

Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料 制备及电化学性能

Preparation and Electrochemical Performance
of Al/Pb/ α -PbO₂ Inert Anodes

关永永^{1,2}, 徐瑞东^{1,2}, 黄利平³, 孔 营^{1,2}, 陈步明^{1,2}

(1 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2 云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室(培育),
昆明 650093; 3 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

GUAN Yong-yong^{1,2}, XU Rui-dong^{1,2}, HUANG Li-ping³,

KONG Ying^{1,2}, CHEN Bu-ming^{1,2}

(1 Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming
University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2 State Key Laboratory Breeding Base of Complex Nonferrous Metal
Resources Cleaning Utilization in Yunnan Province, Kunming 650093,
China; 3 Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese
Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

摘要: 采用单脉冲电沉积在铝合金基体表面制备了锌电积用 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料, 研究了电沉积过程脉冲平均电流密度($2 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)对制备的惰性阳极材料在 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 35°C 溶液中电化学性能的影响, 测试了阳极极化、循环伏安和塔菲尔曲线。结果表明: 增加脉冲平均电流密度, 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中同一测试电流密度下的析氧电位或析氧过电位逐渐升高。相比于 Pb-1%Ag 合金阳极脉冲平均电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时制备的惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的析氧过电位较低, 腐蚀电位较高, 腐蚀电流较低。

关键词: 单脉冲; 电沉积; 电流密度; 惰性阳极材料; α -PbO₂

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.02.018

中图分类号: TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)02-0087-06

Abstract: Al/Pb/ α -PbO₂ inert anodes used in zinc electrowinning were prepared on the surface of aluminum alloy substrates by means of single-pulse electrodeposition, the influences of pulse average current densities from $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ to $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ on the electrochemical properties of the composite inert anodes in a synthetic zinc electrowinning electrolyte of $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and 35°C , were researched, and the anodic polarization, cyclic voltammetry and Tafel polarization curves were measured. The results show that in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ electrolytes and at the same testing current density, oxygen evolution potential or overpotential of oxygen evolution of composite inert anodes gradually increase with the rise of pulse average current densities from an original plating bath. The inert anode prepared at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, possess lower oxygen evolution overpotential, higher corrosion potential and lower corrosion current than those of Pb-1% Ag alloy anode.

Key words: single-pluse; electrodeposition; current density; inert anodes; α -PbO₂

锌电积提取广泛使用 Pb-(0.75~1.0)%Ag 合金阳极^[1,2], 仍存在析氧电位高、导电及力学性能较差及阳极溶解污染电解液等不足^[3]。二氧化铅(PbO₂)因电化学性能良好和在酸性介质中稳定而受到关注, 有斜方晶型(α -PbO₂)和金红石型(β -PbO₂)两种晶体结

构^[4]。一般情况下, 采用电沉积法在碱性镀液中制备 α -PbO₂, pH > 9.3185; 在酸性镀液中制备 β -PbO₂, pH < 3.8431^[5]。 α -PbO₂ 内应力小并具有良好的结合力, 通常作为 β -PbO₂ 沉积层与基体之间的中间层使用。TiO₂, CeO₂ 与 α -PbO₂ 共沉积能起到细化晶粒作

用,并改变 $\alpha\text{-PbO}_2$ 晶粒的择优取向^[6]。 CeO_2 、 Co_3O_4 与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 共沉积能降低 $\alpha\text{-PbO}_2$ 在硫酸与硫酸锌溶液中的析氧电位和槽电压^[7];WC 颗粒与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 共沉积能提高 $\alpha\text{-PbO}_2$ 沉积层的显微硬度和耐腐蚀性^[8]。目前,电沉积制备 PbO_2 沉积层的基体材料有不锈钢^[9]、铁^[10]、钛^[11-13]和铂^[14]等。铝有良好的耐腐蚀性能、力学性能和切削加工性能,弹性系数小,导电性仅次于铜和银,能够作为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 沉积层的基体使用。

