

Nd 对锌电积用 Pb-Ag 合金阳极性能的影响

洪波, 蒋良兴, 吕晓军, 倪恒发, 赖延清, 李劼, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用恒流极化、失重法和抗拉强度测试研究不同含量 Nd 的加入对锌电积用铅银合金阳极主要性能(稳定阳极电位、耐腐蚀性能及力学性能)的影响, 并在此基础上采用循环伏安(CV)和计时电位(CP)等电化学手段对恒流极化条件下 Nd 的作用机理进行研究。结果表明: 0.03%Nd(质量分数)加入可以将 Pb-Ag 合金的抗拉强度提高 21.8%; 锌电积条件下, 铅阳极表面腐蚀膜主要成分为 PbO_2 及 PbSO_4 , Nd 加入可以抑制 PbSO_4 的形成, 从而明显降低阳极腐蚀速率; 由于 Nd 能降低析氧过电位, 且对高阻抗 PbSO_4 的生成具有抑制作用, 使得 Pb-Ag 合金的阳极电位亦有一定程度的下降。Nd 对锌电积阳极主要性能均有较大程度的改进作用, 是很好的锌电积阳极改性剂, 具有较好的工业应用前景。

关键词: 锌电积; 钕; 铅稀土合金; 耐腐蚀性能; 阳极电位

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Influence of Nd on Pb-Ag alloy anode for zinc electrowinning

HONG Bo, JIANG Liang-xing, LÜ Xiao-jun, NI Heng-fa, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of different Nd additions on the three main properties (anode potential, decay resistance and mechanical property) of lead-silver alloy anode for zinc electrowinning used in galvanizing were investigated by using constant-current polarization, weight-loss method and mechanics performance testing. On this basis, using electrochemical methods, such as cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry (CP) were used to study the mechanism of action of Nd in galvanostatic polarization conditions. The results show that, 0.03% Nd (mass fraction) addition can enhance the tensile strength of Pb-Ag alloy about 21.8%. The lead anode surface corrosion film mainly composes of PbO_2 and PbSO_4 in zinc electrowinning conditions, Nd addition can inhibit the formation of PbSO_4 , consequently reduce the anode corrosion rate obviously. Also there is a certain degree to decline the anode potentials of Pb-Ag alloy due to the Nd reduction of over-potential of oxygen evolution and inhibitory effect of high-impedance PbSO_4 . So, Nd is a good modifier for zinc electrowinning anode which can improve the three main properties of lead-silver anode.

Key words: zinc electrowinning; neodymium; rare lead-based alloy; resistance properties; anode potential; rare earth

锌电积长期采用 Pb-Ag 合金为阳极, 该种阳极存在许多问题。首先, 析氧过电位高, 由此带来大量无能耗; 其次, 强度低, 易变形引起短路, 影响正常生产; 再次, 易腐蚀, 产生的铅在负极沉积影响阴极锌品质。因此, 锌电积工业多年来一直在寻求开发一

种高强度、耐腐蚀、低析氧过电位的新型阳极。目前, 针对锌电积阳极的研究主要有两个方面^[1-2], 一是摒弃铅, 探索新型非铅基阳极, 如钛基阳极、铝基阳极^[3]、不锈钢基阳极等; 二是沿用铅, 通过合金化^[4-5]、涂层活化及物理方法对现行铅银阳极性能进行改进(铅银

钙阳极、铅银钙锶阳极、铅基涂层阳极、铅基多孔阳极等)。合金化阳极具有工艺简单、无需对现行工艺设备进行太大改变、最易实现工业化生产等优势成为研究的热点。

稀土由于其特殊性能是一种应用非常广泛的合金改性剂,在镁、铝、铜系列合金性能优化方面都有大量的研究及应用,但用于锌电积阳极改性的研究却鲜见报道。李鑫等^[6]在 Pb-Ca-Sr-Ag(0.27%)合金中添加 0.03%RE,研究稀土在铅基合金中的应用,发现稀土元素的加入可使阳极析氧过电位降低约 100 mV,同时银含量可由 0.27%降为 0.135%,用该合金作锌电积阳极板,可降低阳极板生产成本,同时降低锌电积的槽电压,最终降低锌电积生产成本。但是,含有 Ca 的 Pb 合金阳极使用一段时间后其表面阳极泥结壳坚硬,不易去除而导致槽电压上升,且阳极回收时银钙损失大等不足限制了含钙阳极在锌电积工业的大规模应用。本文作者将微量稀土元素(Nd)加入现行锌电积用铅银合金阳极(株洲冶炼厂, Pb-Ag0.8%(质量分数))中,对现行锌电积阳极进行改进,并系统研究稀土元素 Nd 在合金阳极中的作用机理。

