

Gd 对有色金属电积用铅基阳极性能的影响

朱茂兰, 涂 弢, 朱根松, 张丽娜, 王瑞祥

(江西理工大学 应用科学学院, 赣州 341000)

摘 要: 采用二步重熔法制备不同 Gd 含量的 Pb-Gd 合金材料, 采用抗拉强度测试、阳极失重法研究 Gd 对 Pb-Gd 合金力学性能和耐腐蚀性能的影响, 并利用 CV(循环伏安曲线)和 XRD 分析研究 Gd 含量对 Pb-Gd 合金阳极电化学性能及物相组成的影响。结果表明: 合金抗拉强度随 Gd 含量的增大而增大, 当 Gd 含量达到 2.0%(质量分数)时, 合金抗拉强度为 19.1 MPa, 比纯 Pb 的提高 69.0%; 添加 Gd 没有影响阳极表面氧化膜物相的基本组成, 阳极的表面氧化膜主要由 β -PbO₂ 和 PbO 组成。稀土元素 Gd 能降低合金电极阳极稳定电位, 且电位值随稀土元素含量的增加而减小。

关键词: 电积; Pb-Gd 合金; 力学性能; 腐蚀性能; 阳极电位

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Influence of Gd on properties of Pb based anode for nonferrous electrowinning

ZHU Mao-lan, TU Tao, ZHU Gen-song, ZHANG Li-na, WANG Rui-xiang

(School of Applied Sciences, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The Pb-Gd alloy anodes with different Gd contents were prepared by two stage remelting method. The effects of Gd contents on the tensile strength and corrosion resistance of Pb-Gd alloy anodes were examined by mechanics performance and mass-loss method. The cyclic voltammetry curve (CV) and XRD were used to study the electrochemical behaviour and phase composition of the Pb-Gd alloy anode. The result show that the tensile strength of Pb-Gd alloy anode increase with increasing the Gd content, when Gd content is 2.0% (mass fraction), the tensile strength of Pb-Gd alloy anode reaches 19.1 MPa which increases by 69.0% comparing with that of pure Pb anode. Addition of Gd can not change the surface film of lead anode, its mainly composes of β -PbO₂ and PbO. But addition of Gd can reduce the anode steady potential, and the potential value decreases with increasing the rare earth metal content.

Key words: electrowinning; Pb-Gd alloy; mechanical properties; corrosion resistance; anode potential

有色金属电积工业普遍采用高浓度 H₂SO₄ 电积体系, 阳极材料一直采用铅基合金阳极, 该类阳极存在的主要问题是: 1) 阳极析氧过电位高(大于 800 mV), 增加无用电耗(如锌电积中增加无用电耗近 1000 kW·h 每吨 Zn); 2) 铅基合金阳极的 PbO₂ 氧化膜疏松多孔, 造成电积过程中铅基体的腐蚀速率快、单耗高, 同时也导致阴极产品受到 Pb 的污染; 3) 铅基合金阳极密度大、强度低、易弯曲蠕变, 从而造成短路, 降低电

流效率, 增加能耗^[1-2]。为了克服上述缺点, 人们经过多年研究与开发, 形成了两种技术路线: 一是合金化以提高电极的性能, 二是在原 Pb-Ag 阳极基体上复合 DSA 功能, 可称为活性铅阳极^[3]。合金化方面主要研制了以 Pb-Ca 和 Pb-Ag-Ca 等为代表的 Ca 系铅基合金阳极以及以 Pb-Co 和 Pb-Co₃O₄ 等为代表的 Co 系铅基合金阳极。Ca 的添加对改善阳极的力学性能有明显的作

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51364016, 51164011)

收稿日期: 2014-07-21; 修订日期: 2014-10-16

通信作者: 朱茂兰, 讲师; 电话: 0797-8312868; E-mail: zhumaolan@163.com

用^[4-7]。虽然 Co 具有良好的电催化效果,但 Co 在铅熔体中的溶解度极小,导致其制备方法复杂,限制了该类阳极的大规模应用,活性铅阳极由于使用寿命的问题而限制了其工业化应用。

