



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1908237 B

(45) 授权公告日 2011.06.01

(21) 申请号 200610045570.8

(22) 申请日 2006.07.20

(73) 专利权人 福州大学

地址 350002 福建省福州市工业路 523 号

(72) 发明人 唐电 邵艳群 江嘉鹭 颜琦

浦达昌

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C25B 11/08 (2006.01)

C25B 11/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1024570 C, 1994.05.18, 全文.

康新婷, 鞠鹤, 武宏让. 土壤介质中阴极保护用混合金属氧化物涂层钛阳极的研究. 腐蚀与防护 27 4. 2006, 27(4), 168 ~ 173.

V. A. Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts. Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution

reaction from alkaline solution.

Electrochimica Acta 44. 1998, 441525-1534.

王小康. 有关 Sn、Ce、Ru 氧化物纳米材料的组织结构、热力学和电极性能. 福州大学硕士研究生学位论文. 2005, 45-55.

V. A. Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts, S. Trasatti. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. Electrochimica Acta 39. 1994, 391585-1589.

审查员 李皓

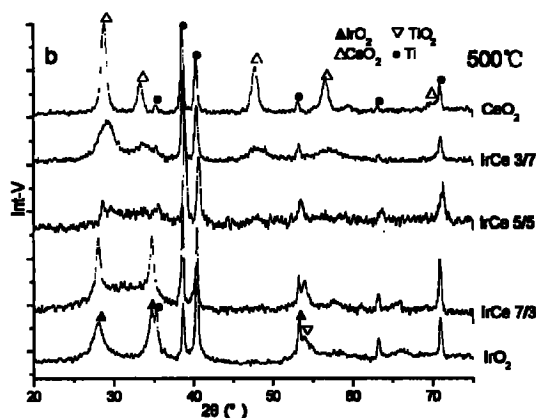
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极

(57) 摘要

本发明涉及一种具有高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极, 包括钛基体, 其特征在于: 该钛阳极涂层中 IrO₂: CeO₂ 比为 1:3-3:1, 所述制备方法为: 以 H₂IrO₆、Ce(NO₃)₃·6H₂O 为源物质, 包括钛基预处理、涂液配制和涂层制备三个步骤, 采用热分解法制备的以 CeO₂ 为电催化载体材料和 IrO₂ 为电催化中心的具有高铈含量的涂层钛阳极。本发明工艺简单, 操作方便, 且所得涂层的晶粒结构细密, 电极析氧电位低。



1. 一种 $\text{CeO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层钛阳极, 包括钛基体, 其特征在于: 该钛阳极涂层中 $\text{IrO}_2 : \text{CeO}_2$ 比为 1 : 1-1 : 9; 该钛基体涂层中含有不超过 50% 含量的 SnO_2 ; 所述 SnO_2 含量不为 0, 所述钛涂层钛阳极按以下步骤进行:

a. 钛基预处理, 即钛基材用清洗剂去酯、去油, 酸洗、刻蚀;

b. 涂液配制, 分别将 H_2IrCl_6 与硝酸铈溶解于正丁醇溶剂中, 然后将 H_2IrCl_6 溶液与硝酸铈溶液混合形成混合溶液; H_2IrCl_6 溶液与硝酸铈溶液中, 二者摩尔比为 1 : 1-1 : 9; 加入的 SnO_2 的摩尔含量为总量的 0-50%, 所述 SnO_2 含量不为 0;

c. 涂层制备, 将涂液均匀涂覆于钛板上, 然后进行烘干, 在 500°C 下烧结 10 分钟后, 取出空冷至室温; 再进行涂覆, 烧结, 冷却直至涂覆完所有溶液, 最后, 在 500°C 下退火 1h。

2. 根据权利要求 1 所述的 $\text{CeO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层钛阳极, 其特征在于: 该钛基体表面涂层中还含有 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 氧化物中的一种或几种, 其总重量不超过总含量的 10%。

3. 根据权利要求 1 所述的 $\text{CeO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层钛阳极, 其特征在于: 所述的涂液配制时还加入 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 分别溶于正丁醇溶剂所形成的溶液中的一种或几种溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的 $\text{CeO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层钛阳极, 其特征在于: 所述的涂液配制时, 加入的 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 溶液中的一种或几种溶液的总摩尔含量为总量的 0-10%。

具有高析氧活性的高铈含量的铈涂层钛阳极

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于硫酸电解析氧反应的具有高活性和稳定性的氧化物涂层钛阳极。

