



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114232035 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(21) 申请号 202111573797.0 *G22C 11/06* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21 *G22C 1/02* (2006.01)

(71) 申请人 贵州省新材料研究开发基地 *G22F 1/02* (2006.01)

地址 550025 贵州省贵阳市贵阳国家高新技术  
 产业开发区沙文园区高纳路779  
 号贵州科学院高新技术产业创新基地  
 2栋 *G22F 1/12* (2006.01)

(72) 发明人 黄健 胡志同 李武斌 李勇 *G21D 9/46* (2006.01)

张谊 杜洪伍 叶昌美 任康铭 *B22F 7/04* (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京联创佳为专利事务所 *B21B 1/02* (2006.01)

(普通合伙) 11362 *B21B 3/00* (2006.01)

代理人 韩炜 *B21B 13/02* (2006.01)

(51) Int.Cl. *G25C 7/02* (2006.01)

*G22C 11/00* (2006.01)

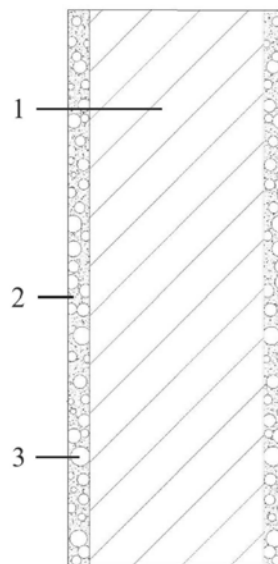
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

湿法冶金用改性阳极及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种湿法冶金用改性阳极及其制备方法。所述湿法冶金用改性阳极制备方法包括二步重熔熔炼、交叉轧制、真空退火、机械活化四个步骤。本发明采用二步重熔法解决元素烧损和降低冶炼成本；利用交叉轧制和真空退火的工艺方法，细化晶粒大小和组织结构，减少晶粒内部的位错缠结，提高了材料的强度，利于合金阳极的槽电压降低，电流效率升高；通过机械活化处理将钴粉利用纳米层高扩散性能嵌入阳极板中，使阳极材料表面达到改性及强化的目的，提升了阳极材料机械性能和电催化活性，明显减少了湿法冶金过程中阳极材料强度低、导电性差和使用寿命短的问题。



1. 一种湿法冶金用改性阳极,其特征在于,包括阳极基体,在阳极基体表面设有纳米活化层,纳米活化层内有钴颗粒。
2. 根据权利要求1所述的湿法冶金用改性阳极,其特征在于,所述阳极基体的合金,各元素质量百分比为:Pb:95%-99.9%、Ag:0-1%、Ca:0-0.1%、Sn:0-0.8%、RE:0.05%-0.2%。
3. 根据权利要求1所述的湿法冶金用改性阳极,其特征在于,所述纳米活化层厚度为1-800 $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1所述的湿法冶金用改性阳极,其特征在于,所述钴颗粒的粒径100-900nm。
5. 如权利要求1-4任一项所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,包括第二步重熔熔炼、交叉轧制、真空退火和机械活化四个步骤。
6. 如权利要求1所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,所述第二步重熔熔炼为,将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔炼,真空度0.01-1Pa,熔炼温度600-1000 $^{\circ}\text{C}$ ,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-RE中间合金;将Pb-RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、银、钙或/和锡合金元素的一种或几种进行熔炼,熔炼温度500-900 $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为20-50min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,制得铅合金厚板。
7. 根据权利要求6所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,所述Pb-RE中间合金各元素质量百分比为:Pb:95%-99%,RE:1%-5%。
8. 根据权利要求6所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,所述交叉轧制为:将铅合金厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得铅合金薄板;单次轧制变形量为3%-8%,最终轧制变形量为60%-95%。
9. 根据权利要求6所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,所述真空退火为:将铅合金薄板按照 $\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 控速升温加热至80-200 $^{\circ}\text{C}$ ,保温5-30min,随炉冷却。
10. 根据权利要求6所述的湿法冶金用改性阳极制备方法,其特征在于,所述机械活化为:将钴粉末铺满封闭容器底部,铅合金薄板放置容器顶部,容器内放置50-200颗直径为4mm-8mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,机械活化的振动频率50Hz,时间10s-600s。

