

# Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag 和 Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 复合电极材料的性能研究

常志文<sup>1</sup>, 郭忠诚<sup>2</sup>, 潘君益<sup>2</sup>, 徐瑞东<sup>2</sup>

(1. 昆明冶金高等专科学校, 云南 昆明 650033; 2. 昆明理工大学新材料与表面工程研究开发中心, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 研究了 Ag 固体微粒对 Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag 复合电极材料电化学性能的影响. 结果表明, 银粉的质量浓度为 3~4 g/L 时制得的 Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag 复合电极材料综合性能较好. 研究 CeO<sub>2</sub> 固体微粒对 Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 复合电极材料电化学性能的影响, 结果表明, 当 CeO<sub>2</sub> 的质量浓度为 10~20 g/L 时制得的 Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 复合电极材料相对较好.

**关键词:** Ag; 复合电极材料; 电化学性能

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)03-0013-06

## Property Studies on Electrodeposited Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag and Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Composite Electrode Materials

CHANG Zhiwen, GUO Zhong-cheng, PAN Jun-yi, XU Ruidong

(1. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China; 2. Center of Research and Development of New Materials and Surface Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Effects of Ag solid particle on electrochemical performance and surface performance of Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag composite electrodes are studied, and results indicate that the better properties of Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag composite electrodes can be achieved when mass concentration of Ag is 3~4 g/L. Effects of CeO<sub>2</sub> solid particle on electrochemical performance and surface performance of Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite electrodes are studied, and results indicate that the better Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite electrodes can be achieved when mass concentration of CeO<sub>2</sub> is 10~20 g/L.

**Key words:** Ag; composite electrodes; electrochemical properties

### 0 引言

随着一些金属的冶炼逐渐由湿法取代火法, 金属的电积过程在有色冶金工业中将日益显示其重要性, 这也同时对传统金属电积生产提出了更高的要求——产品纯度高、能耗低, 而达到此要求的关键之一是寻找功能优异的阳极材料. 目前在锌电积中所采用的阳极材料一般为铅基合金阳极, 这种电极存在着: 电解时形成的 PbO<sub>2</sub> 膜对氧析出反应 (OER) 有很高的超电位, 使电解能耗增加; 阴极产品易受铅的污染; 机械强度低, 易弯曲甚至造成短路等不足. 因此, 近年来人们一直在寻找新的惰性阳极材料取代铅合金阳极.

为了解决上述问题, 目前常用的方法就是在铅基合金阳极表面喷涂钛基涂层. 这是因为钛基涂层电极不会有铅离子进入溶液中, 也就不会有铅在电积过程中析出, 但是, 不含中间层的钛基 PbO<sub>2</sub> 电极由于钛易钝化, 导致导电困难, 除此之外, 钛的价格也很贵. 若使用含中间层的钛基电极, 虽然在一定程度上能提高电极的坚固性、导电性和耐蚀性, 但却进一步增加成本, 使电极的大规模使用受到限制. 因此, 开发新型惰性阳极材料将是广大科技工作者今后努力的目标. 有关新型惰性阳极材料和复合阳极材料的研究

收稿日期: 2007-01-09

第一作者简介: 常志文 (1963-), 男, 副教授. 主要研究方向: 电子技术和材料科学. E-mail: changzhiwen63@163.com

已有很多报道<sup>[1-9]</sup>,但文献资料检索表明,除郭忠诚等<sup>[10]</sup>发表了相关报道外,目前国内外关于在铝基体上制备 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> 复合电极材料研究报道相对较少.由此可见,本实验研究的 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> 复合电极材料具有一定的新颖性和创造性.

## 1 实验方法

### 1.1 试验材料

本次试验选用 20 mm × 45 mm × 3 mm 的铝合金片作基体材料,铝的阳极氧化用纯铅板作阴极,电镀时阳极使用纯铅板.

### 1.2 阳极制备的工艺流程

铝合金片 喷砂 碱浸蚀 水洗 出光 水洗 阳极氧化 水洗 镀前预处理 水洗 复合镀铅 水洗 干燥 检验等.

### 1.3 铝阳极氧化液的组成及工艺条件

硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 180 ~ 200 g/L;草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O): 3 g/L;电压: 18 ~ 24 V;电流密度: 1.5 ~ 2.0 A/dm<sup>2</sup>;温度: 15 ~ 25 °C;电镀时间: 30 min;阴极: 铅板.

