Pb-Ca-Sn 阳极上形成的 MnO_2 完全不同。在工业应用的条件下, Pb-Ag 阳极上沉积的 MnO_2 比 Pb-Ca-Sn 沉积的厚, 其原因之一是各个电解液 Mn^{2+} 浓度不一样造成的。而实际上从做电化学 Pb-Ag 试样的非导电树脂上也会沉积二氧化锰, 而在 Pb-Ca-Sn 试样的树脂上不会沉积二氧化锰, 其原因是存在 $Ag(I/II)$ 的影晌, 其首先将 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} , 从而进一步氧化成 MnO_2 。若 Pb-Ca-Sn 阳极放在存在 Co^{2+} 的电解液中也会出现以上情况, 因为 Co^{2+} 也具有催化活性, 另外 Co^{2+} 可以降低电极电势, 从而降低铅的腐蚀速率^[39], 抑制 $PbSO_4$ 的生成, 提高阴极铜产品质量^[40]。 Co^{2+} 可提高 $\alpha-PbO_2$ 膜层的致密性, 并抑制铅氧化为 $\alpha-PbO_2$, 这是因为有中间体 Co^{2+}/Co^{3+} 产生^[41]。虽然添加 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 F^- 可以减少阳极的腐蚀速率, 但这对锌电积有害^[4]。

1.2.1.4 成膜特性

关于不同类型铅基合金阳极成膜特性的研究很多。衷水平等^[42]通过电化学方法研究了 Pb-1% Ag 和 Pb-0.3% Ag-0.03% Ca-0.03% Sr 两种合金阳极的成膜特性。研究体系是 160g/L H_2SO_4 , 60g/L Zn^{2+} , 研究时间 24h。极化结束后, Pb-1% Ag 合金阳极腐蚀膜结构致密, 与基体良好, 主要腐蚀物相为 Pb 和 Ag_2SO_4 , 析氧电位 (vs. SCE) 为 1.835V。Pb-0.3% Ag-0.03% Ca-0.03% Sr 阳极表面疏松, 主要腐蚀物相为 $\alpha-PbO_2$, 析氧电位 (vs. SCE) 为 1.835V。赖延清等^[43]采取电化学方法在 72h 的恒电流极化中研究了 Pb-1% Ag 合金阳极的成膜特性。体系是 160g/L H_2SO_4 , 温度 35℃。72h 极化结束时, 主要腐蚀物相为 $\alpha-PbO_2$ 。张伟等^[7]采取电化学方法在 5h 的恒电流极化中研究了 Pb-0.25% Ag-0.1% Ca、Pb-0.6% Ag、Pb-0.58% Ag、Pb-0.69% Ag 合金阳极成膜特性。体系是 180g/L

H_2SO_4 , $60g/L Zn^{2+}$, $8g/L Mn^{2+}$, $250mg/L Cl^-$ 。随着极化时间的延长,析氧过电位逐渐降低。Petrova 等^[44]在 72h 的恒电流极化过程中研究了 Pb-(0.3% ~ 1%)Ag, Pb-(0.05% ~ 0.11%)Ca 和 Pb-(0.3% ~ 0.5%)Ag-(0.05% ~ 0.11%)Ca 阳极成膜特性。采取的研究方法是电化学及扫描电子显微镜。体系是 $125g/L H_2SO_4$, $70g/L Zn^{2+}$, $3.7 \sim 4g/L Mn^{2+}$ 。研究结果是 Pb-0.5% Ag-0.11% Ca 阳极具有和 Pb-1% Ag 阳极同样的耐腐蚀性和电化学性能。杨海涛^[45]对轧制的 Pb-0.8% Ag、Pb-0.3% Ag-0.06% Ca 和 Pb-0.3% Ag-0.6% Sb 合金阳极经过电化学预镀膜工艺处理,研究分析了在 15d 连续极化过程中不同阳极氧化膜的形成变化特性。结果发现 Pb-0.8% Ag 合金在 15d 的极化过程中,氧化膜微观颗粒尺寸先增大后减小,氧化膜主体物相由 $\alpha-PbO_2$ 向 $\beta-PbO_2$ 转变。Pb-0.3% Ag-0.06% Ca 合金在 15d 的极化过程中,氧化膜主体物相由 $PbSO_4$ 向 $\alpha-PbO_2$ 转变。Pb-0.3% Ag-0.6% Sb 合金氧化膜在极化过程中变化不大,极化 3d 之后基本达到稳定状态,氧化膜主体物相为 $\alpha-PbO_2$, 衍射峰随极化时间逐渐增强。

1.2.2 铅基表面改性阳极材料

1.2.2.1 铅基表面复合阳极

田口正美等^[46]采用粉末压延法在铅表面制备了 Pb-RuO₂ 阳极,结果表明,含 0.7% ~ 1.5% 的 RuO₂ 的铅基阳极的阳极电位比纯铅的低 300 ~ 350mV, 并且其析氧活化能比 Pb-0.7% Ag 阳极低 28% 左右。阳极析氧反应的结构示意图 1-1。

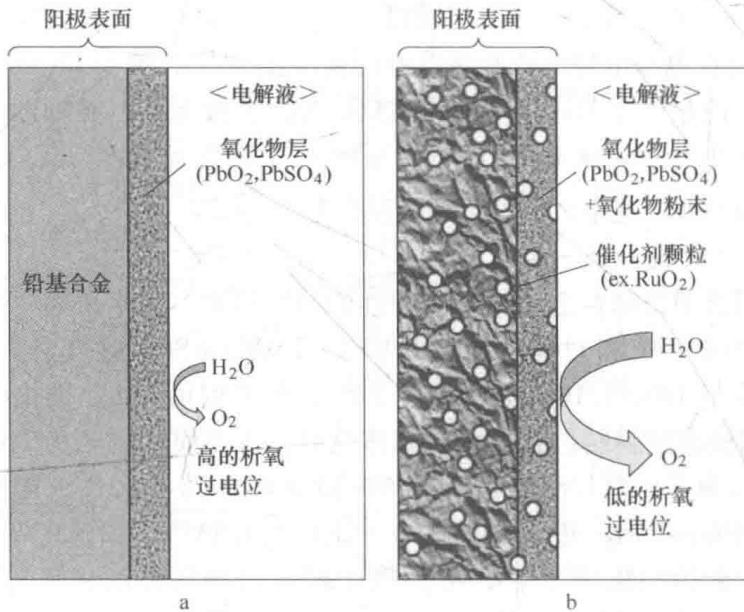


图 1-1 阳极析氧反应的结构示意^[46]

a—传统阳极; b—含催化活性的复合阳极