

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2012 年 4 月 26 日 (26.04.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/051797 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 11/03 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/001722
- (22) 国际申请日: 2011 年 10 月 14 日 (14.10.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010510065.2 2010 年 10 月 18 日 (18.10.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 赖延清 (LAI, Yanqing) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 蒋良兴 (JIANG, Liangxing) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 李劼 (LI, Jie) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 刘业翔 (LIU, Yexiang) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 吕晓军 (LY, Xiaojun) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 刘宏专 (LIU, Hongzhuang) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 田忠良 (TIAN,

Zhongliang) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 张红亮 (ZHANG, Hongliang) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 郝科涛 (HAO, Ketao) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 洪波 (HONG, Bo) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 李渊 (LI, Yuan) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONGZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市人民路 308 号, Hunan 410011 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

[见续页]

(54) Title: COMPOSITE POROUS ELECTRODE FOR SULFURIC ACID SYSTEM AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种硫酸体系用复合多孔电极及其制备方法

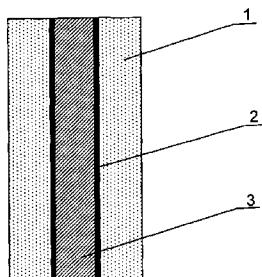


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: The invention discloses a composite porous electrode for a sulfuric acid system and a preparation method thereof. From inside to outside, the electrode is sequentially provided with an enhanced metal substrate, a Pb or Pb-based alloy (Pb-Me') transition layer and a Pb or Pb-based alloy (Pb-Me'') porous layer. The preparation method for the electrode comprises the following steps of: preparing the transition layer by performing chemical plating and metal melt immersion plating in the molten salts of chlorides or directly by performing the metal melt immersion plating, and preparing the porous layer by adopting an infiltration method or an antigravity infiltration method. Due to the adoption of the transition layer, the enhanced metal substrate and the porous layer in the composite porous electrode are combined more firmly, even electrolyte cannot permeate into and corrode the substrate through the porous layer, thus the electrode gets longer service life. The method of the invention has the advantages of simple method, sound structure, and preparing the composite porous electrode with firm combination among composite layers, strong strength, high corrosion resistance and long service life, and solving the long-term problems of short service life and weak strength of the electrode in the sulfuric acid system, along with suitability for industrial application.

[见续页]

WO 2012/051797 A1



HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 本国际公布:

PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种硫酸体系用复合多孔电极及其制备方法。电极由内到外依次为增强金属基板、Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 过渡层以及 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 多孔层。其制备方法是: 过渡层通过在氯化物熔盐中化学镀和金属熔体浸镀的方法或者直接采用金属熔体浸镀的方法获得, 多孔层采用渗流法或反重力渗流法获得。过渡层的采用, 使复合多孔电极中增强金属基板与多孔层的结合更加牢固, 电解液也无法通过多孔层渗入而腐蚀基板, 使其具有更长的使用寿命。本发明工艺方法简单、结构合理、所制备的复合多孔电极复合层之间结合牢固、强度高、耐腐蚀性强、寿命长, 解决了长期以来硫酸体系中, 电极使用寿命短、强度低的问题。适于工业化应用。

一种硫酸体系用复合多孔电极及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种硫酸体系用复合多孔电极及其制备方法，特别涉及
5 金属电积或电镀用复合多孔阳极及有机电合成用复合多孔电极的制备方法。属于电化学技术领域。

背景技术

硫酸是一种被广泛使用的电解液，但其强的腐蚀性能使得能用于该
电解液体系的阳极很少。Pb 或 Pb 基合金电极由于其在硫酸溶液中阳极
10 极化时能生成一层耐蚀强的 PbO_2 保护膜而成为含硫酸电解液体系中最
常用的一种电极材料，特别是作为不溶性阳极用于金属电沉积或电镀和
作为耐蚀性阴极或阳极用于有机电合成。