### 1.4 镀液的基本组成及工艺条件

醋酸铅: 200 ~ 250 g/L;氟硼酸: 160 ~ 180 g/L;硼酸: 15 ~ 20 g/L;添加剂: 1 ~ 2 g/L;ZrO<sub>2</sub> (2μm): 50 g/L;WC (3μm): 40 g/L; Ag粉 (15μm): 1 ~ 5 g/L; CeO<sub>2</sub> (1μm): 10 ~ 50 g/L;镀液温度: 20 °C;电流密度: 1.5 A/dm<sup>2</sup>;电镀时间: 2h;搅拌方式: 空气搅拌.

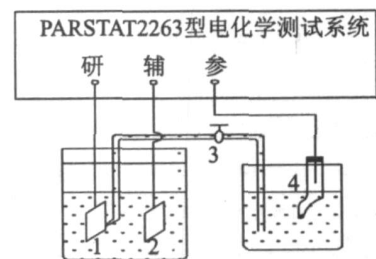
### 1.5 测试方法

镀层的稳态极化曲线测定装置简图如图 1 所示.

镀层的表面形貌和成分:采用日本岛津产的 EPMA - 1600 型电子探针 X射线波谱仪分析.工作条件:形貌分析采用二次电子像, 15 kV, 0.01 nA;成分分析用 X射线波谱仪, 15 kV, 0.80 nA.

镀层的相组成:采用日本理学 3015 升级型 X射线衍射仪分析复合镀层的相结构.条件为:靶极 CuKα,管压 35 kV,管流 20 mA,基线 80,通宽 240,滤波单色化,扫描速度 4 °/min,计数器 SC.

镀层结合力测试:镀层结合力测定采用锉刀试验法,锉刀试验是使用于不易弯曲变形或缠绕的镀件,以及大型镀件的镀层结合力定性检验.锉刀试验检验镀层结合力时,是用台钳将试样夹持固定后,用锉刀挫削试样的边缘,锉刀面与镀层呈 45°角,并且由基体挫向镀层方向,重复多次挫削镀层后,观察其结果.经锉刀试验后,试样表面的镀层以不剥落为合格,否则评为不合格.



1.研究电极 2.辅助电极 3.盐桥 4.参比电极

图1 三电极体系测定稳态极化曲线的装置简图  
Fig.1 Schematic of measurement Equipment of polarization curve

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - Ag 复合电极材料的影响

#### 2.1.1 Ag 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - Ag 复合电极材料电化学性能的影响

银粉加入量对复合电极材料的阳极析氧极化曲线的影响规律如图 2 所示.由图 2 可看出,在所有析氧稳态极化曲线中,极化曲线 2 (Ag 1g/L) 的位置是最低的,作为析氧反应的阳极,析氧电位低,但是由于该电极交换电流密度比较大,比其他的要高两个数量级以上,所以催化活性相对较低.在加入银粉的镀液中,电沉积得到的电极材料的极化曲线位置均低于未加的,表明,镀液中加入导电银粉,对电极材料的析氧电位有着明显的影响,相比之下,能降低大约 10 mV,所以若该类电极用于锌电积过程中,能在很大程度上降低槽电压,降低能耗.而且,从表 1 中的析氧动力学参数可知,随着银粉浓度的增加,电极的  $a$  值呈“凹”型变化,当银粉的质量浓度在 3 ~ 4 g/L 范围内, $a$  值最小, $i_0$  最大,说明此时复合电极的析氧催化活性好.由于  $b$  值的影响,电

极析氧过电位的变化趋势正好相反.最后,从各方面综合考虑,选取 Ag粉浓度在 3~4 g/L 范围.

