



铝离子对锌电积用 Al/Pb-0.2%Ag 合金 阳极电化学性能的影响

陈步明¹, 杨 健¹, 郭忠诚^{1,2}, 黄 惠¹, 杨海涛³

(1. 昆明理工大学 冶金与能源学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工恒达科技股份有限公司, 昆明 650106;

3. 中国科学院过程与工程研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用循环伏安、塔菲尔曲线、阳极极化、交流阻抗测试研究在含不同铝离子(Al^{3+})浓度的锌电解液中极化 24 h 后的 Al/Pb-0.2%Ag(质量分数)阳极的腐蚀行为和析氧行为, 并通过扫描电镜和 X 射线衍射仪分别观察阳极的表面形貌和阳极氧化膜的物相组成。结果表明: 随着 Al^{3+} 浓度的增大, 阳极的析氧电位、自腐蚀电流密度以及电极的电荷传质电阻呈现出逐渐增大的趋势; 表观交换电流密度呈现出逐渐减小的趋势; $\alpha\text{-PbO}_2(111)$ 衍射峰强度呈现出逐渐减弱的趋势, $\text{Pb}(101)$ 衍射峰强度呈现出逐渐增强的趋势; 阳极表面氧化层被腐蚀的程度逐渐加深。 Al^{3+} 的存在降低了阳极的耐腐蚀性能和导电性能。

关键词: Al/Pb-0.2%Ag 阳极; 耐腐蚀性能; 铝离子; 锌电积

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1371-08

中图分类号: O646

文献标志码: A

当前湿法炼锌工艺生产的电锌已占全球锌锭总产量的 80% 以上^[1-2]。在工业生产中湿法炼锌用的阳极通常为 Pb-(0.5%~1%)Ag 合金阳极^[3-6], 该类阳极制备简单同时在酸性溶液中具有较好的耐蚀性和稳定性, 银的加入能够提升电极的导电性和耐腐蚀性^[7-8], 同时也提高了阳极的生产成本。铅基合金阳极密度大、强度低、易弯曲变形, 造成阴阳极板短路, 降低电流效率。为了提高电极的力学强度和导电率, 并减轻电极质量, 各国冶金工作者力图开发出轻质基体的新型电极材料。针对各种电极材料, 钛基电催化涂层阳极^[9-10]金属和铝基铅合金阳极^[11-14]成为研究的热点。钛基涂层阳极在锌电积中应用寿命短是因为锌电解液中含有锰离子^[15]。铝的密度仅为铅的 1/4, 导电率是铅的 8 倍(仅次于银和铜), 抗拉强度是铅的 5 倍以上, 且非极化条件下, 金属铝在硫酸溶液中可形成致密的保护膜, 与铅合金复合具有较好的力学性能以及较低的价格, 能显著提高铅银合金阳极的力学性能, 并且降低其生产成本, 在锌电积工业生产中具有良好的应用前景。

锌电解液中杂质离子对铅合金阳极的性能影响很大。JAIMEs 等^[16]研究了 Mn^{2+} 浓度对 Pb-0.5%Ag 合金

阳极氧化过程中形成的薄膜的影响, 薄膜是由锰的氧化物和铅的硫酸盐和氧化物组成, 在较低浓度的 Mn^{2+} (2 g/L) 下, 在前 10 min 内形成活性 $\alpha\text{-MnO}_2$ 层, 1 h 后层厚度增加并且催化效果倾向于其自身的抑制; 随着 Mn^{2+} 浓度的增加, 这些层变得更加开裂和脆化, 导致电解质穿过氧化层的裂缝, 使 Pb-Ag 阳极表面活化。ZHONG 等^[17]研究了含有或不含 Mn^{2+} (4g/L) 的氟/氯化物 H_2SO_4 溶液中 Pb-Ag 阳极的性能。在 Mn^{2+} 存在下, 阳极层由 $\text{MnO}_2/\text{PbO}_2\text{-PbSO}_4/\text{MnO}_2$ 结构的外层和附着于金属基底的内层组成, Mn^{2+} 降低了内层中的 PbO_2 浓度, 尤其是在含氟溶液中; 相比之下, 在 Mn^{2+} 和 Cl^- 存在下形成的阳极层比含有 Mn^{2+} 和 F^- 的溶液更稳定。NICOL 等^[18]以电解锌中卤化物(氯化物、氟化物和溴化物)对使用 5 个月的铅-银阳极进行了性能和腐蚀的研究, 发现阳极的腐蚀速率强烈依赖于 Cl^- 浓度, 相对于 Cl^- 浓度为 200 mg/L 时的腐蚀速率, Cl^- 浓度为 400 mg/L 的腐蚀速率显著增加; 锰离子的存在起到减少高 Cl^- 浓度的有害影响的作用, 在过氧化氢存在的情况下, 其量足以减少锰离子, 并尽可能减少阳极上锰垢的形成, 即使存在 600 mg/L 的 Cl^- , 腐蚀速率也会降低。在本体电解质中不存在 Mn^{3+} 的情况

