



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102433581 B

(45) 授权公告日 2014.06.18

(21) 申请号 201110397389.4

CN 101538724 A, 2009.09.23, 全文.

(22) 申请日 2011.12.05

Bin Sun 等. "Multilayered

(73) 专利权人 昆明理工恒达科技股份有限公司
地址 650101 云南省昆明市高新区昌源北路
1299 号

microstruture of a Pb-Sn alloy obtained by electrochemical deposition". 《Surface & Coating Technology》. 2005, 第 191 卷 (第 2-3 期), 175-180.

(72) 发明人 郭忠诚 陈步明 李学龙

Huang Hui 等. "Effect of added cobalt ion on copper electrowining from sulfate bath using doped polyaniline and Pb-Ag anodes". 《Transactions of Nonferrous Metals Society of China》. 2010, 第 20 卷 s55-s59.

(74) 专利代理机构 昆明正原专利商标代理有限公司 53100

代理人 陈左

审查员 李丽

(51) Int. Cl.

C25D 17/10 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102212849 A, 2011.10.12, 权利要求 1-5, 说明书第【0020】-【0024】.

WO 2010144509 A2, 2010.12.16, 权利要求 1-22.

CN 1508294 A, 2004.06.30, 全文.

CN 101343758 A, 2009.01.14, 权利要求 1-2.

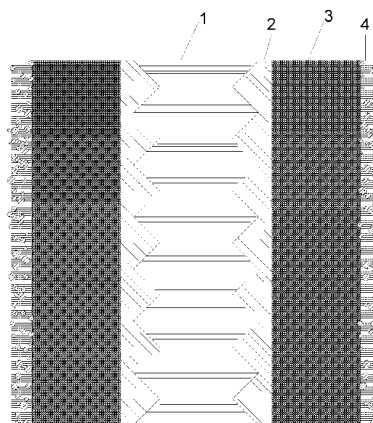
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法

(57) 摘要

一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法,包括:电沉积铅银合金、电沉积铅银锡铋钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层、挤压或爆炸喷涂活性颗粒、轧制、成品板。采用本发明的工艺和方法制得轻质金属基复合电极材料的使用能显著的降低电解槽电压,降低能耗;同时镀层和基体的结合力强、电极使用寿命长。



1. 一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法,其特征在于采用直流或者脉冲电沉积的方法在纯铝或者铝合金基体上制备铅-银基或者铅-锡基多元复合镀层,步骤如下:

(1) 铝质基体经除油处理后浸锌;

(2) 浸锌层上电沉积铅银合金层,电沉积铅-银合金的工艺条件:醋酸铅 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 180 ~ 300g/L; 氟硼酸(HBF_4) 150 ~ 250ml/L; 四氟硼酸银(AgBF_4) 1 ~ 10g/L; 硼酸(HBO_3) 3 ~ 20g/L; 明胶 1 ~ 10g/L; 温度 25 ~ 60°C; 阴极电流密度 0.5 ~ 4A/dm²; 时间 7 ~ 9h;

(3) 在步骤(2)制得的铅银合金层上电沉积铅银锡铈钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层,电沉积铅银锡铈钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层的工艺条件:甲基磺酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 100 ~ 200g/L; 甲基磺酸 CH_3SO_3 30 ~ 80ml/L; 甲基磺酸亚锡 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 ~ 20g/L; 甲基磺酸银 AgCH_3SO_3 1 ~ 20g/L; 柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 80 ~ 180g/L; 甲基磺酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 ~ 10g/L; 酒石酸铈钾 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 ~ 10g/L; 添加剂 1 ~ 10g/L; 二氧化铈(CeO_2) 1 ~ 10 g/L; 碳化硅(SiC) 20 ~ 30 g/L; 碳化钨(WC) 10 ~ 20 g/L; 聚苯胺(PANI) 1 ~ 10 g/L; 温度 25 ~ 40°C; 阴极电流密度 0.5 ~ 4A/dm²; 时间 45 ~ 75h;

(4) 将活性颗粒通过挤压或爆炸喷涂嵌入步骤(3)处理制得的阳极中得到复合镀层阳极板;

(5) 将步骤(4)得到的复合镀层阳极板用两辊或四辊轧机压延到所需厚度的复合板;