背景技术

[0002] 铈系氧化物涂层的研究应用始于氯碱工业, 相较其它铂族金属氧化物的电催化活性来说, 氧化铈对氯的发生所具有的电催化活性并不突出, 但其在酸性介质中的析氧电催化活性仅次于 RuO_2 , 在该种介质中能保持很高的稳定性, 显示出卓越的耐久性。这是由于铈对氧吸附是可逆的, 从结构上说 IrO_2 是一种过氧型结构 ($\text{IrO}_{2+\delta}$), 其催化活性结构不会因为氧气的渗入而遭破坏。这些特性决定了铈系氧化物涂层更多的是应用于电解析氧体系。其满足电解析氧体系中阳极材料应具备的条件, 即析氧电位低, 不溶于电解液, 对阳极表面析出的氧气的机械作用和化学作用有足够的抵抗能力, 在搬运过程中不易损坏等。目前铈系氧化物涂层已被广泛应用于硫酸电解溶液的各种工业电解、以生产锌为代表的电解提取有色金属、电镀行业中小规模的贵金属电镀、大规模的钢铁工业中的镀锌、电解制造印刷电路板的铜箔、电解还原制取各种有机物等。随着研究的深入和工业发展, 人们对电极的性能提出了更高的要求。特别是如何提高析氧反应活性, 一直是人们追求的目标之一。此外, 阳极上除了进行氧析出反应外, 还常伴随金属的自身溶解、钝化及不溶性产物的生成等一些过程, 对涂层的稳定性提出了更高的要求。为了降低析氧电位和提高稳定性, 试图通过改变涂层配方的研究从未间断过。

[0003] 尽管对铈系多元氧化物涂层进行了大量研究, 真正取得突破性进展的是 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层。这一研究为开发具有良好电催化性能和化学稳定性的析氧阳极涂层展现了新的前景, 其中尤以 $\text{Ti}/\text{IrO}_2(0.7) \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5(0.3)$ 为典型代表。从分析来看, 活性氧化物 IrO_2 是必不可少的也是最合适的电催化中心, 其耐蚀性是所有贵金属氧化物中最好的。 Ta_2O_5 与 IrO_2 形成的混合物, 起着催化骨架和阻挡溶液中活性成分直接渗透到基体表面, 造成基体钝化而失效的作用。但钽盐价格昂贵且密度大, 完全氧化温度较高, 长寿命电极需在较高温度下制得而限制其广泛应用。

[0004] 以该二元氧化物为基础, 国内外学者又进行了寻找合适的第三组元的研究。王廷勇等制备了铈-钽-钛金属氧化物阳极, 张萌萌等用 SnO_2 取代部分 Ta_2O_5 , 以求降低铈钽涂层氧化温度和制作成本。Nijjer 等研究不同组分比的铈-钽-锰涂层。从上述分析可看出, 添加组元的选择的根本原则就是添加铂族贵金属 (Ir 、 Pt 、 Pd 、 Rh 等) 或化学价态 ≤ 4 的过渡族金属 (Sn 、 Sb 、 Co 、 Mn 、 Ni 等), 构成多元金属氧化物涂层, 并充分发挥不同氧化物的电化学特性。综观文献, 有关稀土元素及其氧化物为电催化载体材料, 以 IrO_2 为催化活性中心的钛阳极尚未见报导。

发明内容

[0005] 本发明的目的是要提供一种高铈含量的含钽涂层钛阳极及其制备方法, 该钛阳极

涂层的晶粒结构细密,电极析氧电位低,寿命长。

[0006] 本发明所提供的具有高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极,包括钛基体,其特征在于:该钛阳极涂层中 IrO_2 : CeO_2 比为 1 : 3-3 : 1。

[0007] 本发明所提供的高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极的制备方法,其特征在于:按以下工序步骤进行:

[0008] a. 钛基预处理,即钛基材用清洗剂去酯、去油,酸洗、刻蚀;

[0009] b. 涂液配制,分别将 H_2IrCl_6 与硝酸铈溶解于正丁醇溶剂中,然后将 H_2IrCl_6 溶液与硝酸铈溶液混合形成混合溶液;

[0010] c. 涂层制备,将涂液均匀涂覆于钛板上,然后进行烘干,在 500°C 下烧结 10 分钟后,取出空冷至室温。再进行涂覆,烧结,冷却直至涂覆完所有溶液,最后,在 500°C 下退火 1h。