本研究采用单脉冲电沉积从碱性镀液中在铝合金基体表面制备了锌电积用 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料,重点研究了电沉积过程中单脉冲平均电流密度对制备的惰性阳极材料在 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$, $150\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 35°C 溶液中电化学性能的影响,并与 Pb-1\% Ag 合金阳极进行了对比。

1 实验方法

实验采用 $20\text{mm} \times 40\text{mm} \times 2\text{mm}$ 铝合金片作为惰性阳极材料的基体,通过打磨、喷砂、化学除油、两次浸锌、阴极电沉积铅中间层和阳极电沉积 $\alpha\text{-PbO}_2$ 等工序,从碱性镀液中制备出 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料,之后测试惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的电化学性能。

铝合金基体表面阴极电沉积铅中间层的镀液组成为: $\text{Pb}(\text{AC})_2: 180\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{HBF}_4: 220\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{H}_3\text{BO}_3: 20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 明胶: $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 硫脲: $0.2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 聚乙二醇: $5\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用双脉冲电沉积,正反向脉冲占空比:10%和30%;正反向脉冲平均电流密度: $4\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 和 $0.4\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$;正反向脉冲工作时间:200ms和20ms;镀液温度 35°C ,电沉积时间:0.5h, pH 值 < 1 ;阳极材料:电解铅片;阴极材料:铝合金片。

沉积有铅中间层的铝合金基体表面阳极电沉积 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的镀液组成为: $\text{PbO}: 40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NaOH}: 140\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用单脉冲电沉积,单脉冲占空比:10%,单脉冲平均电流密度(简称脉冲电流密度): $2 \sim 5\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$;制备镀液 pH 值:12,制备镀液温度: 40°C ,电沉积时间:1h;阴极材料:电解铅片,阳极材料:沉积有铅中间层的铝合金片。在脉冲平均电流密度(以下简称脉冲电流密度)为 $2 \sim 5\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下分别制备出 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料。

利用 CHI760C 电化学工作站,采用三电极体系测试从碱镀液中不同脉冲电流密度下制备的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中

35°C 恒温时的阳极极化曲线、塔菲尔(Tafel)曲线及循环伏安曲线。 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液的组成为 $\text{Zn}^{2+}: 50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{SO}_4: 150\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究电极为单面平板状,工作面积为 1.0cm^2 ;辅助电极为石墨,参比电极为饱和甘汞电极。采用氯化钾琼脂盐桥连接参比电极和研究电极,盐桥靠近研究电极表面,尽量减小溶液电阻。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料的电化学性能

从碱性镀液中不同脉冲电流密度下制备的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中 35°C 下的阳极极化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,增加制备过程的脉冲电流密度,获得的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中同一测试电流密度下的析氧电位逐渐升高。

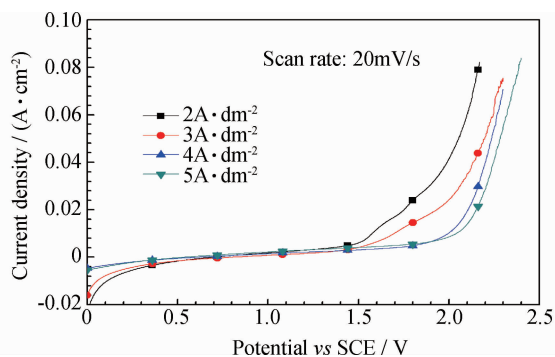


图 1 不同脉冲电流密度下制备的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的阳极极化曲线
Fig. 1 Anodic polarization curves of $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ composite inert anodes obtained under different pulse current densities in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

目前,锌电积工业生产的电流密度为 $500\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$,阳极材料为 $\text{Pb-(0.75} \sim 1.0)\% \text{Ag}$ 合金,电解液为 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液(矿石浸出、净化除杂后获得的溶液),该阳极在 $500\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的析氧电位在 2.2V 左右,析氧电位为 1.2V 左右。通过对图 1 中析氧开始以后的曲线进行处理,得到了不同脉冲电流密度下制备的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中 35°C 下的析氧动力学参数,如表 1 所示。