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51004056, 51564029); 云南省应用基础研究基金资助项目(2010ZC052)

收稿日期: 2015-06-17; 修订日期: 2018-05-04

通信作者: 陈步明, 副教授, 博士; 电话: 0871-8352597; E-mail: cbm12@qq.com

下,氯化物的消耗也减少;电解液中溴化物和氟化物的存在似乎不会加速阳极腐蚀。CHAI 等^[19]研究了循环水中杂质对锌电积过程中 Pb-Ag 阳极钝化的影响。结果表明,在循环水中存在 Cl^- 和 F^- 时,钝化过程会受到影响。 H_2SO_4 浓度为 180 g/L、 Mn^{2+} 浓度为 3~5 g/L 和 F^- 浓度小于 42 mg/L 时对阳极钝化非常有利。然而,当 Cl^- 浓度低于 13 mg/L 而没有任何其他离子时,或者当电解质中存在的 Mn^{2+} 与 Cl^- 的质量比为 8 时,钝化过程不会受到影响,其中 Cl^- 浓度可以达到 625 mg/L。但没有发现有关杂质 Al^{3+} 对锌电积过程中阳极行为影响的报导。

铝基铅合金复合阳极具有质量轻、不易变形、节约成本等特点。但长时间锌电解过程中,以铝基铅合金作为阳极会腐蚀消耗,致使中间的铝基暴露在溶液中,在酸性介质中,阳极通电的情况下铝会失去电子以离子的形式存在于锌电解液中。随着生产的进行,铝离子的浓度会被不断的富集升高,可能对锌电积过程中的阳极产生影响。为此,本文作者以 Al/Pb-0.2% Ag 合金为阳极,对其在含不同 Al^{3+} 浓度的锌电解液中极化 24 h 后的阳极过程以及表面氧化层的微观结构和物相的变化进行研究。

1 实验

1.1 试样制备

将 Pb-0.2%Ag 合金放入电阻炉内升温至 500 °C 左右保温 30 min,截取适当大小的纯铝(>99.95%)板(100 mm×100 mm×3 mm)打磨抛光之后,在烘箱中控制温度 280 °C 预热 10 min,然后放入准备好的模具中如图 1 所示,将熔融的 Pb-0.2%Ag 合金进行浇铸,待其成型后,取出进行热轧制,随后用线切割的方法切割成 1 cm×1 cm×1 cm 的立方小块,然后对这些立方小块

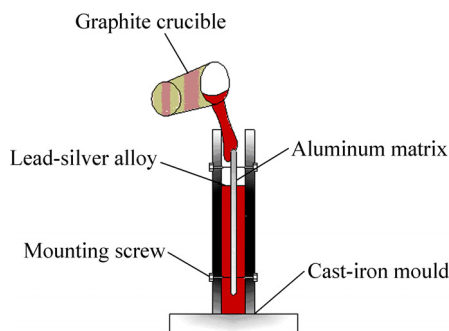


图 1 铝基铅合金制备设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation equipment for Al/Pb alloy

中央打孔,用铜导线连接,然后焊锡加固,最后通过义齿基托树脂注塑在塑料管内作为实验用阳极试样。制备好的阳极试样用低电阻仪测量铜导线头端和合金小块表面的电阻,电阻超过 2 mΩ 则制样失败,不选取。实验合金阳极试样示意图如图 2 所示。

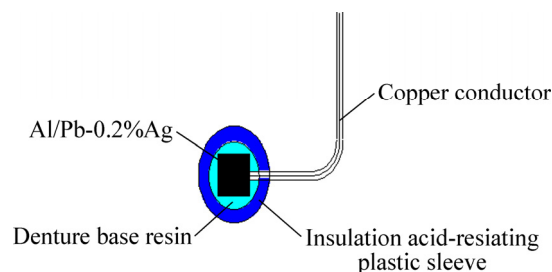


图 2 阳极实验试样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of anodic test sample

1.2 测试方法

将 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样放在溶液组成为 50 g/L Zn^{2+} 、150 g/L H_2SO_4 以及含不同铝离子浓度(0、5、10、15 和 20 g/L)的锌电解液中极化 24 h,电流密度为 500 A/m²,溶液温度保持在 35 °C 左右。电化学测试在三电极体系的电化学工作站(CS350, Corrtest, 武汉)上进行,以实验用阳极试样为工作电极,对电极是 6 cm² 的铂片,参比电极是 Hg, $\text{HgSO}_4/\text{sat. K}_2\text{SO}_4$ (MSE) 电极。电化学测试溶液为 50 g/L Zn^{2+} 、150 g/L H_2SO_4 以及含不同 Al^{3+} 浓度电解锌溶液体系,电化学测试在放在恒温水浴锅里的烧杯中进行,温度保持在(35±0.5) °C。循环伏安曲线的扫描电位区间在 -1.4 V→+1.9 V→-1.4 V (MSE),扫描速率为 20 mV/s。Tafel 曲线扫描电位区间为 0.5 V→1.4 V (MSE),扫描速率为 0.5 mV/s。阳极极化曲线测试的扫描区间为 1.1 V→1.7 V (MSE),扫描速率为 0.5 mV/s。交流阻抗测试电位为 1.4 V (MSE),交流幅值为 5 mV,扫描频率为 10⁵ Hz→10⁻¹ Hz。

