

合金化元素 Al 对 Pb-Ag 合金阳极组织及性能的影响*

张宇航¹⁾²⁾ 韩冰皓¹⁾²⁾ 江鸿翔^{1)2)†} 张丽丽¹⁾²⁾ 赵九洲¹⁾²⁾ 何杰¹⁾²⁾

1) (中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

2) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

(2025 年 12 月 30 日收到; 2026 年 1 月 19 日收到修改稿)

Pb-Ag 合金是锌电沉积过程中应用最广泛的阳极材料, 随着对阳极使用寿命、节能环保和锌产品质量要求的不断提高, 对高耐蚀、低析氧过电位阳极材料的需求日益迫切. 本文研究了 Al 元素添加对 Pb-Ag 合金组织及性能的影响. 结果表明: 在 Pb-Ag 合金中添加 Al 元素能够改变合金的凝固路径, 促使凝固组织中的共晶 Ag 转变为更为细小的球形或近球形 (Ag, Al) 相. 相较于工业常用的 Pb-Ag 合金阳极而言, Al 元素的添加不仅能够提高合金的耐蚀性能, 而且可以降低其析氧过电位. 采用 Pb-Ag-Al 合金作为阳极电解 120 h 后, 阳极泥生成率降低约 69.5%, 电解液和锌产品中的铅含量分别降低约 14.3% 和 61.8%; 此外, Pb-Ag-Al 合金的析氧电位相较 Pb-Ag 合金阳极下降约 0.023 V. 分析认为, 电解过程中 Pb-Ag-Al 合金阳极表面会形成一层薄而致密的 Al_2O_3 保护膜, 阻碍电解液对合金基体的进一步侵蚀, 从而显著提升其耐蚀性能; 细小球形或近球形 (Ag, Al) 相的形成以及氧化层中活性 PbO_2 相的形成有助于增加合金的催化活性、降低其析氧过电位.

关键词: 锌电沉积, 阳极, 耐蚀, 析氧过电位, 节能**DOI:** 10.7498/aps.75.20251783**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251783

1 引言

目前, 世界上 80% 以上的锌和 20% 以上的铜通过湿法冶金生产, 在湿法冶金过程中电沉积是不可少的步骤之一^[1,2]. 近年来, 铅和铅合金因具有价格低廉、易于加工和相对可接受的耐腐蚀性能等特点, 已成为锌电沉积过程中使用最为广泛的阳极材料^[3-7]. 金属电沉积过程中, 阴极发生析氢反应与金属沉积, 而阳极则发生阳极材料的电化学腐蚀或析氧反应^[8]. 在此过程中, 使用传统的铅和铅合金阳极会面临许多挑战, 例如, 强酸性电解质会腐蚀阳极并显著缩短阳极寿命; 同时, 铅等有害元素不可避免地随阳极脱落并富集在阳极泥、电解液和阴极产品中, 造成阴极产品质量降低以及环境污染;

此外, 较高的析氧反应过电位会增大槽电压, 增加能耗^[9-12]. 理想的阳极材料需要在 H_2SO_4 溶液中兼具优异的耐腐蚀性和低的析氧过电位, 以实现长时、低能耗、高效率且环境友好的电沉积过程.

近年来, 研究者尝试了通过优化合金组织^[9,13,14]、设计阳极结构^[15,16]、开发活性氧化物涂层^[17-19]和合金化^[20-23]等策略来提高阳极耐腐蚀性和降低其析氧过电位的可行性. 其中, 合金化因成本低、工艺简单且能有效提高合金性能而得到了学者们的广泛关注. 研究表明, 在 Pb 合金阳极中添加适当的 Ag 元素能提高材料耐腐蚀性和降低其析氧过电位. 目前, Pb-Ag 合金已成为电解制锌过程中使用最为广泛的阳极材料^[24-26]. 然而, 随着对阳极材料使用寿命、锌产品质量和节能环保要求的不断提高, 对高耐蚀、低析氧过电位阳极材料的需求日益迫切.

* 空间站工程空间应用系统科学实验项目 (批准号: KJZ-YY-NCL0605, KJZ-YY-NCL-1-02, KJZ-YY-NCL06) 和国家自然科学基金 (批准号: 52174280) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hxjiang@imr.ac.cn

本研究以在锌电沉积过程中广泛使用的 Pb-Ag 合金阳极为对象, 系统研究了 Al 元素添加对 Pb-Ag 合金凝固组织及耐蚀性能和析氧过电位的影响, 分析了 Al 元素加入后对合金组织及性能的影响机理, 以期为下一代高耐蚀、低析氧过电位铅合金阳极材料的研发奠定理论基础.

2 实验方法

2.1 合金制备

采用质量分数为 99.99% 的 Pb, Ag 和 Al 为原材料(质量分数, 下同), 制备 Pb-1%Ag 和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金. 实验过程如下: 首先, 将 Pb, Ag 和 Al 置于石墨坩埚中, 利用井式电阻炉加热熔化并升温至一定温度(对于 Pb-1%Ag 合金升温至 700 K, 对于 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金升温至 1180 K); 随后, 在该温度下保温 30 min, 保温期间每隔 5 min 对熔体进行充分搅拌, 以保证成分均匀; 最后, 将合金熔体倒入预热至 423 K 的石墨模具中, 冷却凝固后得到直径 20 mm、长度 130 mm 的圆柱形合金试样.

2.2 电化学性能测试

采用 CS2350 M 型电化学工作站进行不同阳极材料的电化学性能测试, 测试过程中工作电极为 Pb-1%Ag- $x\%$ Al ($x = 0, 0.4$) 合金, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄/饱和 K₂SO₄ 电极 (MSE, 若无特殊说明, 下述电位均相对于该电极). 电解液为 50 g/L Zn²⁺+150 g/L H₂SO₄ 溶液, 采用分析纯 H₂SO₄, ZnSO₄·7H₂O 和去离子水配制. 实验过程中通过水浴加热将电解液的温度控制在 (308.15±1) K. 在进行电化学测试前, 依次采用 240, 600, 1000, 2000 目 SiC 砂纸打磨工作电极, 然后使用金刚石抛光膏磨抛至光亮镜面状态后冲洗干净备用. 通过恒电流极化测试 (galvanostatic polarization) 获得阳极电位-时间关系曲线 (0.05 A/cm² 电流密度条件下进行 120 h); 采用线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试阳极的催化析氧活性; 通过 Tafel 测试研究评价阳极的耐腐蚀性能; 采用循环伏安测试 (cyclic voltammetry, CV) 研究铅合金阳极的腐蚀行为及氧化膜的稳定性. LSV, CV 测试的电位范围为-1.36—1.8 V(*vs.* MSE), Tafel 测试的电位范围为-0.6—0.6 V(*vs.* MSE), 扫描速度

均为 5×10⁻³ V/s. LSV 与 Tafel 测试均在阳极经历 24 h 恒电流极化后立刻进行, CV 测试使用新鲜磨抛的阳极进行连续三个循环扫描.