1 实验

1.1 样品制备

研究样品是各以工业用 Pb-Ag(0.8%, 本研究的 Pb-Ag 合金均是这种成分)合金阳极与金属钕(Nd99.4%)铸造而成。本文作者在真空电磁感应炉中铸造 Pb-Ag-Nd(0.01、0.02、0.03、0.04、0.05%)合金,并以相同条件下铸造的 Pb-Ag 合金做对比样。将制备得到的不同 Nd 含量的合金线切割加工成拉伸样及电极样。拉伸样用于抗拉强度测试,电极试样用于阳极电位、腐蚀速率、CV、CP 等性能测试。

1.2 仪器及实验方法

抗拉强度测试:均在 MTS800 材料试验机上进行,将制得的不同 Nd 含量合金线切割加工成条形试样,样品尺寸符合 GB/T 228—2002 标准。比较各电极抗拉强度大小,评价合金强度。

耐腐蚀性能测试:将测试电极用金相砂纸打磨平整,洗净,再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。将称质量后的样品在三电极体系中进行恒电流极化(电解液含 Zn^{2+} 60 g/L, H_2SO_4 160 g/L, 温度 $(35\pm 0.5)^\circ\text{C}$, 电流 50 mA/cm^2),将极化

72 h 后的阳极取出,于糖碱溶液中(糖碱溶液由 20 g 葡萄糖、100 g NaOH 溶于 1 L 蒸馏水中配制而成)去除表面铅氧化膜,洗净后在干燥箱中干燥 12 h 后称取质量,得到电解后阳极的净质量,电积前后的阳极质量之差为质量损失,即腐蚀的阳极量。利用阳极质量损失来计算腐蚀速率,评价各合金阳极的耐腐蚀性能。

阳极电位、CV、CP 测试均在 PARSTAT2273 电化学工作站上进行,使用 Powersuit 软件进行测试及记录数据,实验采用三电极体系。Pb 基合金电极为工作电极($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$),纯 Pt 电极为辅助电极($4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$),217 型饱和甘汞电极做参比电极,测试电解液为 $160\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液,均在恒温 $(35\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下进行测试。

阳极电位测试:恒流 50 mA/cm^2 极化 24 h,记录 $\varphi-t$ 曲线(5 min/Point)。取阳极电位基本不再发生明显变化时的值,记为稳定阳极电位 φ_s 。通过对 $\varphi-t$ 曲线分析,比较各合金阳极稳定电位大小,评价能耗高低。

循环伏安(CV)测试:在新鲜电极表面进行,扫描范围为 $-1.0\sim 2.1\text{ V}$,扫描速率为 3 mV/s ,选取 CV 曲线第 5 圈进行实验分析。通过 CV 测试可以得到在本实验条件下各铅基稀土合金电极表面可能发生的反应以及各反应发生的电位,为 CP 测试膜层分析提供依据。

计时电位(CP)测试:先在新鲜电极表面以 50 mA/cm^2 恒电流极化 30 min 后,再以 -5 mA/cm^2 电流反向缓慢溶解氧化膜,记录 $\varphi-t$ 曲线,由于各种铅氧化物膜还原电位不一样,在 $\varphi-t$ 曲线上形成不同的电位平台,通过 $\varphi-t$ 曲线分析,可以得到阳极膜层结构信息。

2 结果和分析

2.1 力学性能

由于铅密度高,强度低,在锌电积时悬挂的阳极易产生蠕变变形,严重时会引起短路,给生产带来极为不利的影响,因此强度是评价锌电积阳极性能优劣的一个比较重要的指标。

图 1 所示为不同 Nd 含量对 Pb-Ag 合金抗拉强度的影响曲线。从图 1 中可以看出,不同稀土含量 Pb-Ag-Nd 合金抗拉强度相对同样铸造条件下制得的 Pb-Ag 合金都有较大程度的提高,抗拉强度随着 Nd 含量提高总体呈增大趋势。在测试含量范围内当 Nd 含量为 0.03%时抗拉强度值最大(23.77 MPa),较 Pb-Ag 合金的提高 21.8%。