[0011] 本发明工艺简单,操作方便,且所得涂层的晶粒结构细密,电极析氧电位低。

附图说明

[0012] 图 1 为经 500°C 热处理 1 小时后不同配比的 IrO_2 - CeO_2 涂层的 X 射线图谱。

具体实施方式

[0013] 本发明所提供的一种具有高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极,包括钛基体,其特征在于:该钛阳极涂层中 IrO_2 : CeO_2 比为 1 : 3-3 : 1。该钛基体表面涂层中含有不超过 50% 含量的 SnO_2 。此外,该钛基体表面涂层中还可以含有 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 氧化物中的一种或几种,其总重量不超过总含量的 10%。

[0014] 本发明所提供的高析氧活性的高铈含量的铱涂层钛阳极的制备方法如下:

[0015] d. 钛基预处理,即钛基材用清洗剂去酯、去油,酸洗、刻蚀;

[0016] e. 涂液配制,分别将 H_2IrCl_6 与硝酸铈溶解于正丁醇溶剂中,然后将 H_2IrCl_6 溶液与硝酸铈溶液混合形成混合溶液;

[0017] f. 涂层制备,将涂液均匀涂覆于钛板上,然后进行烘干,在 500°C 下烧结 10 分钟后,取出空冷至室温。再进行涂覆,烧结,冷却直至涂覆完所有溶液。最后,在 500°C 下退火 1h。

[0018] 其中,所述的 b 步骤中 H_2IrCl_6 溶液与硝酸铈溶液中,二者摩尔比为 1 : 3-3 : 1。此外 b 步骤中还可以包括 RuO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 分别溶于正丁醇溶剂所形成的溶液。

[0019] 所述的涂液配制时还可加入 RuO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 分别溶于正丁醇溶剂所形成的溶液中的一种或几种溶液。另外,加入的 SnO_2 溶液的摩尔含量可以为总量的 0-50%,加入的 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 溶液中的一种或几种的总摩尔含量可以为总量的 0-10%。

[0020] 以下详细叙述本发明的实施例:

[0021] 实施例一:

[0022] 将 $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的钛板 (Ta1) 经碱性洗衣粉除油后,放入 10% (质量分数) 草酸溶液中煮沸 2h 后取出,用蒸馏水冲洗并晾干后,放入乙醇溶液备用。按表 1 称取硝酸铈

($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和氯铱酸 (H_2IrCl_6) 溶解于适量正丁醇中, 然后两溶液互相混合。将上述不同配比的涂液均匀涂覆于备用的钛板上, 然后进行烘干, 在 500°C 下烧结 10 分钟后, 取出空冷至室温。再进行涂覆, 烧结, 冷却直至涂覆完所有溶液。最后, 在 500°C 下退火 1h, 就可得到不同摩尔含量的 IrO_2 - CeO_2 氧化物涂层阳极。其析氧电位如表 1。可见, 当涂层中含有 CeO_2 时, 涂层的析氧电位比完全由 IrO_2 组成的涂层的析氧电位低, 当 Ce 含量为 30% 时, 其析氧电位最小。

[0023] 表 1 不同成分的 CeO_2 - IrO_2 涂层经 500°C 烧结后的析氧电位

[0024]

涂层成分	CeO_2 50% - IrO_2 50%	CeO_2 30% - IrO_2 70%	CeO_2 10% - IrO_2 90%	IrO_2 100%
析氧电位 (V)	1.686	1.486	1.515	1.893

[0025] 实施例二:

[0026] 将 $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的钛板 (Ta1) 经碱性洗衣粉除油后, 放入 10% (质量分数) 草酸溶液中煮沸 2h 后取出, 用蒸馏水冲洗并晾干后, 放入乙醇溶液备用。按表 2 称取硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯铱酸 (H_2IrCl_6) 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于适量正丁醇中, 然后互相混合。将上述涂液均匀涂覆于备用的钛板上, 进行烘干, 在 500°C 下烧结 10 分钟后, 取出空冷至室温。再进行涂覆, 烧结, 冷却直至涂覆完所有溶液。最后, 在 500°C 下退火 1h, 就可得到 CeO_2 - IrO_2 - SnO_2 氧化物涂层阳极。所得钛阳极的析氧电位如表 2。可见, 析氧电位比完全由 IrO_2 组成的涂层的析氧电位低。加入第三组元, 可以明显减小涂层组织的晶粒, 并且组织更为均匀, 其析氧活性提高, 析氧电位降低。