工作电极在 0.05 A/cm² 电流密度条件下进行长期恒电流电解实验, 以模拟工业锌电沉积生产过程, 实验过程中阴极选用铝片. 经不同电解时间后, 过滤电解液收集脱落氧化层生成的阳极泥进行干燥、称重. 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7800) 测定不同电解时间后电解液和锌产品中的铅含量.

2.3 微观组织表征

使用配有能谱 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、电子探针显微分析仪 (EPMA) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 表征阳极合金的显微组织、腐蚀后氧化层的形貌以及元素分布与物相.

2.4 腐蚀速度

采用失重法, 通过比较合金阳极腐蚀前后的重量变化来确定阳极的腐蚀速率 (v_{corr}), 具体方法为: 在 0.5 A/cm² 的电流密度下加速腐蚀 24 h 后将阳极取出, 然后在煮沸的糖碱溶液 (20 g/L NaOH+100 g/L 葡萄糖) 中去除表面的铅氧化膜称重, 并用下式计算获得腐蚀速率:

$$v_{\text{corr}} = (m_1 - m_2)/(S \cdot t), \quad (1)$$

其中, m_1 为阳极腐蚀前的重量 (g), m_2 为阳极腐蚀后的重量 (g), S 为阳极的工作面积 (m²), t 为极化时间 (h).

3 结果与讨论

3.1 铅合金阳极的微观组织

图 1 为 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的背散射电子图像以及 EDS 和 EPMA 分布结果, 可以看出, Pb-1%Ag 合金主要由 α -Pb 基体与粗大片状富 Ag 共晶相组成 (见图 1(a)); 随着 Al 元素的添加, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金微观组织中在晶界处存在少量细小的共晶 Ag 相, 在 α -Pb 基体中弥散分布着大量呈球形或近球形的富 (Ag, Al) 少数相 (见图 1(b)). EPMA 结果表明, 球形或近球形的富 (Ag, Al) 少数相为核/壳结构, 其核心主要富集 Al 元素, 而壳层主要富集 Ag 元素 (见图 1(c)).

3.2 阳极析氧电位

图 2 为不同铅合金的阳极电位曲线与阳极极化曲线. 可以看出, 在恒电流极化初期, Pb-1%Ag 和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的电位均快速下降, 原因在于初期阶段 PbSO_4 的快速生长; 随着极化进行, PbSO_4 层逐渐变厚, 导致氧化层的阻抗增加, 因而阳极电位出现短暂回升; 随着极化时间进一步延长, 氧化层中导电性差的 PbSO_4 相转变为导电性较好的 PbO_2 相, 有利于析氧活性位点的生成 [27], 因此, 阳极电位逐渐降低. 在恒电流极化 120 h 后, Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的阳极电

位分别稳定在约 1.4156 V (*vs.* MSE) 和约 1.3927 V (*vs.* MSE), 相较 Pb-1%Ag 合金而言, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的电位下降约 0.023 V, 见图 2(a). 此外, 与 Pb-1%Ag 合金相比, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的析氧电位负移. 在 0.05 A/cm² 和 0.1 A/cm² 的电流密度下, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的析氧电位相较 Pb-1%Ag 合金分别下降 0.013 V 和 0.136 V, 表明 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金具有更高的电催化活性.

3.3 腐蚀速率

图 3 给出了 Pb-1%Ag 和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的腐蚀速率与 Tafel 曲线. 表 1 为两种合金阳极

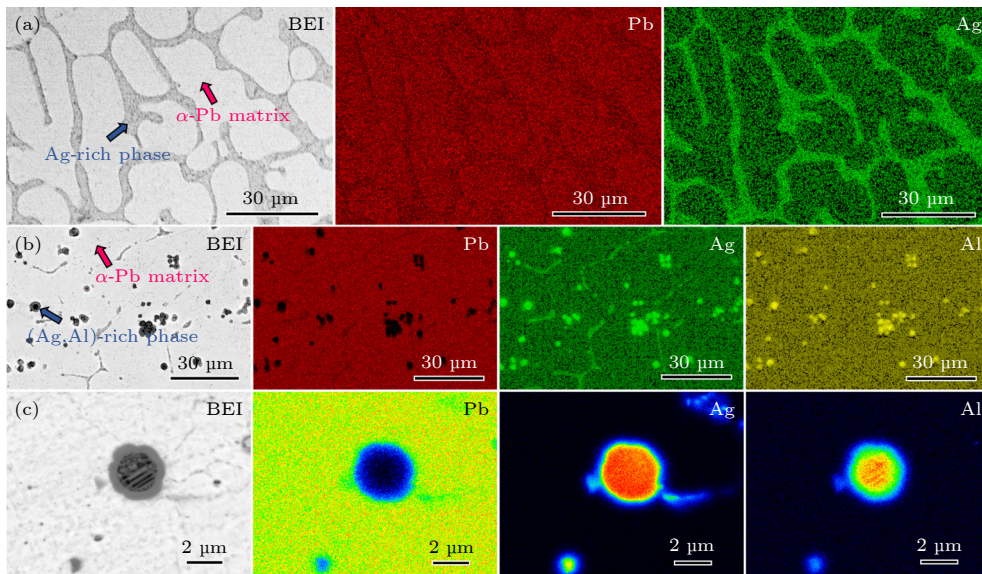


图 1 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的微观组织和元素分布图像 (a) Pb-1%Ag 合金的 SEM 分析结果; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的 SEM 分析结果; (c) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的电子探针显微分析

Fig. 1. Microstructures and elemental distribution images of Pb-1%Ag alloy and Pb-1%Ag-0.4%Al alloy: (a) SEM analysis for Pb-1%Ag alloy; (b) SEM analysis for Pb-1%Ag-0.4%Al alloy; (c) EPMA analysis for Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

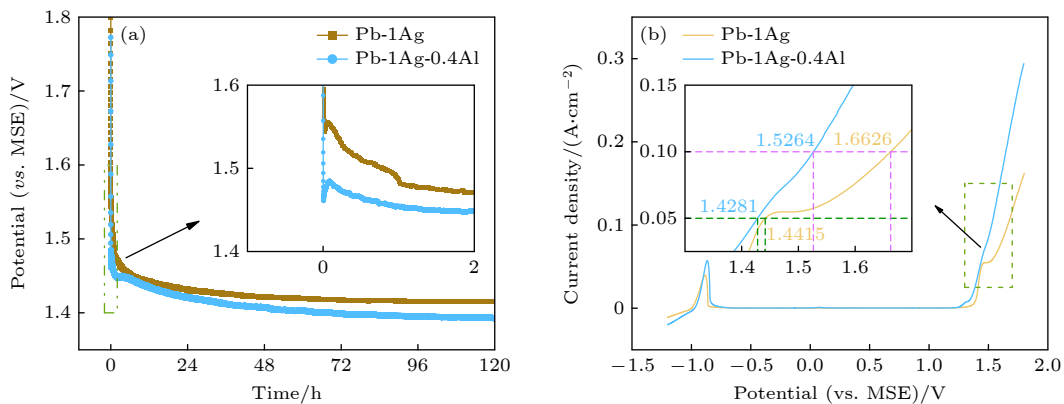


图 2 不同铅合金的阳极电位曲线与阳极极化曲线 (a) 阳极电位随时间的变化; (b) 阳极极化曲线

Fig. 2. Potential changes of the anode and anodic polarization curves: (a) Variation of anodic potential during zinc electrowinning; (b) anodic polarization curves.

