



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118374814 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202410454616.X

G25B 11/052 (2021.01)

(22) 申请日 2024.04.16

G25B 11/075 (2021.01)

(71) 申请人 浙江工业大学

G25B 11/063 (2021.01)

地址 310014 浙江省杭州市拱墅区潮王路  
18号

G25B 11/061 (2021.01)

(72) 发明人 王建国 张世杰 李岩峰

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通  
合伙) 33213

专利代理师 龚如朝

(51) Int. Cl.

G25B 9/21 (2021.01)

G25B 9/23 (2021.01)

G25B 1/01 (2021.01)

G25B 9/60 (2021.01)

G25B 11/02 (2021.01)

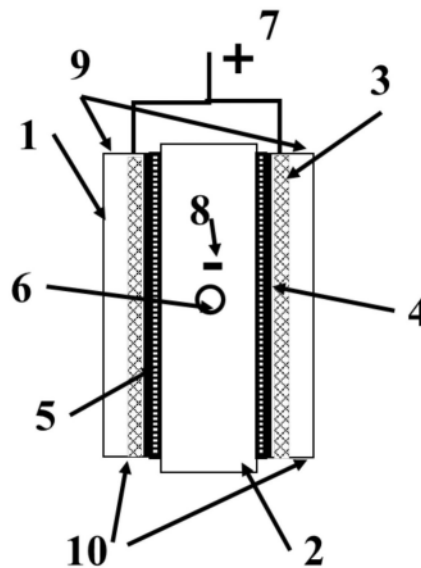
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种双阳极电催化制备砷烷的装置及应用

(57) 摘要

本申请公开了一种双阳极电催化制备砷烷的装置及应用,本申请装置包括阴极电解槽及设置于阴极电解槽两侧的两个阳极电解槽,阴极电解槽与阳极电解槽之间分别用隔膜隔开,隔膜面向阳极电解槽的一侧面上紧密贴合有阳极催化剂;阴极电解槽内部穿插有阴极电极,且阴极电极与电源负极通过导线连接,两个隔膜相反两侧的两个阳极催化剂通过导线并联与电源正极连接。本发明通过设计“双通道”阳极电解槽结构,通过增加阳极电解槽及阳极催化剂的数量调控反应转移质子的能力,直接提高了反应的电流密度,一方面提高了阳极产生氧气的速率,另一方面加速了阴极砷烷的产生。



1. 一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括阴极电解槽(2)以及设置于阴极电解槽(2)左右两侧的两个阳极电解槽(1),阴极电解槽(2)与其两侧的两个阳极电解槽(1)之间分别用隔膜(5)隔开,通过隔膜(5)实现离子的快速传输,隔膜(5)面向阳极电解槽(1)的一侧面上紧密贴合有阳极催化剂(4);阳极电解槽(1)的底部和顶部分别设有阳极进液口(10)和阳极排液排气口(9),阴极电解槽(2)的底部和顶部分别设有阴极进液口(12)和阴极排液排气口(11),阴极电解槽(2)内部穿插有阴极电极,且阴极电极与电源负极(8)通过导线连接,两个隔膜(5)相反两侧的两个阳极催化剂(4)通过导线并联与电源正极(7)连接;阴极电解槽(2)中设置有阴极电极,阴极电极选用砷单质材料。

2. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括阴极电解槽(2)和阳极电解槽(1)均采用有机材料,有机材料为PTFE、PE或PVC,优选为PE。

3. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括隔膜(5)采用陶瓷膜、阴离子膜或质子膜,优选质子膜Nafion 115。

4. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括阳极催化剂(4)选用下列之一:铂镀层的钛或镍、铱镀层的钛或镍,优选铱镀层的钛。

5. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括阴极电解槽(2)左右两侧的两个阳极电解槽(1)平行设置,阴极电解槽(2)与隔膜(5)的交接处之间以及隔膜(5)与阳极电解槽(1)的交接处之间,均使用垫片进行密封。

6. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,其特征包括阴极电解槽(2)的侧部中部设有一个圆形的口,为阴极电极口(6),阴极电极从阴极电极口(6)横向插入在所述阴极电解槽(2)内,且阴极电极与阴极电极口(6)的交接处设有密封装置,所述阴极电极为圆棒结构。

7. 如权利要求1所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置的应用,其特征包括应用过程如下:阴极电解槽(2)及两个阳极电解槽(1)内分别通入电解液,电解液采用0.5-3M的KOH水溶液,通电下进行电解反应,反应的电流为400-600mA,阴极产物砷烷气体从阴极电解槽(2)的阴极排液排气口(11)排出进行收集。