稀土在合金材料制备方面表现出的优异性能受到广泛关注,但稀土在湿法电积用阳极方面研究相关报导较少。张文达等^[8]研究稀土钇对 AlSi7Cu2Mg 合金高温性能的影响,认为钇由于对 Si 相的变质细化作用能够提高 AlSi7Cu2Mg 合金高温抗拉强度和屈服强度;李鑫等^[9]研究稀土在铅基合金中的应用,认为铅基合金中添加稀土,合金硬度略有降低,但可满足锌电积阳极板对合金材料的硬度要求,其优点在于 Pb-Ca-Sr-Ag(0.27%)合金中添加 0.03%RE 后,阳极析氧过电位降低约 90 mV;洪波等^[10]研究 Nd 对锌电积 Pb-Ag 阳极的影响,认为 Pb-Nd 合金阳极具有较好的工业应用前景。Pb-RE 合金电极的研究主要集中在铅酸电池板栅合金领域,杨春晓等^[11]、刘芳清等^[12]、李党国等^[13]对板栅电极添加稀土元素 Ga、Ce、Pr、Nd 和 Sm 等做了大量研究工作,结果表明 RE 元素几乎可同时对 Pb 基合金力学性能和电化学性能产生影响,其中,元素 Gd 能够明显细化合金晶粒尺寸,使晶粒排列更加规则,提高膜层的耐蚀性,同时降低 Pb(II)膜层阻抗,同时膜层电阻引起的电压降也是阳极电位重要组成之一,对于有色金属电积阳极,提高阳极力学性能、耐腐蚀性能和降低阳极析氧是其追求的目标。基于 Ga 在铅酸电池领域研究获得的良好特性,且合金化阳极材料制备具有工艺简单、对现行工艺设备改动小、易实现工业化生产等特点,本文作者开展 Pb-Gd 合金阳极研究。采用二步重熔法制备 Pb-Gd 合金,分别研究有色金属电积阳极材料领域普遍关注的电极力学性能、耐腐蚀性能及阳极电位等关键性能指标。

1 实验

1.1 Pb-Gd 合金制备方法

铅基稀土合金制备存在两大难点:一是稀土易烧损;二是稀土很难与金属铅混合均匀。本试验中采用二步重熔法制备 Pb-Gd 合金:首先在真空感应电炉中制备 Gd 含量为 5%(质量分数)的 Pb-Gd 中间合金,然后准确称取适量纯铅和中间合金置于电阻炉中进行 Pb-Gd 合金的制备,制备过程中为防止物料氧化,以活性炭为阻氧剂。

以添加 0.1%、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%(质量分数)Gd 的 Pb-Gd 合金分别标为 G0.1、G0.5、G1.0、G1.5

和 G2.0,利用线切割加工成拉伸样和电极,研究 Pb-Gd 合金的力学性能及电化学性能。

1.2 合金性能检测

Pb-Gd 合金力学性能采用抗拉强度进行表征,抗拉强度测试采用 MTS800 型材料拉伸强度测定仪。拉伸强度测定在室温下进行,拉伸速率为 0.5 mm/min。

各合金电极试样经金相砂纸打磨、清洗,在真空干燥箱中干燥 3 h 后称质量,记为电积前阳极质量 m_1 。将上述不同电极在三电极体系中电积(恒流极化:电流密度 50 mA/cm²、电解液成分为 H₂SO₄ 160 g/L、温度 (30±0.5) °C)72 h。电积完成后采用糖碱溶液(葡萄糖 20 g/L、NaOH 100 g/L)加热煮沸 30 min,清洗后在真空干燥箱中干燥 3 h 后称取质量,记为电积后阳极质量 m_2 ,电积前后阳极质量之差为阳极腐蚀量,采用质量损失表征合金耐腐蚀性能,并采用式(1)计算腐蚀速率:

$$v = \frac{m_1 - m_2}{St} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率, g/(cm²·h); m_1 为电积前阳极质量, g; m_2 为电积后阳极质量, g; S 为阳极电积面积, cm²; t 为恒流极化时间, h。

