



Ag 和 RE 含量对 Pb-Ag-RE 合金 阳极电化学性能的影响

桂俊峰¹, 蒋良兴¹, 钟晓聪¹, 于泉影¹, 赖延清¹, 李 劼^{1,2}, 刘业翔¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用恒流极化、计时电位、塔菲尔曲线、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对比研究不同 Ag 和 RE 含量 Pb-Ag-RE 合金阳极的析氧行为和腐蚀行为。结果表明: 减少 Ag 含量将导致阳极析氧过电位升高, 阳极的腐蚀速率增大。RE 的加入有利于促进高阻抗成分 PbSO₄、PbO 向 α -PbO₂ 和 β -PbO₂ 转化, 进而提高阳极的析氧活性, 降低阳极电位。此外, RE 可以提高氧化膜的致密度, 细化 Pb-Ag 合金的晶界和枝晶界, 减轻合金基底的晶间腐蚀。因此, RE 可以有效改善 Pb-Ag 合金阳极的析氧活性和耐腐蚀性能, 微量的 RE 可以部分取代 Pb-Ag 阳极中的 Ag。

关键词: 铅基阳极; 稀土; 电沉积; 腐蚀; 析氧

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Effects of Ag and RE contents on electrochemical performance of Pb-Ag-RE alloy anode

GUI Jun-feng¹, JIANG Liang-xing¹, ZHONG Xiao-cong¹, YU Xiao-ying¹, LAI Yan-qing¹, LI Jie^{1,2}, LIU Ye-xiang¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Refractory Nonferrous Metals Resources,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The oxygen evolution and corrosion behaviors of Pb-Ag-RE anodes with different Ag and RE contents were investigated using galvanostatic polarization, chronopotentiometry, Tafel curves, scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that the reduce of the Ag content leads to the increase of the oxygen evolution overpotential and corrosion rate. The addition of RE benefits to the formation of a dense anodic layer, and then reduces the corrosion of metallic substrate. The RE addition facilitates the transformation of high resistance PbSO₄ and PbO to α -PbO₂ and β -PbO₂, which further helps to enhance oxygen evolution reactivity and reduce anodic overpotential. In addition, RE can improve the compactness of the anodic layer, refine the grain and interdendritic boundaries of Pb-Ag alloy and diminish the interdendritic corrosion of metallic substrate. Consequently, RE can effectively improve the oxygen evolution reactivity and corrosion resistance, trace amounts of RE can partly replace Ag of Pb-Ag anode.

Key words: lead-based anode; rare earth; electrowinning; corrosion; oxygen evolution

Pb-Ag 合金由于具有较好的导电性能以及在高浓度硫酸体系下有较好的稳定性, 被广泛应用于湿法冶金电沉积工序^[1-2]。但在实际使用过程中, Pb-Ag 合金

阳极仍存在不少问题^[3], 如析氧电位较高, 增加了无用电耗(约占锌电积总能耗 30%); 阳极氧化物膜疏松易脱落, 降低阴极产品的质量, 并缩短阳极使用寿命;

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAA03B04); 国家自然科学基金资助项目(51204208, 51374240); 湖南省自然科学基金资助项目(13JJ1003); 第 54 批博士后科学基金资助项目(2013M540638)

收稿日期: 2014-03-31; 修订日期: 2014-09-15

通信作者: 蒋良兴, 讲师, 博士; 电话: 0731-88830474; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

贵金属 Ag 含量高(0.5%~1.0%, 质量分数), 造成阳极成本高等。

针对上述问题, 研究工作主要集中在以下两个方面: 1) 探索新型非铅基阳极, 如钛基涂层阳极^[4-5]、铝基涂层阳极^[6]和塑料基涂层阳极^[7]等电催化阳极, 但这些涂层阳极均未能大范围应用于工业生产; 2) 沿用铅基阳极, 通过合金化^[8-10]、涂层活化^[11]及压延方法^[12]对现行 Pb-Ag 阳极性能进行改进, 这部分工作取得了较大进展, 部分阳极材料已投入生产。在合金化方面, 主要是通过加入合金元素, 与 Pb 形成固溶体或金属间化合物等以改善铅合金的强度、耐腐蚀性和析氧活性等。常用的合金元素有 Ag、Ca、Sb、Sn、Co 等^[1]。如 Co 加入能降低铅合金阳极析氧电位, 提高耐腐蚀性能。但 Co 在铅熔体中的溶解度很小, 1550 °C 时, 富铅液相中含 Co 量仅为 0.33%(质量分数), 导致其制备工艺复杂, 限制其大规模应用^[13]。Ca 的加入可以提高铅合金阳极的力学性能、降低其腐蚀速率, 但 Pb-Ca 合金在铸造过程中容易烧损, 且电解过程中生成的阳极膜阻抗高^[10]。稀土元素有“工业味精”之称, 极少量的加入就可改善合金的性能。因此, 近年来部分研究者将目光转向了稀土金属。目前, 针对 Pb 基 RE 合金的研究主要是集中在铅酸电池用板栅材料上, 研究较多的稀土元素有 Ce、La、Nd、Sm、Tb、Yb、Pr、Gd 等^[1]。张新化^[14]研究了稀土元素 Pr、Nd 和 Gd 对铅及其合金在硫酸体系中的阳极行为的影响, 并指出 Nd 可以降低 PbO₂ 生长的过电位, 促进 PbO₂ 生长, 降低析氧过电位。

