

文章编号:1673-9981(2008)02-0115-04

电沉积 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的研究

黄惠, 许金泉, 郭忠诚

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 对电沉积 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的组成、表面微观形态及电化学性能进行了研究。结果表明: Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合镀层的相结构为结晶态; 加入 CeO₂ 能使镀层的晶粒变细, 但不利于 WC 和 ZrO₂ 的沉积; Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的析氧活化性好。

关键词: 电沉积; Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料; 表面微观形态; 结构; 性能

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

电沉积是一种表面增强技术, 通过共沉积金属及非金属微粒可获得复合材料^[1-4]。近十年来, 电沉积技术逐渐受到人们的关注并被广泛应用在机械、汽车、电子和航空等领域中。

目前, 有关新型惰性阳极材料和复合阳极材料的研究已有很多报道^[5-16], 但在铝基体上制备 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的研究尚未见报道。本文采用电化学的方法在铝基体上制备 Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag 和 Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ 复合电极材料, 并对 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合材料的结构、相组成及电化学性能进行了研究。

1 试验部分

1.1 试料

试验选用 20mm×45mm 的铝合金片作基体材料, 铝的阳极氧化时选用纯铅板作阴极, 复合镀铅时选用纯铅板作阳极。

1.2 仪器

普林斯顿应用研究中心研制的 PARSTAT 2263 型电化学综合测试仪、日本岛津产的 EPMA-1600 型电子探针及德国产的 D8 Advance 型 X 射线

衍射仪。

1.3 复合阳极材料的制备工艺及条件

制备工艺: 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。

工艺条件: 镀液温度 20℃、电流密度 1.5 A/dm²、电镀时间 2 h、搅拌方式为磁力搅拌。

1.4 镀液组成

电镀溶液中各物质的含量为: 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, ZrO₂ (粒度 2μm) 50 g/L, WC (粒度 3μm) 40 g/L, Ag 粉 (粒度 15μm) 3~4 g/L, CeO₂ (粒度 1μm) 10~20 g/L。

2 结果与讨论

2.1 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的表面形貌

图 1 为 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的表面形貌。从图 1(b) 可以看出: 在复合电沉积的镀液中加入银粉, 所得到的 Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag 复合材料的表面晶粒粒度有一定的减小, 并且有从块状向层状结构过渡的趋势; Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag 复合材

收稿日期: 2007-10-19

作者简介: 黄惠(1977-), 女, 云南昆明人, 博士研究生。

料表面比 Al/Pb-WC-ZrO₂ 复合材料表面光滑、平整。从图 1(c)可以看出,在复合电沉积镀液中加入 CeO₂ 固体微粒,得到的 Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ 复合材料表面的晶粒较为细小。这是因为 CeO₂ 的导

电能力较差,在阴极表面会产生屏蔽作用,使阴极的有效表面积减小,增大了阴极的极化,从而达到细化晶粒的效果。

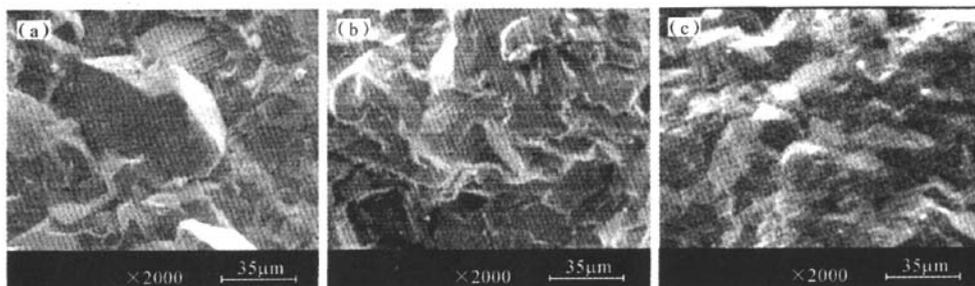


图 1 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的表面形貌(2000×)

(a) Al/Pb-WC-ZrO₂; (b) Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag; (c) Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂

Fig. 1 Surface morphology of a series of Al/Pb-WC-ZrO₂ composite electrodes

2.2 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的相结构及组成

用 X-射线衍射对 Al/Pb-WC-ZrO₂, Al/Pb-WC-

ZrO₂-Ag 及 Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂ 复合电极材料进行相结构分析,如图 2 所示。