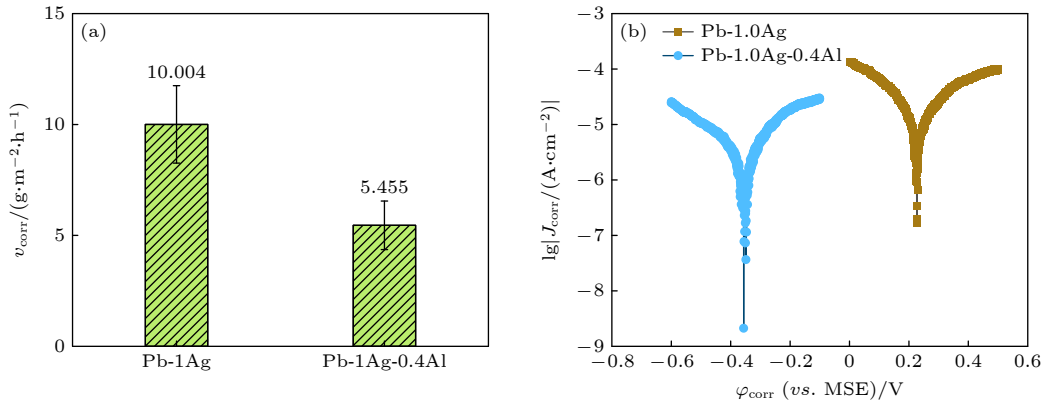


图 3 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的腐蚀速率及 Tafel 曲线 (a) 腐蚀速率; (b) Tafel 曲线

Fig. 3. Corrosion rates and Tafel curves of Pb-1%Ag alloy and Pb-1%Ag-0.4%Al alloy: (a) Corrosion rates; (b) Tafel curves.

表 1 Pb-1%Ag 和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 1. Self-corrosion potential and self-corrosion current density of Pb-1%Ag alloy and Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

阳极种类	自腐蚀电位 $\varphi_{\text{corr}}(\text{vs. MSE})/\text{V}$	自腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Pb-1%Ag	0.226	1.037×10^{-5}
Pb-1%Ag-0.4%Al	-0.347	2.698×10^{-6}

的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度. 由电化学腐蚀动力学理论可知: 自腐蚀电位越高、自腐蚀电流密度越小, 则合金越不容易发生腐蚀. 高自腐蚀电位表明合金基体转化为腐蚀产物所需的能量更高, 小自腐蚀电流密度表明反应过程中电极的溶解速率低, 电极的使用寿命更长 [28]. 由图 3(a) 可知, Pb-1%Ag 合金阳极的腐蚀速率为 $10.004 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极腐蚀速率为 $5.455 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 相比 Pb-1%Ag 合金阳极下降了约 45.5%. 同时, 由表 1 可见, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度相较 Pb-1%Ag 合金阳极均大幅降低, Pb-1%Ag 合金阳极的自腐蚀电流密度为 $1.037 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的自腐蚀电流密度仅为 $2.698 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 相较 Pb-1%Ag 合金阳极下降约 74%, 即 Al 元素的加入大幅提升了合金的耐腐蚀性能, 有利于延长阳极的使用寿命.

3.4 阳极氧化层的形貌与物相分析

图 4 所示为 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金经不同时间恒电流极化后阳极氧化层的显微组织 SEM 图像. 由图 4(a) 可见, 在极化 24 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极表面的氧化层稀疏、不完整, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极表面的氧化层更加均匀、致密 (见图 4(b)). 随着极化时间延长, Pb-1%Ag 合金阳极和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极

表面的氧化层形貌均逐渐向珊瑚礁状发展. 在极化 120 h 后, 其氧化层呈现为典型的珊瑚礁状, 该形貌特征主要由两方面原因导致: 一是膜层受到析氧反应生成 O_2 气泡的持续冲刷, 结合力较低的部位率先脱落; 二是膜层表面的部分 PbSO_4 和 PbO_2 会相互转变, 由于两者摩尔体积不同, 转变过程中膜层的收缩和舒张导致氧化层的致密度较低 [27]. 与 Pb-1%Ag 合金阳极不同, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极表面的氧化层更加均匀、致密, 原因主要在于: Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的氧化层与基体结合更加牢固, 不易被 O_2 气泡冲刷脱落至电解液中而形成阳极泥.

图 5 和图 6 分别给出了 Pb-1%Ag 合金、Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极极化后表面氧化层横截面和纵截面的 EPMA 表征结果, 由图可见, Pb-1%Ag 合金的氧化层主要由 Pb, O, S 和 Ag 元素组成, 平均厚度约为 $8.07 \mu\text{m}$ (见图 5(a) 和图 6(a)); Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的氧化层主要由 Pb, O, S, Ag 和 Al 元素组成, 平均厚度仅约为 $4.3 \mu\text{m}$ (见图 5(b) 和图 6(b)). 对比可知, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金氧化层中的 S 含量更少, O 含量更高. XRD 分析表明, Pb-1%Ag 合金氧化层中的主要相为 PbSO_4 , 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的氧化层主要由 PbO_2 相组成 (见图 7). 上述结果表明, Al 元素的引入能够提升 Pb-Ag 合金阳极表面氧化层的致密度, 增加活性氧化物 PbO_2 的相对含量, 从而提高阳极合金耐腐蚀性能和催化活性.