## 湿法冶金用改性阳极及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金用阳极材料技术领域,尤其涉及湿法冶金用改性阳极及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,湿法冶金技术因其具有污染少、成本低、纯度高优点,在锌、锰和铜等有色金属冶炼中发挥着越来越重要的作用。湿法冶金用阳极材料的制备是湿法冶金过程中的关键工序,阳极材料的组成和性能对其起着至关重要的作用。铝合金阳极因其价格便宜、制备工艺简单、在酸性电解液中操作稳定等优势沿用至今。但是,长期生产实践发现传统铝合金阳极仍存在强度低、导电性差、电催化活性低以及耐腐蚀性差等缺陷。

[0003] 在现有技术条件下,为了能够提升湿法冶金用阳极材料的性能,大量的研究者研发非铝合金阳极,利用表面涂敷技术在钛基体、铝基体、不锈钢基体、塑料基体、石墨基体和陶瓷基体表面涂敷一层氧化物涂层,以达到提升湿法冶金用阳极导电性、化学稳定性、电催化活性以及寿命的目的。

[0004] 目前也有不少关于湿法冶金用复合阳极材料方面的改进研究。

[0005] 申请号201512122717.1的专利公开了一种湿法冶金电沉积工序用多孔铝基复合阳极及制备方法,所述阳极基体为具有“三维通孔结构”的铝合金,在铝合金基体的“三维通孔结构”的孔壁上以及铝合金基体表面设有包覆层,所述包覆层由铅银合金内层与湿法冶金电沉积工序用成熟铅阳极用的铝合金外层组成,该专利技术采用“三维通孔结构”,在电解过程中所产生的阳极泥更易附着于阳极孔内难以去除,使得阳极材料的寿命和性能大大降低。

[0006] 申请号201710478157.9的专利公开了一种锰电积用碳纤维基梯度复合阳极材料及其制备方法,将复合在碳纤维基体表面依次引入了纳米石墨烯颗粒的 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 复合镀层、 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 复合镀层、 $\text{SiO}_2$ 颗粒的 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 复合镀层、 $\text{RuO}_2$ 颗粒的 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 复合涂层。该专利采用的梯度复合涂层技术虽然提高了阳极材料电催化活性、使用寿命,但是仍存在必须镀覆过渡层、步骤繁琐、镀层结合强度差等问题,限制了在湿法冶金领域的推广。

[0007] 申请号201811566952.4的专利公开了一种用于电解锰的钛基复合阳极及其制备方法、应用,包括以下步骤:(1)将表面打磨光滑的钛基体清洗后放入酸溶液中进行浸蚀处理得到预处理钛基体;(2)将用于形成活性氧阻挡层的混合盐涂覆在上述预处理钛基体表面,再焙烧处理得到含活性氧阻挡层的钛基体;(3)以含活性氧阻挡层的钛基体为阳极,在其表面电沉积二氧化锰沉积层即得到钛基复合阳极。该专利采用钛板作为基体虽然提升了阳极材料的强度,但仍存在钛板成本高、涂层易剥落的问题。

[0008] 针对现有技术所研制湿法冶金用复合阳极材料,基体与涂层间均存在难以长效结合以及工艺复杂等方面问题,发明人经反复研究,发明了湿法冶金用改性阳极及其制备方法。

## 发明内容

[0009] 为了解决现有技术中存在的上述问题,本发明通过对冶炼工序、轧制条件、退火工艺及活化改性进行研究,提供了湿法冶金用改性阳极及其制备方法,提高了湿法冶金用阳极的强度、化学稳定性,同时大幅度降低了电解过程阳极材料易腐蚀问题,获得了高电催化活性和寿命的阳极材料,能满足湿法冶金领域阳极材料的技术要求。本发明具体是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种湿法冶金用改性阳极,包括阳极基体,在阳极基体表面设有纳米活化层,纳米活化层内有钴颗粒。

[0011] 上述的湿法冶金用改性阳极,所述阳极基体的合金,各元素质量百分比为:Pb:95%-99.9%、Ag:0-1%、Ca:0-0.1%、Sn:0-0.8%、RE:0.05%-0.2%。Pb含量请核查。