本文作者所在课题组前期研究表明, 加入适量的 RE 可以改善 Pb-Ag 合金的综合性能, 并可适当降低合金中的贵金属 Ag 的含量。制备的低 Ag 含量 Pb-Ag-RE 合金有望用于锌电积工业^[15-16]。在此基础上, 本文作者制备了不同 Ag 和 RE 含量的 Pb-Ag-RE 合金, 试图通过对合金腐蚀形貌、表面氧化膜形貌以及析氧行为的研究揭示 Ag 和 RE 含量对 Pb-Ag-Nd 的影响, 进而指导优化 Pb-Ag-RE 合金阳极的 Ag 含量和 RE 含量。

1 实验

1.1 电极制备

采用自制的如图 1 所示的气氛熔炼炉制备不同 Ag 和 RE 含量的 Pb-Ag-RE 合金电极。所用原料为 99.99% 的纯铅(质量分数)、Pb-Ag 1.0%(质量分数)和 Pb-RE 4%(质量分数)中间合金。熔炼温度控制在 550

°C 左右, 炉内气氛控制为氩气气氛。经熔炼、搅拌、浇铸等步骤, 制备了不同成分的合金样品 Pb-Ag 0.2%-RE 0.015%、Pb-Ag 0.5%、Pb-Ag 0.5%-RE 0.015% 和 Pb-Ag 0.5%-RE 0.03%(质量分数)。将合金切割成 10 mm×10 mm×7 mm 的立方体, 焊接铜导线后用环氧树脂密封, 获得工作面积为 10 mm×10 mm 的工作电极。工作面经 41 μm、15 μm、10 μm 的金相砂纸依次打磨后, 去离子水冲洗并烘干后备用。

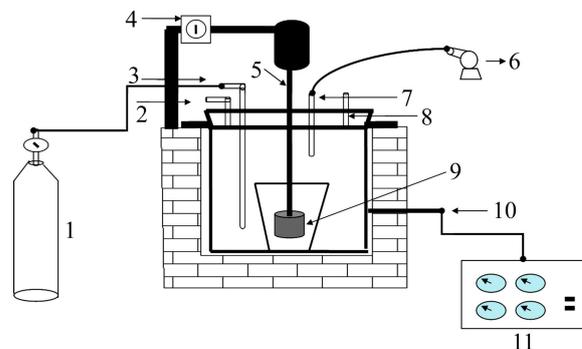


图 1 合金样品制备装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device for alloy samples preparation: 1—Argon gas bomb; 2—Water inlet; 3—Gas inlet; 4—Governor; 5—Agitator blade; 6—Vacuum pump; 7—Gas outlet; 8—Water outlet; 9—Stainless steel cylinder mould; 10—Thermocouple; 11—Temperature controller

1.2 测试方法

所有电化学测试均在玻璃三电极体系内进行, 工作电极为上述 4 种铅基合金, 对电极为高纯石墨电极, 参比电极为汞/硫酸亚汞电极(Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄)。若无特别说明, 本研究中的所有电极电位均是相对于该参比电极。测试所用电解液为 160 g/L 的 H₂SO₄ 溶液, 电解液温度利用 DS-24 型热恒温水浴锅保持在(35±0.5) °C。所有电化学测试都是在 PARSTAT 2273 电化学综合测试仪上进行, 并通过 PowerSuit 软件进行控制。

进行电化学测试前, 预先将工作电极在 -50 mA/cm² 的电流密度下极化 10 min, 以充分去除电极表面的氧化物, 露出新鲜基底, 随后立即进行相关的电化学测试。

1) 阳极电位: 阳极析氧电位影响电积能耗, 是电积过程中的重要参数。利用万用表读取整个阳极极化过程的阳极电位, 并与电脑连接自动记录数据, 数据采集间隔为 1 min。

2) 腐蚀速率: 利用失重法检测合金阳极的腐蚀速率, 即根据阳极极化前后质量的变化来判断阳极的腐

蚀程度。将工作电极用砂纸打磨光亮, 冲洗干净后在真空干燥箱中干燥 12 h 后称取质量, 得到电解前阳极净质量, 记为 m_1 。在 500 mA/cm^2 的电流密度下极化 72 h 后将阳极取出, 然后在煮沸的糖碱溶液($20 \text{ g/L NaOH}+100 \text{ g/L}$ 葡萄糖)中去除表面的铅氧化膜, 冲洗干净后在干燥箱中干燥 12 h 后称质量, 得到电解后阳极净质量 m_2 。电解前后的阳极质量之差为阳极极化质量损失, 并通过以下公式计算阳极腐蚀速率:

$$v_{\text{corr}} = \frac{m_2 - m_1}{St} \quad (1)$$

式中: v_{corr} 为阳极腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$; m_2 为极化后去除氧化物膜后阳极净质量; m_1 为极化前阳极的质量; S 为阳极工作面积; t 为极化时间。

3) 形貌及物相检测: 72 h 恒流极化完成后, 迅速将工作电极取出, 去离子水清洗干净后用冷风吹干。然后利用扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司, JSM-6360LV 型)观察极化后各阳极表面氧化膜的微观形貌。同时, 采用 X-射线衍射仪(日本理学, D/max 2500 型)检测氧化物膜层的物相组成。将恒流极化 72 h 后阳极浸入煮沸的糖碱溶液中 5 min 以去除氧化物膜层, 用去离子水清洗干净后用冷风吹干, 利用扫描电子显微镜观察基底的腐蚀形貌。

