



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102443837 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201110366718. 9

(22) 申请日 2011. 11. 18

(73) 专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 林海波 陆海彦 项新亮

(51) Int. Cl.

C25D 17/10 (2006. 01)

C25D 3/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3776834 , 1973. 12. 04, 说明书第 2 栏 .

US 4061558 , 1977. 12. 06, 说明书实施例 3.

JP 昭 63-270490 A, 1988. 11. 08, 说明书全文 .

CN 101792917 A, 2010. 08. 04, 权利要求

1-9.

US 6251254 B1, 2001. 06. 26, 说明书第 2-3

栏 .

金向军等 . Ru-Ti-Sn/Ti 三元氧化物金属阳极的析氧性能 . 《化学与粘合》. 2003, 第 149-150 页 .

审查员 吴万涛

权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用

(57) 摘要

本发明所述的是钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极, 其涂层 Ru、Ti、Sn 摩尔比为 2.5 ~ 3.5 : 2.5 ~ 3.5 : 3 ~ 5, 可用于三价铬电镀。根据所述钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极, 采用含有主盐、络合剂、缓冲剂、导电盐、稳定剂、去极化剂和光亮剂的一种氯化物三价铬电镀液, 在操作温度 20 ~ 30℃、镀液 pH 值 1.5 ~ 4.0、阴极电流密度为 2A/dm² ~ 18A/dm²、阴阳极面积比为 1 : 2、镀液循环过滤使用、气体搅拌的电镀工艺条件下, 根据实际需要对温度、电流密度、电镀时间等参数进行调整可以得到不同厚度的镀层。

1. 钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用,其特征在于钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极采用的涂层 Ru、Ti、Sn 摩尔比为 2.5 ~ 3.5 : 2.5 ~ 3.5 : 3 ~ 5。

2. 如权利要求 1 所述的钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用,其特征在于所述钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极在含有 0.3 ~ 0.5mol / L 的三氯化铬主盐、0.1 ~ 1.0mol / L 低碳羧酸类化合物及其盐类络合剂、0.3 ~ 1.0mol / L 硼酸、甲酸、乙酸及其盐缓冲剂、1.0 ~ 2.0mol / L 氯化钾、氯化钠、氯化铵、氯化镁导电盐、0.05 ~ 0.2mol / L 溴化钾、次亚磷酸盐、抗坏血酸稳定剂、 $3.0 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4}$ mol / L 三氯化铁去极化剂和 0.2 ~ 0.5mol / L 光亮剂制备的氯化物三价铬电镀液中使用。

3. 如权利要求 1 所述的钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用,其特征在于使用的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极的电镀工艺参数为:镀液操作温度 20 ~ 30°C,镀液 pH 值 1.5 ~ 4.0,阴极电流密度 2A / dm² ~ 18A / dm²,阴阳极面积比 1 : 2,镀液循环过滤使用,气体搅拌。

4. 如权利要求 1 所述的钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用,其特征在于使用的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极,根据实际需要调整温度、电流密度、电镀时间可以得到不同厚度的镀层。

钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于三价铬电镀的阳极材料,特别是钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极在三价铬电镀中的应用。

背景技术

[0002] 三价铬电镀的一个重要技术难点就是阳极的选择和使用。目前,三价铬电镀广泛使用的是石墨阳极,但石墨阳极较脆、强度低,不易加工,且电镀过程中石墨易氧化而掉出颗粒,污染镀液,稳定性较差等诸多缺点限制了其作为三价铬电镀阳极的进一步推广。因此,需要选择一种具有良好的电催化活性,适宜的析氧过电位,能提高镀液的覆盖能力,能抑制三价铬氧化,使用寿命长,生产成本低,能适应工业生产等特点的阳极材料。不仅如此,在三价铬电镀中,阳极都是在较苛刻的条件下使用,不同的应用环境对电极材料有不同的要求,因此,阳极材料要考虑不同的镀液体系特点,如硫酸盐体系、氯化物体系。关于三价铬电镀阳极的应用改进主要在两个方面:

[0003] (1) 使用高强度的石墨电极。增加石墨阳极的强度,或者说是致密度,从而增强了石墨阳极的使用寿命,但是这种方法治标不治本;

