

Al/Pb-0.2% Ag 阳极在氟离子和硫酸体系中的电化学行为

宋宏伟^a 黄惠^{a,b*} 谭宁^b 陈步明^{a,b} 郭忠诚^{a,b}

(^a昆明理工大学冶金与能源工程学院 昆明 650093; ^b昆明理工恒达科技股份有限公司 昆明 650106)

摘 要 为了研究铝基铅银合金阳极在含氟离子和硫酸的体系中电化学行为,对含银 0.2% 的铝基铅银合金阳极 (Al/Pb-0.2% Ag) 分别在不同氟离子 (F^-) 和硫酸浓度下进行循环伏安测试和恒电流极化曲线进行了测试。结果表明, F^- 浓度升高时,对阳极表面单质铅氧化成二价铅以及二价铅氧化成四价铅有抑制作用,对四价铅还原为二价铅有抑制作用,但是对二价铅还原为单质铅有促进作用;此时析氧反应受阻,氧化成膜反应将被促进;硫酸浓度升高时,阳极上面铅的氧化和还原程度均先增大后减小;硫酸浓度为 20 g/L、 F^- 浓度 0.1 g/L 时阳极的氧化成膜和析氧反应最为有利。

关键词 Al/Pb-0.2% Ag 阳极;电化学行为;氧化成膜;析氧反应

中图分类号:O646.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)12-1455-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160086

目前,锌电积工业主要使用的阳极材料是铅银合金阳极,相比 Pb 阳极,银作为析氧反应的催化剂,加入银可以提高析氧反应活性,减少阳极极化^[1-2],提高铅合金的强度和蠕变强度,一定程度上提高了铅银合金的抗腐蚀能力^[3-5]。随着铅银合金中 Ag 含量增加,铅银共晶相的含量增加,使其硬度也增大^[6]。但是机械强度差,易变形造成短路,增大电耗,贵金属银的消耗大。铝基铅银合金阳极 (Al/Pb-Ag) 采用铝基可以增加阳极机械强度,而且可以减少贵金属 Ag 的消耗,与传统铅银合金阳极相比,机械强度高,由棒条组成的栅栏型板极消耗铝和银减少,更利于电解液流动,阳极析氧过电位低,析氧电催化活性高,阳极腐蚀速率小,提高了电锌产品质量而且使用寿命提高^[7]。

对于铅银合金性能研究,Yang^[8]在硫酸锌电解液中用轧制 Pb-0.8% Ag 阳极,发现随电解时间的增加阳极的析氧电位下降,阳极表面粗糙度增加。张启波等^[9-10]研究了 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([BMIM]HSO₄) 离子液体对铅银合金阳极析氧反应的影响,发现 [BMIM]HSO₄ 能降低阳极析氧电荷传递电阻,加速阳极析氧的进行。Clancy 等^[3,11]研究发现 MnO₄⁻ 离子能加速铅银合金阳极钝化和耐腐蚀性。Alamdari^[12]报道了钴能增加铅银合金阳极表面 PbO₂ 量和粗糙度。对 Pb-Ag 阳极基体进行活化,在低电流密度下形成一层致密的 PbO₂ 膜,起到改善阳极性能的效果^[13]。Zhang 等^[14]在 38 °C 时将铅银合金阳极在硫酸液和锌电解液中做循环伏安测试发现,铅银合金阳极在硫酸溶液中比在锌电解液中更容易氧化。对铝基铅银合金阳极也有相关研究,张永春等^[15]研究发现,Al/Pb-0.23% Ag 阳极与传统 Pb-0.25% Ag 阳极相比,腐蚀速率低,腐蚀速率小,电催化活性高、阳极晶粒细密。王帅等^[16]用不同银含量的铝基铅银合金阳极极化 24 h 后测试发现,随着银含量增加,阳极析氧过电位降低、腐蚀电流密度减小、耐腐蚀性提高。杨建等^[17]探究了在酸性硫酸锌体系中氯离子浓度对铝基铅银合金阳极的影响表明,随着氯离子含量的增加,阳极的析氧过电位和腐蚀速率均增大。生产实践表明^[18]锌电积溶液体系中含有氟离子,破坏阴极铝板表面的氧化铝膜,使锌在铝板粘结从而使剥锌困难;同时,氟离子也腐蚀铅银合金阳极表面氧化膜层,使阳极寿命变短。要求硫酸锌电解液中氟量小于 50 mg/L^[19]。但是现有文献并没有报道在硫酸和氟离子体系中铝基铅银合金阳极的电化学行为,本文将对铝基铅银合金阳极在硫酸和氟离子体系下的电化学行为进行探究,其意义在于对铝基铅银合金阳极在锌电积液中的电化学行为的一个补充,更进一步认识铝基铅银合金阳极的性能。