有机电合成的电流密度一般较小。多孔 Pb 或 Pb 基合金电极用于此
过程时，由于其具有较大的比表面积，可以增加反应面积，提高总反应
15 电流，从而提高产能。专利 ZL200710034340.6 表明，Pb 或 Pb 基合金多
孔节能阳极用于有色金属电沉积时，可以降低阳极真实电流密度，减小
电化学极化，降低析氧过电位，节约能耗，提高电流效率。当用于 Cu、
Zn、Mn、Ni、Co、Cr 等的电积时，阳极析氧过电位可降低 50~180mV，
电流效率提高 1~10%。此外还可以减小阳极的蠕变和变形，使表面形成
20 的氧化膜更为致密，降低阳极腐蚀速率，提高电积产品的质量。因此受
到了越来越广泛的关注。

但多孔电极的力学性能和导电性能较差，影响了其工业化应用，需
要对其性能进行强化。专利 200810031807.6 采用三明治结构、框架式结
构和板栅式结构来提升多孔电极的力学性能和导电性能。这些结构电极

的特点是在多孔电极内直接复合一材质为 Pb、Al、Ti 及其合金的增强金属基板，使电极的不同构件分别发挥不同的功能，其中增强金属基板承受载荷和传导电流，多孔层则继续发挥多孔材料的电化学性能。多孔层与增强金属基板直接复合，强腐蚀性的硫酸电解液会透过多孔层与增强金属基板接触而腐蚀基板。因此，在要求增强金属基板必须具有优秀的机械强度和导电性能的同时，也需要其具备良好的耐腐蚀能力。但是，专利 200810031807.6 中所列增强金属基板在硫酸溶液中的耐腐蚀能力有限，大大缩短复合多孔电极的寿命，或者会在表面形成高阻抗的钝化膜，使槽电压急剧升高，影响电能效率。再者，当增强金属基板的材质为 Pb 及 Pb 合金时，基板与多孔层的直接复合比较困难，需要复杂的铸造装置和铸造工艺。因此，需要对这种复合多孔电极及其制造方法进行改进，以延长其使用寿命。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种工艺方法简单、结构合理、所制备的复合多孔电极复合层之间结合牢固、强度高、耐腐蚀性强、寿命长的硫酸体系用复合多孔电极及其制备方法。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极，包括三部分，由内到外依次为金属基板、Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me')过渡层、Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'')多孔层。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极中，所述金属基板选自金属 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me)、金属 Al 或 Al 基合金(Al-Me)、金属 Ti 或 Ti 基合金(Ti-Me)、金属 Fe 或 Fe 基合金(Fe-Me)、金属 Cu 或 Cu 基合金(Cu-Me)中的一种；其中合金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、Ce、Nd、Cr、Sn、Ni、Ti、Al、Zn、Fe、Si、Mg 中的至少一种；合金组元

Me 的质量百分含量为 0~50%；所述增强金属基板的结构为平板式、辐射式、筛孔式或板栅式中的一种；所述增强金属基板的厚度为 0.5mm~8mm。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极中，所述过渡层 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 中，合金元素 Me' 选自 Co、Ag、Nd、Al、Ce、Sn 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~30wt.%，所述过渡层的厚度为 0.05~1mm。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极中，所述多孔层 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 中，合金元素 Me'' 为 Ag、Ca、Sn、Sr、Sb、Ti、Al、Zn、Ce、Ba、Tl、Si、Mn、Co、Fe、Bi 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~49.9wt.%。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，包括下述步骤：

第一步：增强金属基板的制备

按设计的增强金属基板组份及结构，选择增强金属基板材料制成相应的增强金属基板坯 A；所述增强金属基板选自金属 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me)、金属 Al 或 Al 基合金 (Al-Me)、金属 Ti 或 Ti 基合金 (Ti-Me)、金属 Fe 或 Fe 基合金 (Fe-Me)、金属 Cu 或 Cu 基合金 (Cu-Me) 中的一种；其中合金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、Ce、Nd、Cr、Sn、Ni、Ti、Al、Zn、Fe、Si、Mg 中的至少一种；合金组元 Me 的质量百分含量为 0~50%；

第二步：在增强金属基板坯上制备过渡层

将第一步制备的金属 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me)、金属 Cu 或 Cu 基合金 (Cu-Me) 增强金属基板坯 A 浸入温度为 320~550℃ 的 Pb 或 Pb 基