阳极表面氧化层的微观形貌与物相组成分别用扫描电镜(SEM, XL30ESEM-TEMP, Philips, Holland)和 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany)进行检测和分析。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线分析

极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的循环伏安曲线如图 3 所示。从图 3 可

知, 曲线中呈现出了两个典型的氧化峰(A 和 B)和两个典型的还原峰(C 和 D)^[20-21]。第一个氧化峰 A 对应于反应 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$; 氧化峰 B 代表反应 $\text{PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$ 和 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$ 以及氧气的析出; 还原峰 C 对应于反应 $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ 和 $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$; 还原峰 D 对应于反应 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ 。电位区间[-0.7 V, 1.0 V]对应于 PbSO_4 区域, 是一个稳定的钝化条件。在 1.0 V(MSE)附近出现了一个新的氧化峰 B'。根据文献[21]介绍, B' 峰的出现是因为析出的氧气破坏了 PbSO_4 钝化膜, 这样就为 SO_4^{2-} 和金属表面接触提供了条件, 发生了电化学反应 $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$, 以及随后的沉淀反应 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$ 。由图 3 可知, 在 Al^{3+} 浓度为 5 g/L 时, B' 峰的峰电流强度最大, 可能与此时阳极表面生成的 PbSO_4 的量较多有关, 从扫描电镜也可以看出有许多 PbSO_4 的结晶体镶嵌在阳极表面氧化层内部。此外, 在含铝离子的情况下, 各峰的峰电位有微小的偏移, 除 B' 峰之外, 各峰的峰电流强度有逐渐减小的趋势。

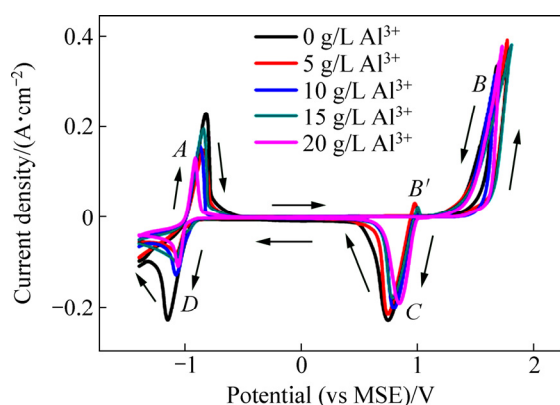


图 3 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations

2.2 Tafel 曲线分析

极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的 Tafel 曲线如图 4 所示。

由于腐蚀电流密度和金属腐蚀速度存在以下的关系^[22]:

$$v = \frac{MJ_{\text{corr}}}{nF} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率; J_{corr} 为腐蚀电流密度; M 为金属的摩尔质量; n 为金属腐蚀后的化合价; F 为法拉第常数。由式(1)可知, 腐蚀电流密度 J_{corr} 和金属的腐蚀速率 v 成正比, 可以认为腐蚀电流密度越小, 阳极试

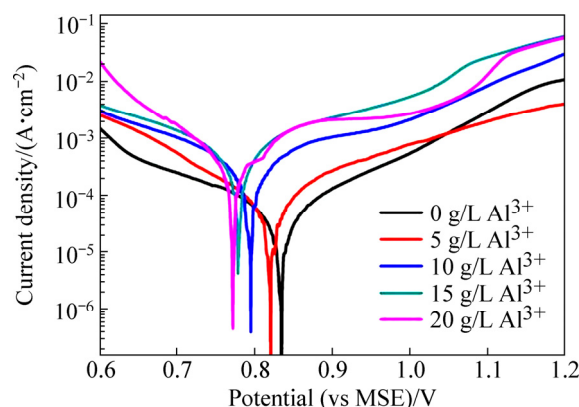


图 4 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的塔菲尔曲线

Fig. 4 Tafel curves of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations

表 1 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and corrosion current density of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations

Al^{3+} concentration/(g·L ⁻¹)	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	0.831	1.73×10^{-5}
5	0.824	3.82×10^{-5}
10	0.792	1.36×10^{-4}
15	0.776	2.58×10^{-4}
20	0.749	3.87×10^{-4}