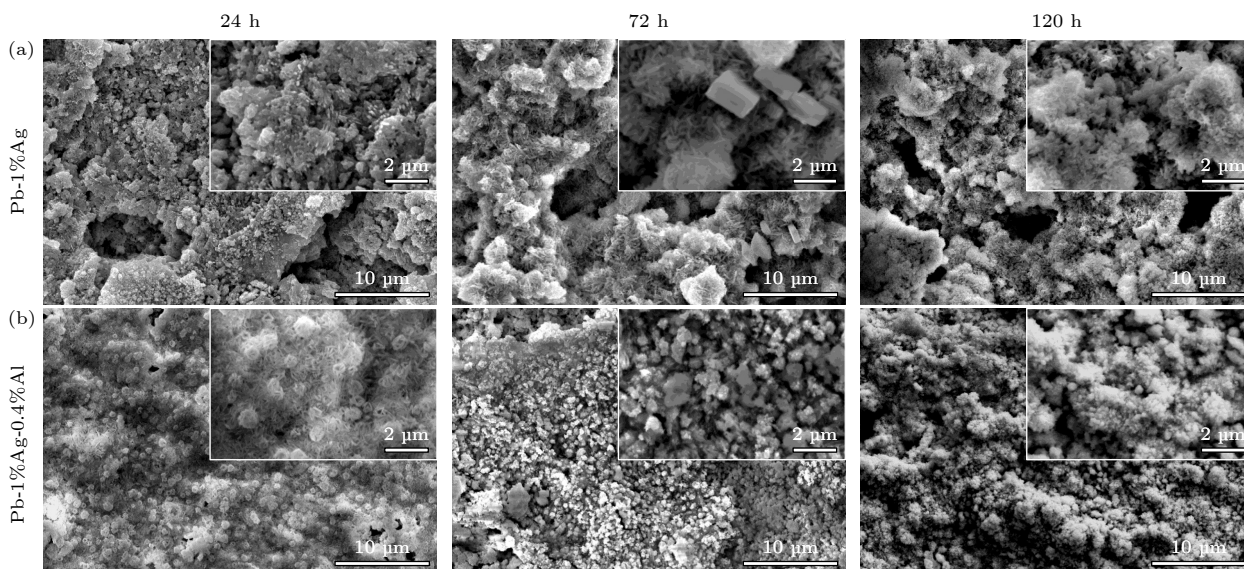


图 4 不同铅合金阳极在极化过程中氧化层的形貌演变 (a) Pb-1%Ag 合金; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金

Fig. 4. Morphological evolution of oxide layers of different lead alloy anodes during polarization: (a) Pb-1%Ag alloy; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

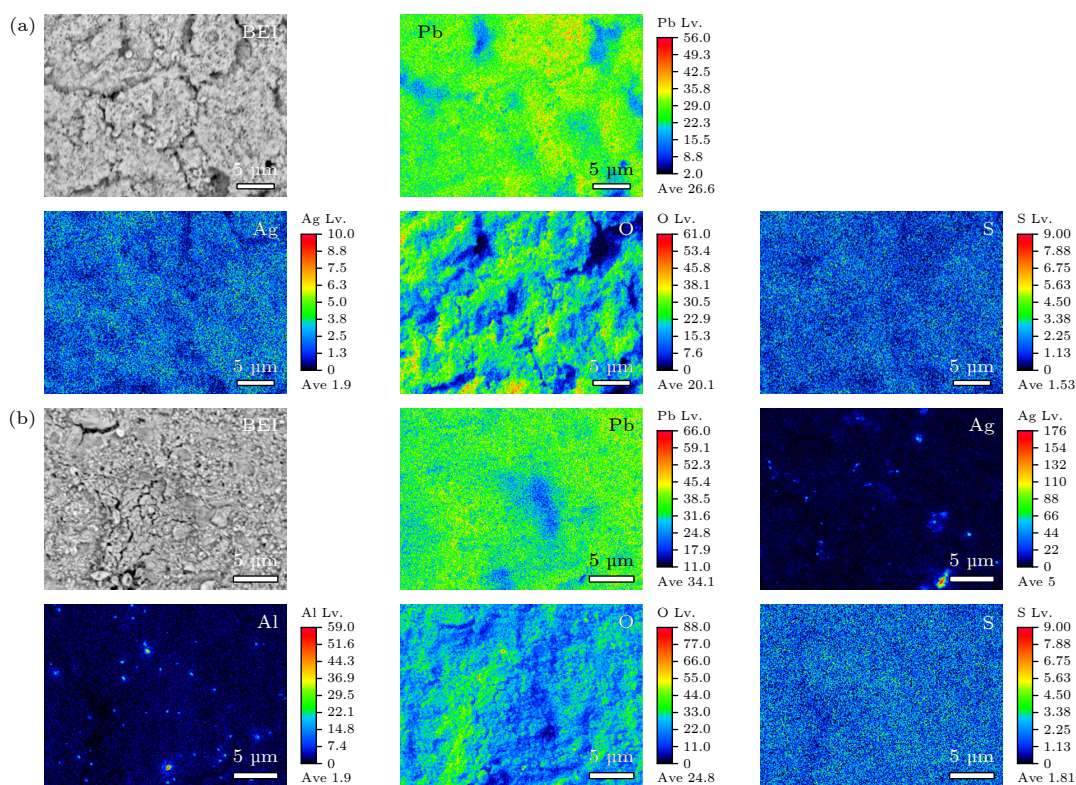


图 5 不同铅合金阳极氧化层的背散射电子图像和元素分布图像 (a) Pb-1%Ag 合金; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金

Fig. 5. Backscattered electron images and elemental distribution images of oxide layers on different lead alloy anodes: (a) Pb-1%Ag alloy; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

3.5 锌电沉积过程中铅的转移行为

在锌电沉积过程中, 铅合金阳极被逐渐腐蚀, 其中部分铅转化为阳极泥沉积于电解槽底部, 另一部分溶解在电解液中或向阴极产品中迁移^[29]. 图 8

给出了锌电沉积过程中电解槽内阳极泥含量随时间的演变, 可以看出, 随着电沉积时间的延长, 以 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金为阳极的两个电解池中阳极泥的总量均逐渐增加, 但是

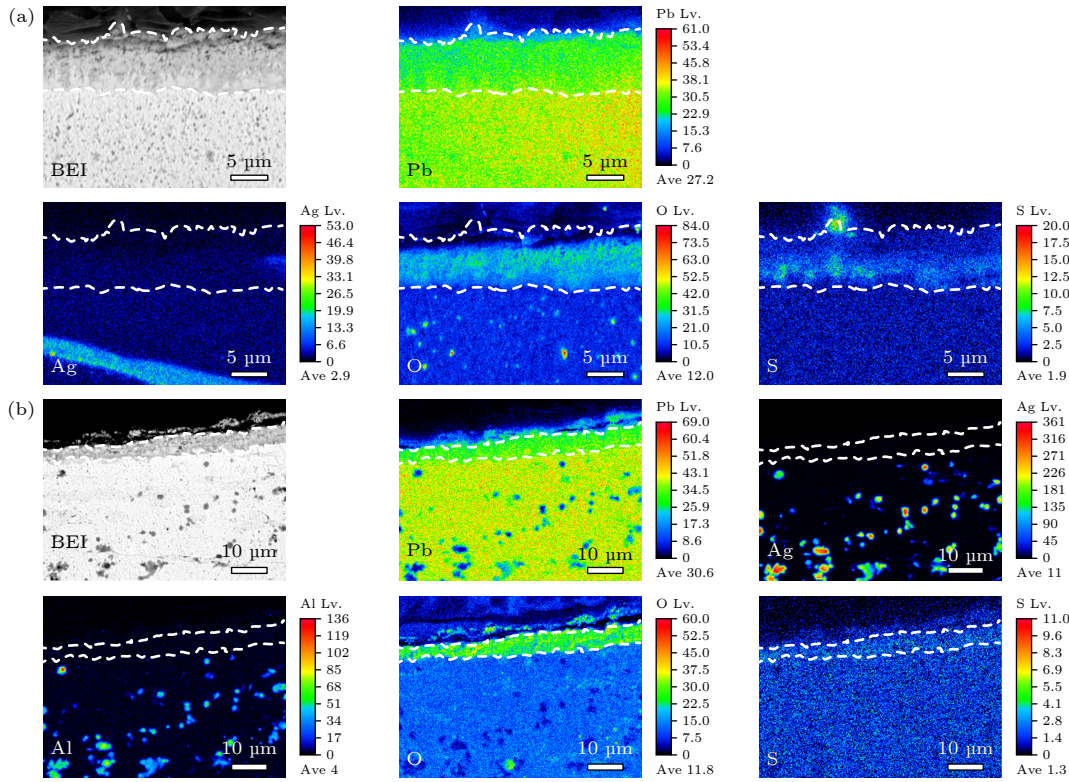


图 6 不同铅合金阳极氧化层纵截面的背散射电子图像和元素分布图像 (a) Pb-1%Ag 合金; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金