从表 1 可以看出,从碱性镀液中脉冲电流密度为 $2\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时制备的 $\text{Al/Pb}/\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中测试电流密度为 $400, 500\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $600\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的析氧过电位最低,分别为 1.083,

表 1 不同脉冲电流密度下制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 溶液中的析氧动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of oxygen evolution of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anodes obtained under different pulse current densities in [ZnSO₄ + H₂SO₄] solution

Pulse current densities of preparing composite inert anodes/(A · dm ⁻²)	Tafel calculation formula in [ZnSO ₄ + H ₂ SO ₄] solution	Overpotentials of oxygen evolution of composite inert anodes under different testing current densities in [ZnSO ₄ + H ₂ SO ₄] solution/V		
		400(A · m ⁻²)	500(A · m ⁻²)	600(A · m ⁻²)
2	$\eta_1 = 1.501 + 0.299 \lg i$	1.083	1.112	1.136
3	$\eta_2 = 1.763 + 0.393 \lg i$	1.214	1.252	1.283
4	$\eta_3 = 1.771 + 0.364 \lg i$	1.262	1.297	1.326
5	$\eta_4 = 1.812 + 0.393 \lg i$	1.263	1.301	1.332

Note: η is overpotential of oxygen evolution; i is different testing current density.

1.112V 和 1.136V;脉冲电流密度为 5 A · dm⁻²时制备的惰性阳极材料的析氧过电位最高,在测试电流密度为 400,500 A · m⁻²和 600 A · m⁻²下比脉冲电流密度为 2 A · dm⁻²时制备的惰性阳极材料析氧过电位分别提高 180,189,196mV。可见,碱性镀液中低脉冲电流密度有利于制备析氧电催化活性较好的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料,主要原因可能是:低电流密度下制备的 α -PbO₂ 沉积层晶粒细小而均匀,表面面积大^[15],用于电催化过程氧化还原反应过程活性物质的数量较多,电催化活性较高。同时,低电流密度下制备的 α -PbO₂ 沉积层电阻值低于高电流密度下制备的同类材料的电阻值^[16],增强了惰性阳极材料的导电性和发生电化学反应时的电子转移能力,提高了析氧电催化活性,降低了在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 溶液中的析氧电位或析氧过电位。

从碱性镀液中不同脉冲电流密度下制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 35℃ 测试溶液中的 Tafel 曲线如图 2 所示,得到的惰性阳极材料腐蚀电位和腐蚀电流如表 2 所示。从图 2 和表 2 可以看出,增加制备过程的脉冲电流密度,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 溶液中的腐蚀电位呈现出逐渐降低趋势,腐蚀电流先增加后降低。碱性镀液中脉冲电流密度为 2 A · dm⁻²时制备的惰性阳极材料腐蚀电位最高,对应的腐蚀电流最低,说明耐腐蚀性较好。脉冲电流密度为 4 A · dm⁻²时制备的惰性阳极材料腐蚀电位较低,腐蚀电流密度较高,说明耐腐蚀性较差。

从碱性镀液中 α -PbO₂ 沉积层的阳极电沉积制备时,PbO 溶解在碱性溶液中形成 HPbO₂⁻ 络合物,可能氧化成 PbO₃²⁻ 高分子络合物延缓 α -PbO₂ 在碱性镀液中的阳极沉积过程^[17]。电流密度较低为 2 A · dm⁻²时, α -PbO₂ 沉积速率较慢,但有足够时间找到合适的沉积位置,晶粒细小,晶体可能以纤维组织结构垂直与电极表面的方向增长^[18],微观组织结构均匀致密^[19],

