



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107974693 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201711258314.1

C25B 11/10(2006.01)

(22)申请日 2017.12.04

C25B 1/26(2006.01)

C23C 18/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107974693 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2018.05.01

CN 101922016 A, 2010.12.22,

CN 106011918 A, 2016.10.12,

(73)专利权人 青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司

CN 1880509 A, 2006.12.20,

CN 102302932 A, 2012.01.04,

地址 266101 山东省青岛市崂山区株洲路149-1号

US 3503799 A, 1970.03.31,

CN 1888141 A, 2007.01.03,

(72)发明人 王辉 王海涛 许实 王廷勇
王洪仁 韦鉴峰

CN 104973662 A, 2015.10.14,

CN 101343749 A, 2009.01.14,

(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务所(普通合伙) 11316

陈明等.“电解海水防污用钉系金属氧化物阳极的研制”.《材料保护》.2013,第46卷(第8期),第18-20、51页.

代理人 滑春生 赵永伟

审查员 肖颖

(51)Int.Cl.

C25B 11/08(2006.01)

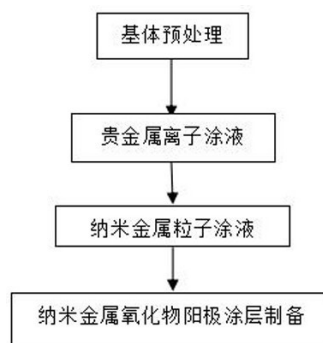
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

抗锰离子污染的氧化物阳极材料及其制备工艺

(57)摘要

本发明涉及一种抗锰离子污染的氧化物阳极材料及其制备方法,阳极材料由钛基体和涂层复合而成,其中涂层由IrO₂-RuO₂-PtO₂混合而成,所述的涂层涂液配比按照原子摩尔比计,涂液中金属离子配比含量为Ir:Ru:Pt=2:1-3:2-5。本发明的优点是:该配方和制备工艺制备的氧化物阳极涂层元素分布更加均匀,晶粒尺寸缩小,表面存在大量纳米晶粒,提高涂层真实活性表面积的同时,不利于锰离子在涂层表面的沉积。氧化物阳极涂层的电化学性能试验表明,该阳极涂层在含50 mg/L锰离子的海水中持续电解的电流效率可达80%以上,强化电解寿命≥150h。



1. 一种抗锰离子污染的氧化物阳极材料,其特征在于,阳极材料由钛基体和涂层复合而成,其中涂层由 IrO_2 - RuO_2 - PtO_2 混合而成,所述的涂层涂液配比按照原子摩尔比计,涂液中金属离子配比为 $\text{Ir}:\text{Ru}:\text{Pt}=2:1-3:2-5$;

所述的抗锰离子污染的氧化物阳极材料的制备工艺,包括基体预处理、贵金属离子溶液制备,还原法制备纳米金属涂液,氧化物阳极涂层制备四个步骤,具体工艺流程为:

(1) 基体预处理;

(2) 贵金属离子溶液制备:用一定量的氯铱酸、氯化钌、氯铂酸溶于异丙醇溶液中形成贵金属离子溶液,该贵金属离子溶液原子摩尔比为 $\text{Ir}:\text{Ru}:\text{Pt}=2:1-3:2-5$,控制贵金属离子溶液中金属离子 Ir 、 Ru 和 Pt 的总浓度在 $0.01-0.1\text{mol/L}$;每 100ml 贵金属离子溶液中加入 $1-3\text{g}$ 柠檬酸,之后加入氨水,调节涂液的 pH 值至 $10-11$,超声 $10-30\text{min}$ 后,用磁力搅拌器继续搅拌至完全混合均匀,形成均匀的贵金属离子溶液;

(3) 还原法制备纳米金属涂液:向步骤(2)制备的贵金属离子溶液中通氮气或氩气,完全排除溶液中的溶解氧,然后将贵金属离子溶液加热至 $80-100^\circ\text{C}$,使用冷凝管加热回流 $2-4\text{h}$,加热过程中不断通氮气或氩气保护,并持续搅拌;反应结束后,持续搅拌涂液,空冷至室温,得到纳米粒子金属胶体涂液;

