

新型不锈钢基 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合电极材料的研制

曹建春, 郭忠诚, 潘君益, 周晓龙
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 报道了在不锈钢基体上电沉积制备 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合电极材料. 研究了电沉积工艺参数对不锈钢表面沉积二氧化铅的影响. 采用 XRD、SEM 对得到的电极进行了相结构和形貌分析, 把该新型电极材料应用于电积锌过程并与传统的铅电极进行了对比, 结果表明, 采用不锈钢基 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合电极材料, 锌电积过程的槽电压降低, 电流效率高.

关键词: 阳极; 不锈钢基; $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$; 电极材料

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2004)05 - 0038 - 04

Preparation of a Novel $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ Composite Electrode with Stainless Steel as Substrate

CAO Jian-chun, GUO Zhong-cheng, PAN Jun-yi, ZHOU Xiao-long

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ was used as an electrode material with stainless steel as substrate. The optimum plating conditions for electrode preparation were described. XRD and SEM were used to approve the electrode performance. This novel electrode was compared with lead electrode in electrowinning zinc. The results show that this electrode has the advantages of lower cell potential and higher current efficiency.

Key words: electrode; stainless steel; $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$; electrode material

0 前言

在湿法提取锌、铜、锰、钴、镍、铬等的过程中, 阳极材料目前仍使用铅及铅合金, 其缺点是槽电压高、电流效率低, 电极过程能耗高, 阳极使用寿命短, 阳极铅溶解而进入阴极产品中, 从而降低阴极产品的质量. 为了克服铅合金阳极的缺点, 研究寻找性能优良的材料作不溶性阳极已成为国内外锌、铜等金属工业中最为关注的问题之一. 目前, 国内外科技工作者开发了一系列新型惰性阳极^[1-6], 主要是钛基表面涂(镀)尺寸稳定阳极(DSA)和钛基氧化物电极, 如 $\text{Ti} - \text{IrO}_2$, $\text{Ti} - \text{RuO}_2$, $\text{Ti}/\text{Au}/\text{PbO}_2$, $\text{Ti}/\text{PbO}_2/\text{MnO}_2$. 这类电极由于成本高, 不能从根本上解决钛基体的钝化问题, 寿命短, 使其应用受到限制^[2-5]. 本研究提出了以不锈钢为基体, 以二氧化铅为载电体的新型惰性阳极, 希望能克服上述电极的不足, 应用于工业生产. 二氧化铅电极由于耐蚀能力强、导电性好、析氧过电位高、硬度大, 被广泛地作为惰性阳极应用于电化学生产^[1-2]. 本论文采用电沉积法在不锈钢基上制备 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合电极材料. 在二氧化铅镀层中加入稀土目的是细化晶粒, 使整个镀层的耐蚀性得到改善和提高; 同时 CeO_2 颗粒可降低镀层的内应力, 提高镀层的结合力.

收稿日期: 2004 - 01 - 08.

第一作者简介: 曹建春(1971 ~), 女, 讲师, 在读博士生. 主要研究方向: 新材料及材料表面改性. E-mail: nmcjc@163.com; longcjc@163.net.

1 实验方法

1.1 电极的制备

选用不锈钢作基体材料,阴极采用石墨.基体经喷砂、化学除油、水洗后,在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中电沉积 PbO_2 ,然后再放入加有稀土氧化物的镀液中进行复合电沉积 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$.

1.2 分析检测

采用 ASM - SX 型扫描电子显微镜分析镀层的表面形貌及截面形貌,采用 3015 型 X - 射线衍射分析仪分析镀层的相结构.

2 结果及讨论

2.1 工艺条件对不锈钢表面电沉积 PbO_2 的影响

电沉积温度在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内,试样表面没脱皮,平整均匀,无气孔;而当温度高于 50°C 时, PbO_2 就不能很好地沉积在不锈钢上,且气孔也增多,表面变得粗糙不平,特别是中间部分,可以看见黄色物质,温度越高,这些现象越明显;在室温条件下,虽然得到的镀层表面比较光亮,但看上去表面色泽不一,呈阴阳面.由此可见,电沉积温度太高,对在不锈钢上沉积 PbO_2 是不利的;太低,则会影响沉积速率,镀层厚度不均匀.所以,电沉积温度选在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内是适宜的.