8. 如权利要求7所述的应用,其特征包括所述阳极催化剂(4)为具有铱镀层的钛阳极,以钛片为电极基底,铱镀层为二氧化铱,铱镀层在电极基底上的负载量为0.2-2mg/cm<sup>2</sup>;电解反应时阳极产物为氧气,氧气从阳极电解槽(1)顶部的阳极排液排气口(9)排出进行收集。

## 一种双阳极电催化制备砷烷的装置及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电催化技术领域,具体涉及一种双阳极电催化制备砷烷的装置及应用。

### 背景技术

[0002] 随着科技的不断进步,半导体芯片和液晶面板产业的发展占据了重要地位,对于电子化学品的需求也逐年提升,半导体芯片和液晶面板的生产涉及了近三百种电子化学品,然而电子化学品的发展却不容乐观。由于电子化学品生产过程条件的苛刻,生产过程存在非常大的安全隐患,导致了其生产过程成本巨大,严重影响了其生产过程。

[0003] 电子特气作为一种常见的电子化学品,广泛应用于成膜过程、干式刻蚀、化学清洗等方面,尤其是在集成电路,平面显示器件和半导体方面是一种不可或缺的材料。目前制备砷烷的方式主要依靠热化学方式,通过砷化合物的形成,进一步通过与酸反应形成砷烷,但是在该过程中,由于气体不纯导致的成本高,过程繁琐,反应过程具有爆炸的安全隐患等。然而电催化制备砷烷以其独特的优势吸引了众多研究者的关注,电催化过程通过电流和催化剂可以对反应进行精准的调控,实现砷烷的可控制备。但是,对于电催化反应器的研究还是比较少,高效、安全的电反应器的发展成为一种亟需。

### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种双阳极电催化制备砷烷的装置,通过设计双阳极电解槽,实现双通道离子的快速传输,提高催化反应的速率,进而提升砷烷的产量。阳极电解槽与阴极电解槽之间通过隔膜进行分离,实现氧化性气体和强还原性气体砷烷的绝对分离,形成安全化砷烷的制备。该反应器与以往设备相比,设备简单,反应速率快,提高了产物的产量。

[0005] 所述的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,包括阴极电解槽以及设置于阴极电解槽左右两侧的两个阳极电解槽,阴极电解槽与其两侧的两个阳极电解槽之间分别用隔膜隔开,通过隔膜实现离子的快速传输,隔膜面向阳极电解槽的一侧面上紧密贴合有阳极催化剂;阳极电解槽的底部和顶部分别设有阳极进液口和阳极排液排气口,阴极电解槽的底部和顶部分别设有阴极进液口和阴极排液排气口,阴极电解槽内部穿插有阴极电极,且阴极电极与电源负极通过导线连接,两个隔膜相反两侧的两个阳极催化剂通过导线并联与电源正极连接。电解生成的氧气从阳极排液排气口排出,砷烷从阴极排液排气口排出。阴极电解槽中设置有阴极电极,阴极电极选用砷单质材料。

[0006] 进一步地,本发明还限定了阳极电解槽和阴极电解槽采用有机材料,如PTFE、PE和PVC等,优选PE。

[0007] 进一步地,本发明还限定了阳极槽和阴极槽两者之间存在隔膜,隔膜采用陶瓷膜、阴离子膜和质子膜,优先选用Nafion 115(质子膜)。

[0008] 进一步地,本发明还限定了阳极电解槽有一组(两个),分别位于阴极电解槽的左

右两侧且平行设置,阴极电解槽与隔膜的交接处之间以及隔膜与阳极电解槽的交接处之间,均使用垫片进行密封。

[0009] 进一步地,本发明还限定了阴极电解槽的侧部中部设有一个圆形的口,为阴极电极口,阴极电极从阴极电极口横向插入在所述阴极电解槽内,且阴极电极与阴极电极口的交接处设有密封装置,阴极电极选用砷单质材料,阴极电极为圆棒结构。

[0010] 本发明还提供了所述一种双阳极电催化制备砷烷的装置的应用,应用过程如下:阴极电解槽及两个阳极电解槽内分别通入电解液,电解液采用0.5-3M的KOH水溶液,通电下进行电解反应,反应的电流为400-600mA,阴极产物砷烷气体从阴极电解槽的阴极排液排气口排出进行收集。