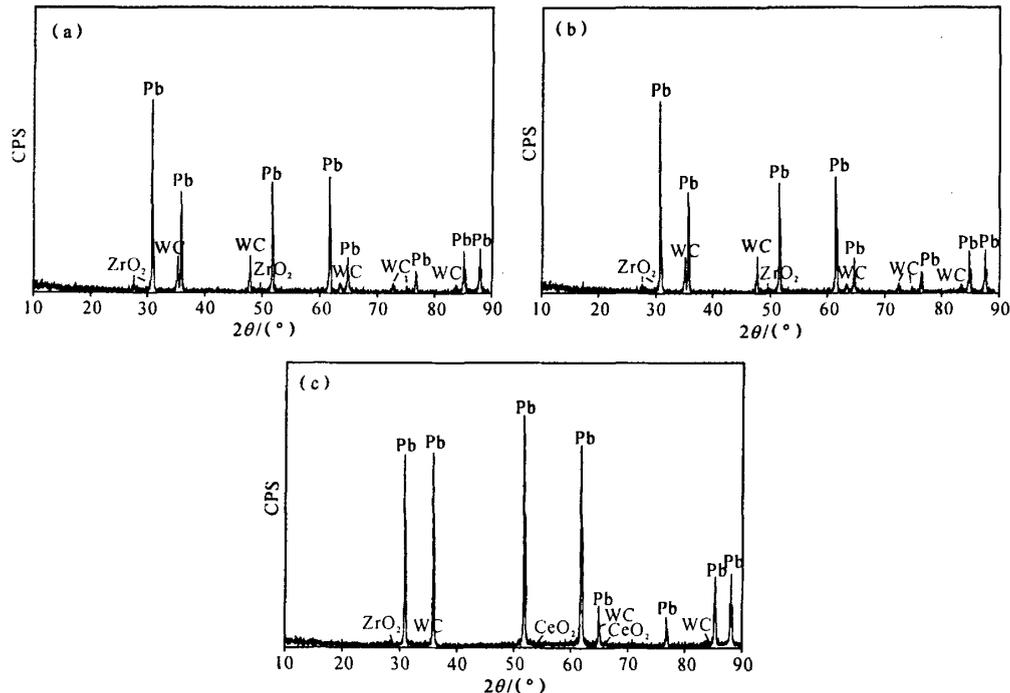


图 2 Al/Pb-ZrO₂-WC 等复合电极材料的 X 射线衍射图

(a) Al/Pb-WC-ZrO₂; (b) Al/Pb-WC-ZrO₂-Ag; (c) Al/Pb-WC-ZrO₂-CeO₂

Fig. 2 X-ray diffraction of Pb-ZrO₂-WC composite coating

从图 2(a)可看出,金属 Pb 的衍射峰最强,此外还有 WC 和 ZrO₂ 的衍射峰.这些衍射峰都比较尖锐,表明所得镀层在镀态下为晶态结构;Pb 的衍射峰最强,表明镀层的成分组成以金属铅为主;存在 WC 和 ZrO₂ 的衍射峰,表明加入的 WC 和 ZrO₂ 在电沉积过程中能够沉积到基体表面;WC 的衍射峰明显强于 ZrO₂ 的衍射峰,表明复合电沉积过程中 WC 的沉积效果要好于 ZrO₂.从图 2(b)可以看出,镀层中不含有银,WC 和 ZrO₂ 的衍射峰强度变化不大.从图 2(c)可以看出,WC 和 ZrO₂ 的衍射峰都比图 2(a)中的弱,这说明在镀液加入 CeO₂ 稀土氧化物不利于 WC 和 ZrO₂ 的沉积.

2.3 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的电化学性能

图 3 为 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的稳态析氧极化曲线.从图 3 可以看出,Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的析氧电位比传统铅银合金阳极的低.说明 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料用作析氧反应的阳极时,电沉积过程中耗电量较少.这是由于在电沉积过程中,阳极析氧电位占槽电压中的很大一部分^[17],析氧电位的降低可以在很大程度上降低槽电压,即析氧电位越低,槽电压越低,

能耗也就越小. Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的析氧动力学参数列于表 1.表 1 中 a 和 b 常数, i_0 为交换电流密度, η 为电极的析氧过电位.其中 a 的大小和电极材料的性质、电极表面状态、镀液组成及温度等因素有关, a 值的大小反应相同电流密度时,氢在不同金属电极上超电势的相对大小,即可以比较不同电极体系中电子进行转移的难易程度; b 值的大小反应电流密度变化时,氢在不同金属电极上超电势的相对大小.