电流密度对不锈钢表面电沉积 PbO_2 的影响较大,电流密度太低时,沉积速率太慢,不利于 PbO_2 沉积在试样表面;电流密度太高时,试样表面容易脱皮,附着力变差.电流密度应选在 $3 \sim 4 \text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 的范围内试样表面较好,平整均匀,不脱皮.

电沉积时间越长,厚度越大,由于 PbO_2 具有较大的内应力,镀层越厚,脱皮的趋势越大;所以 PbO_2 层沉积时间不宜过长,在 5min 左右得到的镀层致密均匀、结合力好,厚度为 $20\mu\text{m}$ 左右;加入稀土氧化物后,可释放镀层中的应力,沉积时间在 10min 左右就可得到近 $100\mu\text{m}$ 厚的结合良好的复合镀层.

2.2 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合镀层的相结构分析

采用 X - 射线衍射对复合镀层进行相结构分析,分析结果见图 1. X 衍射分析表明,采用本技术可在不锈钢表面得到复合 CeO_2 的 β 型 PbO_2 .

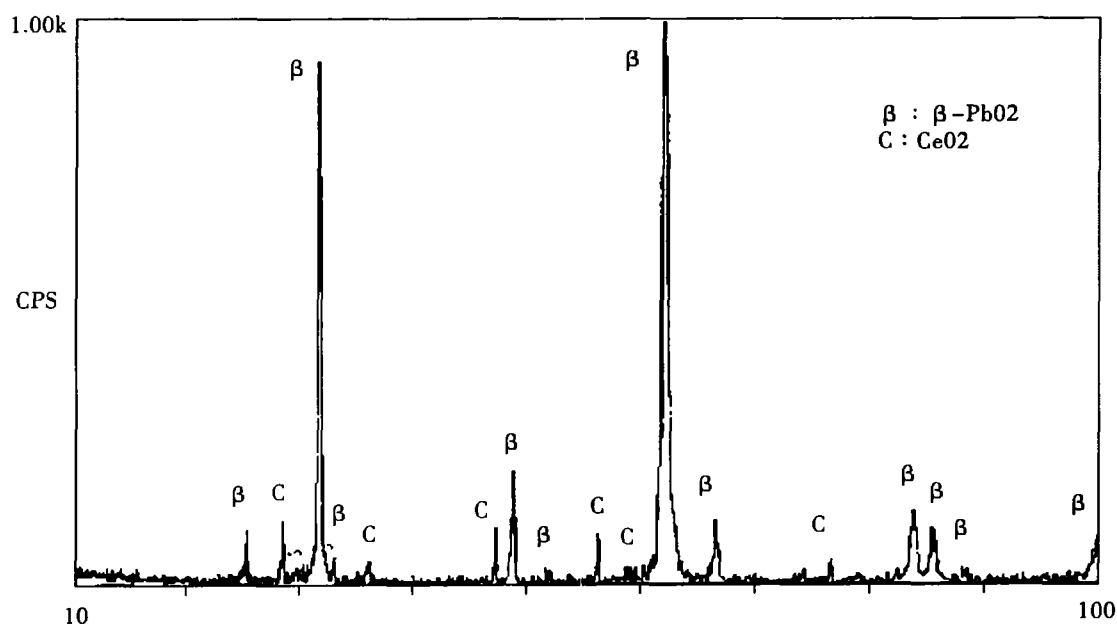


图1 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合镀层的XRD图
Fig.1 XRD Pattern of the $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ coating

2.3 电极镀层的表面形貌及截面形貌分析

采用扫描电镜观察分析 PbO_2 层和 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合镀层的表面形貌,结果见图 2 和图 3.

由图 2 和图 3 可知,在放大倍数为 500 倍的条件下,镀层表面形貌比较细密、均匀;在放大倍数为 3 000 倍的条件下,可以看出晶粒呈变形八面体结构.比较图 2 和图 3 可知,加入稀土氧化物细化了组织, $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合镀层比 PbO_2 层的组织更细小.