合金(Pb-Me') 熔体中 3~60s; 得到表面镀有 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me') 过渡层的增强金属基板坯 B; 或

将第一步制备的金属 Al 或 Al 基合金(Al-Me)、金属 Ti 或 Ti 基合金(Ti-Me)、金属 Fe 或 Fe 基合金(Fe-Me) 增强金属基板坯 A 置于含 Pb 的氯化物熔盐中进行化学镀后; 浸入温度为 320~550℃的 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me') 熔体中 3~60s; 得到表面镀有 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me') 过渡层的增强金属基板坯 C; 所述化学镀温度为 350~550℃, 时间为 30s~5min;

第三步: 渗流法制备多孔层

将第二步所得增强金属基板坯 B 或增强金属基板坯 C 置于渗流室中心, 周边填充满填料粒子, 加热至 180~310℃; 优选 250~300℃; 然后, 将 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'') 加热熔化, 注入渗流室, 自然冷却; 得到在增强金属基板坯 B 或增强金属基板坯 C 表面覆盖有 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'') 多孔层的电极; 所述多孔层中填充有大量的填料粒子; 所述 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'') 熔化温度为 300~600℃, 优选 400~550℃,

第四步: 填料粒子的去除

将第三步所得电极置于溶剂中, 施加超声波振荡, 去除填料粒子, 即得到硫酸体系用复合多孔电极。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中, 所述渗流法制备多孔层采用将 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'') 加热熔化, 对合金熔体加压从渗流室底部沿反重力方向注入渗流室, 合金熔体注入速度为 0.01~0.2m/s, 优选 0.05~0.1m/s。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述增强金属基板的结构为平板式、辐射式、筛孔式或板栅式中的一种;所述增强金属基板的厚度为 0.5mm~8mm。

5 本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述过渡层 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 中,合金元素 Me'选自 Co、Ag、Nd、Al、Ce、Sn 中的至少一种,合金元素含量为 0wt.%~30wt.%,所述过渡层的厚度为 0.05~1mm。

10 本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述多孔层 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 中,合金元素 Me''为 Ag、Ca、Sn、Sr、Sb、Ti、Al、Zn、Ce、Ba、Tl、Si、Mn、Co、Fe、Bi 中的至少一种,合金元素含量为 0wt.%~49.9wt.%。

15 本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述氯化物熔盐包括主盐 PbCl_2 - NaCl - CaCl_2 以及选自 AgCl 、 RECl_2 和 SnCl_2 中的至少一种辅盐;所述主盐 PbCl_2 - NaCl - CaCl_2 各组分的质量百分含量依次为 50%~90%、5%~30%、1%~20%;优选 75%~90%, 5%~15%和 8%~15%;所述辅盐 AgCl 、 RECl_2 和 SnCl_2 各组分的质量百分含量依次为 0~5%、0~5%和 0~10%;优选 0~1%, 0~5%和 0~1%。

20 本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述填料粒子选自 CaSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 ZnSO_4 、 CaCl_2 、 NaCl 和 KCl 中的至少一种,优选 CaSO_4 、 K_2SO_4 或 ZnSO_4 ;填料粒子的粒径为 0.01~5mm,优选 0.5~2mm;填料粒子形状为球形或圆柱形。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法中,所述溶剂选自 Na_2CO_3 溶液、 NH_4HCO_3 溶液、清水、压力水、温水中的至少一种。

本发明一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，当增强金属基板为 Pb 或 Pb 基合金时，包括下述步骤：

第一步：增强金属基板的制备

按设计的增强金属基板组份及结构，选择金属 Pb 或 Pb 基合金
5 (Pb-Me) 作为增强金属基板材料；其中合金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、Ce、Nd、Sn、Ti、Al 中的至少一种；合金组元 Me 的质量百分含量为 0~50%；

第二步：渗流法制备多孔层

将第一步所得增强金属基板坯置于渗流室中心，周边填充满填料粒
10 子，加热至 180~310℃；然后，将 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 加热熔化，注入渗流室，自然冷却；得到在增强金属基板坯表面覆盖有 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 多孔层的电极；所述多孔层中填充有大量的填料粒子；所述 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 熔化温度为 300~600℃；