[0011] 进一步地,阳极催化剂为具有铌镀层的钛阳极,以钛片为电极基底,铌镀层为二氧化铌,铌镀层在电极基底上的负载量为0.2-2mg/cm<sup>2</sup>;电解反应时阳极产物为氧气,氧气从阳极电解槽顶部的阳极排液排气口排出进行收集。

[0012] 进一步地,本发明还限定了本发明中所有的密封垫可采用聚四氟乙烯垫片、膨体四氟垫片等,优选膨体四氟垫片。

[0013] 与现有技术相比较,本发明的有益效果:

[0014] 1) 本发明通过设计“双通道”阳极电解槽结构,实现质子的快速传输,一方面提高了阳极产生氧气的速率,另一方面加速了阴极砷烷的产生。本发明的设计,实现了高产量砷烷的制备,提高了质子的利用效率。

[0015] 2) 本发明通过将阳极催化剂紧贴于隔膜上,提高了阳极反应后形成的H<sup>+</sup>的传输,缩短了电极与膜之间距离,减少了反应阻力,有效提高了催化剂材料的稳定性,同时避免因过高的电阻发热导致的催化效率降低。

[0016] 3) 本发明的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,通过增加阳极电解槽及阳极催化剂的数量调控反应转移质子的能力,直接提高了反应的电流密度,间接的增加了阴极通过还原生成的As<sup>3-</sup>与H<sup>+</sup>的结合几率,提高了反应的传质能力,进而实现了砷烷产量的提高。本发明的装置构造简单,成本低,效率高,具有很大的应用潜力。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明一种双阳极电催化制备砷烷的装置的整体结构示意图;

[0018] 图2为本发明的阴极电解槽结构示意图。

[0019] 图3为本发明对比例的整体结构示意图。

[0020] 图1中:1. 阳极电解槽;2. 阴极电解槽;3. 阳极电极;4. 阳极催化剂;5. 质子交换膜;6. 阴极电极;7. 直流电源正极;8. 直流电源负极;9. 阳极出液口;10. 阳极进液口。

[0021] 图2中:11. 阴极出液口;12. 阴极进液口。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0023] 如图1所示,本发明的一种双阳极电催化制备砷烷的装置,该设备包括阴极电解槽2以及设置于阴极电解槽2左右两侧的两个阳极电解槽1,阴极电解槽2与其两侧的两个阳极电解槽1之间分别用隔膜5隔开,通过隔膜5实现离子的快速传输,为了防止阴极电解槽2和

阳极电解槽1不经过隔膜5直接相通和漏液,在隔膜5两侧设有垫片,起到密封的作用。也就是说,阴极电解槽2与隔膜5的交接处之间以及隔膜5与阳极电解槽1的交接处之间,均使用垫片进行密封。

[0024] 阳极电解槽1的顶部设有阳极排液排气口9,使用外牙聚四氟乙烯转接头与阳极产物收集器相连,底部设有阳极进液口10,同样用外牙聚四氟乙烯转接头与进料罐相连,每一个阳极电解槽1均内设有阳极催化剂电极3,并且与隔膜5紧密贴合。两个阳极电解槽1中,两个隔膜5相反两侧的两个阳极催化剂4通过导线并联与电源正极7连接,生成的氧气从阳极排液排气口9排出。

[0025] 如图2所示,本发明的阴极电解槽的顶部设有阴极排液排气口11,使用外牙聚四氟乙烯转接头与阴极产物收集器相连,底部设有阴极进液口12,同样用外牙聚四氟乙烯转接头与进料罐相连。位于阴极电解槽的侧部中部设有一个圆形的口,为阴极电极口6。阴极电极从阴极电极口6横向插入在所述阴极电解槽2内,阴极电极与阴极电极口6的交接处设有密封垫,阴极电极与电源负极8通过导线连接,产物砷烷从阴极排液排气口11排出。

[0026] 为了进一步说明,本发明的进一步地,本发明的阳极电解槽1和阴极电解槽2采用有机材料,如PTFE、PE和PVC等,优选PE。阳极电解槽1和阴极电解槽2两者之间存在隔膜5,隔膜采用陶瓷膜、阴离子膜和质子膜等,优先选用Nafion 115(质子膜)。阳极催化剂4可选用铂镀层的钛或镍、铱镀层的钛或镍等,优选铱镀层的钛。电源与电极之间的连接处采用铜、铝及其合金材料,优选铜,并通过烫锡进行处理。所有的密封垫可采用聚四氟乙烯垫片、膨体四氟垫片,优选膨体四氟垫片。