阳极电位(测试条件:电解液成分 H₂SO₄ 160 g/L、电流密度 50 mA/cm²、温度 (30±0.5) °C,循环伏安测试(测试条件:电解液成分 H₂SO₄ 160 g/L、温度 (30±0.5) °C、扫描范围 -1.0~2.1 V、扫描速度 2 mV/s、循环次数 3 次)。测试均采用普林斯顿 M273 电化学工作站,测试过程利用 Powersuit 软件进行数据记录,测试过程采用三电极体系。试验制备铅基阳极为工作电极,铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极。

2 结果与分析

2.1 Pb-Gd 合金的力学性能

Pb-Gd 合金抗拉强度试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,稀土元素 Gd 可明显提高合金的抗拉强度,且合金抗拉强度随着 Gd 加入量的增加快速增大。当 Gd 含量 0.1%时,Pb-Gd 合金抗拉强度为 13.2 MPa,较纯铅(11.3 MPa)的提高了 16.8%;随着 Gd 含量的不断提高,合金的抗拉强度不断增大,当 Gd 含量增加到 2.0%时,合金抗拉强度达到 19.1 MPa,较纯 Pb 的抗拉强度提高了 69.0%,表明 Gd 对铅合金强化效果显著。

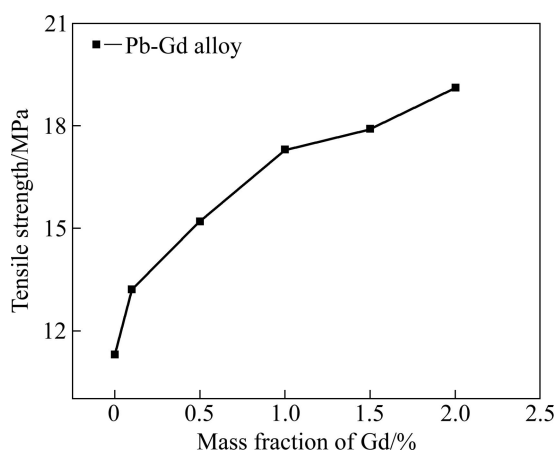


图 1 Gd 的含量对 Pb-Gd 合金力学抗拉强度的影响

Fig. 1 Influence of Gd content on tensile strength of Pb-Gd alloy

大量研究表明^[14-18], 稀土对合金的强化作用主要表现在细晶强化、有限固溶强化和稀土化合物的第二相强化等。稀土在铅基合金中的存在形式随稀土含量的不同而变化, 其主要的存在形式有基体固溶体、相界、晶界和枝晶界的偏聚体及化合物的存在形态。当合金中稀土元素含量较低时, 稀土主要以基体固溶体和相界、晶界偏聚体形态存在; 当合金中稀土元素含量较大时, 稀土元素固溶在化合物中或以化合物形式存在, 前者的存在形态可有效起着有限固溶强化的作用, 后者的存在形态加大了合金变形抗力, 增大 Pb-Gd 合金的强度。