步骤(3)的添加剂选自聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、OP 乳化液、明胶、乙二胺四乙酸、甲醛或脲中的至少一种;

步骤(4)的挤压或爆炸喷涂复合用活性颗粒为 WC、SiC、ZrO₂、CeO₂、TiO₂ 或银包玻璃微珠的一种或几种,其尺寸为 1 ~ 1000μm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法,其特征在于:所说的铝质基体是纯铝板、铝棒或铝合金板,其厚度 2 ~ 5 毫米,浸锌前经过压花处理,花纹深度 0.3 ~ 0.5 毫米,花纹宽度 1.0 ~ 2.0 毫米。

一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法，具体涉及一种电解有色金属用复合阳极材料的制备方法。

背景技术：

[0002] 在湿法提取锌、铜、镍、钴、锰、铬等金属过程中，阳极材料目前仍使用铅及铅合金，其缺点是：槽电压高（3.4 ~ 3.8V），电流效率低（75 ~ 88%），电积过程能耗高（3400 ~ 4200 度 / 吨锌），阳极使用寿命短（0.5 ~ 1 年），阳极铅易溶解而进入阴极产品中，导致阴极产品质量下降。为了降低锌、铜、镍、钴、锰、铬等电积的能耗及防止阳极铅对阴极产品的污染，国内外对上述金属电积过程用不溶性阳极进行了深入研究和开发。综合国内外目前的研究和使用情况，主要有以下五类：

[0003] 1、含银 0.5-1.0% 的铅银合金阳极，制造工艺简单，但由于含银较高而造价较高。Pb-Ag-Ca 三元合金阳极和 Pb-Ag-Ca-Sr 四元合金极板具有强度高、耐腐蚀、使用寿命长、造价低、使用时表面形成的 PbO₂ 及 MnO₂ 较致密，析出锌含铅低、降低电能消耗等优点，但其制造工艺较为复杂，且变质元素在铅合金中分布的均匀性难以控制。

[0004] 2、钛基表面涂 / 镀尺寸稳定阳极：此类阳极是以钛 Ti 为基体，表面涂覆贵金属或其氧化物，但是这种阳极存在以下不足：(1) 采用钛基体，电极成本高；(2) 由于电解生产中贵金属涂层溶解和基体钛的钝化，导致电极的寿命短；(3) 在电积溶液中，杂质离子，如锰，氧化后以氧化物态在阳极的沉积降低了涂覆贵金属层的作用。

[0005] 3、新型惰性二氧化铅阳极：此电极的制备，通常选用钛、石墨、塑料和陶瓷等为基体材料，通过基体表面粗化处理、涂镀底层、 α -PbO₂ 中间层以及电镀 β -PbO₂ 等基本过程，镀制得到 PbO₂ 电极。但这样电镀制得的 PbO₂ 电极作为不溶性阳极，在使用中会出现以下问题：(1) PbO₂ 沉积层与电极表面结合不紧密或沉积层不均匀；(2) PbO₂ 沉积层多孔且粗糙，内应力大；(3) PbO₂ 沉积层易剥落或腐蚀，寿命不长。而掺杂含氟树脂和 / 不活泼的颗粒 PbO₂ 电极用在有色金属电积中的槽电压高。

[0006] 4、以轻金属铝为内芯与外层铅合金通过熔铸或电镀的形式来互溶得到的阳极存在以下问题：一是解决不了铅合金液的流动性以及大尺寸阳极板局部可能出现的孔洞；二是镀层会出现一些晶界缝隙，电解时产生的氧气透过镀层的晶界缝隙氧化铝基体，形成导电性差的三氧化二铝膜层，恶化阳极性能。

[0007] 5、表面改性阳极：铅阳极表面处理在锌电解中受到越来越多的研究者重视，它能增大阳极的比表面积、减小阳极的腐蚀速率、改善阳极的物化性能以及降低阳极泥的数量等优点。在喷丸和喷砂强化、KMnO₄ 溶液化学、KF 溶液电化学、涂覆催化活性物质的海绵钛颗粒挤压以及多孔阳极处理等研究领域得到成功应用。但仍然解决不了铅基易弯曲，导致短路，降低电流效率和阳极寿命等现象。