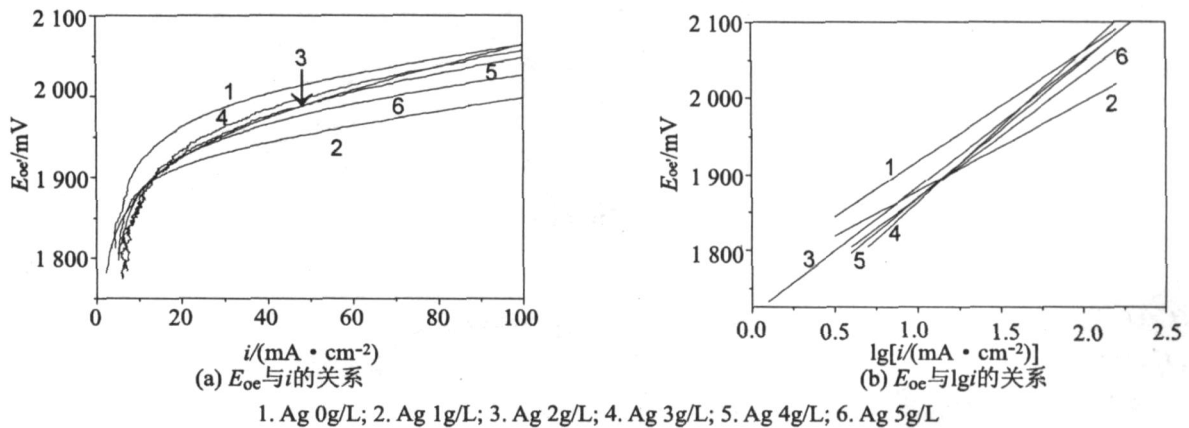


图2 不同银粉浓度下获得的电极析氧极化曲线  
 Fig.2 Polarization curves of oxygen evolution of electrodes prepared at different Ag concentrations

表 1 不同银粉浓度下获得的电极析氧动力学参数

Tab 1 Kinetic parameters of oxygen evolution of electrodes prepared at different mass concentrations of Ag powder

银粉浓度 / (g · L <sup>-1</sup> )	a/mV	b/mV	i <sup>0</sup> / (A · cm <sup>-2</sup> )	η/mV
0	771	140	3.11 × 10 <sup>-6</sup>	1 009
1	758	117	3.32 × 10 <sup>-7</sup>	956
2	714	167	5.3 × 10 <sup>-5</sup>	997
3	680	186	2.21 × 10 <sup>-4</sup>	996
4	688	180	1.51 × 10 <sup>-4</sup>	994
5	707	160	3.81 × 10 <sup>-5</sup>	979

a, b: Tafel公式中的常数; i<sup>0</sup>: 交换电流密度; η: 电极的析氧过电位

2.1.2 Ag 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - Ag 复合电极材料镀层性能的影响

银粉浓度对镀层外观形貌的影响如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着银粉浓度升高,镀层的外观形貌变粗糙,这是由于银粉是导电颗粒,比较容易被埋入镀层中,但是这种微粒突出于阴极表面的部分会产生尖端放电效应,使这些部位的沉积速率快于其他部分,因此,银粉浓度越高,镀层外观形貌就越粗糙.银粉浓度对镀层中 WC, ZrO<sub>2</sub>, Ag 含量以及结合力的影响如表 2 所示.从表 2 可以看出,随着银粉浓度的增加,镀层的结合力无多大变化.此外,随着银粉浓度的增加,复合镀层中碳化钨和二氧化锆含量变化不大,基本上在未加时含量左右波动,银含量则随之增加.并在 3 g/L 时达到最大值.因此在保证镀层具有较好电化性能的情况下,为使镀层中银含量尽可能高,镀液中银粉的质量浓度以 3 g/L 为宜.

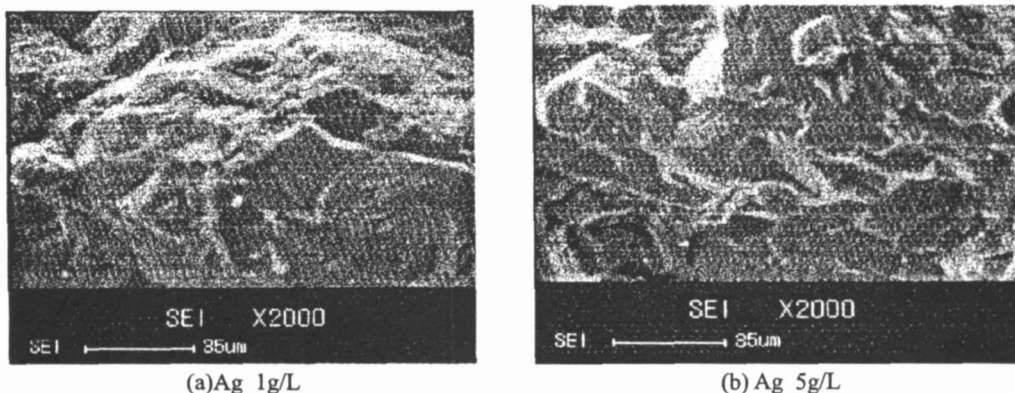


图3 不同Ag的质量浓度下制得的Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag复合电极材料的表面形貌(×2000)