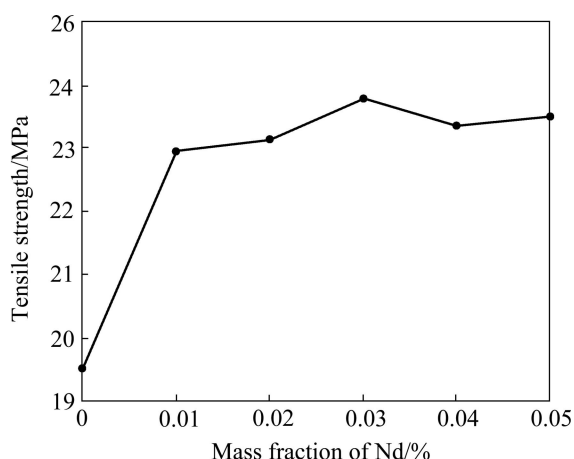


图1 Nd含量对铅银合金力学性能影响

Fig. 1 Influence of Nd content on mechanical properties of lead-silver alloy

这是因为稀土属表面活性类元素, 结晶时, 它会吸附富集在晶界表面上和晶界的边缘部位上, 降低了晶体长大时的表面能, 降低形成临界尺寸的晶核所需要的功, 从而急剧增多结晶, 使晶粒细化、均匀, 产生细晶强化作用, 改善合金机械性能^[7-9]。

2.2 耐腐蚀性能测试

在锌电积过程中, 铅基合金阳极的耐腐蚀性能的好坏与阳极锌产品质量密切相关, 同时也决定了阳极的使用寿命, 因为阳极表面氧化脱落下来的 PbO_2 在电解液中部分转化成 Pb^{2+} 在阴极放电析出或 PbO_2 粒子在阴极锌中夹杂或粘附在阴极锌表面, 都会使阴极锌含铅, 降低了阴极锌产品品质。因此, 阳极耐腐蚀性能是评价锌电积阳极合金性能优劣的一个极为重要的指标。图2所示为各合金阳极24 h平均腐蚀速率测试结果。

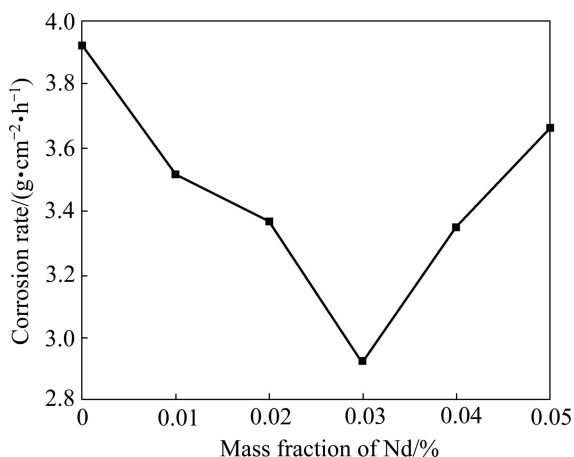


图2 Pb-Ag-Nd合金24 h平均腐蚀速率测试结果

Fig. 2 Average corrosion rate test results of Pb-Ag-Nd alloy for 24 h

从图2可以看出, 不同Nd含量Pb-Ag-Nd合金的腐蚀速率均低于Pb-Ag合金的, 表明Nd的加入可以提高恒电流极化条件下铅银合金的耐腐蚀性能。随着铅银合金中Nd含量的提高, 合金腐蚀速率先下降再上升, 其中Pb-Ag-0.03%Nd合金对腐蚀速率降低最多, 较Pb-Ag的下降25.34%, 对合金耐腐蚀性能提高效果显著。

2.3 阳极电位测试

在锌电积工业中, 阳极电位占槽电压的52%左右, 是电积工序能耗的主要来源, 阳极电位越低, 能耗越低, 电流效率越高, 因此, 阳极电位是评判锌电积阳极性能的另一个极为重要的技术指标^[10-11]。图3所示为各合金阳极在50 mA/cm²电流下恒流极化24 h得到的 $\phi-t$ 曲线。