[0008] 另外，随着锌资源的不断开采，高品质的锌精矿越来越少，富含杂质的难冶锌精矿逐渐增多，以往不太放心使用的各种含锌物料也进入了回收运用流程。不少国内外高氯锌

精矿以及锌氧粉的购入和运用,造成生产经济技术指标严重下滑的主要原因之一。实验证明,电解液含氯超过 1000mg/L,氯离子将腐蚀阳极,阳极被氧化为氯酸盐,极板变薄、穿孔,寿命大大缩短。因此,寻找一种耐腐蚀、高导电、抗变形、长寿命的新型节能惰性阳极材料用在有色金属电积的工业化生产中具有重要的实际价值。

[0009] Rashkov 和 Dobrev 等人研究发现 Pb-0.5% Co 阳极具有和 Pb-1% Ag 阳极相同的耐腐蚀性,而且 Pb-0.5% Co 阳极的析氧过电位低于 Pb-1% Ag 阳极;Co 含量为 3%时,阳极析氧过电位比 Pb-1% Ag 阳极低 0.08 ~ 0.1V。但是钴在铅熔体中熔点极微,根据 H. Schenck 的测定,1550℃的富铅液相中钴含量仅为 0.33%,这就极大地限制了它的应用。

[0010] 有资料表明,在不降低电流效率的条件下,电解液含适量钴,可降低阳极电势,减轻阳极的腐蚀;同样,电解液含适量铈,可降低电解液中游离的氯离子,减轻阳极的腐蚀。

[0011] 采用轧制的方法来制备阳极板,就可以不要求合金具有足够低的熔点和熔化后足够好的流动性,从而可以降低阳极板的孔隙率,提高阳极板的寿命;并且铝板和铅合金都具有较好的延展性,解决了他们之间可能存在的局部结合不牢固的缺点。而采用直流或者脉冲电沉积的方法来制备阳极板,可以保证铅合金各元素成分分布的均匀性。

发明内容:

[0012] 本发明的目的是为了克服上述现有技术存在的缺点,提供一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法,其制得的复合阳极具有好的电催化活性、结合力好和电极寿命长等优点。

[0013] 本发明通过以下技术方案来实现:

[0014] 一种有色金属电积用新型阳极材料的制备方法,采用直流或者脉冲电沉积的方法在纯铝或者铝合金基体上制备铅-银基或者铅-锡基多元复合镀层新型阳极板,包括将铝质基体经淬火、除油和增表处理、在基体材料上浸锌、再电沉积铅银合金层、然后电沉积多元合金复合镀层、挤压或爆炸喷涂活性颗粒,最后轧制获得有色金属电积用新型阳极,具体按如下步骤制备:

[0015] (1) 电极基体的增表处理是对铝基体进行压花处理,花纹深度 0.3 ~ 0.5 毫米,花纹宽度 1.0 ~ 2.0 毫米。

[0016] (2) 浸锌后电沉积铅-银合金,其工艺条件:醋酸铅 $Pb(AC)_2$ 180 ~ 300g/L;氟硼酸 (HBF_4) 150 ~ 250ml/L;四氟硼酸银 ($AgBF_4$) 1 ~ 10g/L;硼酸 (HBO_3) 3 ~ 20g/L;明胶 1 ~ 10g/L;温度 25 ~ 60℃;阴极电流密度 0.5 ~ 4A/dm²,时间 7 ~ 9h;

[0017] (3) 将步骤(2)处理制得的基板电沉积铅银锡铈钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层,其工艺条件:甲基磺酸铅 $Pb(CH_3SO_3)_2$ 100 ~ 200g/L;甲基磺酸 CH_3SO_3 30 ~ 80ml/L;甲基磺酸亚锡 $Sn(CH_3SO_3)_2$ 1 ~ 20g/L;甲基磺酸银 $AgCH_3SO_3$ 1 ~ 20g/L;柠檬酸三钠 ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot H_2O$) 80 ~ 180g/L;甲基磺酸钴 $Co(CH_3SO_3)_2$ 1 ~ 10g/L;酒石酸铈钾 $C_4H_4O_6K(SbO) \cdot 2H_2O$ 1 ~ 10g/L;添加剂 1 ~ 10g/L;二氧化铈 (CeO_2) 1 ~ 10g/L;碳化硅 (SiC) 20 ~ 30g/L;碳化钨 (WC) 10 ~ 20g/L;聚苯胺 (PANI) 1 ~ 10g/L;温度 25 ~ 40℃;阴极电流密度 0.5 ~ 4A/dm²,时间 45 ~ 75h。