(4) 将步骤(3)制备的涂液均匀涂刷在步骤(1)制备的钛基体表面,然后将钛基体在 120°C 烘箱中烘干 10min ,再在 $450-550^\circ\text{C}$ 烧结炉中烧结 10min ,取出空冷至室温,重复上述涂刷、烘干、烧结、冷却步骤,直至载涂量 $\geq 10\text{g/m}^2$;最后一次涂覆、烘干后,在 $450-550^\circ\text{C}$ 烧结炉中保温 1h ,取出空冷至室温得到 Ir-Ru-Pt 体系氧化物阳极涂层。

2. 根据权利要求1所述的抗锰离子污染的氧化物阳极材料,其特征在于,所述的步骤(1)具体为:选用纯度大于 99% 的金属钛作为基体,用直径为 $0.1-0.2\text{mm}$ 棕刚玉喷砂处理,喷砂压力为 $0.5-0.7\text{Mpa}$,获得均匀的粗糙表面;喷砂处理后的钛基体放入 80°C 碱洗液保温 1h ,以除去喷砂后钛基体表面的油污,除油后的钛基体置于沸腾的 $10-20\%$ 草酸溶液刻蚀 $1-2\text{h}$,用去离子水清洗后,置于乙醇溶液中保存。

抗锰离子污染的氧化物阳极材料及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗锰离子污染的氧化物阳极材料及其制备工艺,属于电化学技术领域,制备的氧化物阳极可应用于滨海电厂、工厂的电解海水制氯防污系统。

背景技术

[0002] 钛基金属氧化物阳极是在钛基体表面涂覆 IrO_2 、 Ta_2O_5 、 RuO_2 、 PtO_2 等贵金属氧化物涂层构成。钛基金属氧化物阳极具有良好的电化学活性,低的消耗速率和高的强化电解寿命,利用其电解海水产生具有强氧化性的次氯酸钠,实现防止海生物污染或污损的效果,已经成为国内外应用较广且有效的技术。但由于不同的环境、季节等原因,海水含有多种阴、阳离子,成分十分复杂,部分离子会导致钛基金属氧化物阳极涂层的“中毒”或失效。其中对氧化物阳极毒化最严重的是锰离子,根据美国大卫·泰勒海军舰船研究与发展中心的研究,当海水中锰离子浓度超过 $0.02\text{mg}/\text{l}$ 时,电解过程中阳极表面会形成不导电的 MnO_2 沉积层,导致阳极涂层中毒,大大降低阳极的使用寿命。

[0003] 目前对于锰离子导致的涂层中毒问题,主要的解决办法有机械清除法、酸洗法、通反向电流法。其中机械清除法需要拆解电解槽,既耗费时间清除费用又高;酸洗法的原理是用酸将极板表面的含锰沉积层溶解,但同时会对电极产生腐蚀,影响电极寿命,而且酸洗使用的强酸危险性大,储存和使用极为不便;通反向电流法是周期性的通反向电流,改变电极的极性,去除阳极表面的沉积层,但电流的反转会严重损害阳极涂层,并且导致阴极溶解,降低极板的使用寿命。目前,从涂层配方和制备工艺角度提高阳极的抗锰离子污染性能,在国内外的研究较少。大连理工大学的刘坤研究了 $\text{Ti}/\text{RuTiCoIrO}_x$ 尖晶石结构涂层,在含锰离子的海水中电解时电流效率达60%以上,距离正常海水中85%以上的电流效率存在较大差距。

发明内容

[0004] 为克服现有技术的缺陷,本发明研制一种抗锰离子污染的氧化物阳极涂层配方,降低锰离子在阳极表面的沉积速度,提高阳极涂层在含锰离子海水中的电流效率,延长极板的清洗周期,降低电解制氯装置的使用和维护成本。本发明的技术方案是:

[0005] 一种抗锰离子污染的氧化物阳极材料,阳极材料由钛基体和涂层复合而成,其中涂层由 IrO_2 - RuO_2 - PtO_2 混合而成,所述的涂层涂液配比按照原子摩尔比计,涂液中金属离子配比为 $\text{Ir}:\text{Ru}:\text{Pt}=2:1-3:2-5$ 。

[0006] 一种抗锰离子污染的氧化物阳极材料的制备工艺,包括基体预处理、贵金属离子溶液制备,还原法制备纳米金属涂液,氧化物阳极涂层制备四个步骤,具体工艺流程为:

[0007] (1)基体预处理;

[0008] (2)贵金属离子溶液制备:用一定量的氯铱酸、氯化钌、氯铂酸溶于异丙醇溶液中形成贵金属离子溶液,该贵金属离子溶液原子摩尔比为 $\text{Ir}:\text{Ru}:\text{Pt}=2:1-3:2-5$,控制贵金属离子溶液中金属离子 Ir 、 Ru 和 Pt 的总浓度在 $0.01-0.1\text{mol}/\text{L}$;每 100ml 贵金属离子溶液中加

入1-3 g柠檬酸,之后加入氨水,调节涂液的pH值至10-11,超声10-30 min后,用磁力搅拌器继续搅拌至完全混合均匀,形成均匀的贵金属离子溶液;

[0009] (3) 还原法制备纳米金属涂液:向步骤(2)制备的贵金属离子溶液中通氮气或氩气,完全排除溶液中的溶解氧,然后将贵金属离子溶液加热至80-100°C,使用冷凝管加热回流2-4 h,加热过程中不断通氮气或氩气保护,并持续搅拌;反应结束后,持续搅拌涂液,空冷至室温,得到纳米粒子金属胶体涂液。

[0010] (4) 将步骤(3)制备的涂液均匀涂刷在步骤(1)制备的钛基体表面,然后将钛基体在120°C烘箱中烘干10min,再在450-550°C烧结炉中烧结10min,取出空冷至室温,重复上述涂刷、烘干、烧结、冷却步骤,直至载涂量 $\geq 10\text{g}/\text{m}^2$;最后一次涂覆、烘干后,在450-550°C烧结炉中保温1小时,取出空冷至室温得到Ir - Ru - Pt体系氧化物阳极涂层。

[0011] 所述的步骤(1)具体为:选用纯度大于99%的金属钛作为基体,用直径为0.1~0.2mm棕刚玉喷砂处理,喷砂压力为0.5~0.7Mpa,获得均匀的粗糙表面;喷砂处理后的钛基体放入80°C碱洗液保温1h,以除去喷砂后钛基体表面的油污,除油后的钛基体置于沸腾的10~20%草酸溶液刻蚀1-2h,用去离子水清洗后,置于乙醇溶液中保存。

[0012] 本发明的优点是:通过Ir-Ru-Pt的涂层配方和贵金属离子还原成纳米粒子后再涂刷、烧结的制备工艺,得到纳米结构的氧化物金属涂层。通过扫描电镜观察发现,该配方和制备工艺制备的氧化物阳极涂层元素分布更加均匀,晶粒尺寸缩小,表面存在大量纳米晶粒,提高涂层真实活性表面积的同时,不利于锰离子在涂层表面的沉积。氧化物阳极涂层的电化学性能试验表明,该阳极涂层在含50 mg/L锰离子的海水中持续电解的电流效率可达80%以上,强化电解寿命 $\geq 150\text{h}$ 。该阳极涂层可用于港口、码头周边等锰离子含量较高海水的电解制氯防污系统。

附图说明

[0013] 图1为本发明的制备工艺流程原理示意图。

[0014] 图2为本发明实施例1制备的氧化物阳极涂层的微观表面形貌图。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但这些实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0016] 实施例1:

[0017] (1) 选用尺寸为100mm*100mm*2mm的工业用TA2钛板做钛基体(纯度大于99%),经过喷砂(用直径为0.1~0.2mm棕刚玉喷砂处理,喷砂压力为0.5~0.7Mpa)、除油(钛基体放入80°C碱洗液保温1h)、刻蚀(钛基体置于沸腾的10~20%草酸溶液刻蚀1-2h)后,用去离子水冲洗干净后放入无水乙醇中备用;所述碱液为5%的 Na_2CO_3 溶液。