4) 计时电位: 为了表征阳极氧化膜的组成及各组分的含量, 采用小电流计时电位法测试各阳极表面氧化膜在 -50 A/m^2 的还原电流下的电位随时间的变化曲线。将各阳极先在 500 A/m^2 的电流密度下极化 60 min 成膜, 然后立即施加 -50 A/m^2 的反向电流, 氧化膜在还原电流的作用下依次还原为低价态化合物, 并在电位-时间曲线上呈现出多个电位平台。各平台的持续时间与各价态 Pb 化合物全部还原所需的电量成正比, 从而可以半定量计算出电极表面膜层中各组分的含量。

5) 塔菲尔测试: 工作电极在电流密度 500 A/m^2 极化 24 h 成膜后, 以 1 mV/s 的扫描速度从 1.20 V 扫描至 1.50 V , 绘制 $\varphi-\lg J$ 曲线并分析获得电极表面的析氧动力学参数。

2 结果与分析

2.1 阳极电位

图 2 所示为不同合金成分的阳极在 H_2SO_4 中恒流极化 (500 A/m^2) 过程中阳极电位的变化。由图 2 可知, Pb-Ag-RE 合金的极化曲线较 Pb-Ag 合金稍有不同。前者的电位迅速下降后, 在极化约 5 h 时出现了

电位的轻微回升, 随后便缓慢下降, 最后趋于稳定。而 Pb-Ag 合金阳极在极化初期电位回升现象不明显, 后期曲线没有 Pb-Ag-RE 合金平滑, 波动较大。这说明 Pb-Ag-RE 合金阳极在极化过程中较 Pb-Ag 合金阳极的更加稳定。比较各成分阳极的稳定阳极电位可发现, Pb-Ag0.5%-RE0.015%的稳定阳极电位(1.349 V)比具有相同 RE 含量的 Pb-Ag0.2%-RE0.015%(1.384 V)的稳定阳极电位低 35 mV , 说明大幅度减少 Ag 的含量, 阳极电位会升高, 阳极的析氧活性变差, 不利于电积过程的节能降耗。因此, 需适当控制 Ag 的含量。Pb-Ag0.5%-RE0.015%稳定阳极电位(1.349 V)比具有相同 Ag 含量的 Pb-Ag0.5%(1.358 V)的稳定电位略低, 且与传统的 Pb-Ag0.8%(质量分数)稳定阳极电位(大约为 1.34 V)相当^[17], 说明 RE 的加入有利于降低阳极的阳极电位。然而, 当 RE 含量达到 0.03%(质量分数)时, Pb-Ag0.5%-RE0.03%阳极的电位与 Pb-Ag0.5%的相当。因此, RE 含量应控制在较小的含量。

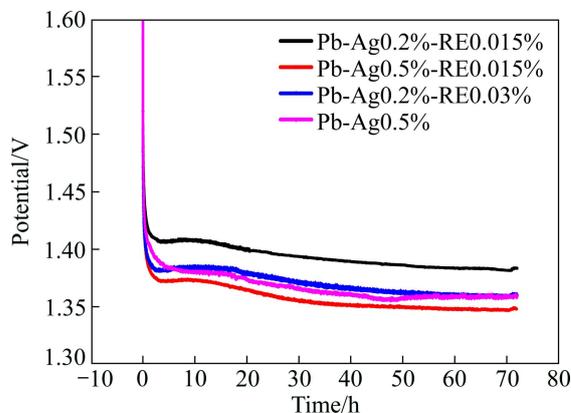


图 2 不同合金阳极在恒流极化 72 h 过程中电位-时间曲线
Fig. 2 Potential-time curves of different anodes during galvanostatic polarization for 72 h

2.2 腐蚀速率

在工业实践中, 阳极腐蚀率是评价锌电积阳极优劣的一个重要指标^[18]。它直接关系到阳极的使用寿命和阴极 Zn 的品质。腐蚀速率越低, 阳极的使用寿命越长, 阴极 Zn 中的含 Pb 量越低。表 1 给出了各阳极在极化 72 h 前后阳极质量的变化以及阳极腐蚀速率。

从表 1 中可以看出, 极化 72 h 后, Pb-Ag0.5%-RE0.015% 阳极的质量损失最小, Pb-Ag0.5%的质量损失最大。本文作者课题组前期研究表明, 传统 Pb-Ag0.8%阳极的腐蚀速率大约为 $4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ^[17]。相同 RE 含量的 Pb-Ag0.2%-RE0.015%、Pb-Ag0.5%-RE0.015%合金阳极腐蚀速率随 Ag 含量的增加而减少。说明三元合金中较高的 Ag 含量对阳极

的耐腐蚀性能有利。而相同 Ag 含量的 Pb-Ag0.5%合金的平均腐蚀速率要比 Pb-Ag0.5%-RE0.015%和 Pb-Ag0.5%-RE0.03%合金的大得多,说明 RE 的加入对于降低阳极腐蚀速率有较大的作用,并且低 RE 含量阳极的腐蚀速率更小,更有利于抑制阳极腐蚀。