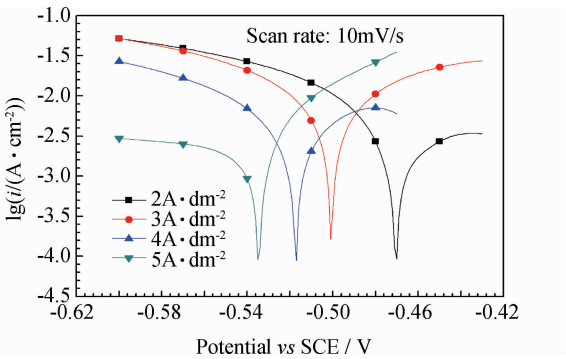


图 2 不同脉冲电流密度下制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curves of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anodes obtained under different pulse current densities in [ZnSO₄ + H₂SO₄] solution

表 2 不同脉冲电流密度下制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 2 Corrosion potentials and corrosion currents of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anodes obtained under different pulse current densities in [ZnSO₄ + H₂SO₄] solution

Pulse current densities of preparing composite inert anodes/(A · dm ⁻²)	Corrosion potential E_{corr}/V	Corrosion current I_{corr}/A
2	-0.471	2.396×10^{-3}
3	-0.501	3.068×10^{-3}
4	-0.518	4.798×10^{-3}
5	-0.535	2.640×10^{-3}

与基体结合紧密,孔隙率低,组织结构缺陷少,耐腐蚀性较好;电流密度提高到 4 A · dm⁻²或 5 A · dm⁻²时,在较高的电流密度下,沉积速率较快容易造成阳极界面处的浓差极化引起沉积过程不连续,阳极表面剧烈的析氧反应引起沉积层结构疏松多孔,微观组织缺陷增多,形成的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 [ZnSO₄ + H₂SO₄] 测试溶液中的耐腐蚀性能降低。同时,过高的制备电流密度也会造成有些物质还没有扩散到阴极表面便在镀液中析出,导致镀液中 Pb(IV) 络合物浓度增

加,其沉淀物聚集在沉积层表面使沉积的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 呈沿任意方向生长产生无定型的晶体^[20],降低了材料的耐腐蚀性能。

2.2 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极的电化学性能

从碱性镀液中脉冲电流密度 $2\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时制备的 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中 35°C 下的阳极极化曲线如图 3 所示。可见,Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中从 1.5V 左右开始析氧,而 Pb-1%Ag 合金阳极材料从 2.0V 左右开始析氧。可见,Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的初始析氧电位明显低于 Pb-1%Ag 合金阳极。

通过对图 3 中析氧开始以后的曲线进行处理,得到了 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中 35°C 下的析氧动力学参数,如表 3 所示。从表 3 可以看出,惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中测试电流密度为 $400, 500\text{A}\cdot$

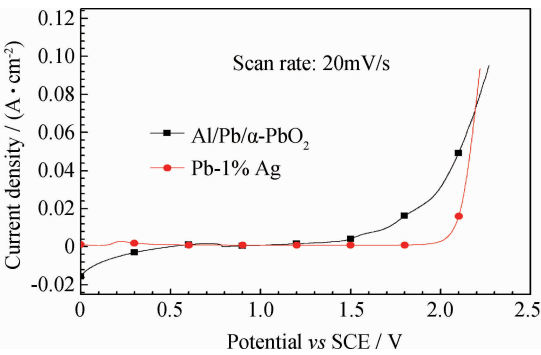


图 3 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的阳极极化曲线对比
Fig. 3 Anodic polarization curves of Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

m^{-2} 和 $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的析氧过电位比 Pb-1%Ag 合金阳极分别降低 74, 59mV 和 46mV。可见,Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中表现出了良好的析氧电催化活性。

表 3 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的析氧动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of oxygen evolution of Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

Anode type	Tafel calculation formula in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution	Overpotentials of oxygen evolution of anodes under different testing current densities in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution/V		
		400($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	500($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	600($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$	$\eta_1 = 1.501 + 0.299\lg i$	1.083	1.112	1.136
Pb-1%Ag	$\eta_2 = 1.349 + 0.137\lg i$	1.157	1.171	1.182