[0018] (2) Ir - Ru - Pt贵金属离子溶液制备:用一定量的氯铱酸、氯化钌、氯铂酸溶于异丙醇中,其原子摩尔比为Ir:Ru:Pt=2:1:2,溶液中金属离子总浓度为0.01mol/L;每100ml涂液中加入3 g柠檬酸,之后加入适量的氨水,调节pH值至10,超声30min后,用磁力搅拌器继

续搅拌1h至完全混合均匀,形成均匀的贵金属离子溶液。

[0019] (3)还原法制备纳米金属涂液:向步骤(2)贵金属离子溶液中通入氩气15min,完全排除溶液中的溶解氧,使用带磁力搅拌的圆底烧瓶将贵金属离子溶液加热至100°C,冷凝管加热回流2h,加热过程中通氩气保护,并持续搅拌。反应结束后,继续搅拌涂液并空冷至室温,得到纳米粒子金属胶体涂液。

[0020] (4)将制备的纳米粒子金属胶体涂液均匀涂刷在处理后的钛基体表面,然后将钛基体在120°C烘箱中烘干10min,再在500°C烧结炉中烧结10min,取出空冷至室温,重复上述涂刷、烘干、烧结、冷却步骤,至载涂量达到10.32 g/m²;最后一次涂覆、烘干后,在450°C烧结炉中保温1小时,取出空冷至室温得到Ir-Ru-Pt体系氧化物阳极涂层。

[0021] (5)对上述试样进行电化学性能测试,该阳极在常温天然海水中的1500A/m²电流密度下的电解制氯效率达到88%,在锰离子浓度50mg/L的常温海水中的1500A/m²电流密度下连续电解2 h,电解制氯效率达到82%。该阳极在20000A/m²的电流密度下强化电解寿命为174h。

[0022] 实施例2:

[0023] (1)选用尺寸为200mm*100mm*2mm的工业用TA2钛板做钛基体(纯度大于99%),经过喷砂(用直径为0.1~0.2mm棕刚玉喷砂处理,喷砂压力为0.5~0.7Mpa)、除油(钛基体放入80°C碱洗液保温1h)、刻蚀(钛基体置于沸腾的10~20%草酸溶液刻蚀1-2h)后,用去离子水冲洗干净后放入无水乙醇中备用。

[0024] (2)Ir - Ru -Pt贵金属离子溶液制备:将一定量的氯铱酸、氯化钌、氯铂酸溶于异丙醇中,其原子摩尔比为Ir:Ru:Pt=2:2:4,溶液中金属离子总浓度为0.1mol/L;每100ml涂液中加入3 g柠檬酸,之后加入适量的氨水,调节pH值至11,超声30min后,用磁力搅拌器继续搅拌2 h至完全混合均匀,形成均一的溶液。

[0025] (3)还原法制备纳米金属涂液:向上述贵金属离子溶液中通入氮气30 min,完全排除溶液中的溶解氧,使用带磁力搅拌的圆底烧瓶将贵金属离子溶液加热至90°C,冷凝管加热回流3h,加热过程中通氮气保护,并持续搅拌。反应结束后,继续搅拌涂液,空冷至室温,得到纳米粒子金属胶体涂液。

[0026] (4)将制备的纳米粒子金属胶体涂液均匀涂刷在处理后的钛基体表面,然后将钛基体在120°C烘箱中烘干10min,再在550°C烧结炉中烧结10min,取出空冷至室温,重复上述涂刷、烘干、烧结、冷却步骤,至载涂量达到11.05 g/m²;最后一次涂覆、烘干后,在450°C烧结炉中保温1小时,取出空冷至室温得到Ir - Ru -Pt体系氧化物阳极涂层。

[0027] (5)对上述试样进行电化学性能测试,该阳极在常温天然海水中的1500A/m²电流密度下的电解制氯效率达到90%,在锰离子浓度50 mg/L的常温海水中的1500A/m²电流密度下连续电解2 h,电解制氯效率达到81%。该阳极在20000A/m²的电流密度下强化电解寿命为157 h。