2.3 形貌与物相分析

在极化过程中, Pb 合金表面会生成一层稳定的 PbO₂ 氧化膜,对金属基体起保护作用,并提供析氧反应的活性位点^[19]。一方面,阳极表面氧气的大量析出冲刷氧化膜层,使得阳极表层结构疏松的 PbO₂ 剥离、脱落,从而造成阳极的腐蚀;另一方面,电解液及新

生氧可以通过氧化膜迁移到氧化物膜/合金基底界面,进一步腐蚀阳极,但同时也不断修补外层氧化膜,保持氧化膜厚度和成分动态稳定。因此,膜层的致密性和耐冲刷性能以及基底的耐蚀性是影响阳极腐蚀率的关键因素。

图3所示为各阳极极化72h后的阳极氧化物膜形貌。由图3可知,Pb-Ag0.2%-RE0.015%和 Pb-Ag0.5%阳极呈现出珊瑚礁状,且有不少孔洞。而 Pb-Ag0.5%-RE0.015%阳极氧化物膜表面呈现出鳞片状,这些鳞片物均匀覆盖在阳极表面。Pb-Ag0.5%-RE0.03%阳极氧化膜主要呈现出珊瑚礁状,并同时带有少许的鳞片物。结合上述结果可以认

表1 极化72h后不同阳极的平均腐蚀速率

Table 1 Average corrosion rates of different anodes after polarization for 72 h

| Alloy anode | m_1/g | m_2/g | m_1-m_2/g | $v_{\text{corr}}/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ |
|--------------------|---------|---------|-------------|---|
| Pb-Ag0.2%-RE0.015% | 13.9666 | 13.9212 | 0.0454 | 6.305 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.015% | 12.6767 | 12.6423 | 0.0344 | 4.778 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.030% | 13.2262 | 13.1868 | 0.0394 | 5.472 |
| Pb-Ag0.5% | 20.0968 | 20.0397 | 0.0571 | 7.931 |

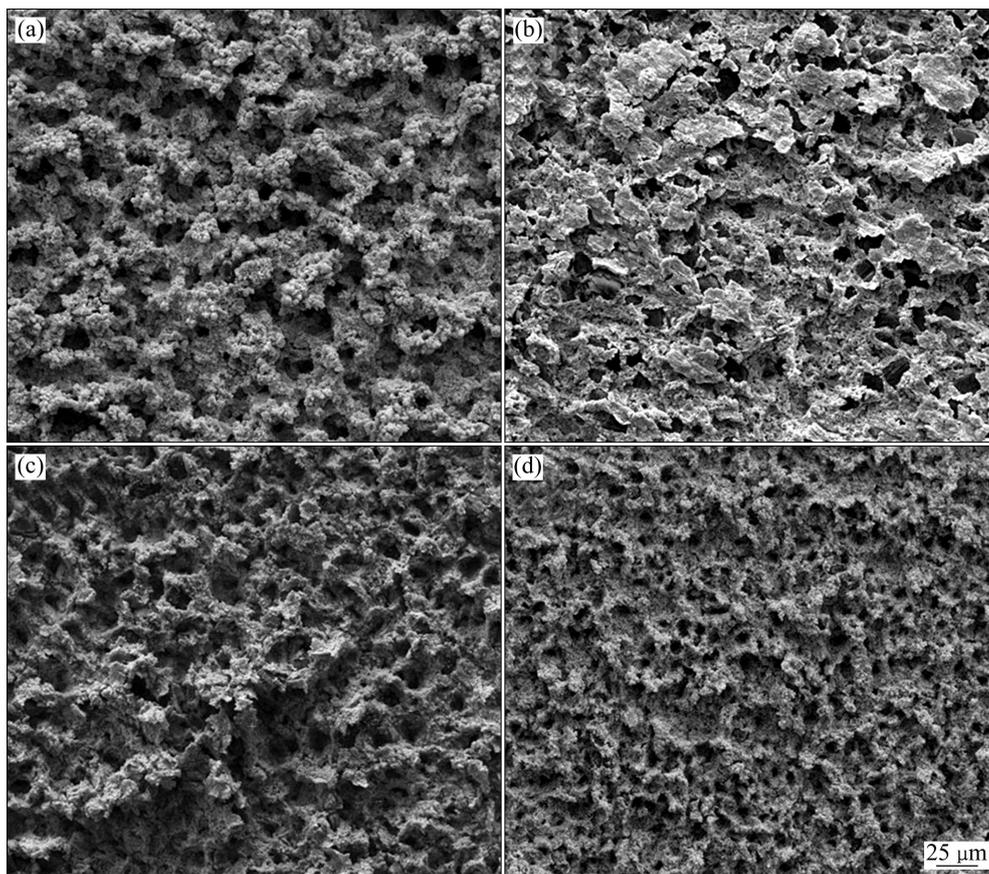


图3 不同合金阳极极化72h后阳极表面氧化膜形貌

Fig. 3 Morphologies of anodic layers formed on different anodes after polarization for 72 h: (a) Pb-Ag0.2%-RE0.015%; (b) Pb-Ag0.5%-RE0.015%; (c) Pb-Ag0.5%-RE0.03%; (d) Pb-Ag0.5%

为, 在极化过程中, 由于各价态氧化物摩尔体积的差异大, 使最终形成的表面氧化膜不可避免地出现裂纹(如图 3(b)所示)。在氧气的持续冲刷下, 表面碎片会慢慢脱落而减少(见图 3(c)), 并最终露出底层氧化膜。RE 加入使表面氧化膜更加稳定, 这应当是 Pb-Ag-RE 的阳极极化曲线较 Pb-Ag 合金平滑的原因。另一方面, 氧化膜越稳定, 膜层修复速度越慢, 可以减少基底的氧化腐蚀, 有利于降低阳极的腐蚀速率。因此, Pb-Ag-RE 合金的腐蚀速率较 Pb-Ag 合金的小。