Fig. 6. Backscattered electron images and elemental distribution images of longitudinal sections of oxide layers on different lead alloy anodes: (a) Pb-1%Ag alloy; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

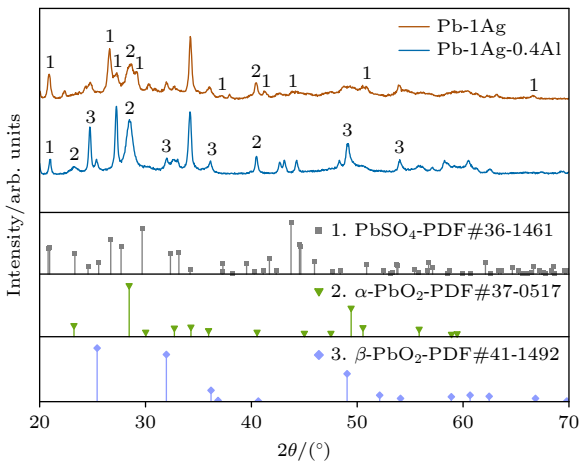


图 7 Pb-1%Ag 合金和Pb-1%Ag-0.4%Al 合金氧化层的XRD 分析

Fig. 7. XRD analysis of oxide layers of Pb-1%Ag alloy and Pb-1%Ag-0.4%Al alloy.

Pb-1%Ag-0.4%Al 合金作为阳极时阳极泥含量增速明显较为缓慢. 电沉积 24 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的电解池中阳极泥产生量为 44.30 g/m², 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的电解池中未检测到阳极泥; 电沉积 72 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的电解池中阳极泥含量显著增加, 而 Pb-

1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的电解池中只观察到少量阳极泥; 电沉积 120 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的电解池中阳极泥产生量为 277.04 g/m², 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的电解池中阳极泥生成量为 84.46 g/m², 相比 Pb-1%Ag 合金阳极减少约 69.5%. 结合图 4—图 6 中两种铅合金阳极在极化过程中的氧化层形貌可知, Pb-1%Ag 合金阳极在电沉积过程中无法在表面形成致密的氧化层, 因而氧化层持续被析氧反应生成的氧气气泡冲刷脱落而形成大量阳极泥; 相较而言, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的氧化层更加致密, 与基体的结合力更强, 因此生成的阳极泥较少.

图 9(a) 给出了以 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金作为阳极进行电沉积过程中电解液中铅含量的演化. 结果表明: 在锌电沉积 24 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的电解液中铅含量为 2.204 mg/L, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的电解液中铅含量为 0.323 mg/L, 较 Pb-1%Ag 合金阳极降低约 85.3%; 随着锌电沉积时间的延长, 电解液中的铅含量逐渐增加, 锌电沉积 120 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的电解液中铅含量为

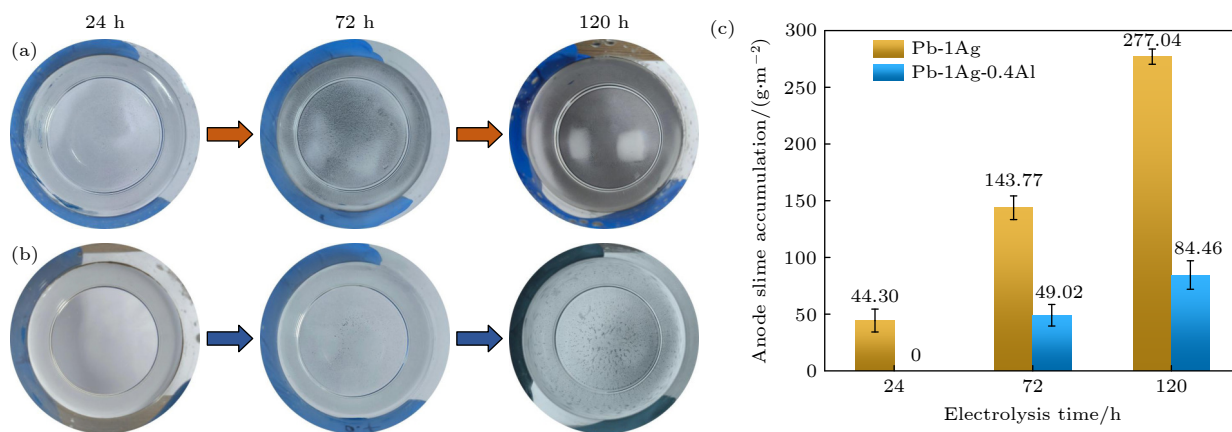


图 8 不同铅合金阳极在锌电沉积过程中阳极泥的累积情况 (a) Pb-1%Ag 合金; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金; (c) 阳极泥的累积量
Fig. 8. Accumulation of anode slime during zinc electrowinning for different lead alloy anodes: (a) Pb-1%Ag alloy; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al alloy; (c) accumulated weight of anode slime.

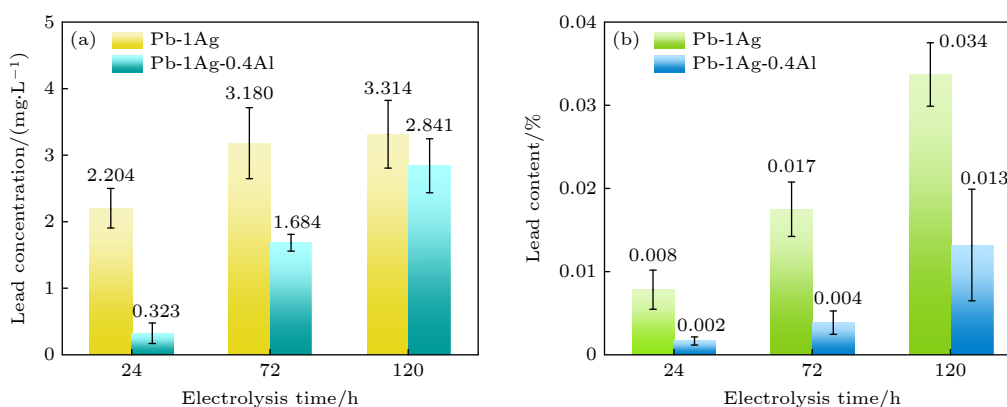


图 9 锌电沉积过程中电解液和阴极产品中铅含量随电沉积时间的演化 (a) 电解液中的铅含量; (b) 锌产品中的铅含量
Fig. 9. Lead content evolution with electrolysis time in the electrolyte and cathode products during the zinc electrodeposition process: (a) In the electrolyte; (b) in the zinc product.