2016-03-04 收稿,2016-07-22 修回,2016-09-18 接受

国家自然科学基金项目(51504111);云南省自然科学基金项目(20113FA012,20113FB022)

通讯联系人:黄惠,副教授;Tel/Fax:0871-78406327;E-mail:huihuanghan@163.com;研究方向:新型节能阳极材料,特种功能粉体材料,低温电子浆料

本文选用铝基铅银合金阳极,考虑目前工业主要用铅银合金含Ag量在0.6%~0.8%,为了降低银含量,研究了在低银条件下的电极性能,减少成本,结合之前的文献报道^[20-21]曾将银含量降低到0.2%甚至更低,所以本文以含Ag 0.2%的铝基铅银合金阳极(Al/Pb-0.2% Ag)为研究对象,采用循环伏安测试和恒电流极化手段,探究了阳极在分别含F⁻和硫酸体系中的电化学行为。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TLJ340型挤压包覆机(昆明理工恒达科技股份有限公司);HB17001SL型直流稳定电源(北京大华仪器厂);CS350型电化学工作站(上海辰华仪器公司);AA-6300C型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)。铝条(长方体状,纯度≥99.95%,昆明理工恒达科技股份有限公司),Pb-0.2% Ag合金配料(昆明理工恒达科技股份有限公司),浓硫酸(纯度98%,汕滇药业有限公司),氟化钾(昆明理工恒达科技股份有限公司),如无特殊说明,以上试剂纯度均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.2 样品制备

将铝条和Pb-0.2% Ag合金配料经过挤压包覆机制成棒条状铝基铅银合金棒(Al/Pb-0.2% Ag),冷却后用钢锯截取4 cm棒并用刻刀削除约1 cm铅银合金使1 cm长的铝基裸露,将铜导线接到铝基上,4 cm的棒上预留1 cm²表面(其余用环氧树脂密封),用砂纸打磨预留表面至光亮平整,得到Al/Pb-0.2% Ag阳极。

1.3 电化学实验

本文所用的F⁻和SO₄²⁻的浓度范围是根据湿法炼锌工业电解液中的两种离子浓度再加延伸,实验溶液成分为:硫酸0、2、5、10、20、40和60 g/L,F⁻(KF质量浓度)0、0.1、0.3、0.6、1、1.5和3 g/L;阳极为Al/Pb-0.2% Ag(1 cm×1 cm的铅银合金表面),阴极为1.3 cm×1.9 cm的铂片,并连接在铜导线上;极化电流20 mA;参比电极为饱和硫酸亚汞电极(MSE):Hg, Hg₂SO₄;溶液温度为25℃。测Al/Pb-0.2% Ag的循环伏安曲线和恒电流极化曲线,每次实验前均用砂纸打磨并清洗阳极。

2 结果与讨论

2.1 CV曲线测试

2.1.1 Al/Pb-0.2% Ag在不同氟离子浓度下的CV曲线测试分析 Al/Pb-0.2% Ag合金阳极在H₂SO₄质量浓度为10 g/L,KF质量浓度分别为0、0.1、0.3、0.6、1、1.5和3 g/L的电解液中,电化学循环伏安测试区间范围为-1.4~2.3 V,扫描速率为20 mV/s下,测试得到如下的循环伏安曲线。

从图1可知,循环伏安曲线呈现出两个氧化峰(*a*, *b*)和两个还原峰(*c*, *d*)。结合相关文献分析^[22-25],文献报道了一些铅银合金表面物质变化,另外在酸性Pb²⁺-F⁻-H₂O系下的E-log[F⁻](电位-F⁻浓度对数)图说明了本实验溶液体系下PbF₂的生成^[26]。对图中的曲线变化解释说明如下:

1)第一个氧化峰*a*为Pb→PbSO₄、Pb→PbF₂转化峰,即Pb+SO₄²⁻-2e=PbSO₄,Δ*G*_r=-4.021 kJ/mol;Pb+2F⁻-2e=PbF₂,Δ*G*_r=-0.549 kJ/mol。氧化峰*a*随着溶液中F⁻浓度的增加,氧化峰位置负移,并且峰电流强度逐渐减弱,并且最终消失,表明大浓度F⁻可能对Pb氧化成二价Pb的反应活化能有降低效果,但随着生成的PbSO₄、PbF₂(PbSO₄、PbF₂几乎不溶于酸)包覆在阳极表面,又会抑制反应进行;2)在电位区间[-0.7 V, 1.2 V]为PbSO₄和PbF₂的稳定钝化状态区域。电位超过1.2 V的区域为PbO₂生成和O₂的析出;3)氧化峰*b*为PbSO₄→β-PbO₂、PbO→α-PbO₂、PbF₂→α-PbO₂和H₂O→O₂的转化峰,即为PbSO₄+2H₂O-2e=PbO₂+SO₄²⁻+4H⁺,Δ*G*_r=-104.329 kJ/mol;PbF₂+2H₂O-2e=PbO₂+4H⁺+2F⁻,Δ*G*_r=-87.013 kJ/mol;析氧反应H₂O-4e→O₂+4H⁺,即氧化峰*b*主要是生成PbO₂和析出O₂电位的叠加。从图中可知,氧化峰*b*随着溶液中F⁻浓度的增加,氧化峰位置正移,并且强度逐渐减弱,KF浓度为0.1 g/L时,峰强度最大,此时二价铅氧化为四价铅的量最多;4)反向扫描过程中,电位为0.92 V(MSE)附近且KF浓度0.1 g/L时出现了氧化峰*b'*。可能是PbO₂膜层空隙(空隙可能是氧