Fig.3 Surface morphology of Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-Ag composite electrodes prepared at different mass concentration of Ag

表 2 银粉浓度对镀层成分及其它性能的影响

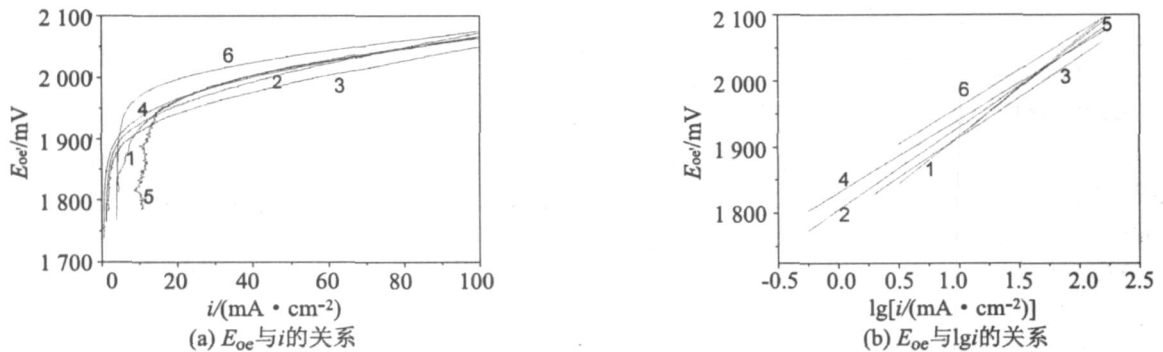
Tab 2 Effects of Ag concentrations on contents of coatings and other properties

试验条件 (Ag) / (g · L <sup>-1</sup> )	试验结果			
	结合力	W(WC) / %	W(ZrO <sub>2</sub> ) / %	W(Ag) / %
0	合格	10.02	3.58	0
1	合格	9.92	3.62	0.56
2	合格	9.97	3.65	0.68
3	合格	9.93	3.59	0.85
4	合格	10.01	3.64	0.84
5	合格	9.98	3.57	0.72

2.2 CeO<sub>2</sub> 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - Ag 复合电极材料的影响

2.2.1 CeO<sub>2</sub> 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 复合电极材料电化学性能的影响

二氧化铈加入量对复合电极材料的阳极析氧极化曲线的影响规律如图 4 所示。由图 4 可看出,相对于极化曲线 1 而言,当二氧化铈的质量浓度超过 30 g/L,所得电极的析氧电位要高于不加二氧化铈的,这说明,二氧化铈加入量有一定的上限。实验表明,当二氧化铈的质量浓度为 20 g/L 时,所得电极的析氧电位达到最小值。而且,从表 3 中的析氧动力学参数可知,随着二氧化铈浓度的增加,电极的 *a* 值跟不加二氧化铈的相比,不但没有减少,反而有所增加,但由于 *b* 值的减少,析氧过电位先减少后增大,呈“凹”型趋势变化,当二氧化铈的质量浓度等于 20 g/L 时,析氧电位最小,说明此时复合电极的槽电压低,耗电量小。镀液加入二氧化铈后,所获得电极的交换电流密度都比较小,比未加的析氧催化活性低。综合考虑这些指标,得出如下结论:加入二氧化铈固体微粒对电极的电化学性能,并没有多大的积极效果,在有些方面甚至不如未加二氧化铈的;但是对不同二氧化铈加入量制得的 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 复合电极材料比较而言,比较好的 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 复合电极材料是在 CeO<sub>2</sub> 的质量浓度在 10 ~ 20 g/L 下制得的。



1. CeO<sub>2</sub> 0g/L; 2. CeO<sub>2</sub> 10g/L; 3. CeO<sub>2</sub> 20g/L; 4. CeO<sub>2</sub> 30g/L; 5. CeO<sub>2</sub> 40g/L; 6. CeO<sub>2</sub> 50g/L

图4 不同CeO<sub>2</sub>的质量浓度下获得的电极析氧极化曲线

Fig.4 Polarization curves of oxygen evolution of electrodes prepared at different CeO<sub>2</sub> concentrations

表 3 不同 CeO<sub>2</sub> 浓度下获得的电极析氧动力学参数

Tab 3 Kinetic parameters of oxygen evolution of electrodes prepared at different mass concentrations of CeO<sub>2</sub> powder