图 4 所示为各阳极合金在恒流极化 72 h 后表面生长的氧化物膜的 XRD 谱。由图 4 可知, 4 种合金阳极氧化物膜表面的主要物相是 α -PbO₂、 β -PbO₂ 和 PbSO₄。对比 4(b)和(c)的图谱可以发现, 随着 RE 含量的增加, 各峰的峰强均增加。这进一步说明 RE 含量增加可以使表面膜层变厚。Pb-Ag0.5%二元合金呈现的各物相的峰强最小, 同样说明 RE 的加入可以提高 Pb-Ag 阳极膜层的厚度。值得注意的是, 低 Ag 含量的 Pb-Ag0.2%-RE0.015%阳极的氧化物膜中 PbSO₄ 的特征峰最明显。因此, 可以推断 Ag 含量的升高, 可以

促进 PbSO₄ 向 PbO₂ 转变。

通常可以通过腐蚀后基底的形貌来分析阳极的腐蚀特性(见图 5)。从图 5 可以明显看出, 不添加 RE 时, Pb-Ag0.5%(见图 5(d)) 腐蚀程度比添加 RE 的 Pb-Ag-RE 阳极(见图 5(a)、(b)和(c))要大的多。这是由于 Ag 加入到铅合金中, 会形成 Pb-Ag 共晶组织, 晶界和枝晶界较厚。晶界和枝晶界是化学活性区域, 优先发生腐蚀。宽厚的枝晶界会导致腐蚀快速沿枝晶界向合金内部发展。因此, 图 5(d)呈现出比较宽的腐蚀裂缝。Pb-Ag-RE 阳极基底的腐蚀形貌明显比 Pb-Ag 阳极的平整, 腐蚀裂缝变得更细小, 腐蚀深度更小。这是由于 RE 的加入可以起到细化晶界和净化晶界的作用, 可大大减少晶界和枝晶界腐蚀。同时, 从图 5(c)中还可以看出, 过多的稀土加入容易产生偏聚并在晶界析出, 导致局部腐蚀。晶界腐蚀的出现, 一方面对阳极在极化过程中的耐腐蚀性能不利, 另一方面使腐蚀深入阳极内部, 影响阳极的导电性, 严重的时候导致阳极腐蚀穿孔, 造成阳极提早报废。两者均严重影响阳极的服役寿命。因此, 少量 RE 的加入可以减轻晶间腐蚀, 从而可以改善铅基合金阳极的耐腐蚀性能。

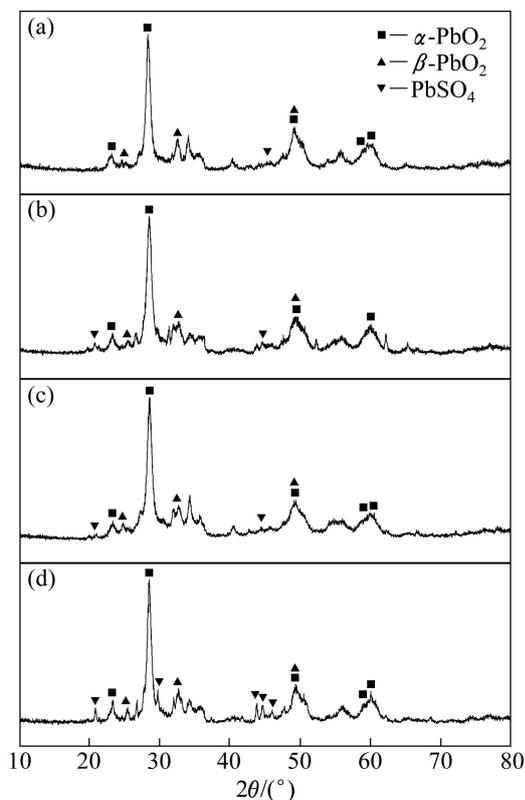


图 4 不同合金阳极极化 72 h 后阳极表面氧化膜的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of anodic layers formed on different alloy anodes after polarization for 72 h: (a) Pb-Ag0.5%; (b) Pb-Ag0.5%-RE0.03%; (c) Pb-Ag0.5%-RE0.015%; (d) Pb-Ag0.2%-RE0.015%

2.4 计时电位

极化 60 min 后, 各阳极表面会形成一层氧化物膜。当施加负电流时, 氧化物膜中各物相相继还原。计时电位曲线记录电位随着时间的变化。当发生膜层物相还原时, 电位-时间曲线出现电位平台。通过计算各组分的还原电量, 可以半定量分析膜层中各物相的含量。图 6 所示为各阳极的计时电位曲线图。由图 6 可以发现, 当电位降到 0.98 V 左右, 出现一个电位平台, 对应于 PbO₂ 向 PbSO₄ 的转变; 当电位降到 -0.8 V 左右时, 出现第二个电位平台, 代表 PbO 和 PbO·PbSO₄ 的还原; 电位进一步降低到 -1.0 V 左右时, 出现第三个电位平台, 对应于 PbSO₄ 的还原。计算出 3 个平台对应的还原电量, 其结果如表 2 所列。