样的腐蚀速度越慢。表 1 所列为图 4 塔菲尔曲线拟合得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。

如表 1 所列, 随着铝离子浓度的增加, 阳极的腐蚀电位呈现出了逐渐较小的趋势, 而腐蚀电流密度呈现出逐渐增大的趋势。当铝离子浓度为 0 g/L 时, 阳极表现出了最大的腐蚀电位和最小的腐蚀电流密度。由公式(1)可知这时阳极具有最好的耐腐蚀性能, 说明此时阳极表面形成的氧化膜层更加致密。当溶液中存在铝离子时, 会加快阳极的腐蚀。

2.3 阳极极化曲线分析

极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 浓度电解液中的阳极极化曲线如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着 Al^{3+} 浓度的升高, 阳极的析氧电位呈现出逐渐增大的趋势。由于阳极的析氧电位区间在 1.4 V→1.7 V 之间, 在此区间进行 Tafel 拟合。

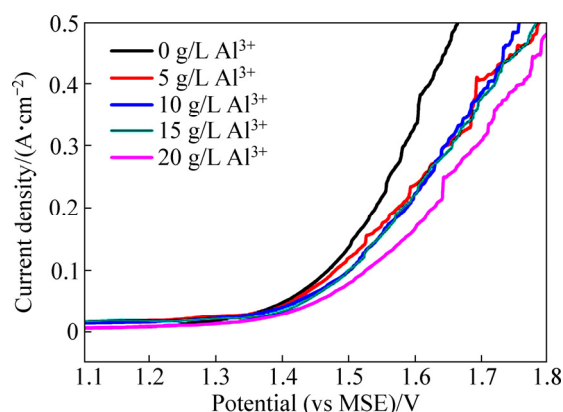


图5 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的阳极极化曲线

Fig. 5 LSV curves of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations

根据 Tafel 方程:

$$\eta = a + b \log J \quad (2)$$

式中: η 为析氧反应过电位; a 为 Tafel 图形的截矩; b 为 Tafel 图形的斜率; J 为法拉第电流密度, 即阳极极化曲线纵坐标的数值。析氧过电位用以下公式计算得出^[23]:

$$\eta = E + 0.640 \text{ V} - 1.242 \text{ V} - J R_s \quad (3)$$

式中: E 为阳极极化曲线中相对饱和硫酸亚汞参比电极的析氧电位; 0.640 V 为饱和硫酸亚汞参比电极的电极电位; 1.242 V 为在 50 g/L Zn^{2+} 、150 g/L H_2SO_4 、不同浓度的 Al^{3+} (0、5、10、15 和 20 g/L)、温度为 35 °C 的体系中根据能斯特方程获得的析氧平衡电位; R_s 为工作电极与参比电极之间的溶液电阻, 它既表示交流阻抗谱中半圆的起点横坐标数值, 可以通过交流阻抗谱中等效电路的数据获得。

因此, 通过以上理论可以获得 Al/Pb-0.2%Ag 阳极的 Tafel 曲线 ($\eta - \log J$), 再通过 Origin 8.6 线性回归可以获得曲线的截矩和斜率, 并列于表 2 中。其中, 当 $\eta = 0$ 时, 通过 Tafel 方程可以计算得到不同 Al^{3+} 浓度下的电极表面交换电流密度 J_0 ^[23]。

如表 2 所示, 随着 Al^{3+} 浓度的升高, 表观交换电流密度 J_0 呈现出逐渐降低的趋势。当 Al^{3+} 浓度为 0 g/L 时, 表观交换电流密度 $J_0 (2.41 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2)$ 具有最大值, 当 Al^{3+} 浓度为 20 g/L 时, J_0 值最小 ($5.29 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$)。根据电化学理论, 电极极化和电化学反应的可逆性可以通过电极表观交换电流密度 J_0 来评估; 一般情况下, 高的 J_0 值预示着电极不容易被极化, 电极的不可逆性提高, 电极反应容易发生, 电极具有较好的催化活性^[23]。

表 2 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte for at different Al^{3+} concentrations

Al^{3+} concentration/(g·L ⁻¹)	a/V	$b/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	0.973	0.147	2.41×10^{-7}
5	0.99	0.139	7.41×10^{-8}
10	1.001	0.139	6.29×10^{-8}
15	1.019	0.137	5.93×10^{-8}
20	1.026	0.141	5.29×10^{-8}

2.4 交流阻抗曲线分析

极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 浓度电解液中的交流阻抗曲线如图 6 所示。在不考虑电感的情况下, 测试结果用 ZView 2.0 软件进行拟合并体现在图 6 中。图 6 中的最佳拟合数据列于表 3 中。在图 6 中, R_s 代表参比电极和工作电极之间的溶液电阻, R_t 代表阳极电化学过程的电荷传质电阻, CPE 是在电极和电解质之间的界面恒相位元件。