W(CeO <sub>2</sub> ) / g · L <sup>-1</sup>	<i>a</i> / mV	<i>b</i> / mV	<i>i</i> <sup>0</sup> / (A · cm <sup>-2</sup> )	<i>η</i> / mV
0	771	140	3.11 × 10 <sup>-6</sup>	1 009
10	798	124	3.67 × 10 <sup>-7</sup>	1 008
20	792	121	8.92 × 10 <sup>-7</sup>	997
30	827	110	3.03 × 10 <sup>-8</sup>	1 014
40	769	148	6.37 × 10 <sup>-6</sup>	1 020
50	848	112	2.68 × 10 <sup>-8</sup>	1 038

*a*, *b*: Tafel公式的常数; *i*<sup>0</sup>:交换电流密度; *η*:电极的析氧过电位

2.2.2 CeO<sub>2</sub> 固体微粒对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 复合电极材料镀层性能的影响

CeO<sub>2</sub> 浓度对镀层外观形貌的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着稀土氧化物二氧化铈的加入量

的增加,镀层外观形貌变得更致密,平整. CeO<sub>2</sub> 浓度对镀层中 WC, ZrO<sub>2</sub>, Ag含量以及结合力的影响如表 4 所示. 从表 4 可以看出,随着二氧化铈浓度的增加,镀层结合力无多大变化. 此外,随着二氧化铈浓度的增加,复合镀层中碳化钨和二氧化锆含量急剧减少,二氧化铈含量则随之增加,当二氧化铈的质量浓度超过 30 g/L后,二氧化铈含量变化甚少. 因此在保证镀层具有较好电化学性能的情况下,镀液中二氧化铈的质量浓度以 20 g/L为宜.

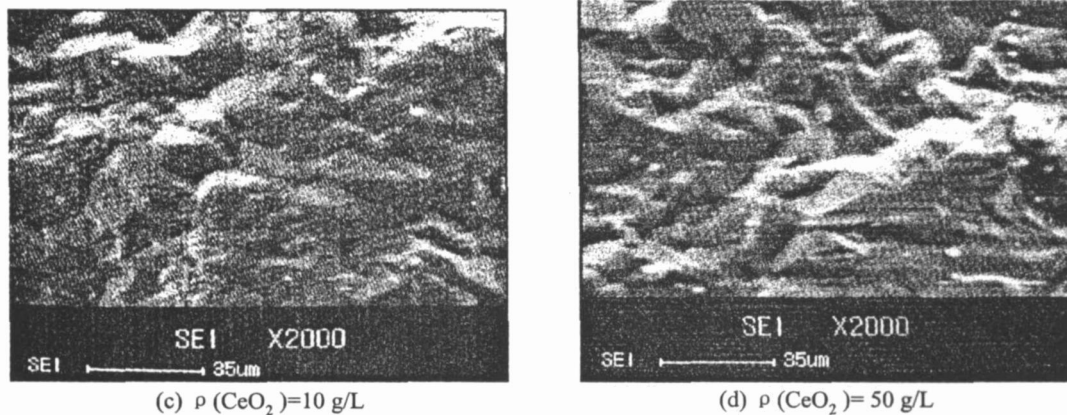


图5 不同CeO<sub>2</sub> 的质量浓度下制得的Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>复合电极材料的表面形貌( $\times 2000$ )

Fig.5 Surface morphology of Al/Pb-WC-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite electrodes prepared at different mass concentration of CeO<sub>2</sub>

表 4 CeO<sub>2</sub> 浓度对镀层成分及其它性能的影响

Tab 4 Effects of CeO<sub>2</sub> concentrations on contents of coatings and other properties

试验条件	试验结果				
	W (CeO <sub>2</sub> ) / (g · L <sup>-1</sup> )	结合力	W (WC) / %	W (ZrO <sub>2</sub> ) / %	W (CeO <sub>2</sub> ) / %
0		合格	10.02	3.58	0
10		合格	6.06	2.35	0.95
20		合格	5.84	2.29	1.32
30		合格	5.76	2.26	1.44
40		合格	5.80	2.27	1.46
50		合格	5.77	2.24	1.47

### 3 结论

1)通过研究 Ag粉浓度对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - Ag复合电极材料的电化学性能的影响,确定了析氧过电位最低时的银粉的质量浓度,其范围为 3 ~ 4 g/L,此时析氧动力学参数为  $a = 680 \text{ mV}$ ,  $b = 186 \text{ mV}$ ,  $i^0 = 2.21 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 另外,在 Ag粉的质量浓度为 3 g/L时,获得的复合镀层中 WC, ZrO<sub>2</sub> 和 Ag的质量分数分别为 9.93%, 3.59%和 0.85%.