[0004] (2) 使用钛基贵金属氧化物涂层阳极。这类电极使用方便,耐腐蚀,析氧过电位低,使用寿命较长,但存在成本高、电流效率和覆盖能力略差等问题。

[0005] 钛基钌钛锡三元氧化物涂层电极具有一定的析氧活性和抗氧化作用,制造成本较低,被应用于氯碱工业、氯酸盐生产中,具有潜在的应用开发前景。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种用于三价铬电镀的阳极材料,具有价格低廉,易加工,使用寿命长等特点。

[0007] 本发明所述的可用于三价铬电镀的阳极材料是钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极。

[0008] 技术方案

[0009] (1) 采用涂层 Ru、Ti、Sn 摩尔比为 2.5 ~ 3.5 : 2.5 ~ 3.5 : 3 ~ 5 的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极;

[0010] (2) 采用含有 0.3 ~ 0.5mol/L 的三氯化铬主盐、0.1 ~ 1.0mol/L 低碳羧酸类化合物及其盐类络合剂、0.3 ~ 1.0mol/L 硼酸、甲酸、乙酸等及其盐缓冲剂、1.0 ~ 2.0mol/L 氯化钾、氯化钠、氯化铵、氯化镁导电盐、0.05 ~ 0.2mol/L 溴化钾、次亚磷酸盐、抗坏血酸稳定剂、 $3.0 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4}$ mol/L 三氯化铁去极化剂和 0.2 ~ 0.5mol/L 光亮剂制备的氯化物三价铬电镀液;

[0011] (3) 使用本发明所述的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极电镀工艺参数为:

[0012] 镀液操作温度 20 ~ 30°C, 镀液 pH 值 1.5 ~ 4.0, 阴极电流密度为 2A/dm² ~ 18A/dm², 阴阳极面积比为 1 : 2, 镀液循环过滤使用, 气体搅拌。

[0013] (4) 根据实际需要调整温度、电流密度、电镀时间等参数可以得到不同厚度

的镀层。

[0014] 所述钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极制备方法如下：

[0015] 将钛基体表面用碱除油、水清洗后置于酸溶液中在 80-100℃下刻蚀 0.5-2h, 形成均匀的麻面, 用二次去离子水冲洗干净, 置于二次去离子水中备用。采用热分解法制备钛基钌钛锡三元氧化物涂层。将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 按一定比例溶解在含有盐酸的异丙醇溶液中, 刷涂在处理好的钛基体上, 使涂层薄而匀, 涂液在 15 ~ 18 次左右涂完; 90 ~ 120℃下烘干 5 ~ 10min, 然后在氧气气氛中 450 ~ 550℃热氧化 5 ~ 10min。极片在热氧化后必须冷却至室温才可以进行下一次刷涂。反复操作, 直至将涂液全部涂完为止, 最后在 450 ~ 550℃温度下烧结 1 ~ 2h, 使涂层能够全部氧化。

附图说明：

[0016] 图 1 是不同阳极的 Hu11 槽镀片有效长度比较简图。

具体实施方式

[0017] 实施例 1

[0018] 使用涂层 Ru、Ti、Sn 摩尔比为 3 : 3 : 4 的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极, 铜片为镀件, 镀液为 (2) 所述的氯化物三价铬电镀液体系, 操作温度 20 ~ 30℃, 镀液 pH 值 1.5 ~ 4.0, 阴极电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$, 阴阳极面积比为 1 : 2, 镀液循环过滤使用, 气体搅拌。Hu11 槽镀片光亮有效镀层宽度 9.5cm。

[0019] 实施例 2

[0020] 使用涂层 Ru、Ti、Sn 摩尔比为 3.5 : 3.5 : 3 的钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极, 铜片为镀件, 镀液为 (2) 所述的氯化物三价铬电镀液体系, 操作温度 20 ~ 30℃, 镀液 pH 值 1.5 ~ 4.0, 阴极电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$, 阴阳极面积比为 1 : 2, 镀液循环过滤使用, 气体搅拌。Hu11 槽镀片光亮有效镀层宽度 9.3cm。

[0021] 实施例 3

[0022] 按实施例 1 电镀工艺条, 采用传统石墨电极和 Ti/IrO_2 涂层阳极, 利用 Hu11 槽电镀, 通过等电流密度实验, 比较不同阳极体系所得 Hu11 槽镀片光亮有效镀层宽度, 如附图 1。表明使用钛基钌钛锡三元氧化物涂层阳极进行三价铬电镀, 有效电流密度非常宽, 因此在电流控制方面的工艺十分简单, 优于传统石墨阳极和 Ti/IrO_2 。



图 1