从碱性镀液中脉冲电流密度 $2\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时制备的 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中 35°C 下的循环伏安曲线如图 4 所示。

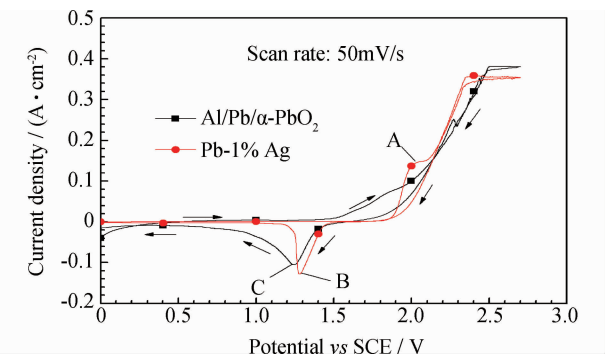


图 4 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

从图 4 可以看出,Pb-1%Ag 合金阳极正向扫描时,在 1.94V 附近出现了一个明显的氧化峰 A,应该是合金阳极表面 $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ 的转化峰。Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料正向扫描时没有出现明显的氧化峰,因为惰性阳极材料的最外层为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 沉积层,沉积层中的 Pb 均以 Pb(IV) 形式存在,在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中不会再发生 $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ 氧化过程。Pb-1%Ag 合金阳极与 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料负向扫描时出现了明显的还原峰 B 和还原峰 C,两个还原峰对应的还原电位分别为 1.27V 和 1.25V 附近,都是 $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ 的转化峰,只是 Al/Pb/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 惰性阳极材料中 $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ 的还原电位略负。

电极的析氧催化活性受电极表面实际发生析氧的活性点数目和电极表面自身的电子构型决定。前者由活性组元的表面浓度(活度)和真实表面积控制,后者是电极材料内在的特性^[21]。在电积过程中,阳极析氧时表面都会发生某些变化,伏安电荷量表示电极表面活性物质的总覆盖量,可以作为判断电催化活性表面

积的一种依据^[22]。通过对图 4 的循环伏安曲线图解积分,得到 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极表面的伏安电荷 q^* ,如表 4 所示。从表 4 中可以看出,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料表面的伏安电荷为 $1.103\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$,比 Pb-1%Ag 合金阳极表面的伏安电荷高出近 2 倍,说明相比于 Pb-1%Ag 合金阳极,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中用于电催化的活性表面积大,活性物理数量多,电催化活性好。因此,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中的析氧电位或析氧过电位低于 Pb-1%Ag 合金阳极。

表 4 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的伏安电荷

Table 4 Voltammetry charges of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

Anode type	Voltammetry charge $q^*/(\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$
Al/Pb/ α -PbO ₂	1.103
Pb-1%Ag	0.573

从碱性镀液中脉冲电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中 35°C 下的塔菲尔曲线如图 5 所示,其腐蚀电位和腐蚀电流如表 5 所示。图 5 和表 5 表明,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中的腐蚀电位为 -0.471 V ,比 Pb-1%Ag 合金阳极高 34 mV 。腐蚀电流为 $2.396\times 10^{-3}\text{ A}$,低于 Pb-1%Ag 合金阳极。可见,Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料的耐腐蚀性好于 Pb-1%Ag 合金阳极材料。Pb 与 Ag 同为面心立方,在 Pb 中加入少量的 Ag 可生成亚共晶型合金,但浇铸的 Pb-1%Ag 合金阳极晶粒粗大,晶界明显,电位较负的金属在

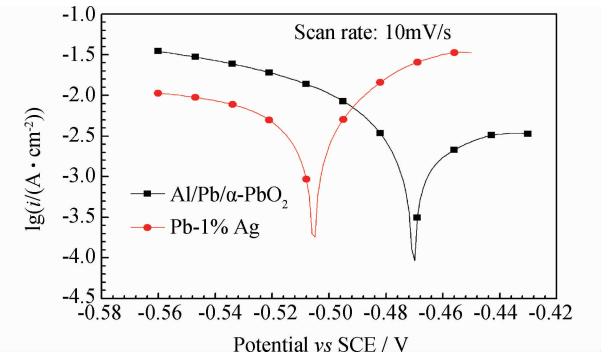


图 5 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 5 Tafel polarization curves of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