2.2 Pb-Gd 合金的耐腐蚀性能

图 2 所示为 Pb-Gd 合金阳极在 160g/L 硫酸溶液中恒流极化 72 h 后的平均腐蚀速率。

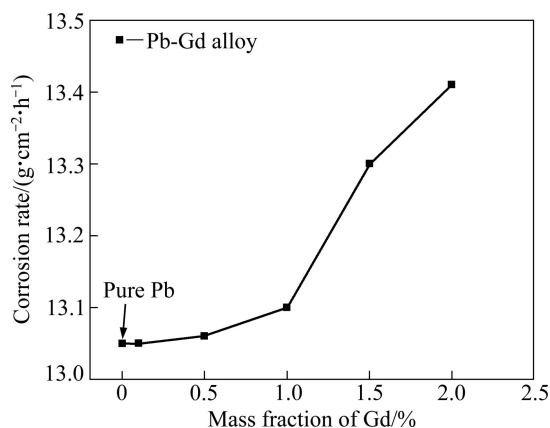


图 2 Gd 含量对 Pb-Gd 合金耐腐蚀性能的影响

Fig. 2 Effect of Gd content on corrosion resistance of Pb-Gd alloys

由图 2 可知, 当 Gd 添加量为 0.1% 和 0.5% 时, Gd 的添加对阳极的腐蚀速率几乎没有影响; 但当合金中 Gd 含量大于 1.0% 时, 随着 Gd 含量的增加, 合金阳极腐蚀速率随之增大; 当合金中 Gd 含量达到 2.0% 时, 腐蚀速率提高到 13.41 g/(cm²·h), 较纯 Pb 的 13.1 g/(cm²·h) 提高了 2.4%。由此可见, 添加稀土元素 Gd 需控制添加量在 1.0% 以下, Gd 不会对铅基阳极腐蚀性能产生明显影响, 因此, 利用 Gd 作为铅基阳极添加剂, 其添加量不宜超过 1%。

2.3 Pb-Gd 合金的稳定阳极电位

有色金属电积过程中, 阳极电位直接影响槽电压, 进而影响电积过程能耗。为探讨 Gd 元素的加入量对铅基合金阳极电位的影响规律, 研究纯铅及不同 Gd 含量 Pb-Gd 合金阳极恒流极化 72 h 的 $\phi-t$ 曲线, 如图 3 所示。

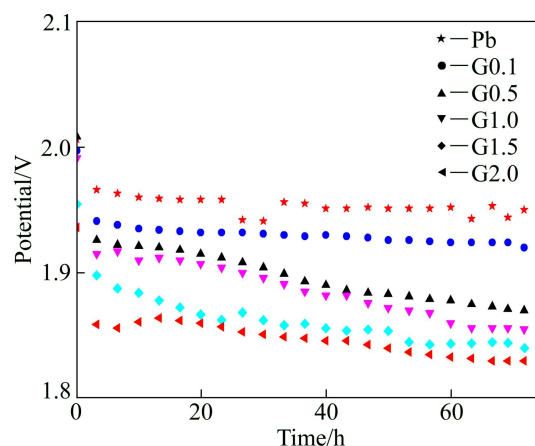


图 3 Pb-Gd 合金恒流极化曲线

Fig. 3 Galvanostatic polarization of Pb-Gd alloys

铅基阳极在酸性溶液中, 氧的析出只有在电极电位更正于平衡电位的条件下才能实现。在此之前, 阳极处于热力学不稳定状态, 将可能发生如下反应: 1) 金属铅按下列反应氧化成二价的硫酸铅: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$, $\varepsilon^0 = -0.356 \text{ V (VS SHE, 下同)}$; 2) 二价的硫酸铅氧化成四价的二氧化铅: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+$, $\varepsilon^0 = 1.685$; 3) 金属铅直接氧化成四价的二氧化铅: $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$, $\varepsilon^0 = 0.655 \text{ V}$; 4) 氧的析出: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varepsilon^0 = 1.229 \text{ V}$ 。因此, 铅基不溶阳极严格意义上来说是铅基 PbO_2 阳极。

电积过程的初始阶段, 不同 Gd 含量的阳极电位均较高, 达到 2.0V, 且随着极化过程的不断进行, 纯铅及各 Gd 含量 Pb-Gd 合金阳极电位均呈下降趋势。

在极化时间相同的条件下, 铅基合金阳极中 Gd 含量越高, 则阳极电位越低, 且 Gd 含量越高, 阳极电位达到稳定所需时间越长。如图 3 所示, 纯铅及 Gd 含量为 0.1% 的合金的阳极电位在极化 8 h 条件下即达到稳定状态, 当合金阳极中 Gd 含量大于 0.5% 时, 试验所定极化时间内各阳极电位均未出现明显的稳定趋势。由此可以证明, 铅基阳极中添加稀土元素 Gd 有利于降低阳极电位, 且阳极电位的降低量随 Gd 添加量的增多呈明显增大趋势。选取电积过程后期阳极电位数据进行统计估算阳极稳定电位, 结果如表 1 所列。