2)通过研究 CeO<sub>2</sub> 粉的质量浓度对 Al/Pb - WC - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 复合电极材料的电化学性能的影响,确定了析氧过电位最低时的 CeO<sub>2</sub> 的质量浓度,其范围为 10 ~ 20 g/L,此时析氧动力学参数为  $a = 792 \text{ mV}$ ,  $b = 121 \text{ mV}$ ,  $i^0 = 8.92 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 此时的复合镀层中各固体微粒分别为 5.84%, 2.29%和 1.32%.

### 参考文献:

- [1] 黄文沂,南峰,陈尧天. 改性二氧化铅阳极的研究 [J]. 无机盐工业, 1993, (5): 16 - 18
- [2] 赵崇涛. 钛基二氧化铅电极电解制取微粒二氧化锰 [J]. 无机盐工业, 1992, 24(1): 2 - 5.
- [3] 王静毅,胡熙恩. 脉冲电镀制备钛基二氧化铅电极 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(6): 540 - 543
- [4] 郑晓虹,戴美美,陈古镛. MnO<sub>2</sub> 和 PbO<sub>2</sub> 共沉积电极的阳极行为 [J]. 福建师范大学学报:自然科学版, 1998, 14(1): 62

- 65, 89.

- [5] 刘淑兰,于德龙,覃奇贤.  $\text{PbO}_2$  - WC 复合物阳极的研究 [J]. 应用化学, 1995, 12(5): 46 - 49.
- [6] 蔡天晓,鞠鹤,武宏让,等.  $\text{PbO}_2$  电极中加入纳米级  $\text{TiO}_2$  的性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7): 558 - 560.
- [7] 郭忠诚,杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践 [J]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
- [8] 曹建春,郭忠诚,潘君益,等. 新型不锈钢基  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2$  -  $\text{CeO}_2$  复合电极材料的研制 [J]. 昆明理工大学学报:理工版, 2004, 29(5): 38 - 41.
- [9] Munichandraian N. Insoluble anode of  $\text{PbO}_2$  - lead dioxide coated on titanium for electrosynthesis of sodium perchlorate [J]. J Appl Electrochem, 1988, (18): 314 - 316.
- [10] 郭忠诚,潘君益,朱晓云. Al/Pb - WC -  $\text{ZrO}_2$  复合电极材料的电化学性能研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(9): 39 - 42.

(上接第 8 页)

### 3 结语

ArcSDE 采用的 Geodatabase 数据模型是目前比较优越的地理数据模型,同时 ESRI 公司提供了 Geodatabase 的数据访问部件和比较强大的 ArcSDE CAP 接口,对于 GIS 二次开发来说是首选的空间数据库技术. Oracle 数据库具有标准的 SQL 查询、页面缓冲、并发控制、多层结构的分布式管理、高效稳定的数据管理工具和高级语言调用等,并且能确保数据的完整性、安全性和可恢复性;同时由于 Oracle 支持的存储模式比较多, ArcSDE 所支持的三种模式都可以在 Oracle 上实现,用户可以自由选择存储类型,可以充分利用各种存储模式的优点. 因此采用 ArcSDE 作为中间件, Oracle 作为关系型数据库是开发空间数据库的理想模式.

### 参考文献:

- [1] Oracle8i Spatial User's Guide and Reference [M]. Release 8.1.5 Oracle, 2001.
- [2] Modeling Our World: The Esri guide to Geodatabase Design [M]. ESRI, 1999.
- [3] The Open Geospatial Consortium, Inc. (OGC) OpenGIS Specification for Simple Features in SQL Revision 1.1, 1999.
- [4] 龚健雅,杜道生,朱庆,等. 当代地理信息技术 [M]. 北京:科学出版社, 2004.
- [5] 张成才,孙喜梅,黄慧. SDE 的实体 - 关系模型空间数据管理方式研究 [J]. 计算机工程与应用, 2003: 25 - 31.
- [6] 傅俊. 实现 ArcSDE 向 Oracle9i Spatial 空间数据的转换 [J]. 计算机应用研究, 2003: 55 - 62.
- [7] 蔡晓兵. ArcSDE 中间件技术的生命力 [J/OL], <http://www.esrichina-bj.cn/>, 2004.