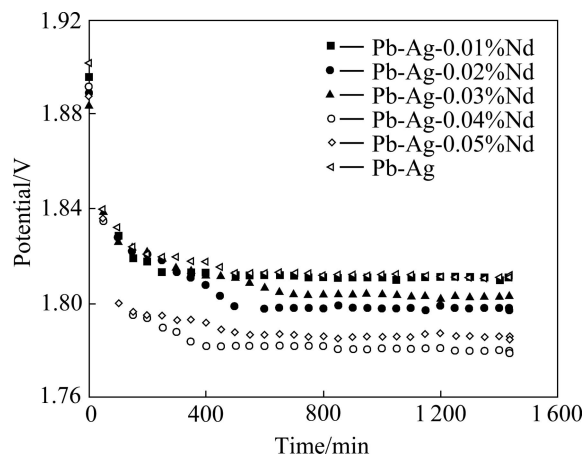


图3 极化24 h阳极电位—时间曲线

Fig. 3 Potential—time curves after anodic polarization for 24 h

在电解开始阶段, 阳极电位很高, 随着电解的进行, 各合金电极阳极电位逐渐下降, 在极化16 h以后电位基本趋于稳定。袁水平^[12]认为恒电流极化条件下铅银阳极表面阳极膜主要成分为 $\beta\text{-PbO}_2$ 以及 PbSO_4 , 电解初期 PbSO_4 迅速形成, 阳极电位很高, 随着电解进行, PbSO_4 会向 PbO_2 转化, 故而阳极电位逐渐下降, 当 PbSO_4 生成与其向 PbO_2 转化达到动态平衡时, 阳极电位便趋于稳定。

由图3可知, 与Pb-Ag合金相比, 少量Nd的加入可以一定程度降低铅银合金阳极电位, 阳极电位由大到小的顺序为Pb-Ag、Pb-Ag-0.01%Nd、Pb-Ag-0.03%Nd、Pb-Ag-0.02%Nd、Pb-Ag-0.05%Nd、Pb-Ag-0.04%Nd, 阳极电位随着Nd含量增加呈下降趋势(阳极电位大小随Nd含量变化规律性不是很好, 这应该与Nd含量取样间隔太小有关), 当Nd含量0.04%时

阳极稳定电位最低, 为 1.78 V, 较 Pb-Ag 合金的(1.811 V)下降约 30 mV。

2.4 Nd 的作用机理

前面研究发现, 稀土元素 Nd 加入可以抑制恒电流极化条件下的阳极腐蚀, 并降低稳定阳极电位, 但是这些都是表观现象, 稀土元素是通过什么途径对这些性能进行改善的尚不得而知。关于稀土在铅合金中的作用机理已有一些报道^[13-17], 但由于工作环境不一样, 只能作为参考。

为了研究稀土 Nd 在锌电积阳极中的作用机理, 本文作者采用 CV、CP 等测试手段对 Pb-Ag、Pb-Ag-Nd(0.01%, 0.03%, 0.05%, 质量分数)合金成膜行为以及成膜后阳极膜层结构进行了研究。

2.4.1 循环伏安(CV)测试

图 4 所示为 Pb-Ag 及不同 Nd 含量(0.01%、0.03%、0.05%)Pb-Ag-Nd 合金的 CV 测试结果。

1) 在-1.0~2.1 V 扫描范围内, 铅合金电极表面均出现 3 个氧化反应峰, 4 个还原电位反应峰, 各反应峰对应反应及反应电位如表 1 所列。其中: A_2 对应氧气析出及 PbO_2 生成的叠加峰, 这是由于 PbO_2 生成电位与 O_2 析出电位部分重叠, 在 CV 曲线上看不到单独的 PbO_2 生成峰^[18]。

2) Pb-Ag-Nd 合金与 Pb-Ag 合金 CV 曲线反应峰数相同, 表明稀土元素并未直接参与阳极表面成膜反应或反应强度很低。

3) Nd 加入对各反应峰电位基本没有影响, 但与 Pb-Ag 合金相比, 随着 Nd 的加入, PbSO_4 生成峰电流明显减小, 这表明 Nd 可以抑制合金电极表面 PbSO_4 的生成。

4) 从图 4(b)中可以看出, Nd 加入可以提高阳极析氧电流, 随着 Nd 含量增加, 析氧电流逐渐变大, 表明 Nd 加入对氧气的析出有一定的催化作用。

2.4.2 Nd 加入对极化 30 min 阳极膜结构影响

图 5 所示为恒电流 50 mA/cm^2 成膜 30 min 后采用 -5 mA 电流反向还原氧化膜所得的 $\varphi-t$ 曲线。 $\varphi-t$ 曲线上每个电位平阶反映电极表面一种氧化物的还原。从图 5 上可以看出:

1) 每条恒流还原 $\varphi-t$ 曲线上均有 4 个电位平阶, 参照前面 CV 测试结果得出:

第一个电位平阶在 1.4 V 左右, 对应 PbO_2 还原峰电位, 为膜表面 PbO_2 的还原。

第二个电位平阶在 -0.48 V 附近, 对应非化学计量铅(PbO 及 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)的还原。

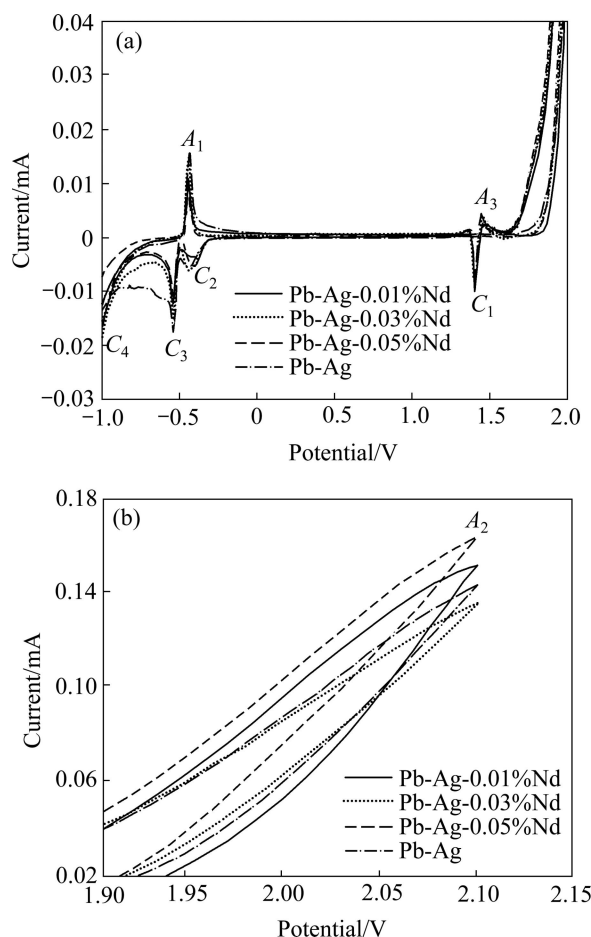


图 4 铅钨合金 CV 测试结果

Fig. 4 CV test results of Pb-Nd alloy

表 1 CV 曲线上各反应峰电位

Table 1 Reaction peak potentials on CV curves

Reaction peak	Reaction	φ/V
A_1	Pb/PbSO ₄	-0.436
A_2	PbSO ₄ /PbO ₂ , O ₂	2.1
A_3	PbO _x	1.455
C_1	PbO ₂ /PbSO ₄	1.405
C_2	PbO/Pb	-0.448
C_3	PbSO ₄ /Pb	-0.54
C_4	H ₂	-1.0