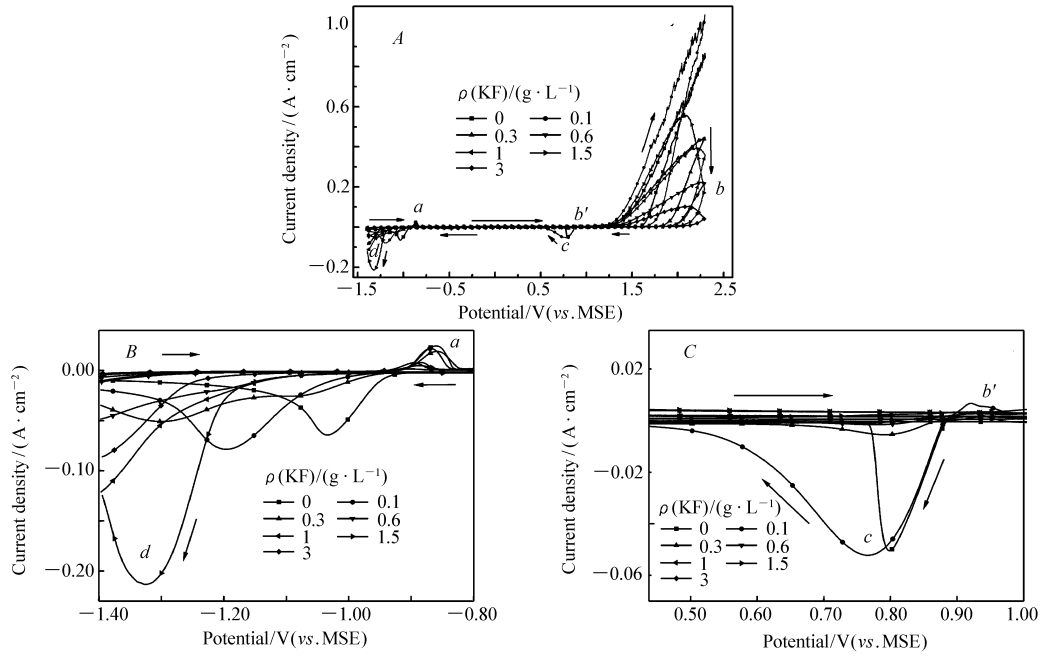


图 1 Al/Pb-0.2% Ag 在不同氟离子浓度下的 CV 曲线(H_2SO_4 质量浓度 10 g/L) (A), 峰 a 和 d 放大图 (B) 及峰 c 和 b' 放大图 (C)

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of Al/Pb-0.2% Ag anode in different KF concentrations ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ g/L}$) (A), enlarged peaks a and d (B), and peaks c and b' (C)

气析出时所导致)中的 Pb 氧化成 PbSO_4 和 PbF_2 的结果;5) 在电位区间 $[0.5 \text{ V}, 1.0 \text{ V}]$ 出现第一个还原峰 c, 可能为 $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ 、 $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbF}_2$ 与 $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ 的转化峰, 即 $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{F}^- + 2\text{e} = \text{PbF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。还原峰 c 随着溶液中 F^- 浓度的增加, 峰的强度逐渐减弱, F^- 浓度为 0.1 g/L 时峰强度最大, 此时四价铅还原为二价铅最有利。另外也表明, 大浓度 F^- 对四价铅还原为二价铅可能有抑制作用;6) 在 -0.9 V 出现还原峰 d, 还原峰 d 可能为 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ 和 $\text{PbF}_2 \rightarrow \text{Pb}$ 的转化峰, 即 $\text{PbSO}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PbF}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{F}^-$ 。随着溶液中 F^- 浓度的增加, 一方面峰位置向电位负方向移动, 表明 F^- 浓度增加使二价铅还原为单质铅变难; 另一方面峰强度却越来越大, 由 5) 分析可知, 随 F^- 浓度增加四价铅转化为二价铅的峰强度减弱, 表明此时二价铅转化为单质铅的反应数量增多;7) 从以上分析可知高 F^- 浓度可能对 Pb 的氧化反应有抑制作用, 对四价铅还原为二价铅和二价铅还原为铅也有抑制作用, 认为 F^- 在溶液中主要扮演钝化剂的角色, 使阳极表面成膜反应和析氧反应受阻。但生产实践中^[18-19] 总有氟的存在, 根据以上分析得出, 控制 F^- 浓度在 0.1 g/L 时阳极表面成膜和析氧反应进行顺利。