对比 Pb-Ag0.2%-RE0.015% 和 Pb-Ag0.5%-RE0.015% 两种电极各物相的还原电量可以发现, 随着 Ag 含量的增加, 氧化物膜层中的 PbO₂、PbO·PbSO₄ 和 PbSO₄ 含量均大幅降低, 说明合金阳极中 Ag 含量的增加可以降低膜层的厚度。对比 Pb-Ag0.5%, Pb-Ag0.5%-RE0.015% 和 Pb-Ag0.5%-RE0.03% 电极可以发现, 随着 RE 含量由 0 增加到 0.03%, 氧化物膜层中 PbO₂ 和 PbSO₄ 的含量随之增加。这说明 RE 的加入可以促进 PbSO₄ 和 PbO₂ 的生成^[15]。随着 RE 含量的增加, 氧化物膜层物相总还原电量也随之增加, 可以推测 RE 的引入使得氧化物膜层变厚。值得注意的是,

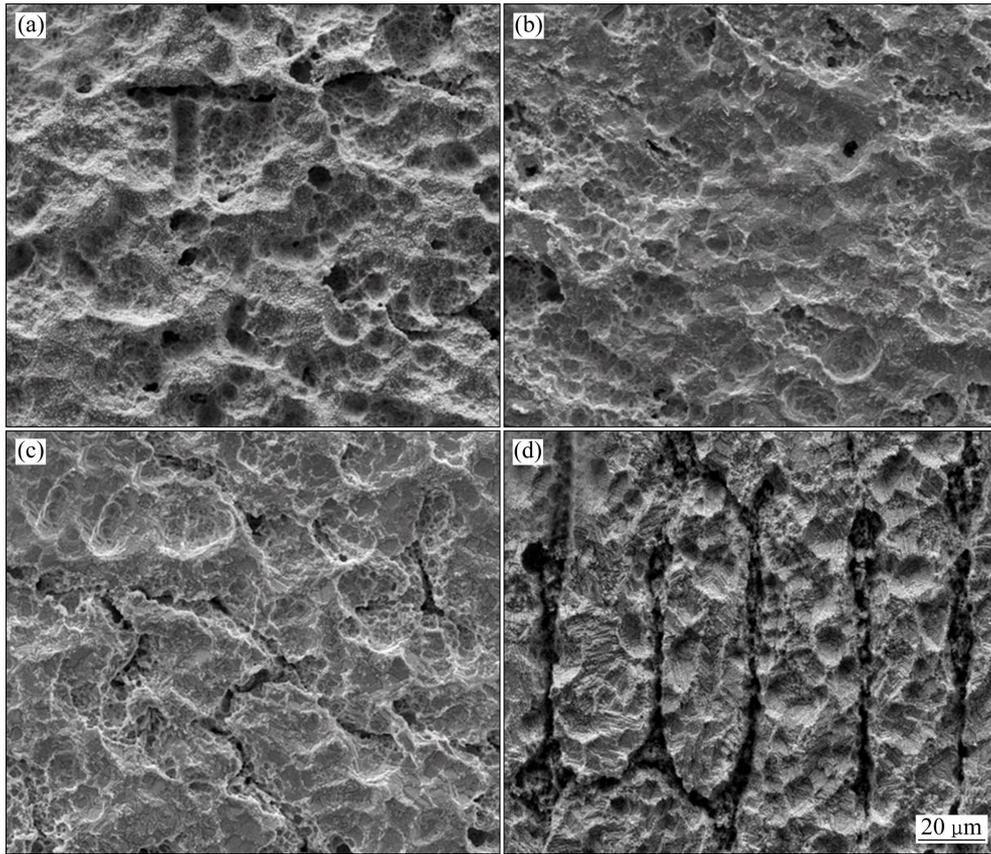


图5 各阳极极化 72 h 后阳极基底形貌

Fig. 5 Morphologies of metallic substrates of different anodes after polarization for 72 h: (a) Pb-Ag0.2%-RE0.015%; (b) Pb-Ag0.5%-RE0.015%; (c) Pb-Ag0.5%-RE0.03%; (d) Pb-Ag0.5%

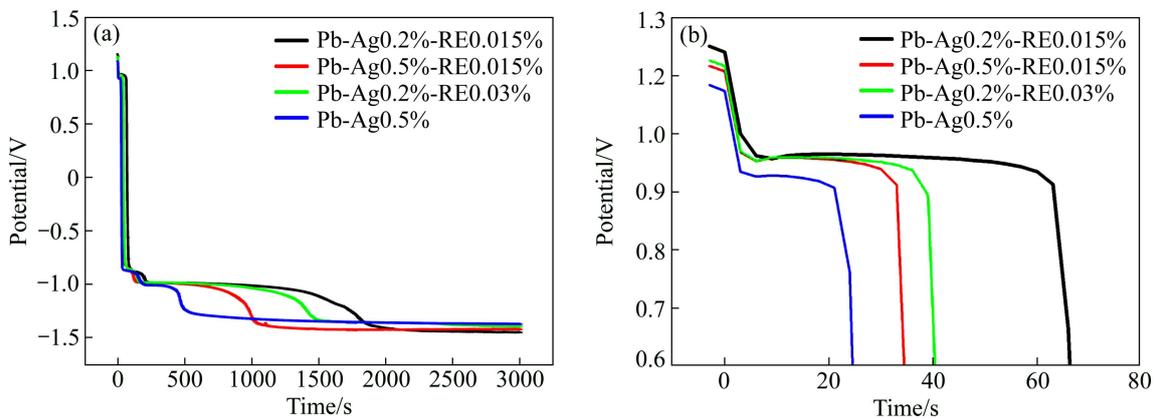


图6 不同阳极恒流极化 60 min 后计时电位曲线

Fig. 6 Chronopotentiometry curves of different alloy anodes after galvanostatic polarization for 60 min