[0027] 实施例1:一种双阳极电催化制备砷烷的装置

[0028] 装置结构参见图1-2,阴极电解槽位于两个阳极电解槽之间,与阳极电解槽之间设有Nafion 115膜,选择性的透过反应过程中的离子,同时具有分离阴阳极电解槽产物的作用,达到爆炸气体的绝对分离,实现安全化砷烷生产。在Nafion 115膜面向阳极电解槽的一侧面上紧贴设置铱镀层的钛阳极(钛阳极为3cm\*3cm尺寸的钛片,铱镀层为二氧化铱,负载量为1mg/cm<sup>2</sup>),由此两个Nafion 115膜分别都设有铱镀层的钛阳极。阳极电解槽的顶部设有阳极排液排气口,供氧气产生排放使用,底部设有阳极进液口,供电解液的进入。阴极电解槽中部设有圆柱形砷单质催化剂电极,同时砷单质催化剂电极与阴极电解槽之间设有O型膨体四氟垫片。其反应具体条件为控制反应的电流为400、500和600mA,阴极电解槽及两个阳极电解槽内的电解液均为1M KOH溶液,阳极催化面积为9cm<sup>2</sup>,阴极催化剂面积为9.42cm<sup>2</sup>。

[0029] 改变反应的条件进行测试,结果如表1。

[0030] 表1.不同电流下氧气/砷烷产量

电流 (mA)	时间 (min)	阳极氧气产量 (mL)	阴极砷烷产量 (mL)
400	30	42.7	9.5
	60	76.3	18.6
500	30	56.2	13.5
	60	96.4	43.9
600	30	48.1	11.3
	60	86.5	42.8

[0032] 表1结果表明,本发明同时具有优异的氧气制备性能和砷烷的生产能力,具有良好

的应用潜力。

[0033] 实施例2:一种双阳极电催化制备砷烷的装置

[0034] 实施例2的电解装置结构与实施例1中相同。反应具体条件为控制反应的电流为500mA,阴极电解槽及两个阳极电解槽内的电解液均为KOH溶液,阳极催化面积为 $9\text{cm}^2$ ,阴极催化剂面积为 $9.42\text{cm}^2$ 。

[0035] 改变反应的条件进行测试,结果如表2.

[0036] 表2.不同电解液浓度下氧气/砷烷产量

	KOH 浓度 (mol/L)	时间 (min)	阳极氧气产量 (mL)	阴极砷烷产量 (mL)
[0037]	0.5	30	42.1	12.5
		60	80.5	41.6
	1	30	56.2	13.5
		60	96.4	43.9
[0038]	2	30	52.1	13.1
		60	91.8	42.3

[0039] 表2结果表明,本发明通过对电解液浓度的调整,可以实现砷烷产量的最优化条件筛选,当电解液浓度为1M时,其氧气和砷烷的产量最高,增加电解液浓度,产量有所降低,可能是由于析氢反应的影响。

[0040] 对比例1:单阳极电催化制备砷烷测试

[0041] 装置结构参见图3,阴极电解槽位于阳极电解槽右侧,与阳极电解槽之间设有Nafion 115膜,选择性的透过反应过程中的离子,同时具有分离阴阳极电解槽产物的作用,达到爆炸气体的绝对分离,实现安全化砷烷生产。Nafion 115膜面向阳极电解槽的一侧面上紧贴设置铱镀层的钛阳极(钛阳极为 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 尺寸的钛片,铱镀层为二氧化铱,负载量为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ )。阳极电解槽的顶部设有阳极排液排气口,供氧气产生排放使用,底部设有阳极进液口,供电解液的进入。阴极电解槽中部设有圆柱形砷单质催化剂电极,同时砷单质催化剂电极与阴极电解槽之间设有o型膨体四氟垫片。反应具体条件为控制反应的电流为500mA,阴极电解槽及阳极电解槽内的电解液均为1M KOH溶液,阳极催化面积为 $9\text{cm}^2$ ,阴极催化剂面积为 $9.42\text{cm}^2$ 。

[0042] 改变反应的条件进行测试,结果如表3.