表 1 Pb-Gd 合金阳极稳定电位

Table 1 Anode steady potential of Pb-Gd alloy anodes

Alloy	Steady potential/V
Pb	1.950
G0.1	1.920
G0.5	1.870
G1.0	1.855
G1.5	1.840
G2.0	1.830

由表 1 可以看出, 随着铅基阳极中 Gd 含量的增加, 阳极电位呈稳定下降趋势, 当 Gd 含量达到 2.0% 时, 阳极稳定电位约为 1.830 V, 与纯铅阳极稳定电位相比下降了 5.8%。由此看来, 稀土元素 Gd 能显著降低铅基合金阳极在恒流极化过程中的阳极电位。结合图 3 中 Pb-Gd 合金的恒流极化曲线及表 1 中的 Pb-Gd 合金阳极稳定电位可以推断, Gd 有利于氧气的析出。

2.4 循环伏安特性

由阳极电位测试结果可知, 铅基阳极加入稀土元素 Gd 后, 极化过程稳定阳极电位有明显下降趋势, 为了探寻稀土元素 Gd 在阳极的极化过程, 选用本次试验恒流极化过程中阳极电位下降最多的 Pb-2.0%Gd 为研究对象, 采用循环伏安法对纯铅及 Pb-Gd 合金阳极放电行为进行了研究。

纯铅及 Gd 含量为 2.0% 的 Pb-Gd 合金阳极循环伏安测试结果如图 4 所示。图 4 表明, 在试验扫描范围 (-1.1~2.1 V) 内, 共有 3 个氧化峰和 4 个还原峰, 其反应及反应电位如表 2 所列。

对比循环伏安曲线可以看出: 1) Gd 的加入没有改变氧化-还原峰的个数, 即稀土元素没有改变铅基体氧化还原历程; 2) G2.0 合金的氧化-还原峰电流(绝

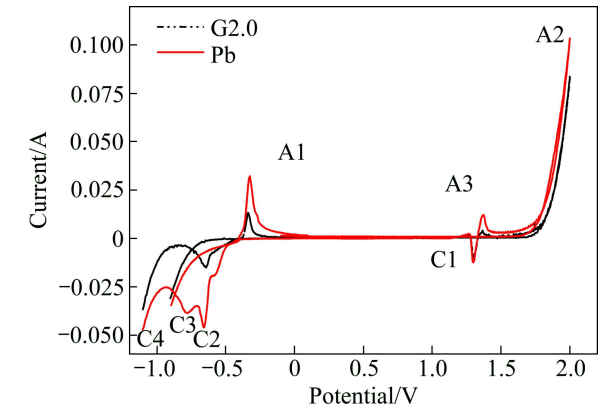


图 4 Pb-Gd 合金 CV 测试曲线

Fig. 4 CV test curves of Pb-Gd alloys

表 2 CV 曲线上各反应峰电位

Table 2 Reaction peak potentials on CV curves

Reaction peak	Product	ϕ/V
A1	Pb/PbSO ₄	-0.32
A2	PbSO ₄ /PbO ₂ , O ₂	2.00
A3	PbO _x	1.37
C1	PbO ₂ /PbSO ₄	1.35
C2	PbO/Pb	-0.65
C3	PbSO ₄ /Pb	-0.78
C4	H ₂	-1.10