2.1.2 Al/Pb-0.2% Ag 在不同硫酸浓度下的 CV 曲线测试分析 Al/Pb-0.2% Ag 合金阳极在 F^- 浓度 1 g/L, H_2SO_4 浓度分别为 0、2、5、10、20、40、60 g/L 的电解液中以电化学循环伏安测试区间范围为 $-1.4 \text{ V} \rightarrow 2.3 \text{ V} \rightarrow -1.4 \text{ V}$, 扫描速率为 20 mV/s 测试得到如下的循环伏安曲线。

图 2 和图 1 曲线的走势和形状大体是一样的, 图 2 中每个峰的物质变化和进行的反应分析和图 1 的分析基本一致, 这里说明图 2 曲线变化趋势和与图 1 的不同的地方:1) 随硫酸浓度升高氧化峰 a 位置负移, 强度逐渐减弱。氧化峰 a 的最高电流密度与图 1 中的最高电流密度差不多持平。在硫酸浓度为 0 时 a 峰最高, 同时电位升高后钝化区域的电流密度也很高, 比其它的硫酸浓度下的均要高出 0.5 A/cm^2 。可能是硫酸浓度升高, 降低了单质铅氧化为二价铅的反应活化能, 但是生成的 PbSO_4 和 PbF_2 对反应有进一步抑制作用;2) 在电位区间 $[-0.5 \text{ V}, 1.2 \text{ V}]$ 为 PbSO_4 和 PbF_2 的稳定钝化状态区域, 相比于图 1 中电位区间变窄了, 这可能是硫酸浓度增加使阳极上二价铅氧化为四价铅的催化活性升高了;3) 氧化峰 b 的宽度 (即 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$ 、 $\text{PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\text{PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ 的转化电位范围宽) 比图 1 中略大, 整

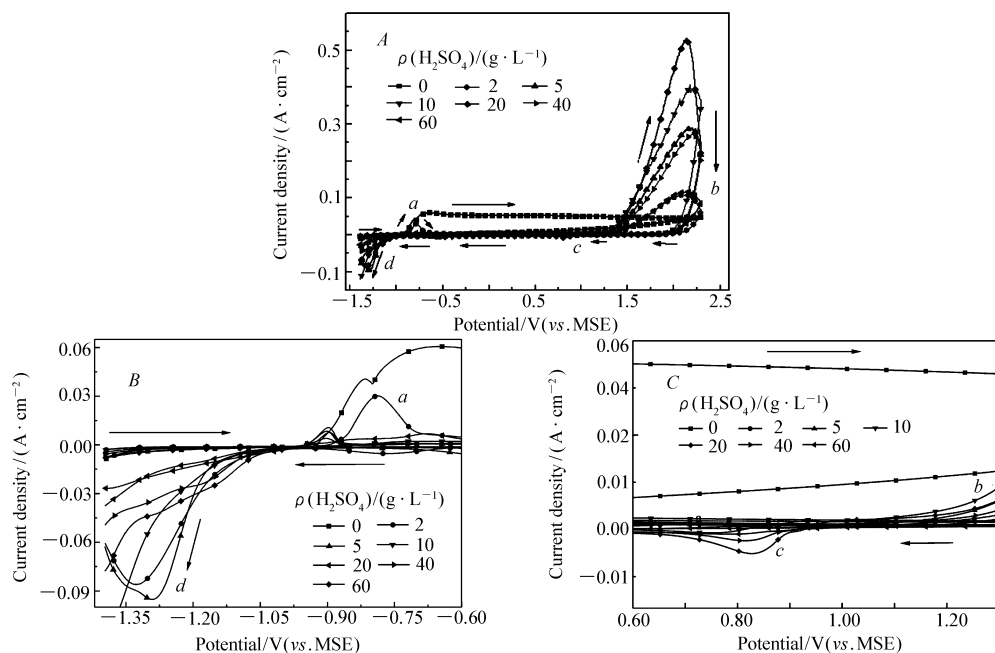


图2 Al/Pb-0.2% Ag 在不同硫酸浓度下的 CV 曲线(KF 质量浓度 1 g/L) (A), 峰 a 和 d 放大图(B) 及峰 c 和 b 放大图(C)