[0012] 上述的湿法冶金用改性阳极,所述纳米活化层厚度为1-800 $\mu\text{m}$ 。

[0013] 上述的湿法冶金用改性阳极,所述钴颗粒的粒径100-900nm。

[0014] 湿法冶金用改性阳极制备方法,包括二步重熔熔炼、交叉轧制、真空退火和机械活化四个步骤。

[0015] 上述的湿法冶金用改性阳极制备方法,所述二步重熔熔炼为,将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔炼,真空度0.01-1Pa,熔炼温度600-1000 $^{\circ}\text{C}$ ,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-RE中间合金;将Pb-RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、银、钙或/和锡合金元素的一种或几种进行熔炼,熔炼温度500-900 $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为20-50min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,制得铅合金厚板。

[0016] 上述的湿法冶金用改性阳极制备方法,所述Pb-RE中间合金各元素质量百分比为:Pb:95%-99%,RE:1%-5%。

[0017] 上述的湿法冶金用改性阳极制备方法,所述交叉轧制为:将铅合金厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得铅合金薄板;单次轧制变形量为3%-8%,最终轧制变形量为60%-95%。

[0018] 上述的湿法冶金用改性阳极制备方法,所述真空退火为:将铅合金薄板按照 $\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 控速升温加热至80-200 $^{\circ}\text{C}$ ,保温5-30min,随炉冷却。

[0019] 上述的湿法冶金用改性阳极制备方法,所述机械活化为:将钴粉末铺满封闭容器底部,铅合金薄板放置容器顶部,容器内放置50-200颗直径为4mm-8mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,所述机械活化的振动频率50Hz,时间10s-600s。

[0020] 本发明的有益效果在于:

[0021] 本发明利用二步重熔熔炼、交叉轧制、真空退火和机械活化的联动作用,获得了高基体强度,高电催化、机械强度的钴掺杂纳米层。如果对现有的阳极直接机械活化,由于阳极基材质地和强度都不够要求,无法达到活化效果,经试验,阳极基材通过二步重熔熔炼法解决冶炼过程中元素烧损的同时降低冶炼成本,并通过交叉轧制和真空退火的工艺方法,细化晶粒,降低组织内部缺陷,提高的均匀性,减小各向异性,提高了材料的强度,利于合金阳极槽电压降低,电流效率升高。通过机械活化处理利用纳米层高扩散性能将钴粉嵌入阳极板中,使阳极材料表面达到改性及强化的目的,提升了阳极材料机械性能和电催化活性,明显减少了湿法冶金过程中阳极材料强度低、导电性差和使用寿命短的问题。

[0022] 本发明所提供的方法,制得的阳极材料组织均匀、晶粒细小,具有高强度、高化学

稳定性、高导电性、高电催化活性及高使用寿命的特点,满足湿法冶金领域阳极材料的技术要求。

### 附图说明

[0023] 图1为本发明湿法冶金用改性阳极结构示意图。

[0024] 图中,1--阳极基体;2--纳米活化层;3--钴颗粒。

### 具体实施方式

[0025] 下面结合具体的实施方式来对本发明的技术方案做进一步的限定,但要求保护的范

[0026] 实施例1。

[0027] 湿法冶金用改性阳极制备方法,包括二步重熔熔炼、交叉轧制、真空退火和机械活化四个步骤。

[0028] 所述二步重熔熔炼为,将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔炼,真空度0.01-1Pa,熔炼温度600-1000℃,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-RE中间合金;将Pb-RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、银、钙或/和锡合金元素的一种或几种进行熔炼,熔炼温度500-900℃,保温时间为20-50min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,制得铅合金厚板。

[0029] 所述Pb-RE中间合金各元素质量百分比为:Pb:95%-99%,RE:1%-5%。

[0030] 所述交叉轧制为:将铅合金厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得铅合金薄板;单次轧制变形量为3%-8%,最终轧制变形量为60%-95%。

[0031] 所述真空退火为:将铅合金薄板按照 $\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 控速升温加热至80-200℃,保温5-30min,随炉冷却。

[0032] 所述机械活化为:将钴粉末铺满封闭容器底部,铅合金薄板放置容器顶部,容器内放置50-200颗直径为4mm-8mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,机械活化的振动频率50Hz,时间10s-600s。