第三步：填料粒子的去除

15 将第二步所得电极置于溶剂中，施加超声波振荡，去除填料粒子，即得到硫酸体系用复合多孔电极。

本发明由于采用上述结构及制备方法，在增强金属基板及多孔层中间加入一个耐硫酸腐蚀的 Pb 基合金过渡层，一方面可以使增强金属基板不直接接触硫酸电解液，起保护作用；另一方面有利于 Pb 或 Pb 基合
20 金多孔层与增强金属基板的冶金结合；与现有技术相比，具有以下优点：

1、在增强金属基板表面镀制一层 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 过渡层；过渡层一方面保证基板不与电解液直接接触，保护基板不被腐蚀，另一方面使多孔层与增强金属基板结合牢固。因此，过渡层必须具有良好的耐腐蚀能力，并与基板能结合牢固。熔盐化学镀是利用氧化还原原

理。当增强金属基板浸入含 Pb 的熔融盐中时, Pb 可以被置换出来并附着在新鲜的增强金属基板表面;在熔盐化学镀的主盐中加入辅盐,可以有效提高 Pb 或 Pb 基合金镀层与基底的结合强度。通过熔盐化学镀所得 Pb 或 Pb 基合金镀层常存在小孔,表面也难以平整;镀层的不完全,有可能使电解液渗入而引起基板的腐蚀。因此,在熔盐中镀完之后,立即将增强金属基板浸入熔融的 Pb 或 Pb 基合金 Pb- Me' 中,一方面可修复镀层,另一方面可以在镀层表面上再覆上一层 Pb 或 Pb 基合金(Pb-Me'),使镀层加厚并控制镀层表面成分。

2、在反重力渗流过程中,金属熔体克服其与填料粒子之间的表面张力填充在填料粒子的空隙之中,填料粒子的尺寸对渗流过程影响巨大。一般说来,填料粒子尺寸越大,粒子之间的空隙也越大,有利于熔体的渗流与填充,填料粒子尺寸过小,有可能使熔体根本无法形成有效的渗流和获得连续的多孔材料。因此,本发明选择填料粒子的粒径为 0.01~5mm,可以有效保证在 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 金属熔体在填料粒子之间形成有效的渗流,获得连续的多孔材料。

3、控制渗流室的温度保持在 Pb 或 Pb 合金 (Pb-Me') 的熔点以下,当 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 高温金属熔体从下部进入渗流室时,可部分或全部熔化 Pb 或 Pb 合金 (Pb-Me'),从而与增强金属基板一起凝固成为一个整体,有利于 Pb 或 Pb 基合金多孔层与增强金属基板形成冶金结合,有效提高本发明复合多孔电极的结构强度。

4、采用反重力渗流法制备多孔表层,使 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 高温金属熔体从下部以一定的速度进入渗流室。一方面,熔体在自身重力的作用下,保证充型过程中熔体保持层流状态、充型平稳、无卷气和夹杂,从而形成对填料粒子的有效、连续渗流;另一方面,有利于制备

大尺寸复合多孔电极。利用反重力渗流法制备多孔层，可获得无缺陷，大尺寸复合多孔电极，并且渗流过程易于控制，成品率高。

5 5、金属基板的结构采用平板式、板栅式、筛孔式或辐射式，在保证电极具有足够的力学性能和导电性能的前提下，可以利用现有电极的生产设备进行生产，减低生产成本。

综上所述，本发明工艺方法简单、结构合理、所制备的复合多孔电极复合层之间结合牢固、强度高、耐腐蚀性强、寿命长，解决了长期以来硫酸体系中，电极使用寿命短、强度低的问题。适于工业化应用。

附图说明

10 附图1为本发明复合多孔Pb基电极的剖视图；
附图2为本发明板栅式增强金属基板结构示意图；
附图3为本发明筛孔式增强金属基板结构示意图；
附图4为本发明辐射式增强金属基板结构示意图；
图中：1—多孔层；2—过渡层；3—增强金属基板。