对值)均明显低于纯 Pb 合金, 如 A1 和 C3 峰特别明显, 表明 Gd 会阻碍 Pb 氧化成 PbSO₄(A1 峰所示)及 PbO_x(A3 峰所示), 其结果与图 3 结论相吻合(Gd 含量越高, 阳极电位达到稳定所需时间越长), 同时, 也越不利于 PbSO₄(C3 峰所示)及 PbO(C2 峰所示)转化成 Pb, 对 PbO₂ 向 PbSO₄ 的转化影响不大(C1 峰所示), 此类特性有助于降低膜层电阻, 降低阳极析氧电位。其机理是由于 Gd 的加入量较少, 且表面膜层成分复杂、多变, Gd 对表面成分的影响机理难于获得, 目前有极少量文献报导过此类研究, 但也都限于推测。柳厚田等^[19-20]通过研究认为, 稀土元素 Ce 能够抑制 PbO 的生长是由于 Ce 的加入能提高 Pb(II)化合物生成的表观活化能。在对 Pb-La 合金研究时提出 PbO 生成的溶解-沉淀机理, 认为 La 的络合阴离子在 H₂SO₄ 溶液中溶解度与 PbOOH 相近, 发生共沉积抑制了膜层中 PbO 的生成; 3) PbO₂ 和 O₂ 析出电位部分重合, A2 峰为生成 PbO₂ 和 O₂ 析出的叠加峰, 峰电流的大小难于简单判定 Gd 对氧气析出的影响。

2.5 氧化膜组成

为了探寻稀土元素 Gd 在阳极极化过程对阳极氧化膜物相的影响,本试验中选用纯 Pb、Gd 含量为 0.5%(质量分数)和 Gd 含量最大的 Pb-2.0%Gd 合金在恒电流(50 mA/cm²)极化 72 h 后,对各做阳极氧化膜进行 XRD 分析对比,其结果如图 5 所示。

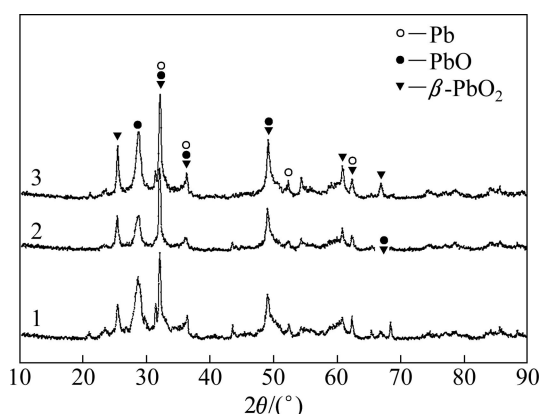


图5 阳极氧化膜 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of anodic oxidation films: 1—Pb; 2—Pb-0.5%Gd; 3—Pb-2.0%Gd

从图 5 可以看出, Pb、Pb-0.5%Gd 和 Pb-2.0%Gd 阳极的表面氧化膜主要由 β -PbO₂ 和 PbO 组成。结果表明:添加 Gd 没有影响阳极表面氧化膜物相的基本组成。Gd 的添加与否及其含量对 PbO₂ 和 PbO 相对含量的变化难于找出规律,其原因是铅在硫酸体系中的电化学反应非常复杂,严格意义上说铅基阳极是铅基 PbO₂ 阳极,导致阳极膜形态多样、组成复杂、离开电化学现场时易于发生转变。LAITINEN 等^[21]在 XRD 分析时发现,在硫酸体系中铅阳极表面形成的 PbO₂ 薄膜离开电化学现场时,在膜层里的硫酸易与 PbO₂ 发生反应生成 PbSO₄($\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$),使表面成分主要为 PbSO₄。

通过添加稀土元素 Gd 可增加铅基合金的力学性能,降低阳极析氧电位,满足有色金属电积对阳极材料力学性能要求高和阳极电位较低的需求,同时发现添加稀土元素 Gd 只要控制添加量在 1.0%(质量分数)以下,Gd 不会对铅基阳极腐蚀性能产生明显影响。因此,利用 Gd 作为铅基阳极添加剂,其添加量以不超过 1%为宜,否则,阳极耐腐蚀性能的降低将导致阳极寿命缩短、影响阴极产品质量。由于阳极膜层的复杂、多变性,Gd 可降低 Pb-Gd 阳极析氧电位的原因除 Gd 能降低膜层电阻外,其他原因尚需进一步探讨。

3 结论

1) 通过添加稀土元素 Gd 可增加铅基合金的力学性能,降低阳极析氧电位,满足有色金属电积对阳极材料要求具有较高力学性能和较低阳极电位的需求。

2) 稀土元素 Gd 的添加有利于氧气析出,降低阳极析氧电位。Gd 的加入没有改变 Pb-Gd 阳极氧化还原历程,也未改变阳极表面氧化膜主要物相(β -PbO₂、PbO)的基本组成。