[0028] 实施例3:

[0029] (1)选用尺寸为200mm*150mm*2mm的工业用TA1钛板做钛基体(纯度大于99%),经过喷砂(用直径为0.1~0.2mm棕刚玉喷砂处理,喷砂压力为0.5~0.7Mpa)、除油(钛基体放入80°C碱洗液保温1h)、刻蚀(钛基体置于沸腾的10~20%草酸溶液刻蚀1-2h)后,用去离子水冲洗干净后放入无水乙醇中备用。

[0030] (2) Ir - Ru -Pt 贵金属离子溶液制备:用一定量的氯铱酸、氯化钌、氯铂酸溶于异丙醇中,其原子摩尔比为Ir:Ru:Pt=2:3:5,溶液中金属离子总浓度为0.05mol/L;每100ml涂液中加入1 g 柠檬酸,之后加入适量的氨水,调节pH值至10,超声30min后,用磁力搅拌器继续搅拌2 h至完全混合均匀,形成均一的溶液。

[0031] (3) 还原法制备纳米金属涂液:向上述贵金属离子溶液中通入氩气30 min,完全排除溶液中的溶解氧,使用带磁力搅拌的圆底烧瓶将贵金属离子溶液加热至80°C,冷凝管加热回流4h,加热过程中通氩气保护,并持续搅拌。反应结束后,继续搅拌涂液,空冷至室温,得到纳米粒子金属胶体涂液。

[0032] (4) 将制备的纳米粒子金属胶体涂液均匀涂刷在处理后的钛基体表面,然后将钛基体在120°C烘箱中烘干10min,再在550°C烧结炉中烧结10min,取出空冷至室温,重复上述涂刷、烘干、烧结、冷却步骤,至载涂量达到10.47 g/m²;最后一次涂覆、烘干后,在550°C烧结炉中保温1小时,取出空冷至室温得到Ir - Ru -Pt体系纳米氧化物阳极涂层。

[0033] (5) 对上述试样进行电化学性能测试,该阳极在常温天然海水中的1500A/m²电流密度下的电解制氯效率达到86%,在锰离子浓度50 mg/L的常温海水中的1500 A/m²电流密度下连续电解2 h,电解制氯效率达到80%。该阳极在20000A/m²的电流密度下强化电解寿命为166 h。

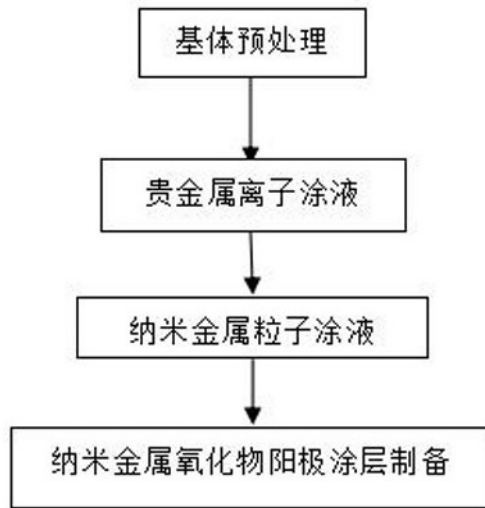


图1

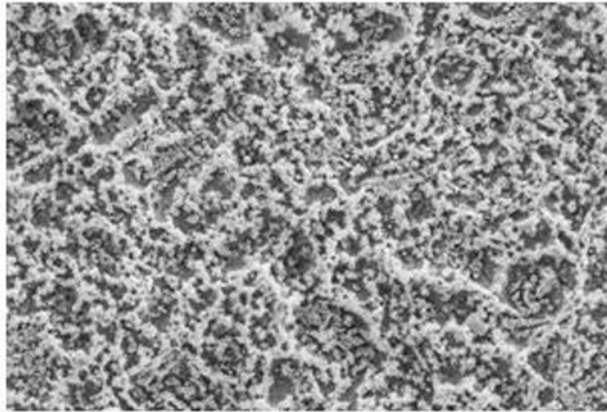


图2