阳极表面氧化膜的形成步骤可以分为以下两步:

1) $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$; 2) $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$ ^[24]。如表 3 所列, 随着铝离子浓度的升高, 传质电阻 R_t 和溶液电阻 R_s 都呈现出了增大的趋势, 而 Q_{dl} 和 C_{dl} 呈现出了相反的趋势。 C_{dl} 是双电层电容, 可以通过公式(4)拟合获得^[23]。

$$Q_{dl} = (C_{dl})^N [(R_s)^{-1} + (R_t)^{-1}]^{(1-N)} \quad (4)$$

式中: N 表示与完美电容的偏差程度。对于完美电容,

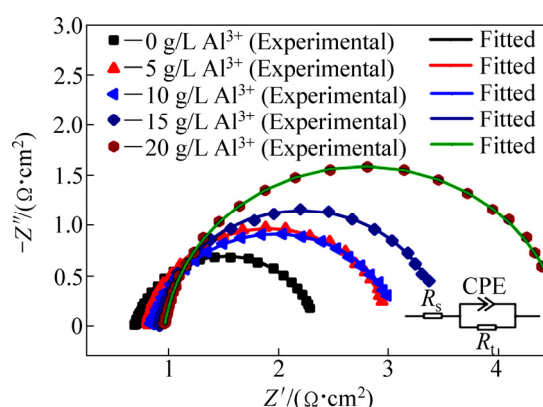


图6 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al^{3+} 电解液中的交流阻抗图谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations

表 3 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al³⁺ 电解液中交流阻抗曲线拟合数据

Table 3 Fitting data of electrochemical impedance spectroscopy for Al/Pb-0.2% Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al³⁺ concentrations

Al ³⁺ concentration/(g·L ⁻¹)	R _s /(Ω·cm ²)	R _t /(Ω·cm ²)	Q _{dl} /(Ω ⁻¹ ·cm ⁻² ·s ⁿ)	N	C _{dl} /(F·cm ⁻²)
0	0.605	1.632	0.101	0.898	0.076
5	0.715	2.205	0.093	0.912	0.065
10	0.844	2.255	0.091	0.886	0.063
15	0.915	2.582	0.081	0.926	0.061
20	0.965	3.625	0.074	0.917	0.057

$N=1$ 。当 Al^{3+} 浓度为 0, 较高的 C_{dl} 值可能是因为在极化过程中阳极表面吸附了较多的中间产物如 $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 。在不含 Al^{3+} 的情况下, Al/Pb-0.2%Ag 合金阳极呈现出了最大的 Q_{dl} 值, 这表明此时阳极的催化活性最好。在本实验中, 当溶液中不含 Al^{3+} 时, Al/Pb-0.2%Ag 合金阳极具有最好的催化活性和导电性能。

2.5 XRD 分析

图 7 所示为极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样的 XRD 谱。由图 7 可见, 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样的表面氧化层主要由 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\beta\text{-PbO}_2$ 、 PbSO_4 和 Pb 组成。随着 Al^{3+} 浓度变化, 阳极表面氧化层的各种物相的相对量也发生了变化。 $\alpha\text{-PbO}_2$ (111)衍射峰强度随着 Al^{3+} 浓度的升高主要呈现出逐渐减弱的趋势。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 具有斜方晶体结构, 这种结构具有较低的电阻率($10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$) 以及较高的电子密度 $10^{21}/\text{cm}^3$ [25]。较高含量 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的可以提高阳极表面氧化层的导电性能。此外, 随着 Al^{3+} 浓度的升高, Pb(100)衍射峰强度呈现

出逐渐增强的趋势。这种现象的原因可能是 Al^{3+} 浓度升高, 加速了阳极表面氧化膜的腐蚀速度, 进而使阳极内部裸露了出来。

2.6 SEM 分析

图 8 所示为极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样的表面 SEM 像, 图 8(a)~(e)和(a')~(e')依次表示 Al^{3+} 浓度在 0、5、10、15 和 20 g/L 时的 SEM 像。

如图 8 所示, 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极表面氧化层的微观结构呈现出了显著的变化。在不含 Al^{3+} 的情况下, 氧化层呈现出一个较平整相对致密且没有明显孔洞的微观结构(见图 8(a))。在溶液中加入 Al^{3+} , 氧化层呈现出一个疏松多孔的微观形貌, 腐蚀程度呈现出逐渐增大的趋势(见图 8(b)~(e))。这种现象的原因可能和 Al^{3+} 浓度的增加增大了溶液的电阻进而影响了电荷的整个传递过程有关。在高倍镜下(见图 8(a')~(e')), 随着 Al^{3+} 浓度的升高, 大小均匀, 结晶度良好的晶粒没有出现。此外, 当 Al^{3+} 浓度为 5 g/L 时, 阳极表面氧化层上有许多块状的颗粒镶嵌在其中。经过 XRD 的分析, 这些颗粒的主要成分可能是 PbSO_4 。