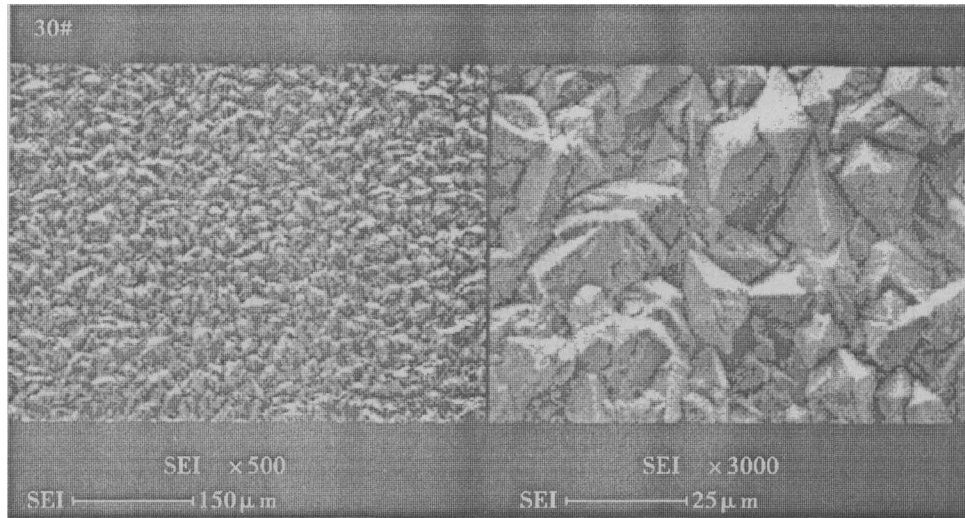


图2 PbO_2 镀层在不同放大倍数下的表面形貌
Fig.2 SEM photographs of PbO_2 coating

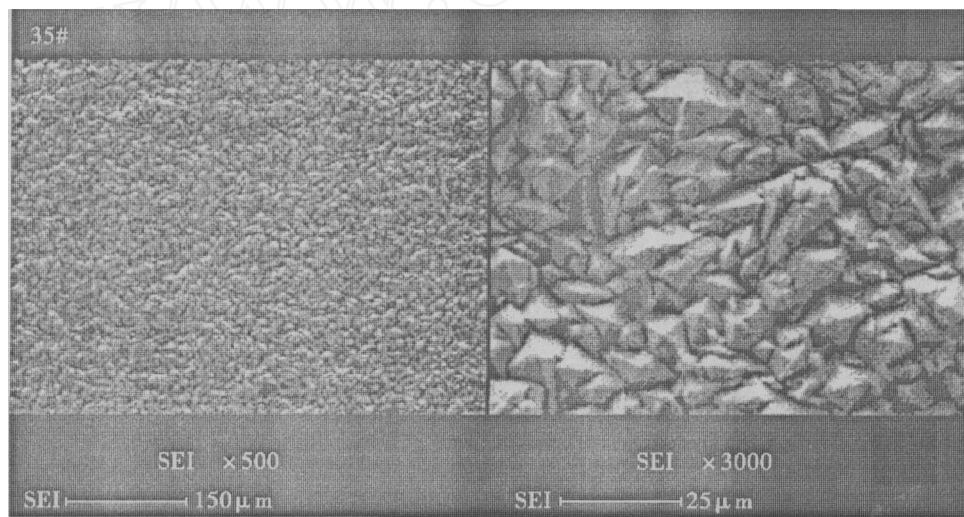


图3 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 复合镀层在不同放大倍数下的表面形貌
Fig.3 SEM photographs of $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ coating

由图 4 可以看出,在放大 1000 倍下的截面形貌图中可清晰地看出 PbO_2 层和 $\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 层,复合镀层比较厚,且比较致密、均匀.

2.4 新型电极在锌电积中的槽电压和电流效率测试

将复合电极和铅电极应用于电积锌,测出槽电压和电流效率^[7],来比较两种电极.

槽电压是指电解槽内相邻阴、阳极之间的电压降,此数值可用直流电压表测出.

电流效率是指实际析出锌量与通过同等电量理论应得锌量之比的百分数,按下式计算:

$$\eta = \frac{G}{q \cdot I \cdot t \cdot N} \times 100\%$$

式中 η - 电流效率,%; G - 在时间 t 内,阴极实际析出的锌量, g; q - 锌电化当量, $1.2195\text{g/A} \cdot \text{h}$; I - 电流强度, A; t - 电积时间, h; N - 电解槽数.