[0043] 表3.不同电流下氧气/砷烷产量

	电流 (mA)	时间 (min)	阳极氧气产量 (mL)	阴极砷烷产量 (mL)
[0044]	400	30	20.5	7.2
		60	35.8	13.8
	500	30	27.3	10.5
		60	45.7	35.8
	600	30	23.1	9.5
		60	42.9	37.1

[0045] 表3结果显示,电流为 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,制备砷烷的效果达到最佳。但相比于双阳极电催化制备砷烷装置,砷烷产生的效果降低50%-60%。该结果主要是由于双阳极的并联结构,提高了阳极的析氧的析氧能力,较于单电极,氧气的产生量提高一倍左右,该过程提高

了反应过程的传质能力,大大提高了 $H^+$ 向阴极的传输速度和传输量,进一步提高了砷烷的产生速率。

[0046] 本说明书所述的内容仅仅是对发明构思实现形式的列举,本发明的保护范围不当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式。

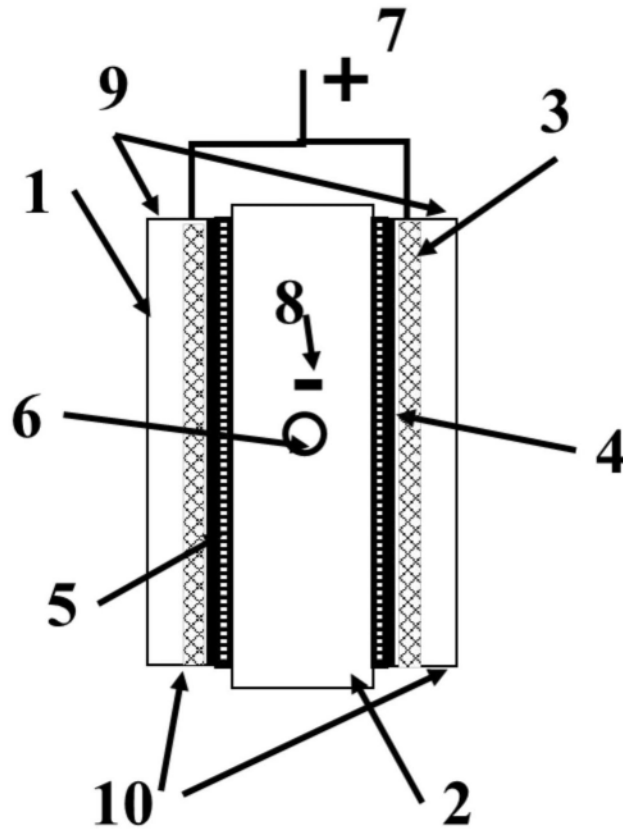


图1

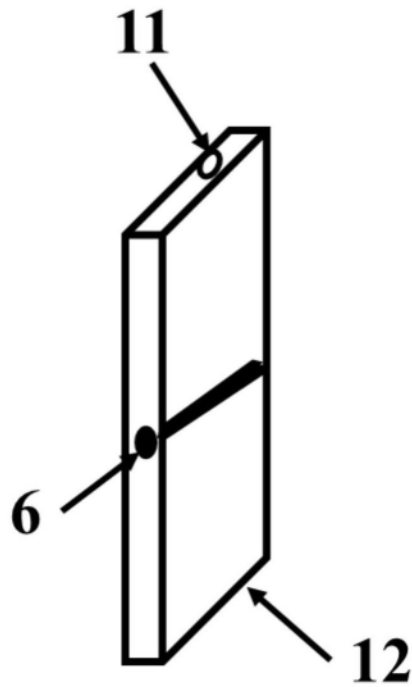


图2

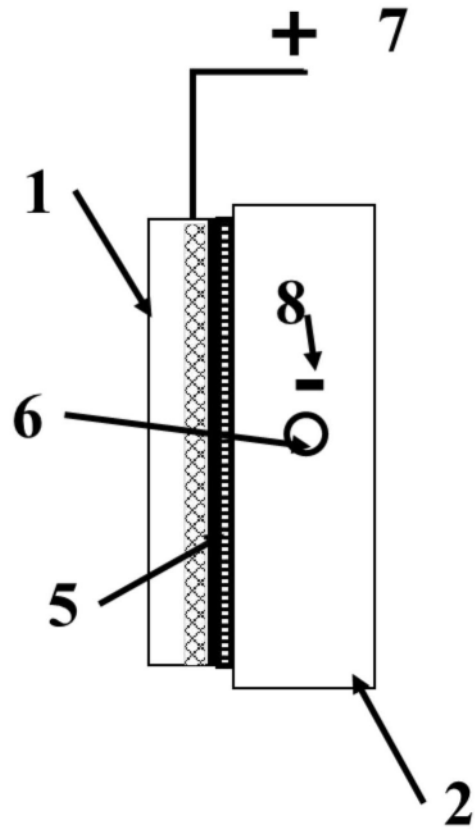


图3