Fig.2 Cyclic voltammetry curves of Al/Pb-0.2% Ag anode in different sulfuric acid concentration($\rho(\text{KF}) = 1 \text{ g/L}$) (A), enlarged peaks a and d(B), and peaks c and b(C)

体的峰强度也没有图 1 的大,图 1 中 KF 为 0.1 g/L 时达到了 1.1 A/cm²,而图 2 中最高的硫酸浓度为 20 g/L 时最高才达到 0.54 A/cm²,说明硫酸比 F⁻ 对二价铅氧化为四价铅的影响大。随硫酸浓度增大峰位置负移,峰强度先增大后减小,在 20 g/L 时峰强度最大,此时浓度对二价铅氧化为四价铅最有利;4) 反向扫描过程中,并没有出现像图 1 里的氧化峰 b',可能是硫酸浓度比较大时,PbSO₄ 钝化膜层比较稳定,不易被破坏;5) 还原峰 c 出现的电位和图 1 中差不多,但是峰的强度比图 1 小很多,最大的峰电流密度仅为 -0.01 A/cm²。另外随着硫酸浓度增大,还原峰 c 的强度先增大后减小,在 20 g/L 时最大,表明此时对四价铅还原为二价铅最有利;6) 在 -0.9 V 左右出现还原峰 d,和图 1 中出现的位置差不多,但是还原峰 d 的强度比图 1 中小很多,最大的峰电流为 -0.1 A/cm²,而图 1 中最大为 -0.21 A/cm²。另外随硫酸浓度的增加,还原峰 d 位置正移,峰强度先增大后减小,在 20 g/L 时峰最强,此时对二价铅还原为单质铅最有利。

2.2 恒电流极化曲线

2.2.1 Al/Pb-0.2% Ag 阳极在不同硫酸浓度下的恒电流极化曲线 Al/Pb-0.2% Ag 合金阳极在 KF 为 1 g/L、不同硫酸浓度(0、2、5、10、20、40、60 g/L)、极化电流 20 mA、参比电极为饱和硫酸亚汞电极(MSE)(Hg, Hg₂SO₄)、溶液温度 35 °C 和 90 min 条件下测得的恒电流极化的电位-时间曲线,结果见图 3。

结合文献^[27]可知图 3 产生的可能的原因:1) 在 20 min 内,Al/Pb-0.2% Ag 阳极氧化成膜和析氧电位随时间增加下降急剧。在 20 min 以后,Al/Pb-0.2% Ag 阳极电位随时间增加下降缓慢;2) 随着硫酸浓度的增加,Al/Pb-0.2% Ag 阳极表面氧化成膜和析氧电位变化规律不明显,但是硫酸浓度为 20 g/L 时,阳极电位最小;3) 硫酸浓度为 0 时曲线出现异常,而且曲线并不是很平稳,这可能是阳极上的析氧电位和氧化成膜的电位的差异所致,而且硫酸浓度不同对阳极析氧反应和氧化成膜反应的催化活性影响不同。结合析氧反应式($\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$)和氧化成膜的反应式($\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$, $\text{Pb} + 2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{PbF}_2$, $\text{PbF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{F}^-$)分析,F⁻ 浓度一定时,硫酸浓度越小,由勒夏特列原理^[28]可知,析氧反应将被促进,而氧化成膜反应受阻,析氧电位(在此类体系一般为 1.9 V 左右)大于

氧化成膜电位(先发生 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$, 一般为 -0.8 V), 故而当硫酸浓度为 0 时, 图中出现转折电位为较高的 1.36 V 左右, 曲线也不是很规整, 而且其他曲线也不是很平稳, 这可能是在硫酸浓度变化时析氧反应和氧化成膜反应的进行程度不同所致。

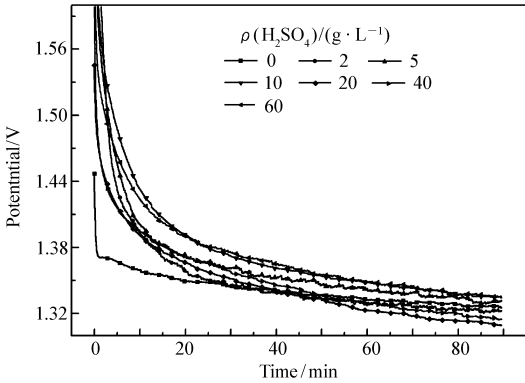
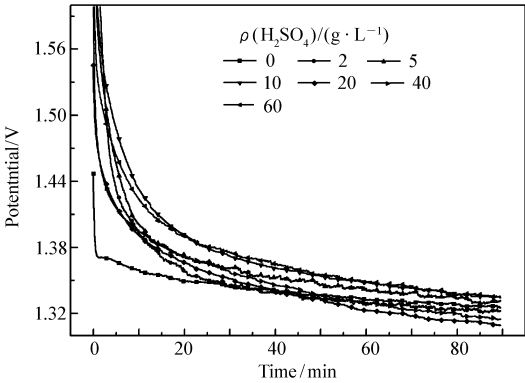