3) 稀土元素 Gd 只要控制添加量在 1.0%(质量分数)以下,Gd 不会对铅基阳极腐蚀性能产生明显影响。

REFERENCES

- [1] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PPETROVA M, DOBREV TS, MIRKOVA L, VERMEERSCH R, DEMAEREL J.P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy. Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(2): 109–124.
- [2] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PPETROVA M, DOBREV T S, MIRKOVA L, VERMEERSCH R, DEMAEREL J.P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy. Part II. Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(2): 125–139.
- [3] 于泉影,李艳红,蒋良兴,赖延清,李 劫,刘业翔.多孔 Pb 合金阳极在电积制备铜粉中的应用特性[J].中国有色金属学报,2013,23(5): 1323–1330.
YU Xiao-ying, LI Yan-hong, JIANG Liang-xing, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Application characteristics of Pb-alloy porous anode in copper powder electrowinning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1323–1330.
- [4] 袁水平,赖延清,蒋良兴,田忠良,李 劫,刘业翔.锌电积用 Pb-Ag-Ca-Sr 四元合金阳极的阳极极化行为 [J].中国有色金属学报,2008,18(7): 1342–1346.
ZHONG Shui-ping, LAI Yan-qing, JIANG Liang-xing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang. Anodization behavior on Pb-Ag-Ca-Sr alloy during zinc electrowinning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1342–1346.
- [5] LAI Yan-qing, JIANG Liang-xing, LI Jie, ZHONG Shui-ping, LIU Ye-xiang. A novel porous Pb-Ag anode for energy-saving in zinc electro-winning: Part I: Laboratory preparation and properties[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 73–80.
- [6] HRUSSANOVA A, MIRKOVA L, DOBREV TS, VASILEV S. Influence of temperature and current density on oxygen overpotential and corrosion rate of Pb-Co₃O₄, Pb-Ca-Sn and Pb-Sb anodes for copper electrowinning: Part I [J].