含 RE 的 Pb-Ag-RE 阳极相较 Pb-Ag 阳极氧化膜中 PbO 和 PbO·PbSO₄ 的含量更少。可以说明, RE 的加入可以减少氧化物膜层中低价 PbO 和碱性 PbSO₄ 的含量。

从上述结果看出, RE 的加入可以使阳极膜层的厚度增大, 有利于增强膜层对基底的保护。RE 的加入还可以增加膜层中 PbO₂ 的含量, 这些 PbO₂ 可以促进析

氧活性位点的生成, 表现出一定的析氧催化活性。由此可以推测, RE 降低阳极电位的原因可能是因为 RE 的引入提高了膜层中 PbO₂ 的含量。

2.5 塔菲尔曲线

图 7 所示为不同合金阳极恒流极化 24 h 后的塔菲

表 2 氧化物膜各组分的还原电量

Table 2 Reduction electric quantity Q of different components of anodic layers

| Alloy anode | Q/C | | | |
|--------------------|------------------|--------------------------|-------------------|--------|
| | PbO ₂ | PbOPbO-PbSO ₄ | PbSO ₄ | Total |
| Pb-Ag0.2%-RE0.015% | 3.436 | 6.572 | 81.018 | 91.026 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.015% | 1.795 | 4.058 | 43.565 | 49.418 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.03% | 2.091 | 5.124 | 63.196 | 70.411 |
| Pb-Ag0.5% | 1.357 | 6.684 | 15.211 | 23.252 |

尔曲线。从图 7 可以看出, Tafel 曲线表现出明显的双斜率特性。这与许多研究此类金属氧化物析氧行为的文献^[20-21]报道的结果一致。采用 Origin 软件分别对高电位区和低电位区进行线性拟合。拟合获得的 Tafel 斜率见表 3。其中, b_1 、 b_2 分别为低电位区和高电位区斜率。工业生产中, 阳极工作的电流密度为 50 mA/cm² ($\lg J = -1.301$) 时, 对应于高斜率区域。因此, 可以通过高电位区间的斜率 b_2 来分析各阳极在工业服役条件下的析氧活性。由表 3 可知, Pb-Ag0.5% 的斜率值最大, 析氧活性最差。当 RE 含量由 0 增加到 0.03% 时, 对应的 Tafel 斜率 b_2 逐渐减小。这说明随着

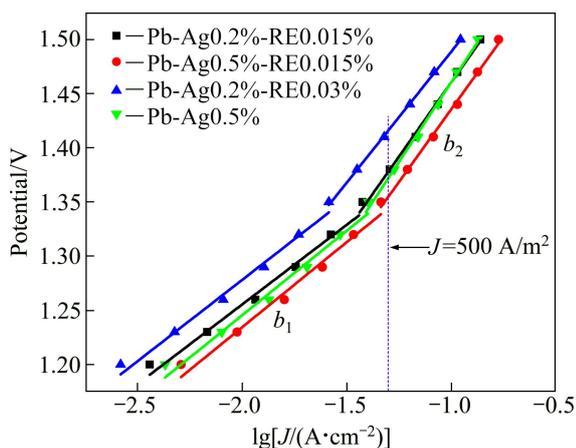


图 7 不同合金阳极恒流极化 24 h 后的塔菲尔曲线

Fig. 7 Tafel curves of different anodes after galvanostatic polarization for 24 h

表 3 图 7 中 Tafel 曲线拟合所得曲线斜率

Table 3 Slopes of Tafel curves shown in Fig. 7 obtained through linear fitting

| Alloy anode | $b_1/(mV \cdot dec^{-1})$ | $b_2/(mV \cdot dec^{-1})$ |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Pb-Ag0.2%-RE0.015% | 148.9 | 275.1 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.015% | 157.3 | 268.5 |
| Pb-Ag0.5%-RE0.03% | 150.1 | 241.9 |
| Pb-Ag0.5% | 156.0 | 293.8 |

RE 含量的增加, 可以促进析氧反应的进行。同时, 对比 Pb-Ag0.5% 合金和 Pb-Ag0.2%-RE 合金阳极的 b_2 值, 可以发现, 降低 Ag 的含量会导致析氧活性变差。因此, 铅合金中需要保证一定量的 Ag 以避免析氧活性的恶化。

3 结论

1) Pb-Ag 合金阳极晶界和枝晶界较厚, 呈现出明显的晶间和枝晶间腐蚀的特征。RE 的引入可以细化晶界, 抑制晶间和枝晶间腐蚀, 改善 Pb-Ag 合金的耐腐蚀性能。但 RE 元素的含量过大会造成 Pb-RE 金属间化合物在晶界的偏聚, 导致局部腐蚀。因此, RE 含量需要控制在 0.03% (质量分数) 左右。