[0018] (4) 挤压或爆炸喷涂活性颗粒:将活性颗粒通过挤压或爆炸喷涂嵌入步骤(3)处理制得的阳极中,制成新型阳极板;所述有色金属电积用新型阳极的铝基体外由内至外

依次为浸锌层、铅基合金层、铅基多元合金复合镀层、包括 WC、SiC、ZrO₂、CeO₂、TiO₂ 或银包玻璃微珠等的活性颗粒层。

[0019] (5) 轧制 :将步骤 (4) 所得的新型阳极毛坯板,用两辊或四辊轧机将毛坯板压延到所需厚度。

[0020] 所述的铝基体为铝质基体是纯铝板、铝棒或铝合金板,其厚度 3 ~ 5 毫米,且板是经过压花处理,花纹深度 0.3 ~ 0.5 毫米,花纹宽度 1.0 ~ 2.0 毫米。

[0021] 所述的活性颗粒为 WC、SiC、ZrO₂、CeO₂、TiO₂ 或银包玻璃微珠的一种或几种,其尺寸为 1 ~ 1000 μ m。

[0022] 所述的添加剂选自聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、OP 乳化液、明胶、乙二胺四乙酸、甲醛或脲中的至少一种。

[0023] 本发明相比现有技术具有如下优点 :

[0024] 1、以铝质板为基材采用直流或者脉冲电沉积的方法制备复合阳极材料,此复合材料是由层状和颗粒增强复合形成 ;

[0025] 2、本复合阳极板采用直流或者脉冲复合电沉积的方法,可以改善合金成分的均匀性,以及具有催化活性微纳米颗粒嵌入镀层的问题,从而可以显著的降低阳极板在电解过程中的槽电压,提高阳极板的寿命,尤其是在锌电解液高氯强酸中具有寿命长优点 ;

[0026] 3、本发明所选用的添加剂具有稳定镀液、细化镀层晶粒、扩宽阴极极化区域和提高微粒与镀液的润湿能力的功能。

[0027] 4、本发明获得的新型阳极在原有技术的基础上在电极表面引入了活性颗粒 WC、SiC、ZrO₂、CeO₂、TiO₂ 和银包玻璃微珠粒子,具有较强的耐酸和耐碱腐蚀性,制备的阳极与传统的阳极相比在强酸溶液中具有寿命长优点 ;

[0028] 5、依照本发明制备的轻质金属基复合阳极,用在有色电积过程中,具有导电性好、稳定性高,解决了公知的单纯以铅合金为外层时存在的变形问题。同时这种新型阳极在含高氯和锰离子的锌电解液电解过程中减少阳极泥的产生和使铅在电解液中溶解量的减少 ;

[0029] 6、对铝板进行压花处理,极大地提高了基体表面的粗糙度,使基体与镀层结合的更牢固。

[0030] 7、本发明的制备方法简单、电极价格低廉,可以替代原有工艺的铅阳极。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明有色金属电积用新型阳极的结构示意图。

[0032] 图 1 中 :1- 压花处理的铝基体 ;2- 铅银合金中间层 ;3- 铅银钴多元合金复合镀层 ;4- 铅银钴多元合金和活性颗粒复合镀层。

具体实施方式

[0033] 实施例 1

[0034] 在铝质基体上多脉冲复合电沉积阳极,其铝板加工成 220mm×140mm×8mm 试样。工艺流程为 :浸锌→电沉积铅银合金→电沉积 [铅银锡锑钴 - 二氧化铈 - 碳化硅 - 碳化钨 - 聚苯胺多元合金复合镀层]Pb-Ag-Sn-Sb-Co-CeO₂-SiC-WC-PANI →复合 ZrO₂ 颗粒→轧

制→校平→剪切→成品板。

[0035] 所述电沉积铅银合金的工艺条件:醋酸铅 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 250g/L;氟硼酸 (HBF_4) 180ml/L;四氟硼酸银 (AgBF_4) 2g/L;硼酸 (HBO_3) 100g/L;明胶 5g/L;温度 40℃;阴极电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$;电沉积 8h。