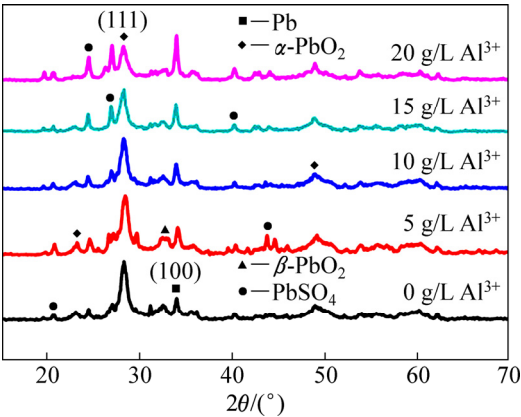


图 7 极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样在含不同 Al³⁺ 浓度电解液中的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al³⁺ concentrations

3 结论

1) 电化学测试表明, 随着 Al^{3+} 浓度的增加, Al/Pb-0.2%Ag 合金阳极的析氧电位呈现出逐渐增大的趋势, 电催化活性以及耐腐蚀性能呈现出减弱的趋势。在不含 Al^{3+} 的情况下, 阳极变现出了最好的电化学性能。

2) XRD 分析表明: 随着 Al^{3+} 浓度的升高, $\alpha\text{-PbO}_2$ (111)衍射峰的强度呈现出了逐渐降低的趋势进而降低了氧化层的导电性能。Pb(100)衍射峰呈现出了一个增强的趋势, 可能是由于氧化膜的腐蚀程度增大内部的铅裸露了出来进而增大了衍射峰的强度。