3.314 mg/L, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的电解液中铅含量为 2.841 mg/L, 相比 Pb-1%Ag 合金阳极降低约 14.3%。这说明 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金具有更好的耐腐蚀性能, 有效降低了铅向电解液中溶解的速率。

图 9(b) 给出了以 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金作为阳极进行锌电沉积过程中阴极锌产品中铅含量的演化。在锌电沉积 24 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的阴极锌产品中铅含量为 0.008%, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的阴极锌产品中铅含量仅为 0.002%; 随着锌电沉积时间的延长, 阴极锌产品中的铅含量逐渐增加, 锌电沉积 120 h 后, Pb-1%Ag 合金阳极对应的阴极锌产品中铅含量为 0.034%, 而 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极对应的阴极锌产品中铅含量仅为 0.013%, 相较 Pb-1%Ag 合金阳极降低约 61.8%。换言之,

Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极可以显著降低阴极锌产品中的铅含量, 对于提高产品质量具有重要意义。

4 讨论部分

4.1 Al 元素添加对析氧过电位的影响机理

以往研究表明, Ag 元素的存在有助于诱导具有催化活性的 β -PbO₂ 的形成, 从而降低合金的析氧过电位^[26,30]。结合图 1 给出的 Pb-1%Ag 合金和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的微观组织可见, Al 元素的引入可促进富 (Ag, Al) 核/壳颗粒的形成与共晶 Ag 相的细化, 这有利于提高 Ag 元素分布的均匀性与比表面积。结合图 5—图 7 的 EPMA 和 XRD 分析结果可见, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金氧化层中含有更多的 β -PbO₂, 而 Pb-1%Ag 合金的氧化层主要由 PbSO₄ 组成。与 PbSO₄ 相比, β -PbO₂ 具有更高

的电子导电性、更多孔的结构和更大的表面积^[31]。因此, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金具有更多的析氧活性位点, 相较 Pb-1%Ag 合金具有更低的析氧过电位。

4.2 Al 元素添加对耐蚀性能的影响机理

为了进一步理解 Al 元素添加对 Pb-Ag 合金耐腐蚀性能的影响机理, 对 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金腐蚀氧化层和铅基体界面附近的微观组织进行了 TEM 分析 (见图 10), 结果表明, 在腐蚀层与 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金基体之间存在一个几纳米厚的薄层, 能谱分析发现该薄层主要由 Al 和 O 元素组成。高分辨透射电子显微镜分析结果表明, 该层

的晶面间距约为 0.29 nm (见图 10(g)), 这与 Al₂O₃ 相的晶面间距一致^[32]。已有研究表明, Al₂O₃ 在 H₂SO₄ 溶液中具有优异稳定性^[33]。

图 11 给出了 Pb-1%Ag 和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的循环伏安测试曲线。图中每个峰代表不同的电化学反应行为, O1: Pb 氧化为 PbSO₄ 相; O2: Al 氧化为 Al₂O₃ 相; O3: PbSO₄ 相氧化为 PbO₂ 相以及析氧反应; R1: PbO₂ 相还原为 PbSO₄ 相; R2: PbSO₄ 相还原为 Pb; R3: 析氢反应以及 PbSO₄ 相还原成 Pb。在 Pb-1%Ag 合金的循环伏安正向扫描过程中, 未检测到 Al₂O₃ 相的生成 (图 11(a)); 然而, 在 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金的循环伏安正向

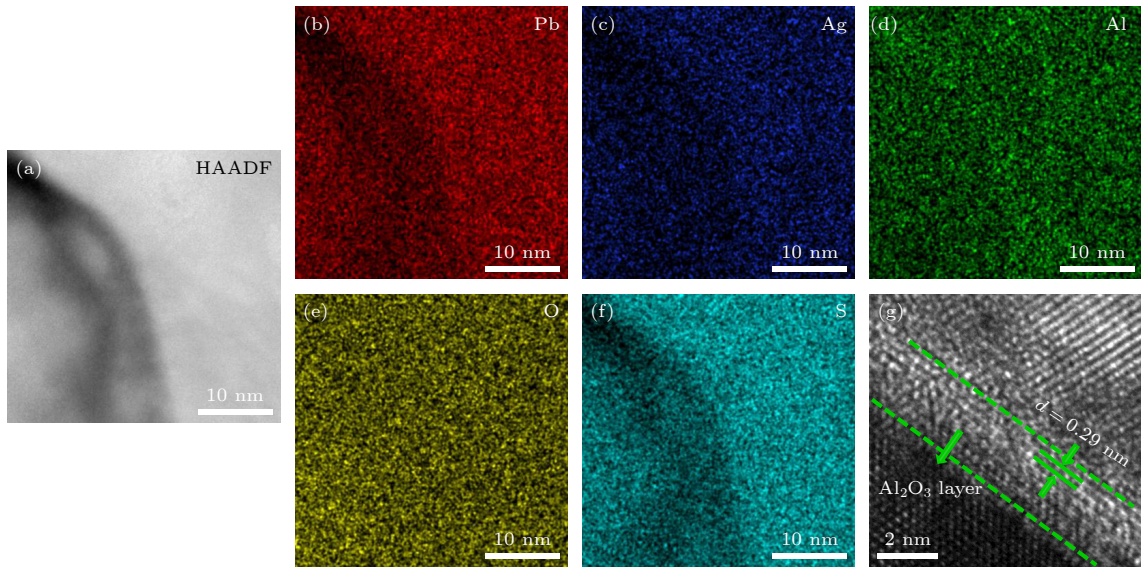


图 10 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金腐蚀氧化层与铅合金基体界面的 TEM 分析结果 (a) 高角环形暗场图像; (b)–(f) 元素分布图像 (b) Pb, (c) Ag, (d) Al, (e) O, (f) S; (g) 界面处的高分辨透射电子显微镜图像

Fig. 10. TEM analysis of the interface between the corrosion oxide layer and the substrate of Pb-1%Ag-0.4%Al alloy: (a) High-angle annular dark field image; (b)–(f) elemental distribution maps of Pb (b), Ag (c), Al (d), O (e), and S (f), respectively; (g) high resolution transmission electron microscopy image at the interface.