表 5 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料与 Pb-1%Ag 合金阳极在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 5 Corrosion potentials and corrosion currents of Al/Pb/ α -PbO₂ composite inert anode and Pb-1%Ag alloy in $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ solution

Anode type	Corrosion potential	Corrosion current
	E_{corr}/V	I_{corr}/A
Al/Pb/ α -PbO ₂	-0.471	2.396×10^{-3}
Pb-1%Ag	-0.505	5.178×10^{-3}

$[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 测试溶液中容易出现选择性优先腐蚀使合金破坏^[23],导致耐腐蚀性降低。与直流电流相比,脉冲电流具有更高的瞬时电流密度,能够降低浓差极化和提高沉积过电位,从碱性镀液中采用脉冲电沉积制备的 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料晶粒细小,成分分布均匀,组织结构致密,真实表面具有的缺陷、空位及吸附原子簇较少^[24],在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的耐腐蚀性能更好。

3 结论

(1)利用单脉冲电沉积,在平均电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时从碱性镀液中在铝合金基体表面制备出了析氧电催化活性和耐腐蚀性能较优异的锌电积用 Al/Pb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料。

(2)AlPb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料的表面伏安电荷比 Pb-1%Ag 合金阳极高出近 2 倍,在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中测试电流密度为 $400,500\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 和 $600\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下的析氧过电位比 Pb-1%Ag 合金阳极分别降低 $74,59\text{ mV}$ 和 46 mV 。

(3)AlPb/ α -PbO₂ 惰性阳极材料的在 $[\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液中的腐蚀电位高于 Pb-1%Ag 合金阳极,腐蚀电流低于 Pb-1%Ag 合金阳极材料。

参考文献

[1] 张玉萍. 锌电积用阳极的研究与发展[J]. 湿法冶金,2001,20(4): 167—171.

[2] CAI W B. A study of the reduction process of anodic PbO₂ film on Pb in sulfuric acid solution[J]. Electroanal,1995,387(6): 95—100.

[3] NIJER S, THONSTAD J, HAARBERG G M. Cyclic and linear voltammetry on Ti/IrO₂-Ta₂O₅-MnO_x electrodes in sulfuric acid containing Mn²⁺ ions[J]. Electrochimica Acta,2001,46(23): 3503—3508.

[4] DODSON V H. The composition and performance of positive plate material in the lead-acid battery[J]. Journal of the Electrochemical Society,1961,108(5): 406—412.