2) 随着 Ag 的含量增加, 析氧过电位逐渐降低, Ag 表现出较好的析氧催化活性, Pb-Ag 阳极表面膜层较薄。RE 的引入可以增加 Pb-Ag 阳极表面膜层的厚度, 膜层中 PbO₂ 含量变大。由于 PbO₂ 可以促进析氧活性位点的生成。因此, RE 含量升高, 析氧过电位降低。

REFERENCES

- [1] CLANCY M, BETTLES C J, STUART A, BIRBILIS N. The influence of alloying elements on the electrochemistry of lead anodes for electrowinning of metals: A review[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132: 144-157.
- [2] ZHANG W, TU C Q, CHEN Y F, GEORGEOS H, XIAO L. Effect of MnO₄⁻ and silver content on electrochemical behaviour of Pb-Ag alloy anodes during potential decay periods[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 2174-2180.
- [3] LAI Y Q, LI Y, JIANG L X, LV X J, LI J, LIU Y X. Electrochemical performance of a Pb/Pb-MnO₂ composite anode in sulfuric acid solution containing Mn²⁺[J]. Hydrometallurgy, 2012, 115/116: 64-70.

- [4] 张招贤. 电解冶金中新型涂层钛阳极的研究和应用[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(2): 117-122.
ZHANG Zhao-xian. The research and application of new coated titanium anodes in electrowinning metallurgy[J]. Guangdong Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 117-122.
- [5] 陈振方, 蒋汉碱. 有色金属电积新型阳极及其行为的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1989, 20(3): 16-19.
CHEN Zhen-fang, JIANG Han-jian. The research of new non-ferrous metal electrowinning anode and its behavior[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 1989, 20(3): 16-19.
- [6] XU R D, HUANG L P, ZHOU J F, ZHAN P, GUAN Y Y, KONG Y. Effects of tungsten carbide on electrochemical properties and microstructural features of Al/Pb-PANI-WC composite inert anodes used in zinc electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125/126: 8-15.
- [7] 孙凤梅. 含氧化铱中间层的钛基二氧化铅阳极[J]. 云南大学学报, 2005, 27(5A): 371-373.
SUN Feng-mei. The tin based lead dioxide anode containing with iridium oxide layer[J]. Journal of Yunnan University, 2005, 27(5A): 371-373.
- [8] 衷水平, 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.
- [9] KESHAVARZ ALAMDARI E, DARVISHI D, SAMADI KHOSHKHOO M, JAVID F A, MARASHI S P H. On the way to develop co-containing lead anodes for zinc electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2012, 119/120: 77-86.
- [10] ZHANG Y, CHEN B, GUO Z C. Electrochemical properties and microstructure of Al/Pb-Ag and Al/Pb-Ag-Co anodes for zinc electrowinning[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letters, 2014, 27(2): 331-337.
- [11] LI Y, JIANG L, LIU F, LI J, LIU Y. Novel phosphorus-doped PbO₂-MnO₂ bicontinuous electrodes for oxygen evolution reaction[J]. RSV Advances, 2014, 4(46): 24020-24028.
- [12] YANG H T, GUO Z C, CHEN B M, LIU H R, ZHANG Y C, HUANG H, LI X L, FU R C, XU R D. Electrochemical behavior of rolled Pb-0.8%Ag anodes in an acidic zinc sulfate electrolyte solution containing Cl⁻ ions[J]. Hydrometallurgy, 2014, 147/148: 148-156.
- [13] HRUSSANOVA A, MIRKOVAL, DOBREV T. Influence of additives on the corrosion rate and oxygen overpotential of Pb-Co₃O₄, Pb-Ca-Sn and Pb-Sb anodes for copper electrowinning: Part II[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(3/4): 215-224.
- [14] 张新化. 稀土元素对铅及其合金阳极腐蚀影响的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2003.
ZHANG Xin-hua. The effect of rare earth elements on the corrosion of lead and its alloy anode[D]. Shanghai: Fudan University, 2003.
- [15] ZHONG X C, GUI J F, YU X Y, LIU F Y, JIANG L X, LAI Y Q, LI J, LIU Y X. Influence of alloying element Nd on the electrochemical behavior of Pb-Ag anode in H₂SO₄ solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(3): 492-499.
- [16] 洪 波, 蒋良兴, 吕晓军, 倪恒发, 赖延清, 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): 1126-1131.
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): 1126-1131.
- [17] 蒋良兴. 湿法冶金用复合多孔 Pb 合金阳极制备与应用关键技术及基础理论[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
JIANG Liang-xing. Fundamentals and key techniques for preparation and application of composite porous lead-alloy anode in hydrometallurgy[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [18] LAI Yan-qing, JIANG Liang-xing, LI Jie, ZHONG Shui-ping, LÜ Xiao-jun, PENG Hong-jian, LIU Ye-xiang. A novel porous Pb-Ag anode for energy-saving in zinc electrowinning: Part II: Preparation and pilot plant tests of large size anode[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(4): 81-86.
- [19] NEWNHAM R H. Corrosion rates of lead based anodes for zinc electrowinning at high current densities[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 22(2): 116-124.
- [20] CZERWIŃSKI A, ŻELAZOWSKA M, GRDEŃ M, KUC K, MILEWSKI J D, NOWACKI A, WÓJCIK G, KOPCZYK M. Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions[J]. Journal of Power Sources. 2000, 85: 49-55.
- [21] KAPALKA A, FOTI G, CONININELLIS C. Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 607-610.

(编辑 李艳红)