15 具体实施方式

结合以下实施例对本发明的内容进行详细说明。

实施例1：

将8mm厚的Pb-Ca(0.09wt.%) -Sn(0.98wt.%) -Al(0.011wt.%)板在330℃的Pb-Ag(0.8wt.%)熔体中浸渍5s，获得0.05mm厚的Pb-Ag过渡层，
20 然后将表面镀有Pb-Ag过渡层的增强金属基板与粒径为0.8mm-1.0mm的K₂SO₄填料粒子制成预制块。将预制块装入渗流室，并加热到250℃；将Pb-Ag(0.8wt.%) -Bi(0.3wt.%)合金加热至400℃熔化，施加充型压力，驱动熔融Pb-Ag(0.8wt.%) -Bi(0.3wt.%)合金以0.05m/s的速度进入渗流室，充满后自然冷却，然后用50℃热水洗将填料粒子除去，得到

Pb-Ca(0.09wt.%) - Sn(0.98wt.%) - Al(0.011wt.%) / Pb-Ag(0.8wt.%) / Pb-Ag(0.8wt.%) - Bi (0.3wt.%) 复合多孔电极。

实施例 2:

将 304 不锈钢板置于 PbCl_2 (70wt.%) - CaCl_2 (14wt.%) - NaCl (15wt.%) 熔盐中镀制 Pb 镀层, 所述 304 不锈钢板厚度为 0.5mm, 所述熔盐温度为 480℃; 然后立即在 400℃ 的 Pb-Nd(0.1wt.%) 合金熔体中浸渍 20s, 获得厚度为 0.1mm 的 Pb-Nd 过渡层。将粒径为 4.0mm-5.0mm 的 K_2SO_4 填料粒子与表面镀有 Pb-Nd 过渡层的不锈钢板一起装入渗流室, 并预热至 200℃; 将 Pb-Ag(0.8wt.%) 合金加热至 400℃ 熔化。施加充型压力, 驱动熔融 Pb-Ag(0.8wt.%) 合金以 0.2m/s 的速度从渗流室底部沿反重力方向进入渗流室, 充满后自然冷却, 然后用清水将填料粒子除去, 得到 Steel/Pb-Nd(0.1wt.%) / Pb-Ag(0.8wt.%) 复合多孔电极。

实施例 3:

将 1mm 厚的 Al-Si(1wt.%) 合金辐射式框架在 500℃ 的 PbCl_2 (80wt.%) - CaCl_2 (9wt.%) - NaCl (10wt.%) - SnCl_2 (1wt.%) 熔盐中镀覆 Pb-Sn 合金, 并在 400℃ 的熔融 Pb-Sn(20wt.%) 合金中浸渍 5s, 获得 0.15mm 厚的 Pb-Sn 合金过渡层。将表面镀有 Pb-Sn 合金过渡层的 Al-Si(1wt.%) 合金辐射式框架与粒径为 1.6mm~2.0mm 的 CaSO_4 填料粒子制成预制块, 将预制块置入渗流室, 填料粒子连同增强基板预热至 300℃; 将 Pb-Ag(0.3wt.%) - Ca(0.03wt.%) - Sr(0.03wt.%) 合金加热至 500℃ 熔化, 施加充型压力, 驱动熔融 Pb-Ag(0.3wt.%) - Ca(0.03wt.%) - Sr(0.03wt.%) 合金以 0.1m/s 的速度从渗流室底部沿反重力方向进入渗流室, 充满后冷却, 用 NH_4HCO_3 水溶液将填料粒子除去, 得到

Al-Si(1wt.)/Pb-Sn(20wt.)/Pb-Ag(0.3wt.)-Ca(0.03wt.)-Sr(0.03wt.%)
复合多孔电极。

实施例 4:

将 6mm 厚的 Ti 板栅在 $\text{PbCl}_2(70\text{wt.})-\text{CaCl}_2(5\text{wt.})-\text{NaCl}(25\text{wt.})$
5 熔盐中镀制纯 Pb 层,并在 350°C 的 $\text{Pb}-\text{Ca}(1.5\text{wt.})$ 熔体中浸渍 15s,获
得 1mm 厚的 Pb-Ca 合金过渡层。将表面镀有 Pb-Ca 过渡层的 Ti 板栅与
粒径为 2.5mm~3mm 的 K_2SO_4 填料粒子制成预制块,将预制块置入渗流
室,填料粒子连同增强金属基板预热至 270°C ;将
10 $\text{Pb}-\text{Sb}(1.3\text{wt.})-\text{Sn}(10.0\text{wt.})-\text{Ag}(0.8\text{wt.})$ 合金加热至 600°C 熔化,施加
充型压力,驱动熔融 $\text{Pb}-\text{Sb}(1.3\text{wt.})-\text{Sn}(10.0\text{wt.})-\text{Ag}(0.8\text{wt.})$ 合金以
0.15m/s 的速度从渗流室底部沿反重力方向进入渗流室,充满后冷却,
用超声波增强水洗的办法将填料粒子除去,得到
Ti/Pb-Ca(1.5wt.)/Pb-Sb(1.3wt.)-Sn(10.0wt.)-Ag(0.8wt.%)复合多孔电
极。

15 实施例 5:

将 3mm 厚的 $\text{Cu}-\text{Al}(10\text{wt.})-\text{Fe}(4\text{wt.})-\text{Ni}(5\text{wt.})$ 合金筛孔板在
400℃的 $\text{Pb}-\text{Co}(0.1\text{wt.})$ 熔体中浸渍 60s,获得 0.8mm 厚的 Pb-Co 合金过
渡层在渗流室内安装表面镀有 Pb-Co 过渡层的 Cu 筛孔板,粒径为
0.01mm-0.05mm 的 ZnSO_4 填料粒子松装在增强金属基板的两侧,填料粒
20 子连同增强金属基板预热至 250°C ;将 $\text{Pb}-\text{Ag}(0.6\text{wt.})-\text{Ce}(0.1\text{wt.})$ 合金
加热至 550°C 熔化,施加充型压力,驱动熔融 $\text{Pb}-\text{Ag}(0.6\text{wt.})-\text{Ce}(0.1\text{wt.})$
合金以 0.05m/s 的速度从渗流室底部沿反重力方向进入渗流室,充满渗
流室后冷却,采用超声波振荡, Na_2CO_3 溶液洗去填料粒子,即获得

Cu-Al(10wt.%) -Fe(4wt.%) -Ni(5wt.%) /Pb-Co(0.1wt.%) /Pb-Ag(0.6wt.%) -Ce
(0.1wt.%) 复合多孔电极。

实施例 6

将 2mm 厚的 Pb-Ag(0.8wt.%) 增强金属基板安装在渗流室，两侧装
5 填粒径为 1.2-1.4mm 的 Ca_2SO_4 填料粒子，并加热至 310℃。将
Pb-Ag(0.8wt.%) 合金加热至 500℃ 熔化，施加充型压力，驱动熔融
Pb-Ag(0.8wt.%) 合金以 0.03m/s 的速度进入渗流室，充满后自然冷却，然
后用高压水将填料粒子冲洗干净，得到 Pb-Ag(0.8wt.%) /Pb-Ag(0.8wt.%)
复合多孔电极。

10

15

20

25

权利要求

1、一种硫酸体系用复合多孔电极，包括三部分，其特征在于：由内到外依次为增强金属基板、Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me'）过渡层、Pb 或
5 Pb 基合金（Pb-Me''）多孔层。

2、根据权利要求 1 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极，其特征在于：所述增强金属基板选自金属 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me）、金属 Al 或 Al 基合金（Al-Me）、金属 Ti 或 Ti 基合金（Ti-Me）、金属 Fe 或 Fe 基合金（Fe-Me）、金属 Cu 或 Cu 基合金（Cu-Me）中的一种；其中合
10 金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、Ce、Nd、Cr、Sn、Ni、Ti、Al、Zn、Fe、Si、Mg 中的至少一种；合金组元 Me 的质量百分含量为 0~50%；所述增强金属基板的结构为平板式、辐射式、筛孔式或板栅式中的一种；所述增强金属基板的厚度为 0.5mm~8mm。