第三个电位平阶在 -0.56 V 附近, 对应 PbSO_4 的还原。

第四个电位平阶在 -0.8~-1.0 V 之间, 此时电极表面开始析氢, 电位不再发生变化, 对应的是析氢反应。

2) 一定时间恒流极化后, 铅合金阳极表面主要成分为 PbO_2 及 PbSO_4 及非化学计量铅, 从 CP 曲线上

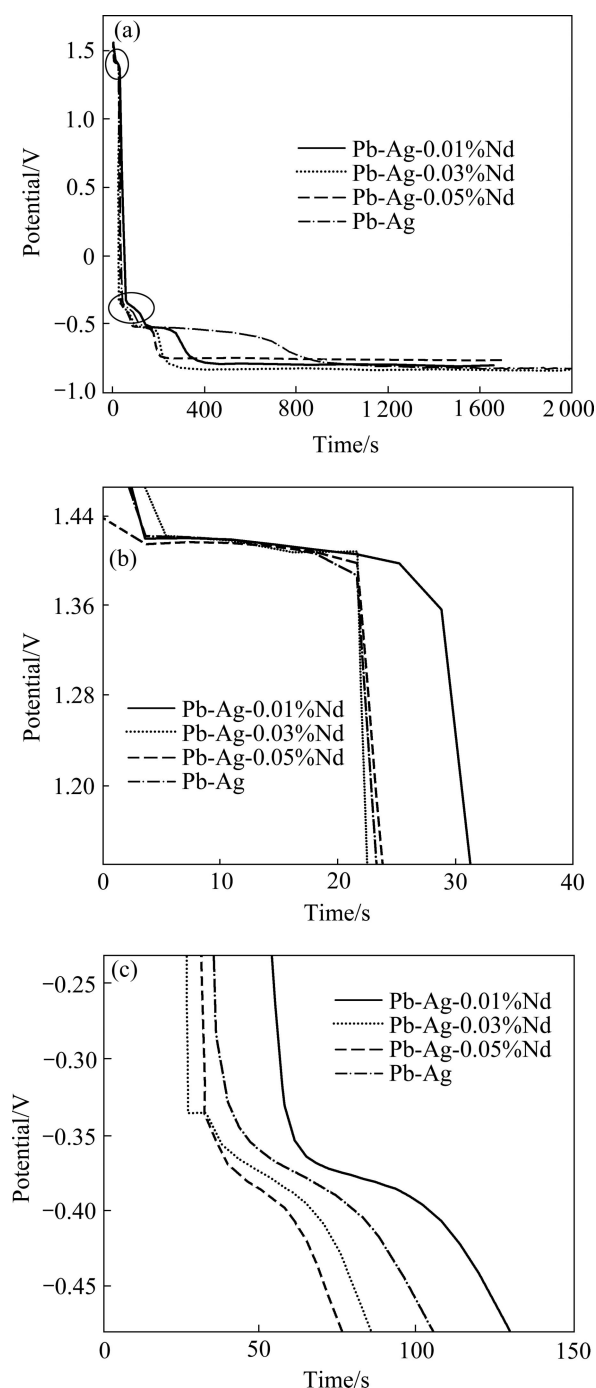


图 5 Nd 对铅银合金腐蚀膜结构的影响

Fig. 5 Influence of Nd on corrosive film structure of lead-silver alloy

PbO₂ 电位平阶的放大图上可以看出, Nd 加入对 Pb-Ag 合金阳极表面 PbO₂ 及非化学计量铅的生成量影响不大。

3) CP 曲线上 PbSO₄ 还原电位平阶比较可以看出, 含 Nd 的 Pb-Ag 合金电位平台宽度较 Pb-Ag 合金的小很多, 表明 Nd 的加入可以很好地抑制恒电流极化条件下 Pb-Ag 合金电极表面 PbSO₄ 的生成, 各种合金

PbSO₄ 生成量由大到小的顺序为 Pb-Ag、Pb-Ag-0.01%Nd、Pb-Ag-0.03%Nd、Pb-Ag-0.05%Nd。

2.4.3 Nd 的作用机理

Nd 降低阳极电位机理: 锌电积过程中阳极电位主要由阳极及其表面膜层电压降、溶液阻抗引起的压降、析氧电位几部分组成。Nd 的加入一方面对析氧有一定催化作用, 降低析氧电位; 另一方面, 能减少高阻抗 PbSO₄ 膜层生成, 从而降低阳极表面膜层阻抗, 减小由电极阻抗引起的电压降。因此, 最终降低了阳极电位。

Nd 抑制阳极腐蚀机理: 锌电积阳极工作时表面膜层主要成分为 PbO₂、PbSO₄ 及少量的非化学计量 Pb 组成。少量 Nd 的加入对 PbO₂、非化学计量 Pb 生成量影响不大, 但能很大程度上减少 PbSO₄ 的生成, 故可以降低阳极腐蚀速率。

3 结论

- 1) Nd 加入能够显著提高合金的抗拉强度。
- 2) 在恒电流极化条件下铅合金阳极表面主要由 PbO₂、PbSO₄ 及少量的 PbO 及 PbO-PbSO₄ 组成, 由于 Nd 加入可以抑制电极表面 PbSO₄ 膜层的生长, 故可以改善锌电积用 Pb-Ag 合金阳极耐腐蚀性能, 降低阳极腐蚀速率。
- 3) Nd 加入一方面可以抑制电极表面高阻抗的 PbSO₄ 膜生成, 降低膜电位; 另一方面, Nd 可以降低析氧电位, 二者综合最终达到降低阳极电位的目的。