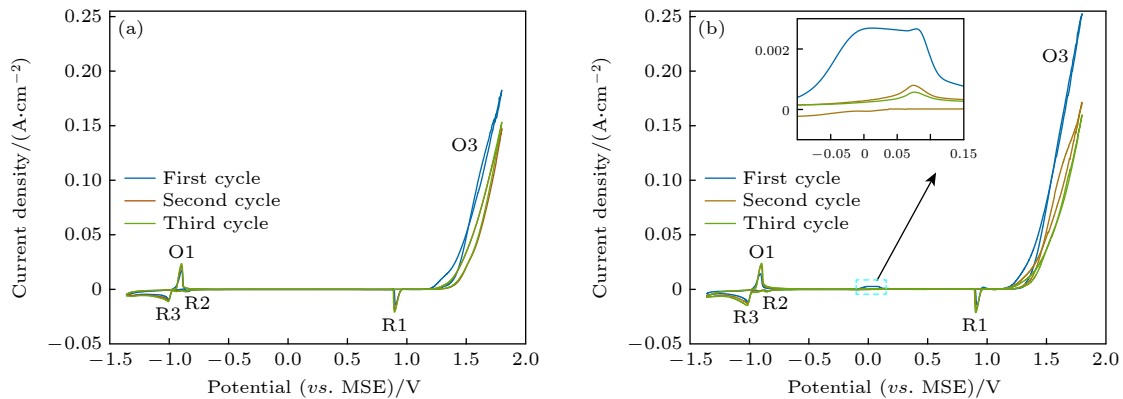


图 11 Pb-1%Ag 合金阳极和 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极的循环伏安曲线 (a) Pb-1%Ag 合金阳极; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极

Fig. 11. Cyclic voltammetry curves of different lead alloy anodes: (a) Pb-1%Ag alloy anode; (b) Pb-1%Ag-0.4%Al alloy anode.

扫描过程中, 出现了 Al_2O_3 相的氧化峰 (图 11(b) 中 O_2 峰), 但其在反向扫描过程中没有出现 Al_2O_3 的还原反应峰, 这进一步证实了 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金阳极极化过程中 Al_2O_3 膜的生成及其在 H_2SO_4 溶液中的稳定性. 因此, 对比 Pb-1%Ag 合金而言, Pb-1%Ag-0.4%Al 合金具有更为优异的耐腐蚀性能.

在电解过程中, 铅合金阳极表面发生的主要反应是析氧反应^[34], 阳极表面生成的氧化层无法长期稳定存在, 而是不断经历生长-脱落-生长的循环过程. 在这个过程中, 阳极氧化膜层/电解液界面上的 O^{2-} 失去电子转变为 O_2 , 析出的氧会在氧化膜层中持续扩散至合金基体/氧化膜层界面^[35], 同时导致合金基体的不断腐蚀^[36]. Pb-1%Ag-0.4%Al 合金表面 Al_2O_3 膜的存在可通过以下机制影响腐蚀过程: 1) Al_2O_3 膜抑制了 O_2 在合金基体/氧化膜层界面处的向内扩散, 从而减轻了合金基体的进一步腐蚀; 2) Al_2O_3 膜的存在提高了氧化层的致密性和与基体的结合强度, 从而使 Pb-1%Ag-0.4%Al 合金具有优异的耐腐蚀性能.

5 结 论

本文通过在 Pb-Ag 合金中引入 Al 元素, 设计研发了一种高耐蚀、低析氧过电位的 Pb-Ag-Al 合金阳极, 探明了 Al 元素添加对 Pb-Ag 合金耐腐蚀性能和析氧过电位的影响机理, 主要结论如下.

1) 在 Pb-Ag 合金中添加 Al 元素可以改变其凝固组织, 显著细化富 Ag 共晶相并促使球形或近球形富 (Ag, Al) 核/壳颗粒的形成.

2) Al 元素的添加能够显著提升 Pb-Ag 合金耐腐蚀性能并降低其析氧过电位. 相较 Pb-1%Ag 合金阳极而言, 采用 Pb-Ag-Al 合金作为阳极电解 120 h 后, 阳极泥生成率降低约 69.5%, 电解液和锌产品中的铅含量分别降低约 14.3% 和 61.8%; 此外, Pb-Ag-Al 合金的析氧电位相较 Pb-Ag 合金阳极下降约 0.023 V.

3) Pb-Ag-Al 合金阳极在电解过程中形成 Al_2O_3 保护膜, 提升氧化层的致密性和与基体的结合强度, 有利于隔绝腐蚀介质对基体的进一步侵蚀, 从而提升阳极材料的耐蚀性能.

4) Al 元素的添加不仅能促使富 Ag 相细化和比表面积增加, 且有助于氧化层中活性 PbO_2 相形成, 从而提高阳极催化活性、降低其析氧过电位.

参考文献

- [1] Yang H T, Liu H R, Guo Z C, Chen B M, Zhang Y C, Huang H, Li X L, Fu R C, Xu R D 2013 *Hydrometallurgy* **140** 144
- [2] Hamula P M, Khalid M K, Janas D, Yliniemi K, Lundström M 2019 *J. Cleaner Prod.* **207** 1033
- [3] Zhong X, Ren Y, Zhang K, Jiang H, Wang R, Xu Z 2024 *Electrochim. Acta* **473** 143472
- [4] Xie Z, Liu Z, Chang J, Qin Y, Tao C 2020 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** 15044
- [5] Zhuang S, Duan N, Xu F 2024 *J. Hazard. Mater.* **470** 134119
- [6] Zhuang S, Xu F, Duan N 2024 *J. Hazard. Mater.* **480** 136259
- [7] Hu C, Liu J, Zhang M, Zeng S, Guo S, Xu L, Yu L 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 1403
- [8] Sorour N, Zhang W, Gabra G, Ghali E, Houlachi G 2015 *Hydrometallurgy* **157** 261
- [9] Wang W, Yuan T, Li R, Zhu X, Li H, Lin W, Li L, Zheng D 2019 *J. Electroanal. Chem.* **847** 113250
- [10] Ye W, Xu F, Jiang L, Duan N, Li J, Zhang F, Zhang G, Chen L 2021 *J. Cleaner Prod.* **284** 124767
- [11] Xiao H, Gao J R, Zhao M, Cheng X R, Xue S F, Wang X X, Chen W W, Jia J F, Wu H S, 2023 *Chin. J. Chem. Phys.* **36** 113
- [12] Li Y J, Li G L, Liu X, Zheng J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 235217 (in Chinese) [李永建, 李国玲, 刘啸, 郑捷 2025 物理学报 **74** 235217]
- [13] Taguchi M, Takahashi H, Nagai M, Aichi T, Sato R 2013 *Hydrometallurgy* **136** 78
- [14] Xu Y, Han Z, Zhu P, Zhou S 2020 *Mater. Today Commun.* **25** 101381
- [15] Lai Y, Jiang L, Li J, Zhong S, Lü X, Peng H, Liu Y 2010 *Hydrometallurgy* **102** 73
- [16] Wang S, Xu D, Zhao S, Liu Y 2023 *Mater. Chem. Phys.* **296** 127156
- [17] Zhou S, Duan J, Xu Y, Zhang D, Li T, Liu J, Wang P, Cao Y 2022 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **33** 17223
- [18] Wang X, Wang J, Tong X, Wu S, Wei J, Chen B, Xu R, Yang L 2023 *Mater. Today Phys.* **35** 101068
- [19] Su S, Wang X, Yang L, Liu T, Wang J, Xu R 2025 *Nanoscale* **17** 3243
- [20] Ivanov I, Stefanov Y, Noncheva Z, et al. 2000 *Hydrometallurgy* **57** 109
- [21] Alamdari E K, Darvishi D, Samadi Khoshkhou M, Javid F A, Marashi S P H 2012 *Hydrometallurgy* **119–120** 77
- [22] Clancy M, Bettles C J, Stuart A, Birbilis N 2013 *Hydrometallurgy* **131–132** 144
- [23] Tao Y, Luo K, Chang L, Chen B, Huang H, He Y, Guo Z 2022 *J. Solid State Electrochem.* **26** 2555
- [24] Rerolle C, Wiart R 1995 *Electrochim. Acta* **40** 939
- [25] McGinnity J J, Nicol M J 2014 *Hydrometallurgy* **144–145** 133
- [26] Zou C, Wang Z, Xie Z, Zhong X, Yin Y, Zhang K, Xu Z 2025 *Electrochim. Acta* **536** 146811
- [27] Zhong X C, Jiang L X, Lv X J, Lai Y Q, Li J, Liu Y X 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 378 (in Chinese) [钟晓聪, 蒋良兴, 吕晓军, 赖延清, 李劼, 刘业翔 2015 金属学报 **51** 378]
- [28] Xu R D, Huang L P, Zhou J F, Zhan P, Guan Y Y, Kong Y 2012 *Hydrometallurgy* **125–126** 8
- [29] Nicol M, Akilan C, Tjandrawan V, Gonzalez J A 2017 *Hydrometallurgy* **173** 178
- [30] Pavlov D, Rogachev T 1986 *Electrochim. Acta* **31** 241
- [31] Hakimi F, Rashchi F, Dolati A, Astaraei F R 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** D617