3、根据权利要求 2 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极，其特征
15 在于：所述过渡层 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me'）中，合金元素 Me' 选自 Co、Ag、Nd、Al、Ce、Sn 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~30wt.%，所述过渡层的厚度为 0.05~1mm。

4、根据权利要求 3 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极，其特征
20 在于：所述多孔层 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me''）中，合金元素 Me'' 为 Ag、Ca、Sn、Sr、Sb、Ti、Al、Zn、Ce、Ba、Tl、Si、Mn、Co、Fe、Bi 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~49.9wt.%。

5、一种制备如权利要求 1、2、3、4 任意一项所述硫酸体系用复合多孔电极的方法，包括下述步骤：

第一步：增强金属基板的制备

按设计的增强金属基板组份及结构，选择增强金属基板材料制成相应的增强金属基板坯 A；所述增强金属基板选自金属 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me)、金属 Al 或 Al 基合金 (Al-Me)、金属 Ti 或 Ti 基合金 (Ti-Me)、金属 Fe 或 Fe 基合金 (Fe-Me)、金属 Cu 或 Cu 基合金 (Cu-Me) 中的一种；其中合金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、Ce、Nd、Cr、Sn、Ni、Ti、Al、Zn、Fe、Si、Mg 中的至少一种；合金组元 Me 的质量百分含量为 0~50%；

第二步：在金属基板坯上制备过渡层

将第一步制备的金属 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me)、金属 Cu 或 Cu 基合金 (Cu-Me) 增强金属基板坯 A 浸入温度为 320~550℃ 的 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 熔体中 3~60s；得到表面镀有 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 过渡层的增强金属基板坯 B；或

将第一步制备的金属 Al 或 Al 基合金 (Al-Me)、金属 Ti 或 Ti 基合金 (Ti-Me)、金属 Fe 或 Fe 基合金 (Fe-Me) 增强金属基板坯 A 置于含 Pb 的氯化物熔盐中进行化学镀后；浸入温度为 320~550℃ 的 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 熔体中 3~60s；得到表面镀有 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me') 过渡层的增强金属基板坯 C；所述化学镀温度为 350~550℃，时间为 30s~5min；

第三步：渗流法制备多孔层

将第二步所得增强金属基板坯 B 或增强金属基板坯 C 置于渗流室中心，周边填充满填料粒子，加热至 180~310℃；然后，将 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 加热熔化，注入渗流室，自然冷却；得到在增强金属基板坯 B 或增强金属基板坯 C 表面覆盖有 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 多

孔层的电极；所述多孔层中填充有大量的填料粒子；所述 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me''）熔化温度为 300~600℃；

第四步：填料粒子的去除

将第三步所得电极置于溶剂中，施加超声波振荡，去除填料粒子，

5 即得到硫酸体系用复合多孔电极。

6、根据权利要求 5 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述渗流法制备多孔层采用将 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me''）加热熔化，对合金熔体加压从渗流室底部沿反重力方向注入渗流室，合金熔体注入速度为 0.01~0.2m/s。

10 7、根据权利要求 6 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述金属基板的结构为平板式、辐射式、筛孔式或板栅式中的一种；所述增强金属基板的厚度为 0.5mm~8mm。

8、根据权利要求 7 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述过渡层 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me'）中，合金元素
15 Me'选自 Co、Ag、Nd、Al、Ce、Sn 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~30wt.%，所述过渡层的厚度为 0.05~1mm。

9、根据权利要求 8 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述多孔层 Pb 或 Pb 基合金（Pb-Me''）中，合金元素 Me''为 Ag、Ca、Sn、Sr、Sb、Ti、Al、Zn、Ce、Ba、Tl、Si、Mn、
20 Co、Fe、Bi 中的至少一种，合金元素含量为 0wt.%~49.9wt.%。