[0027] 表 2 不同成分的 CeO_2 - IrO_2 - SnO_2 涂层的析氧电位

[0028]

涂层成分	CeO_2 25% - IrO_2 50% - SnO_2 25%	CeO_2 30% - IrO_2 60% - SnO_2 10%	CeO_2 10% - IrO_2 45% - SnO_2 45%
析氧电位 (V)	1.693	1.390	1.482

[0029] 实施例 3

[0030] 将 $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的钛板 (Ta1) 经碱性洗衣粉除油后, 放入 10% (质量分数) 草酸溶液中煮沸 2h 后取出, 用蒸馏水冲洗并晾干后, 放入乙醇溶液备用。按表 2 称取硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯铱酸 (H_2IrCl_6) 溶解于适量正丁醇中, 然后互相混合。分别依次称取一定量的氯化钌、五氯化钽、钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$)、氯化亚锡、硝酸铈、氯化锰、氯化钴、硝酸镍等盐, 分别依次溶解于无水乙醇中 (成分见表 3), 分别依次逐滴滴加柠檬酸和乙二醇的混合溶液, 充分搅拌后, 分别制得形成 RuO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 NiO_2 等的溶液。将上述形成 CeO_2 、 RuO_2 和 IrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 及 NiO_2 等的溶液按照表 3 各栏所示摩尔配比进行混和。将上述涂液均匀涂覆于备用的钛板上, 进行烘干, 在 500°C 下烧结 10 分钟后, 取出空冷至室温。再进行涂覆, 烧结, 冷却直至涂覆完所有溶液。最后,

在 500℃ 下退火 1h, 就可得到系列氧化物涂层阳极。所得钛阳极的析氧电位如表 3。可见, 析氧电位比完全由 IrO_2 组成的涂层的析氧电位低。加入第三组元, 可以明显减小涂层组织的晶粒, 并且组织更为均匀, 其析氧活性提高, 析氧电位降低。

[0031] 表 3 不同成分的含 CeO_2 - IrO_2 涂层的析氧电位和强化寿命

[0032]

涂层成分	析氧电位 (v)
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{RuO}_2 10\%$	1.480
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{Ta}_2\text{O}_5 10\%$	1.475
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{TiO}_2 10\%$	1.482
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{Sb}_2\text{O}_3 10\%$	1.698
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{MnO}_2 10\%$	1.702
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{Co}_3\text{O}_4 10\%$	1.688
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{NiO}_2 10\%$	1.710
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{RuO}_2 5\%$	1.486
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{TiO}_2 5\%$	1.490
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{Sb}_2\text{O}_3 5\%$	1.501
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{MnO}_2 5\%$	1.492
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{Co}_3\text{O}_4 5\%$	1.536
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{NiO}_2 5\%$	1.600
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% - \text{RuO}_2 3\% - \text{TiO}_2 2\%$	1.423
$\text{CeO}_2 30\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 5\% -$ $\text{RuO}_2 3\% - \text{TiO}_2 1\% - \text{Sb}_2\text{O}_3 1\%$	1.510
$\text{CeO}_2 10\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 25\% - \text{Ta}_2\text{O}_5 5\%$	1.476
$\text{CeO}_2 10\% - \text{IrO}_2 60\% - \text{SnO}_2 25\% - \text{TiO}_2 5\%$	1.485

[0033] 表 3 实验结果表明, 如果添加了其它成分, 该钛阳极的性能就更好。

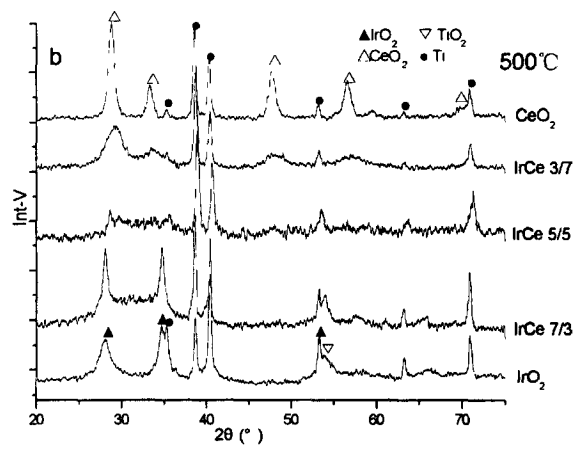


图 1