[0036] 所述电沉积铅银锡锑钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层的工艺条件:甲基磺酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 100g/L;甲基磺酸 CH_3SO_3 40ml/L;甲基磺酸亚锡 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 5g/L;甲基磺酸银 AgCH_3SO_3 2g/L;柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100g/L;甲基磺酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 2g/L;酒石酸锑钾 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2g/L;乙二胺四乙酸 2g/L;温度 40℃;阴极电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$;电沉积时间 48h。

[0037] 所述的 ZrO_2 颗粒大小为 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 。在电积锌镀液体系 ($\text{Zn}^{2+}50\text{g}/\text{L}$, H_2SO_4 150g/L, $\text{Mn}^{2+}12\text{g}/\text{L}$, $\text{Cl}^-800\text{mg}/\text{L}$, 温度为 35℃) 应用中,与传统的铅合金 $\text{Pb}-0.8\% \text{Ag}$ 阳极板相比,该铝质基体上多脉冲复合电沉积阳极的槽电压降低 12%,腐蚀率减少 40%。

[0038] 实施例 2

[0039] 在铝质基体上直流复合电沉积阳极,其铝板加工成 $220\text{mm} \times 140\text{mm} \times 8\text{mm}$ 试样。工艺流程为:浸锌→电沉积铅银合金→电沉积 [铅银锡锑钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层] $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{Sn}-\text{Sb}-\text{Co}-\text{CeO}_2-\text{SiC}-\text{WC}-\text{PANI}$ →复合 TiO_2 颗粒→轧制→校平→剪切→成品板。

[0040] 所述电沉积铅银合金的工艺条件同实施例 1

[0041] 所述电沉积铅银锡锑钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层的工艺条件:甲基磺酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 100g/L;甲基磺酸 CH_3SO_3 40ml/L;甲基磺酸银 AgCH_3SO_3 2g/L;甲基磺酸亚锡 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 4g/L;柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100g/L;甲基磺酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 2g/L;硫脲 1g/L;PVP0.2g/L;温度 25℃;阴极电流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$;电沉积时间 72h。

[0042] 所述的 TiO_2 颗粒大小为 $500 \sim 700 \mu\text{m}$ 。在电积锌镀液体系 ($\text{Zn}^{2+}50\text{g}/\text{L}$, H_2SO_4 150g/L, $\text{Mn}^{2+}12\text{g}/\text{L}$, $\text{Cl}^-800\text{mg}/\text{L}$, 温度为 35℃) 应用中,与传统的铅合金 $\text{Pb}-0.8\% \text{Ag}$ 阳极板相比,该铝质基体上多脉冲复合电沉积阳极的槽电压降低 15%,腐蚀率减少 80%。

[0043] 实施例 3

[0044] 在铝质基体上多脉冲复合电沉积阳极,其铝板加工成 $220\text{mm} \times 140\text{mm} \times 8\text{mm}$ 试样。工艺流程为:浸锌→电沉积铅银合金→电沉积 [铅银锡锑钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层] $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{Sn}-\text{Sb}-\text{Co}-\text{CeO}_2-\text{SiC}-\text{WC}-\text{PANI}$ →复合 CeO_2 颗粒→轧制→校平→剪切→成品板。

[0045] 所述电沉积铅银合金的工艺条件同实施例 1

[0046] 所述电沉积铅银锡锑钴-二氧化铈-碳化硅-碳化钨-聚苯胺多元合金复合镀层的工艺条件:甲基磺酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 100g/L;甲基磺酸 CH_3SO_3 40ml/L;甲基磺酸银 AgCH_3SO_3 2g/L;柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100g/L;甲基磺酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 2g/L;酒石酸锑钾 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2g/L;明胶 1g/L;硫脲 0.8g/L;温度 35℃;阴极电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$;电沉积时间 56h。

[0047] 所述的 CeO_2 颗粒大小为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 。在电积锌镀液体系 ($\text{Zn}^{2+}50\text{g}/\text{L}$, H_2SO_4 150g/L, $\text{Mn}^{2+}12\text{g}/\text{L}$, $\text{Cl}^-1000\text{mg}/\text{L}$, 温度为 35℃) 应用中,与传统的铅合金 $\text{Pb}-0.8\% \text{Ag}$ 阳极板相