- Hydrometallurgy, 2004, 72(3/4): 205–213.
- [7] 杨海涛, 陈步明, 郭忠诚. 铅基合金阳极在有色金属湿法冶炼中的研究与发展[J]. 中国有色冶金, 2012(2): 20–24.
YANG Hai-tao, CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng. Research progress of lead-based alloy anode in hydrometallurgy of non-ferrous metals[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012(2): 20–24.
- [8] 张文达, 杨晶, 刘云, 党惊知, 徐宏. 稀土Y对AlSi7Cu2Mg合金高温性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1855–1860.
ZHANG Wen-da, YANG Jing, LIU Yun, DANG Jin-zhi, XU Hong. Effect of Y on high temperature mechanical properties of AlSi7Cu2Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1855–1860.
- [9] 李鑫, 王涛, 魏绪钧, 徐秀芝. 稀土在铅基合金中的应用[J]. 有色金属, 2003, 55(2): 15–17.
LI Xin, WANG Tao, WEI Xu-dun, XU Xiu-zhi. Application of rare earth metals to lead-base alloys[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(2): 15–17.
- [10] 洪波, 蒋良兴, 吕晓军, 倪恒发, 李劫, 刘业翔. Nd对锌电积用Pb-Ag合金阳极性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1126–1130.
HONG Bo, JIANG Liang-xing, LÜ Xiao-jun, NI Heng-fa, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Influence of Nd on Pb-Ag alloy anode for zinc electrowinning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1126–1130.
- [11] 杨春晓, 张新华, 周彦葆, 柳厚田. Pb-Gd合金在硫酸溶液中生长的阳极Pb(II)膜的阻抗的研究[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2004, 43(4): 584–588.
YANG Chun-xiao, ZHANG Xin-hua, ZHOU Yan-bao, LIU Hou-tian. Impedance study of the anodic Pb(II) film formed on Pb-Ga and Pb electrodes in sulfuric acid solution[J]. Journal of Fudan University: Natural Science, 2004, 43(4): 584–588.
- [12] 刘芳清, 张新华, 马敏, 柳厚田. 镨和钕对硫酸溶液中铅阳极膜阻抗特性的影响[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2008, 47(5): 659–662.
LIU Fang-qing, ZHANG Xin-hua, MA Min, LIU Hou-tian. Effect of Pr and Nd on the impedance property of anodic Pb(II) film in sulfuric acid solution[J]. Journal of Fudan University Natural Science, 2008, 47(5): 659–662.
- [13] 李党国, 周根树, 姚靓, 郑茂盛. 铅铈和铅钙锡合金阳极腐蚀膜的性能研究[J]. 化学学报, 2007, 65(7): 584–588.
LI Dang-guo, ZHOU Gen-shu, YAO Liang, ZHENG Mao-sheng. Investigation on properties of anodic corrosion films formed on Pb-Ce and Pb-Ca-Sn alloys[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(7): 584–588.
- [14] ZHOU Yan-bao, YANG Chun-xiao, ZHOU Wei-fang, LIU Hou-tian. Comparison of Pb-Sm-Sn and Pb-Ca-Sn alloys for the positive grids in a lead acid battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 365(1/2): 108–111.
- [15] 刘生发, 王慧源, 康柳根, 黄尚宇, 徐萍. 钕对AZ291镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 464–469.
LIU Sheng-fa, WANG Hui-yuan, KANG Liu-gen, HUANG Shang-yu, XU Ping. Effect of neodymium on as-cast microstructure of AZ91 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 464–469.
- [16] LI H, GUO W X, CHEN H Y, FINLOW D E, ZHOU H W, DOU C L, XIAO G M, PENG S G, WEI W W, WANG H C. Study on the microstructure and electrochemical properties of lead-calcium-tin-aluminum alloys[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 111–118.
- [17] 王志峰, 赵维民, 崔妍, 范生磊. 稀土元素Ce、Dy、Nd对Mg-Zn-Y基准合金显微组织的影响[J]. 中国铸造装备与技术, 2011, 3: 1–3.
WANG Zhi-feng, ZHAO Wei-min, CUI Yan, FAN Sheng-lei. Effects of RE(RE=Ce, Dy, Nd) on microstructures of Mg-Zn-Y-based quasicrystal alloy[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2011, 3: 1–3.
- [18] 魏杰, 赵力, 孙芬莉, 杨红, 褚德威. 含铈和钕的铅酸蓄电池板栅合金添加剂[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 497–501.
WEI Jie, ZHAO Li, SUN Fen-li, YANG Hong, CHU De-wei. Lead-acid battery grid alloy additive containing cerium and yttrium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 497–501.
- [19] 柳厚田, 张新华, 杨炯, 杨春晓, 周伟舫. 铈降低在硫酸溶液中生长的阳极Pb(II)氧化物膜的电阻的研究[J]. 化学学报, 2002, 60(4): 643–646.
LIU Hou-tian, ZHANG Xin-hua, YANG Jiong, YANG Chun-xiao, ZHOU Wei-fang. Study of the effect of cerium on reducing the resistance of the anodic Pb(II) oxides film formed in sulfuric acid solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(4): 643–646.
- [20] 柳厚田, 杨春晓, 杨炯, 周伟舫. 铅镧和铅钐合金在硫酸溶液中生长的阳极膜性质研究[J]. 电化学, 2001, 7(4): 439–444.
LIU Hou-tian, YANG Chun-xiao, YANG Jiong, ZHOU Wei-fang. Studies on the properties of the anodic films formed on lead-lanthanum and lead-samarium alloys in sulfuric acid solution[J]. Electrochemistry, 2001, 7(4): 439–444.
- [21] LAITINEN T, SUNDHOLM G, VILHUNEN J K. Comments on sample treatment in the X-ray diffraction analysis of the oxidation products of lead[J]. J Power Sources, 1990, 32: 71–80.

(编辑 李艳红)