图 3 Al/Pb-0. 2% Ag 阳极在不同硫酸浓度下的恒电流极化曲线(KF 浓度 1 g/L)
Fig. 3 Anodic galvanostatic polarization curves of Al/Pb-0. 2% Ag anode in different sulfuric acid concentration($\rho(\text{KF}) = 1\text{ g/L}$)

图 4 Al/Pb-0. 2% Ag 阳极在不同氟离子下的恒电流极化曲线(H_2SO_4 浓度 10 g/L)
Fig. 4 Anodic galvanostatic polarization curves of Al/Pb-0. 2% Ag anode in different F^- concentration ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\text{ g/L}$)

2.2.2 Al/Pb-0. 2% Ag 阳极在不同氟离子浓度下的恒电流极化曲线 Al/Pb-0. 2% Ag 合金阳极在 H_2SO_4 浓度 10 g/L 、不同 F^- 浓度、极化电流 20 mA 、参比电极为饱和硫酸亚汞电极(MSE)($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4$), 溶液温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 和 90 min 条件下测得的恒电流极化的电位-时间曲线, 结果见图 4。

图 4 和图 3 的曲线变化趋势基本一样, 不一样的是在 KF 浓度为 3 g/L 时, 曲线出现了较大的摆动转折, 对图 4 说明分析、及曲线出现的较大的摆动解释如下:

1) 在 20 min 内, Al/Pb-0. 2% Ag 阳极氧化成膜和析氧电位随时间增加下降急剧。在 20 min 以后, Al/Pb-0. 2% Ag 阳极电位随时间增加下降缓慢; 2) 随着 F^- 浓度的增加, Al/Pb-0. 2% Ag 阳极表面氧化成膜和析氧电位增大, 即 KF 浓度为 3 g/L 时, Al/Pb-0. 2% Ag 阳极电位最大。对此分析可能的解释: 结合析氧反应式($\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$)和氧化成膜的反应式($\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$, $\text{Pb} + 2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{PbF}_2$), F^- 浓度越低, 析氧反应相对于氧化成膜反应更激烈, 析氧电位(在此类体系一般为 1.9 V 左右)大于氧化成膜电位(先发生 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$, $\text{Pb} + 2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{PbF}_2$, 一般为 -0.8 V), 所以反应中大部分是析氧反应, 少部分是氧化成膜反应, 叠加后的电位会比较高; 3) F^- 浓度为 3 g/L 时曲线出现异常, 正如 2) 的解释, 可能是 F^- 浓度很高时少部分的析氧反应进行, 与大部分的氧化成膜反应叠加后的电位很低, 故而一开始曲线在很低的位置, 随着反应进行, 析氧反应加强, 氧化成膜反应减弱, 曲线激烈上升; 曲线上升到一定值后, 氧化成膜反应比析氧反应数量多, 故而曲线下降, 最终稳定。

3 结 论

1) F^- 浓度高时, 对阳极表面单质铅氧化成二价铅以及二价铅氧化成四价铅有抑制作用, 对四价铅还原为二价铅有抑制作用, 但是对二价铅还原为单质铅有促进作用; 此时析氧反应受阻, 氧化成膜反应将被促进。 F^- 浓度 0.1 g/L 时, 铅银合金阳极的氧化还原性能最好, 氧化为 $\beta\text{-PbO}_2$ 、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 最多, 有利于锌电解进行, 此时还原性能好, 极化曲线显示的析氧和成膜所需时间也短; 2) 随硫酸浓度升高, 阳极上面铅的氧化和二价四价铅还原程度均先增大后减小, 硫酸浓度为 20 g/L 时氧化反应和还原反应进行最充分; 3) 通过分析认为, 硫酸 20 g/L 、KF 0.1 g/L 时, 最有利于阳极表面成膜反应和析氧反应。

参 考 文 献

[1] HUANG Yuyong. Status and Development of Lead-based Alloy Anodes for Zinc Electrowinning[J]. Hunan Nonferr Met,