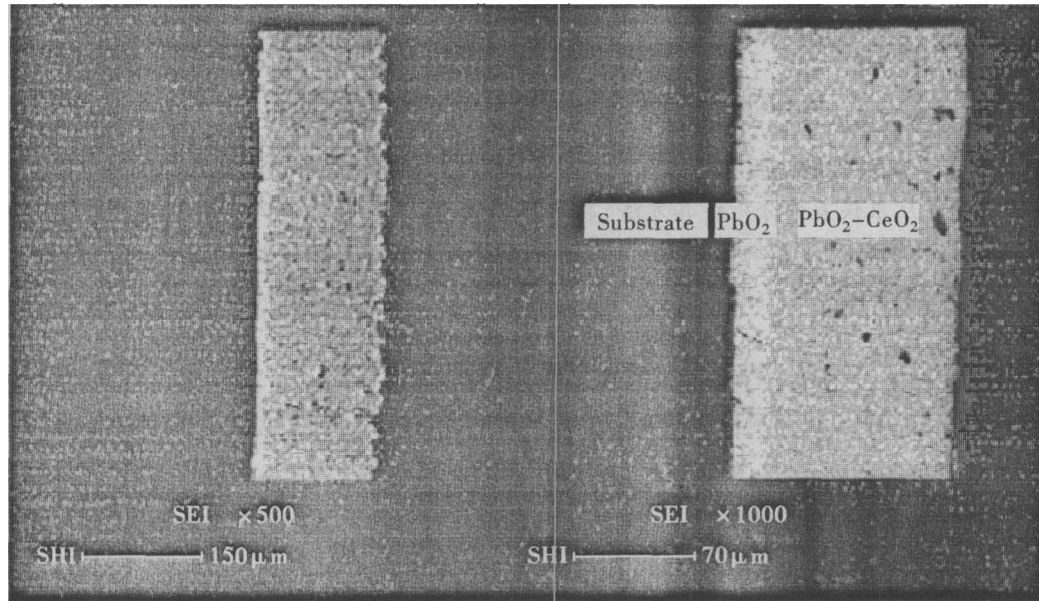


图4 复合电极材料的截面形貌

Fig.4 SEM cross section photographs of electrode composite material

本次试验采用纯的 $\text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液,工艺条件为: Zn^{2+} 50 g/L, H_2SO_4 150 g/L, 电流密度 500 A/m^2 , 温度 40°C , 极间距 2 cm.

由表 1 数据可知,采用复合电极材料作阳极,在锌的电积提取过程中,与传统的铅基合金阳极比较,槽电压降低,电流效率提高.

表 1 不锈钢基新型电极与传统铅合金电极的性能对比

Tab.1 Properties of the novel electrode and lead alloy electrode

电 极	传统的铅合金	不锈钢基 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$
槽电压/V	3.3	2.9
平均电流效率/%	82	93

3 结 论

1) 采用电沉积法成功制备不锈钢基体 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2 - \text{CeO}_2$ 梯度功能复合电极材料.

2) 该新型电极用于锌电积可使槽电压降低,电流效率提高.

参考文献:

- [1] 刘业翔.功能电极材料及其应用[M].长沙:中南工业大学出版社,1996,221~236.
- [2] Cominellis Ch, Plattner E. The preparation and behaviour of Ti/Au/ PbO_2 anodes[J]. J Appl Electrochem. 1982, 12: 399~404.
- [3] 陈振方,蒋汉瀛,舒余德,等.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,(3):16~19.
- [4] 李乃军,梁英教,刘晓霞.锌电积烧结钛阳极的研究[J].有色金属(冶炼部分),1989,(5):16~18.
- [5] Ueda M, Watanabe A, Kameyama T. Performance characteristics of a new type of lead dioxide - coated titanium anode [J]. J App Electrochem, 1995, 25: 817~822.
- [6] 蔡天晓,鞠鹤,武宏让.电极的改性制备及其性能[J].表面技术,2002,31(5):22~23.
- [7] 梅光贵,王德润,周敬光,等.湿法炼锌学[M].长沙:中南大学出版社,2001.367,379~381.