比,该铝质基体上多脉冲复合电沉积阳极的槽电压降低 12%,腐蚀率减少 90%。

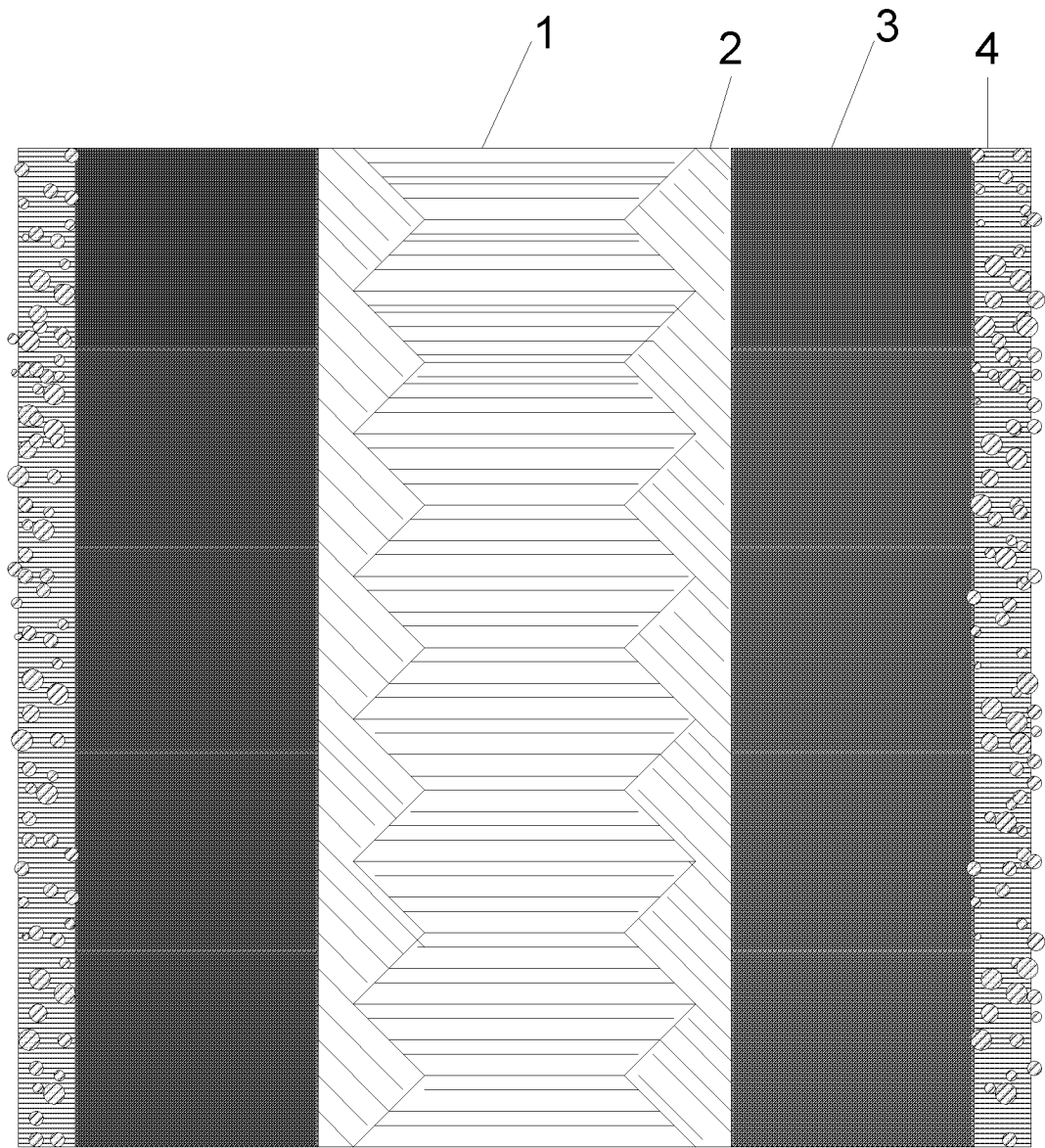


图 1