- 2012, **28**(5):37-39(in Chinese).
- 黄玉永. 锌电积用铅基阳极的研究现状及发展[J]. 湖南有色金属, 2012, **28**(5):37-39.
- [2] 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**(4):133-139.
- [3] Clancy M, Bettles C J, Stuart A, *et al.* The Influence of Alloying Elements on the Electrochemistry of Lead Anodes for Electrowinning of Metals: A Review[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, **131/132**(3):144-157.
- [4] Rashkov St, Stefanova Y, Nonchevaa Z, *et al.* Investigation of the Processes of Obtaining Plastic Treatment and Electrochemical Behaviour of Lead Alloys in Their Capacity as Anodes during the Electroextraction of Zinc I. Behaviour of Pb-Ag, Pb-Ca and Pb-Ag-Ca Alloys[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, **40**(3):293-318.
- [5] Zhang W, Chen Y F, Ghlai E, *et al.* Effects of Ag Content in Lead Anodes on Oxygen Evolution during Zinc Electrowinning [A]. 2012 International Conference on Power and Energy Systems[C]. [s. l.]: ICPEs, 2012:311-317.
- [6] 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**(4):133-139.
- [7] CHANG Zhiwen, GUO Zhongcheng, PAN Junyi, *et al.* The Study of Electrochemical Properties of Al/Pb-WC-ZrO₂ Composite Electrodes[J]. *J Yunnan Univ*(Nat Sci), 2007, **29**(3):272-277(in Chinese).
- 常志文, 郭忠诚, 潘君益, 等. Al/Pb-WC-ZrO₂复合电极材料的电化学性能研究[J]. 云南大学学报:自然科学版, 2007, **29**(3):272-277.
- [8] Yang H T, Liu H R, Guo Z C, *et al.* Electrochemical Behavior of Rolled Pb-0.8% Ag Anodes[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, **140**(140):144-150.
- [9] Zhang Q B, Hua Y X. Effect of the Ionic Liquid Additive-[BMIM]HSO₄ on the Kinetics of Oxygen Evolution during Zinc Electrowinning[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, **27**(1):149-155.
- [10] ZHANG Qibo. The Functional Mechanism of Imidazolyl-based Ionic Liquid in Zinc Electrodeposition[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010(in Chinese).
- 张启波. 咪唑基离子液体在锌电沉积中的作用机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2010.
- [11] Zhang W, Chang-Qing T U, Chen Y F, *et al.* Effect of MnO₄⁻ and Silver Content on Electrochemical Behaviour of Pb-Ag Alloy Anodes during Potential Decay Periods[J]. *Trans Nonfer Met Soc China*, 2013, **23**(7):2174-2180.
- [12] Alamdari E K, Darvishi D, Khoshkhoo M S, *et al.* On the Way to Develop Co-containing Lead Anodes for Zinc Electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, **119/120**(5):77-86.
- [13] Tunncliffe M, Mohammadi F, Alfantazi A. Polarization Behavior of Lead-Silver Anodes in Zinc Electrowinning Electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, **159**(4): C170-C180.
- [14] Zhang W, Tu C Q, Chen Y F, *et al.* Cyclic Voltammetric Studies of the Behavior of Lead-Silver Anodes in Zinc Electrolytes [J]. *J Mater Eng Perform*, 2012, **22**(6):1672-1679.
- [15] ZHANG Yongchun, CHEN Bumeng, GUO Zhongcheng, *et al.* Corrosion Resistance of Electrodeposited Al/Pb-Ag Anode During Zinc Electrowinning[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(4):458-463(in Chinese).
- 张永春, 陈步明, 郭忠诚, 等. 电沉积 Al/Pb-Ag 阳极在电积锌过程中的耐腐蚀性[J]. 应用化学, 2013, **30**(4):458-463.
- [16] WANG Shuai, CHEN Bumeng, GUO Zhongcheng, *et al.* Electrochemical Performances of Electrodeposited Al/Pb-Ag Anode in Sulfuric Acid[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(9):1101-1106(in Chinese).
- 王帅, 陈步明, 郭忠诚, 等. 电沉积 Al/Pb-Ag 阳极在硫酸中的电化学性能[J]. 应用化学, 2014, **31**(9):1101-1106.
- [17] YANG Jian, CHEN Bumeng, WANG Shuai, *et al.* Effects of Chloride Ion on the Properties of Al/Pb Alloy/ β -PbO₂ Composite Anode During Zinc Electrowinning[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(8):955-962(in Chinese).
- 杨健, 陈步明, 王帅, 等. 氯离子浓度对锌电积用铝基铅合金复合 β -PbO₂ 颗粒阳极行为的影响[J]. 应用化学, 2015, **32**(8):955-962.
- [18] LIAO Yipeng. Discussion about the Movement Direction and Distribution of Fluorine and Chlorine and Influences of Them to the Production Process in the Zinc Production of Some Company[J]. *Hunan Nonfer Met*, 2010, **26**(5):24-27(in Chinese).
- 廖贻鹏. 某厂锌系统中 F、Cl 走向及分布和对生产影响的探讨[J]. 湖南有色金属, 2010, **26**(5):24-27.
- [19] SU Sha, CHEN Haiqing. The Removal Method Research of F and Cl in Zinc Hydrometallurgy[J]. *Hunan Nonfer Met*, 2013, **29**(1):40-43(in Chinese).
- 苏莎, 陈海清. 湿法炼锌中氟氯去除方法的研究[J]. 湖南有色金属, 2013, **29**(1):40-43.
- [20] Dobrev T, Valchanova I, Stefanov Y, *et al.* Investigations of New Anodic Materials for Zinc Electrowinning[J]. *Trans Inst Met Finish*, 2009, **87**(3):136-140.
- [21] Lai Y Q, Jiang L X, Zhong S P, *et al.* A Novel Porous Pb-Ag Anode for Energy-saving in Zinc Electrowinning. Part I: Laboratory Preparation and Properties[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **102**(1):73-80.
- [22] Tjandrawan V. The Role of Manganese in the Electrowinning of Copper and Zinc[D]. Perth: Murdoch University, 2010:

1-2.

- [23] YANG Haitao. Study of Film Forming Properties of Lead-based Alloy Anodes in Zinc Electrowinning Process [D]. Kunming: Kunming University Science Technololy, 2014 (in Chinese).
杨海涛. 铅基合金阳极在锌电积过程中的成膜特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [24] DAI Changsong, WANG Zhenhua, WANG Dianlong, *et al.* Study on CV Behavior of Electrodeposited Lead Alloy in Sulfuric Acid[J]. *J Harbin Inst Technol*, 2005, **37**(4): 530-532 (in Chinese).
戴长松, 王振华, 王殿龙, 等. 电沉积铅合金在硫酸中循环伏安行为的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, **37**(4): 530-532
- [25] Zhang W, Tu C Q, Chen Y F, *et al.* Cyclic Voltammetric Studies of the Behavior of Lead-Silver Anodes in Zinc Electrolytes [J]. *J Mater Eng Perform*, 2012, **22**(6): 1672-1679.
- [26] LI Jiayuan, ZHOU Zhaoan, YANG Tianzu, *et al.* Thermodynamic Study of Smelter Fluoride Removing with Waste Acid[J]. *J Cent South Univ (Nat Sci)*, 2013, **44**(9): 3580-3586 (in Chinese).
李家元, 周兆安, 杨天足, 等. 冶炼厂污酸除氟的热力学研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, **44**(9): 3580-3586.
- [27] Zhang W, Houlachi G. Electrochemical Studies of the Performance of Different Pb-Ag Anodes During and after Zinc Electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **104**(2): 129-135.
- [28] LIN Youhong. Correct Understanding and Using of Le Chatelier's Principle[J]. *J Chem Educ*, 2012, **33**(12): 78-80 (in Chinese).
林尤宏. 正确理解和使用勒夏特列原理[J]. 化学教育, 2012, **33**(12): 78-80.

Electrochemical Behavior of Al/Pb-0.2% Ag Anode in Fluoride Ion and Sulfuric Acid

SONG Hongwei^a, HUANG Hui^{a,b*}, TAN Ning^b, CHENG Buming^{a,b}, GUO Zhongcheng^{a,b}

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

^b Kunming Hengda Technology Co., LTD, Kunming 650106, China)

Abstract In order to study the electrochemical behavior of aluminum-lead-silver alloy anodes based on aluminum in the systems of containing fluoride ion and sulfuric acid. Testing cyclic voltammetry and galvanostatic polarization curves of Al/Pb-0.2% Ag anode in different concentrations of fluoride ion and sulfuric acid systems, respectively. The results show that oxidation and the reduction that tetravalence switch to bivalence of lead on the anode surface were inhibited, though the reduction tetravalence switch to simple substance of lead was promoted, and oxygen evolution reaction was inhibited while oxidation film-forming was promoted with increasing F^- concentration. The oxidation and reduction of lead are increased at first then decreased with the increasing sulfuric acid concentration. They are the most favorable conditions for oxidation film-forming and oxygen evolution reaction of the anode at sulfuric acid and F^- concentration of 20 g/L and 0.1 g/L.

Keywords Al/Pb-0.2% Ag anode; electrochemical behavior; oxidation film-forming; oxygen evolution reaction

Received 2016-03-04; Revised 2016-07-22; Accepted 2016-09-18

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51504111), the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (No. 20113FA012, No. 20113FB022)

Corresponding author: HUANG Hui, associate professor; Tel/Fax: 0871-78406327; E-mail: huihuanghan@163.com; Research interests: new energy-saving anode materials, special functional powder materials, low-temperature electronic slurry