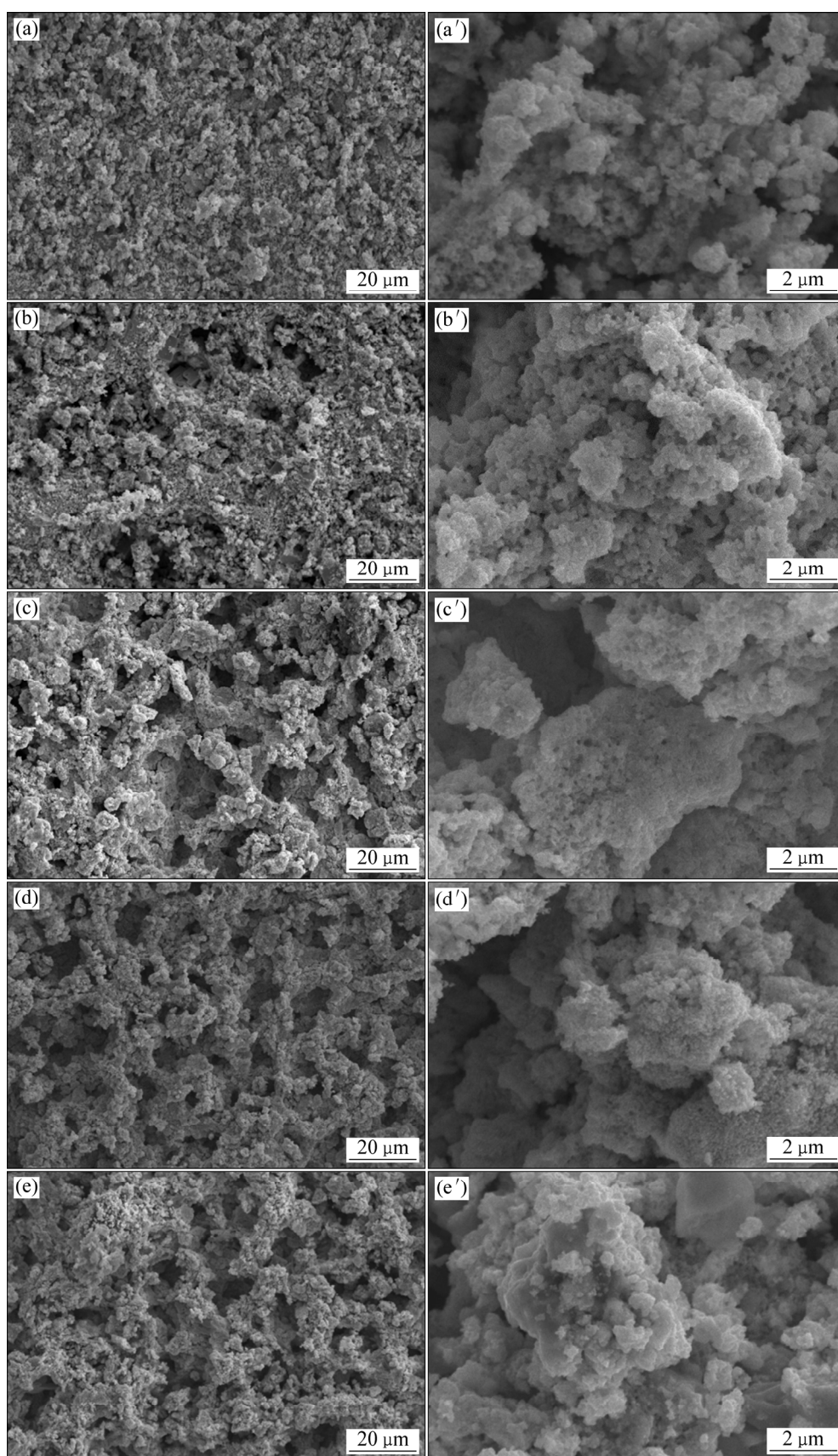


图 9 在含不同 Al^{3+} 浓度电解液中极化 24 h 后 Al/Pb-0.2%Ag 阳极试样的扫描电镜图

Fig. 9 SEM images of Al/Pb-0.2%Ag anode polarized after 24 h in zinc electrolyte at different Al^{3+} concentrations: (a), (a') 0 g/L Al^{3+} ; (b), (b') 5 g/L Al^{3+} ; (c), (c') 10 g/L Al^{3+} ; (d), (d') 15 g/L Al^{3+} ; (e), (e') 20 g/L Al^{3+}

3) SEM 分析结果表明,在加入 Al^{3+} 的情况下,阳极氧化层的微观形貌发生了显著的变化;在不含 Al^{3+} 的条件下,阳极表现出了最好的微观形貌;随着 Al^{3+} 浓度升高,阳极的腐蚀呈现出加剧的趋势。

REFERENCES

- [1] 衷水平, 赖延清, 蒋良兴, 田忠良, 李 劼, 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.
- [2] DASHTI S, RASHCHI F, EMAMY M, VAHIDI E. The influence of anode composition on energy consumption and current efficiency in zinc electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): E166–E172.
- [3] WANG Shuai, ZHOU Xiang-yang, MA Chi-yuan, LONG Bo, WANG Hui, TANG Jing-jing, YANG Juan. Electrochemical properties of Pb-0.6%Ag powder-pressed alloy in sulfuric acid electrolyte containing $\text{Cl}^-/\text{Mn}^{2+}$ ions[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 218–226.
- [4] 蒋良兴, 吕晓军, 李 渊, 彭红建, 赖延清, 李 劼, 刘业翔. 锌电积用“反三明治”结构铅基复合多孔阳极[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(4): 871–875.
JIANG Liang-xing, LÜ Xiao-jun, LI Yuan, PENG Hong-jian, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Anti-sandwich structure lead-based composite porous anode for zinc electrowinning[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(4): 871–875.
- [5] 桂俊峰, 蒋良兴, 钟晓聪, 于梹影, 赖延清, 李 劼, 刘业翔. Ag 和 RE 含量对 Pb-Ag-RE 合金阳极电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 111–118.
GUI Jun-feng, JIANG Liang-xing, ZHONG Xiao-cong, YU Xiao-ying, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effects of Ag and RE contents on electrochemical performance of Pb-Ag-RE alloy anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 111–118.
- [6] 洪 波, 蒋良兴, 吕晓军, 倪恒发, 赖延清, 李 劼, 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.
- [7] MCGINNITY J J, NICOL M J. The role of silver in enhancing the electrochemical activity of lead and lead-silver alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144/145: 133–139.
- [8] ZHANG W, TU C Q, CHEN Y F, GEORGEOS H, XIAO L. Effect of MnO_4^- 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.
- [9] ZHANG W, GHALI E, HOULACHI G. Review of oxide coated catalytic titanium anodes performance for metal electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 456–467.
- [10] YAN Z W, LI G, WANG J S, ZHANG Z Z, FENG Z Q, TANG M Q, ZHANG R Z. Electro-catalytic study of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated anodes with pretreated titanium substrates[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 680: 60–66.
- [11] YANG Hai-tao, LIU Huan-rong, ZHANG Yong-chun, CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng. Properties of a new type Al/Pb-0.3%Ag alloy composite anode for zinc electrowinning[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2013, 20(10): 986–993.
- [12] 林 超, 竺培显, 周生刚, 韩朝辉, 马会宇. 轧制温度对 Pb/Al 复合电极材料电化学性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(1): 140–142.
LIN Chao, ZHU Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, HAN Zhao-hui, MA Hui-yu. Effect of rolling temperature on electrochemical properties of Pb-Al composite electrode material[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(1): 140–142.
- [13] 蒋良兴, 郝科涛, 吕晓军, 赖延清, 洪 波, 李 渊, 李 劼, 刘业翔. Al 基体表面熔盐化学法镀 Pb 工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1997–2002.
JIANG Liang-xing, HAO Ke-tao, LÜ Xiao-jun, LAI Yan-qing, HONG Bo, LI Yuan, LI Jie, LIU Ye-xiang. Electroless Pb plating on Al substrate in molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1997–2002.
- [14] ZHANG Y C, CHEN B M, YANG H T, GUO Z C, XU R D. Anodic behavior and microstructure of Al/Pb-Ag anode during zinc electrowinning[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 893–899.
- [15] NIJER S, THONSTAD J, HAARBERG G M. Cyclic and linear voltammetry on $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_x$ electrodes in sulfuric acid containing Mn^{2+} ions[J]. Electrochimica Acta 2001, 46: 3503–3508.
- [16] JAMIES R, MIRANDA-HERNÁNDEZ M, LARTUNDO-ROJAS L, GONZÁLEZ I. Characterization of anodic deposits formed on Pb-Ag electrodes during electrolysis in mimic zinc electrowinning solutions with different concentrations of Mn(II) [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 53–62.
- [17] ZHONG X C, WANG R X, XU Z F, JIANG L X, LÜ X J, LAI Y Q, LI J. Influence of Mn^{2+} on the performance of Pb-Ag anodes in fluoride/chloride-containing H_2SO_4 solutions[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 195–201.
- [18] NICOLA M, AKILAN C, TJANDRAWAN V, GONZALEZ J A. Effect of halides in the electrowinning of zinc. II. Corrosion of