- [5] 陈步明,郭忠诚,杨显万.电沉积 α -PbO₂ 和 β -PbO₂ 镀层的热力学分析[J].中国有色冶金,2009,(2):54—58,62.
- [6] 曹远栋,陈步明,郭忠诚.电沉积 α -PbO₂-TiO₂-CeO₂ 工艺研究[J].电镀与涂饰,2009,28(11):1—4.
- [7] 石凤浜.活性 PbO₂ 制备及其增强铅基合金阳极性能的研究[D].昆明:昆明理工大学学士学位论文,2011.42—42.
- [8] WILSON A, CORDT Z, PETER G. Microstructure of alumina reinforced with tungsten carbide[J]. Journal of Materials Science, 2006,41(11):3299—3302.
- [9] 叶匀分,王志宏.采用过电位阳极处理废水的研究[J].上海化工,1999,(11):18—21.
- [10] 李国防,凌翠霞,乔庆东.铁基 PbO₂ 电极的电沉积制备和表征[J].商丘师范学院学报,2006,22(2):117—120.
- [11] 刘丽丽,温青,李旭辉,等.掺杂钛基二氧化铅电极的制备及催化性能的研究[J].应用科技,2006,33(3):53—55.
- [12] 俞姗姗.钛基 β -PbO₂ 阳极催化性能及氧化机理研究[J].环境科学,2008,21(5):31—34.
- [13] 王玮,张启修,罗爱平.钛基 β -PbO₂ 电极的新应用[J].稀有金属与硬质合金,1998,133(2):12—14.
- [14] 王峰,俞斌. Pt/PbO₂ 电极在 COD 测定中的初探.[J].南京工业大学学报,2002,24(2):93—96.
- [15] HASSAN K, MAHBOOBEH A. Synthesis of lead dioxide nanoparticles by the pulsed current electrochemical method[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009,13(4):1511—1527.
- [16] 陈步明.新型节能阳极材料制备技术及电化学性能研究[D].昆明:昆明理工大学博士学位论文,2009.62—65.
- [17] VELICHENKO A B, AMADELI R, BARANOVA E A, et al. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 527(1—2):56—64.
- [18] CAMPBELL S A, PETER L M. A study of the effect of deposition current density of the structure of electrodeposited α -PbO₂ [J]. Electrochimica Acta, 1989,34(7):943—949.
- [19] CHEN B M, GUO Z C, YANG X W, et al. Morphology of alpha-lead dioxide electrodeposited on aluminum substrate electrode [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1):97—103.
- [20] PAUL D, MARCEL P, PIERRE V R. Potential-pH diagram of lead and its applications to the study of lead corrosion and to the lead storage battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1951,98(2):57—64.
- [21] FENG J, JOHNSON D C. Alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1990,20(1):116—124.
- [22] 方惠群,于俊生,史坚.仪器分析[M].北京:科学出版社,2010.103—105.
- [23] 范宏义.现代电镀[M].北京:化学工业出版社.2006.89—91.
- [24] 谢希文,过梅丽.材料科学基础[M].北京:北京航空航天大学出版社,1999.249—261.

基金项目:中国科学院特种无机涂层重点实验室开放基金(KKZ6201152009);国家自然科学基金(51004056);昆明理工大学分析测试基金(2011239)

收稿日期:2012-06-25;**修订日期:**2012-10-10

作者简介:关永永(1986—),男,硕士研究生,主要从事新型复合惰性阳极材料的研究,联系地址:昆明理工大学冶金与能源工程学院(650093),E-mail:358943135@qq.com

通讯作者:徐瑞东(1975—),男,教授,博士生导师,联系地址:昆明理工大学冶金与能源工程学院(650093),E-mail:rdxupaper@yahoo.com.cn

(上接第 64 页)

- [8] KNUTSSON A, JOHANSSON M P, KARLSSON L. Machining performance and decomposition of TiAlN/TiN multilayer coated metal cutting inserts[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(16):4005—4010.
- [9] 卢龙,蒋涛,严铿.基体负偏压对 TiAlN/TiN 膜层组织成分及硬度的影响[J].热加工工艺,2009,38(24):78—83.
- [10] CHANG C L, JAO J Y, CHANG T C, et al. Influences of bias voltage on properties of TiAl-doped DLC coatings synthesized by cathodic arc evaporation [J]. Diamond & Related Materials, 2005,14(11):2127—2132.
- [11] VOGLI E, TILLMANN W, SELVADURAI-LASSL U, et al. Influence of Ti/TiAlN-multilayer designs on their residual stresses and mechanical properties [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20):8550—8557.
- [12] AHLGREN M, BLOMQUIST H. Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2005,200(1):157—160.
- [13] ABADIAS G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings[J]. Surf Coat Technol, 2008, 202(11): 2223—2235.
- [14] YONG Q W, CHUN Z G. Effects of pulsed bias duty ratio on microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17):7881—7886.

收稿日期:2012-05-30;**修订日期:**2012-10-22

作者简介:吴化(1957—),男,教授,博士,现主要从事金属材料强韧化、金属表面改性处理方面的研究,联系地址:长春市延安大街 2055 号长春工业大学材料科学与工程学院(130012),E-mail:wuhua@mail.ccut.edu.cn