- [32] Yamaguchi G, Okuniya M, Ono S 1969 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** 2247
- [33] Saeedikhani M, Javidi M, Yazdani A 2013 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** 2551
- [34] Zhang W, Haskouri S, Houlachi G, Ghali E 2019 *Corros. Rev.* **37** 157
- [35] Pavlov D, Dinev Z 1980 *J. Electrochem. Soc.* **127** 855
- [36] Monahov B, Pavlov D 1993 *J. Appl. Electrochem.* **23** 1244

Effect of alloying element Al on the microstructure and properties of Pb-Ag alloy anodes*

ZHANG Yuhang¹⁾²⁾ HAN Binghao¹⁾²⁾ JIANG Hongxiang^{1)2)†}

ZHANG Lili¹⁾²⁾ ZHAO Jiuzhou¹⁾²⁾ HE Jie¹⁾²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

2) (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 30 December 2025; revised manuscript received 19 January 2026)

Abstract

Lead-silver alloys have been extensively used as anode material for the nonferrous metal electrowinning. In the electrowinning process, the electrolyte is usually sulfuric acid solution, and the oxygen evolution reaction takes place at the anode, which leads to the corrosive and oxidizing conditions. There are some challenges when conventional lead and lead alloy anodes are used for electrowinning. One is that high oxygen evolution overpotential increases the cell voltage and leads to a low electrowinning efficiency. Besides, the severe corrosive environment caused by acidic electrolytes extremely reduces the service lifetime of the lead anode and promotes lead contamination in the cathode and environment. With increasing requirements for anode service life, energy conservation, environmental protection and product quality, the demand for anode materials with high corrosion resistance and low oxygen evolution overpotential is becoming increasingly urgent. This study constructs an anode alloy by adding Al element into Pb-1%Ag (weight percent) alloy. The zinc electrowinning experiments, microstructure characterization, and electrochemical performance testing have been carried out with the developed Pb-Ag-Al alloy and the widely used Pb-1%Ag (weight percent) alloy. The results indicate that the addition of Al into Pb-Ag alloy modifies its solidification pathway, significantly refines the Ag-rich eutectic phase and promotes the formation of spherical or near-spherical core/shell (Ag, Al)-rich particles. Compared to the Pb-Ag alloy anode which has been widely used in industry, the Pb-Ag alloy with Al addition not only enhances the corrosion resistance, but also reduces its oxygen evolution overpotential. When the Pb-Ag-Al alloy is used as anode for 120 h electrolysis, the generation rate of anode slime is decreased by about 69.5%, and the lead content in the electrolyte and zinc product are decreased by about 14.3% and 61.8%, respectively. Besides, the oxygen evolution potential of Pb-Ag-Al alloy decreases by approximately 0.023 V. The underlying mechanism of Al addition was clarified by microstructure characterization and electrochemical tests. It demonstrates that a thin and dense Al₂O₃ protective film forms during zinc electrodeposition process when the Pb-Ag-Al alloy is used as anode material, which is responsible for the improvement of corrosion resistance performance and the reduction of anode slime. The formation of spherical or nearly spherical (Ag, Al)-rich phase and the transformation of PbSO₄ to active PbO₂ phases in the oxide layer increase the catalytic activity of the alloy, and thus reduces its oxygen evolution overpotential.

Keywords: zinc electrowinning, anode, corrosion resistance, oxygen evolution overpotential, energy saving

DOI: [10.7498/aps.75.20251783](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251783)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251783](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251783)

* Project supported by the Space Application System of China Manned Space Program (Grant Nos. KJZ-YY-NCL0605, KJZ-YY-NCL-1-02, KJZ-YY-NCL06) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52174280).

† Corresponding author. E-mail: hxjiang@imr.ac.cn

合金化元素Al对Pb-Ag合金阳极组织及性能的影响

张宇航 韩冰皓 江鸿翔 张丽丽 赵九洲 何杰

Effect of alloying element Al on the microstructure and properties of Pb-Ag alloy anodes

ZHANG Yuhang HAN Binghao JIANG Hongxiang ZHANG Lili ZHAO Jiuzhou HE Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080807 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251783

CSTR: 32037.14.aps.75.20251783

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251783>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微合金化元素La对经Al-5Ti-1B处理的Al-Mg合金凝固组织影响

Influence of micro-alloying element La on solidification microstructure of Al-Mg alloy inoculated with Al-5Ti-1B

物理学报. 2026, 75(1): 080807 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251122>

微量Mg及热处理对Al-7Si合金组织和性能的影响

Effect of trace Mg and heat treatment on microstructure and properties of Al-7Si alloy

物理学报. 2025, 74(18): 186403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250776>

合金元素Sn, Nb对锆合金腐蚀氧化膜相稳定性影响的第一性原理研究

First-principles study on effects of alloying elements Sn and Nb on phase stability of corrosion oxide films of zirconium alloys

物理学报. 2024, 73(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240602>

600 °C高温钛合金燃烧组织演变及机理

Evolution and mechanism of combustion microstructure of 600 °C high temperature titanium alloy

物理学报. 2023, 72(16): 166102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230396>

NaCu₅S₃复合Ni_xFe-LDH的结构对水解氧析出性能的影响

Effect of NaCu₅S₃ composite Ni_xFe-LDH structure on hydrolysis oxygen evolution performance

物理学报. 2023, 72(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230146>

微量稀土La对Al-7%Si-0.6%Fe合金组织与性能的影响

Effect of trace rare earth La on microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy

物理学报. 2024, 73(7): 076401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231939>