- lead-silver anodes[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 178–191.
- [19] LIU H, WANG Y Y, CHAI L Y, XIAO H J, PEI F, SHU Y D. Effect of impurities in recycling water on Pb-Ag anode passivation in zinc electrowinning process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1665–1672.
- [20] DOBREV T, VALCHANOVA I, STEFANOV Y, MAGAEVA S. Investigations of new anodic materials for zinc electrowinning[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2013, 87(3): 136–140.
- [21] CIFUENTES G, CIFUENTES L, CRISOSTOMO G. A lead-acid battery analogue to in situ anode degradation in copper electrometallurgy[J]. Corrosion Science, 1998, 40(2/3): 225–234.
- [22] ZHANG Yong-chun, CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng, YANG Hai-tao. Electrochemical Properties and Microstructure of Al/Pb-Ag and Al/Pb-Ag-Co Anodes for Zinc Electrowinning[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 27(2): 331–337.
- [23] YANG H T, LIU H R, GUO Z C, CHEN B M, ZHANG Y C, HUANG H, LI X L, FU R C, XU R D. Electrochemical behavior of rolled Pb-0.8%Ag anodes[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 144–150.
- [24] YANG Jian, CHEN Bu-ming, HANG Hui, GUO Zhong-cheng, WANG Shuai. Effect of rolling technologies on the properties of Pb-0.06wt%Ca-1.2wt%Sn alloy anodes during copper electrowinning[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2015, 22(11): 1205–1211.
- [25] MINDT W. Electrical properties of electrodeposited PbO₂ films[J]. J Electrochem Soc, 1969, 116(8): 1076–1080.

Effect of aluminum ion on electrochemical properties of Al/Pb-0.2%Ag alloy anode for zinc electrowinning

CHEN Bu-ming¹, YANG Jian¹, GUO Zhong-cheng^{1,2}, HUANG Hui¹, YANG Hai-tao³

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Hendera Science and Technology Co., Ltd., Kunming 650106, China;

3. State Key Laboratory of Multi-Phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The electrochemical properties of Al/Pb-0.2%Ag (mass fraction) alloy anode after 24 h electrolysis in zinc electrolyte containing different Al³⁺ concentration was investigated. The corrosion behaviors and oxygen evolution of the anode were investigated using cyclic voltammetry, Tafel curves, anodic polarization, and electrochemical impedance spectra. The microscopic morphology and phase composition of the anodic oxide layers were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. The results show that the increase of Al³⁺ concentration leads to the increases of oxygen evolution overpotential, corrosion current density and charge-transfer resistance of the anodes while this is contrary to the apparent exchange current density. In addition, the intensity of diffraction peak consisting of α -PbO₂(111) exhibits a decreasing trend, which is in contrary of Pb(100) diffraction peak. Furthermore, Al/Pb-0.2%Ag alloy anodes exhibit a less uniform microstructure. The corrosion resistance and electrical conductivity of the anode are decreased when zinc electrolyte containing Al³⁺.

Key words: Al/Pb-0.2%Ag anode; corrosion resistance; aluminum ion; zinc electrowinning

Foundation item: Projects(51004056, 51564029) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2010ZC052) supported by the Applied Basic Research Foundation of Yunnan Province, China

Received date: 2015-06-17; **Accepted date:** 2018-05-04

Corresponding author: CHEN Bu-ming; Tel: +86-871-8352597; E-mail: cbm12@qq.com

(编辑 何学锋)