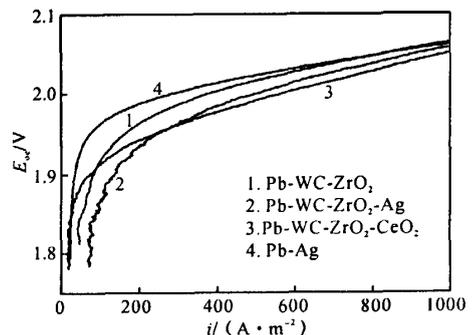


图 3 不同电极材料的稳态析氧极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of oxygen evolution of various electrodes

表 1 不同复合电极材料的析氧动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of oxygen evolution of various composite electrodes

电极材料	a/mV	b/mV	$i^0/(A \cdot cm^{-2})$	η/mV
Al/Pb-WC-ZrO ₂	771	140	3.11×10^{-6}	1009
Al/Pb-WC-ZrO ₂ -Ag	688	180	1.51×10^{-4}	994
Al/Pb-WC-ZrO ₂ -CeO ₂	792	121	8.92×10^{-7}	997
Pb-Ag	850	101	3.94×10^{-9}	1021

由表 1 可知:铅银合金阳极的交换电流密度小,比 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的要低两个数量级以上;Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合材料的 η 值比铅银合金电极的要低,这说明 Al/Pb-WC-ZrO₂ 系复合电极材料的析氧催化活性比铅银合金阳极的好一些.由表 1 还可知,Pb-WC-ZrO₂-Ag 电极的 a 值最小, i^0 值最大, η 值最小.这说明用 Pb-WC-ZrO₂-Ag 做析氧反应的阳极时,槽电压低,耗电量少.

4 结论

(1)在复合电沉积 Al/Pb-WC-ZrO₂ 的镀液中加入 Ag 粉,能使复合电极材料表面晶粒的粒度有一定的减小,并且有从块状向层状结构过渡的趋势;加入 CeO₂ 能起到细化晶粒的效果.

(2)Al/Pb-WC-ZrO₂ 系镀层在镀态下为晶态结

构,在复合电沉积过程中 WC 的沉积效果要好于 ZrO_2 的,在镀液加入 CeO_2 稀土氧化物,不利于 WC 和 ZrO_2 的共沉积。

(3) 与传统铅银合金阳极相比, Al/Pb-WC- ZrO_2 系复合电极的槽电压低、能耗低、析氧催化活性好。

参考文献:

- [1] 叶玉忠. Au- Al_2O_3 复合镀层的工艺和它的性能研究[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(4): 4-6.
- [2] 姚灌新. (Fe-Ni)- MoS_2 润滑复合镀层的制备和性能研究[J]. 电镀与精饰, 1995, 17(2): 33-35.
- [3] 胡国新. 电沉积 Cr-SiC 复合层的耐磨性研究[J]. 电镀与环境控制, 1987, 7(1): 8-11.
- [4] 郭忠诚, 翟大城, 杨显万. 电沉积 RE-Ni-W-P-SiC 复合镀层的微结构[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 50-53.
- [5] 韦国林, 张利, 顾海军, 等. 电沉积 PbO_2 电极的析氧行为[J]. 电池, 1998, 28(4): 160-163.
- [6] 黄永昌. 金属氧化物电极在湿法冶金中的应用[J]. 有色金属, 1980, 32(2): 27-29.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 李耀刚, 孙彦平, 许文林. 硫酸介质中 Ti/ SnO_2 / PbO_2 析氧阳极的研究[J]. 1998, 4(4): 439-443.
- [10] 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.
- [11] 李耀刚, 许文林, 孙彦平. 不同组分 PbO_2 - MnO_2 催化层钛基阳极的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1): 125-128.
- [12] 郑晓虹, 戴美美, 陈古镛. MnO_2 和 PbO_2 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.
- [13] 刘淑兰, 于德龙, 覃奇贤. PbO_2 -WC 复合物阳极的研究[J]. 应用化学, 1995, 12(5): 46-49.
- [14] 蔡天晓, 鞠鹤, 武宏让, 等. β - PbO_2 电极中加入纳米级 TiO_2 的性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7): 558-560.
- [15] 曹建春, 郭忠诚, 潘君益, 等. 新型不锈钢基 PbO_2 / PbO_2 - 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.
- [16] 郭忠诚, 杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [17] 陈振方, 蒋汉瀛, 舒奈德. PbO_2 -Ti/ MnO_2 电极上析氧反应动力学及电催化[J]. 金属学报, 1992, 28(2): B50-B56.

Studies on properties of electrodeposited a series of Al/Pb-WC- ZrO_2 composite electrodes

HUANG Hui, XU Jin-quan, GUO Zhong-cheng

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

Abstract: The electro-chemical properties, components, surface morphologies and electrochemical properties of electrodeposited a series of Al/Pb-WC- ZrO_2 composite coatings, were all investigated. The results show that the composite coatings are crystallized as-deposited. The addition of CeO_2 particles could make crystal particles of composite coatings become greatly small. But it is disadvantage to depositing WC and ZrO_2 . A series of Al/Pb-WC- ZrO_2 composite electrode materials have a good oxygen evolution active.

Key words: electrodeposition; Al/Pb-WC- ZrO_2 series composite electrode; surface morphology; structure; property