REFERENCES

- [1] 袁水平, 赖延清, 蒋良兴, 田忠良, 李 劫, 刘业翔. 锌电积新型阳极与电积新工艺研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 86-89.
ZHONG Shui-ping, LAI Yan-qing, JIANG Liang-xing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang. Research development of new anode and technics for zinc electrowinning[J]. Materials Review, 2008, 22(2): 86-89.
- [2] 康 斌. 锌电积阳极板材的研究发展现状[J]. 四川冶金, 2008, 30(2): 16-19.
KANG Bin. Research and development status for anodes used in zinc-electrowinning[J]. Sichuan Metallurgy, 2008, 30(2): 16-19.
- [3] 常志文, 郭忠诚, 潘君益, 徐瑞东. Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag 和 Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ 复合电极材料的性能研究[J]. 昆明理工大学学报, 2007, 32(3): 13-17.
CHANG Zhi-wen, GUO Zhong-cheng, PAN Jun-yi, XU

- Rui-dong. Property studies on electrodeposited Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag and Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ composite electrode materials[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2007, 32(3): 13-17.
- [4] 袁水平, 赖延清, 蒋良兴, 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, 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] 汪文兵, 龙晋明, 郭忠诚. 钛基金属氧化物涂层电极的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 46-48.
- WANG Wen-bing, LONG Jin-ming, GUO Zhong-cheng. Progress on the investigation of titanium anode coated with metal oxide[J]. Electroplating and Finishing, 2006, 25(7): 46-48.
- [6] 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-jun, XU Xiu-zhi. Application of rare earth metals to lead-base alloys[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(2): 15-17.
- [7] 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.
- [8] 李明照, 李 琮, 刘旭光, 许并社. Nd对 AZ31 镁合金微观组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 7-10.
- LI Ming-zhao, LI Cong, LIU Xu-guang, XU Bing-she. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 7-10.
- [9] ZHANG J W, WANG S B, ZHANG J Y. Effects of Nd on Microstructures and mechanical properties of AM60 magnesium alloy in vacuum melting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(7): 1141-1145.
- [10] 王彦军, 谢 刚, 杨大锦, 李永佳, 肖婷蔓. 降低电积锌直流电耗的现状分析[J]. 湿法冶金, 2005, 24(4): 208-211.
- WANG Yan-jun, XIE Gang, YANG Da-jin, LI Yong-jia, XIAO Ting-man. Analysis on decreasing of direct current power consumption in zinc electrowinning[J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(4): 208-211.
- [11] ZHANG W, HOULACHI Z. Electrochemical studies of the performance of different Pb-Ag anodes during and after zinc electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 129-135.
- [12] 袁水平. 锌电积铅基多孔节能阳极的制备、表征与工程化试验[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- ZHONG Shui-ping. Preparation, characterization and pilot plant tests of lead based porous anode for energy-saving in zinc electrowinning[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [13] LIU H T, YANG C X, ZHANG X H. Effects of samarium on the properties of the anodic Pb(II) oxides film formed on Pb in sulfuric acid solution[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2002, 20(6): 591-595.
- [14] 杨春晓. 铅钎铅镉合金阳极 Pb(II)氧化物膜的性质研究[D]. 上海: 复旦大学, 2002.
- YANG Chun-xiao. The properties of the Pb(II) films of lead-samarium and lead-lanthanum alloys[D]. Shanghai: Fudan University, 2002.
- [15] 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 lead alloys[D]. Shanghai: Fudan University, 2003.
- [16] 杨 炯, 梁海河, 柳厚田, 周伟舫. 铅铈和常用板栅合金在硫酸溶液中生成的阳极膜的比较[J]. 复旦大学学报, 2000, 39(4): 427-431.
- YANG Jiong, LIANG Hai-he, LIU Hou-tian, ZHOU Wei-fang. Comparison of the anodic films formed on Pb-Ce alloy and on common grid alloys in sulfuric acid solution[J]. Journal of Fudan University, 2000, 39(4): 427-431.
- [17] 柳厚田, 杨春晓, 梁海河, 杨 炯, 周伟舫. 铅镉和铅钎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, LIANG Hai-he, YANG Jiong, ZHOU Wei-fang. Studies on the properties of anode films formed on lead-lanthanum and lead-samarium alloys in sulfuric acid solution[J]. Electrochemistry, 2001, 7(4): 439-444.
- [18] WESSELMARK M, LAGERGREN C, LINDERGH G. Methanol oxidation as anode reaction in zinc electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(11): 201-207.

(编辑 李艳红)