[0033] 所述阳极基体的合金,各元素质量百分比为:Pb:95%-99.9%、Ag:0-1%、Ca:0-0.1%、Sn:0-0.8%、RE:0.05%-0.2%。Pb含量请核查。

[0034] 所述纳米活化层厚度为1-800 $\mu\text{m}$ 。

[0035] 所述钴颗粒的粒径100-900nm。

[0036] 下面通过实例进一步说明本湿法冶金用改性阳极制备方法,具体步骤如下:

[0037] (1) 二步重熔熔炼:将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔炼,真空度0.1Pa,熔炼温度800℃,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-5%RE中间合金。将Pb-5%RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、钙和锡进行熔炼,熔炼温度700℃,保温时间为30min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,调整合金中各元素的比例,最终制得Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.1%RE厚板。

[0038] (2) 交叉轧制:将制备厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得5mm的Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.1%RE薄板;单次轧制变形量为5%,最终轧制变形量为93.75%。

[0039] (3) 真空退火:将薄板按照 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 控速升温加热至150℃,保温20min,随炉冷却。

[0040] (4) 机械活化:将钴粉末铺满整个封闭容器底部,Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.1%RE薄板放置容器顶部,容器内放置120颗直径为6mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,制得Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.02%Co-0.1%RE阳极板,机械活化的振动频率50Hz,时间60s。

[0041] 机械活化得到的阳极基体1,在阳极基体1表面形成纳米活化层2,纳米活化层2内有钴颗粒3。纳米活化层厚度为500-600 $\mu$ m,钴颗粒的粒径200-700nm,使阳极材料表面达到改性及强化。

[0042] 对比例1

[0043] 其他条件均与实施例1相同,未进行机械活化处理,制备的Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.1%RE阳极进行对比试验,虽然相比于传统Pb-Ca-Sn阳极,添加稀土可以有效提升阳极材料硬度,降低析氧过电位和腐蚀速率,但是不如经过机械活化处理的Pb-0.07%Ca-0.6%Sn-0.02%Co-0.1%RE阳极效果明显,经机械活化处理后,阳极的硬度提高了92%,析氧过电位降低了122mV,腐蚀速率降低了54%。这些数据表明,本发明所研制湿法冶金用改性阳极的性能较未改性阳极有了较大的提高。

[0044] 实施例2

[0045] 湿法冶金用改性阳极及其制备方法,具体步骤如下:

[0046] (1) 二步重熔熔炼:将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔炼,真空度0.1Pa,熔炼温度800 $^{\circ}$ C,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-5%RE中间合金。将Pb-5%RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、银进行熔炼,熔炼温度750 $^{\circ}$ C,保温时间为25min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,制得Pb-0.5%Ag-0.05%RE厚板。

[0047] (2) 将制备厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得6mm的Pb-0.5%Ag-0.05%RE;单次轧制变形量为5%,最终轧制变形量为92.5%。

[0048] (3) 真空退火:将薄板按照3 $^{\circ}$ C/min控速升温加热至120 $^{\circ}$ C,保温20min,随炉冷却。

[0049] (4) 机械活化:将钴粉末铺满整个封闭容器底部,Pb-0.5%Ag-0.05%RE薄板放置容器顶部,容器内放置120颗直径为6mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,制得Pb-0.5%Ag-0.02%Co-0.05%RE阳极板,机械活化的振动频率50Hz,时间60s。

[0050] 机械活化得到的阳极基体1,在阳极基体1表面形成纳米活化层2,纳米活化层2内有钴颗粒3。纳米活化层厚度为200-400 $\mu$ m,钴颗粒的粒径200-800nm,使阳极材料表面达到改性及强化。

[0051] 对比例2

[0052] 其他条件均与实施例2相同,未进行机械活化处理,制备的Pb-0.5%Ag-0.05%RE阳极进行对比试验,虽然相比于传统Pb-Ag阳极,添加稀土可以有效提升阳极材料硬度,降低析氧过电位和腐蚀速率,但是不如经过机械活化处理的Pb-0.5%Ag-0.02%-Co-0.05%RE阳极效果明显,经机械活化处理后,阳极的硬度提高了46%,析氧过电位降低了43mV,腐蚀速率降低了45%。这些数据表明,本发明所研制湿法冶金用改性阳极的性能较未改性阳极有了较大的提高。

[0053] 实施例3

[0054] 湿法冶金用改性阳极及其制备方法,具体步骤如下:

[0055] (1) 二步重熔熔炼:将纯度大于99.99%的铅和稀土在真空电磁感应炉中进行熔

炼,真空度0.1Pa,熔炼温度800℃,反复熔炼三次,熔炼成合金成分均匀的Pb-5%RE中间合金。将Pb-5%RE中间合金与纯度大于99.99%的铅、银和钙进行熔炼,熔炼温度750℃,保温时间为30min,将熔炼后的金属液浇注到模具中成型,制得Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.1%RE厚板。

[0056] (2) 将制备厚板冷却至室温后,进行交叉轧制,获得4mm的Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.1%RE;单次轧制变形量为5%,最终轧制变形量为95%。

[0057] (3) 真空退火:将薄板按照3℃/min控速升温加热至150℃,保温20min,随炉冷却。

[0058] (4) 机械活化:将钴粉末铺满整个封闭容器底部,Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.1%RE薄板放置容器顶部,容器内放置80颗直径为6mm的不锈钢球,在真空环境下进行机械活化处理,制得Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.02%Co-0.1%RE阳极板,机械活化的振动频率50Hz,时间100s。

[0059] 机械活化得到的阳极基体1,在阳极基体1表面形成纳米活化层2,纳米活化层2内有钴颗粒3。纳米活化层厚度为50-300μm,钴颗粒的粒径300-600nm。

[0060] 对比例3

[0061] 其他条件均与实施例2相同,未进行机械活化处理,制备的Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.1%RE进行对比试验,虽然相比于传统Pb-Ag-Ca阳极,添加稀土可以有效提升阳极材料硬度,降低析氧过电位和腐蚀速率,但是不如经过机械活化处理的Pb-0.2Ag-0.08%Ca-0.02%Co-0.1%RE阳极效果明显,经机械活化处理后,阳极的硬度提高了58%,析氧过电位降低了49mV,腐蚀速率降低了58%。这些数据表明,本发明所研制湿法冶金用改性阳极的性能较未改性阳极有了较大的提高。

[0062] 在此有必要指出的是,以上实施例和试验例仅限于对本发明的技术方案做进一步的阐述和理解,不能理解为对本发明的技术方案做进一步的限定,本领域技术人员作出的非突出实质性特征和显著进步的发明创造,仍然属于本发明的保护范畴。

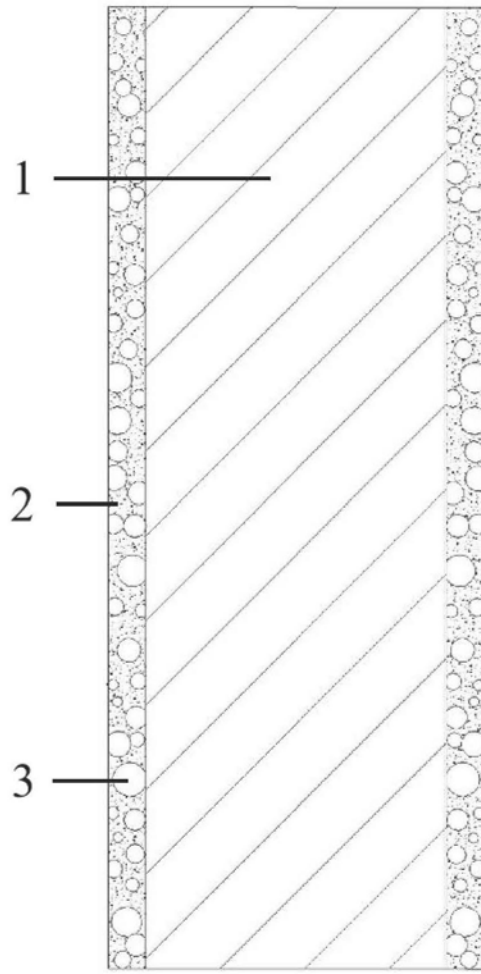


图1