10、根据权利要求 9 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述氯化物熔盐包括主盐 $\text{PbCl}_2\text{-NaCl-CaCl}_2$ 以及选自 AgCl 、 RECl_2 和 SnCl_2 中的至少一种辅盐；所述主盐 $\text{PbCl}_2\text{-NaCl-CaCl}_2$ 各组分的质量百分含量依次为 50%~90%、5%~30%、1%~20%；所述辅

盐 AgCl 、 RECl_2 和 SnCl_2 各组分的质量百分含量依次为 0~5%、0~5%和 0~10%。

11、根据权利要求 10 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述填料粒子选自 CaSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、
5 ZnSO_4 、 CaCl_2 、 NaCl 和 KCl 中的至少一种；填料粒子的粒径为 0.01~5mm；
填料粒子形状为球形或圆柱形。

12、根据权利要求 11 所述的一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，其特征在于：所述溶剂选自 Na_2CO_3 溶液、 NH_4HCO_3 溶液、清水、
压力水、温水中的至少一种。

10 13、一种硫酸体系用复合多孔电极的制备方法，包括下述步骤：

第一步：增强金属基板的制备

按设计的增强金属基板组份及结构，选择金属 Pb 或 Pb 基合金
(Pb-Me) 作为增强金属基板材料；其中合金元素 Me 选自 Ag、Ca、Ba、
Ce、Nd、Sn、Al 中的至少一种；合金组元 Me 的质量百分含量为 0~50%；

15 第二步：渗流法制备多孔层

将第一步所得增强金属基板坯置于渗流室中心，周边填充满填料粒子，
加热至 180~310℃；然后，将 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 加热熔化，
注入渗流室，自然冷却；得到在增强金属基板坯表面覆盖有 Pb 或 Pb 基
合金 (Pb-Me'') 多孔层的电极；所述多孔层中填充有大量的填料粒子；

20 所述 Pb 或 Pb 基合金 (Pb-Me'') 熔化温度为 300~600℃；

第三步：填料粒子的去除

将第二步所得电极置于溶剂中，施加超声波振荡，去除填料粒子，
即得到硫酸体系用复合多孔电极。

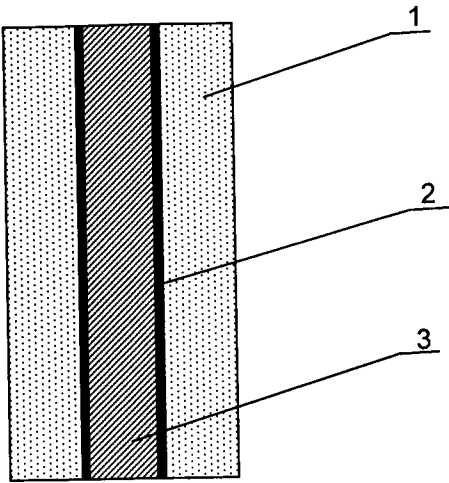


图 1

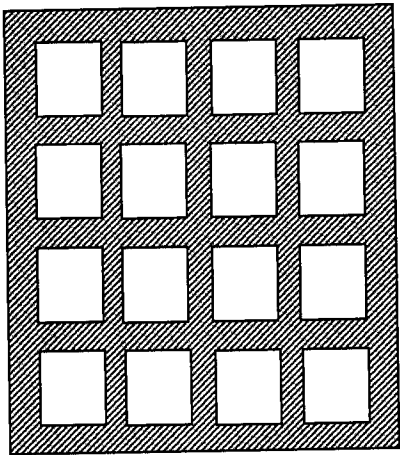


图 2

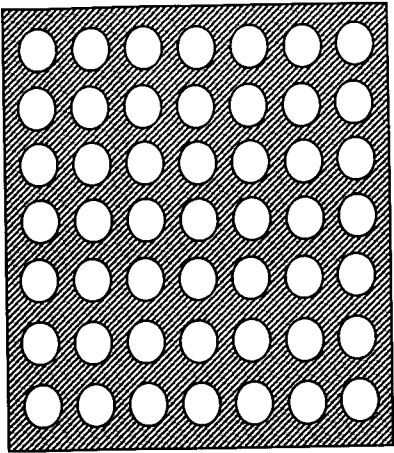


图 3

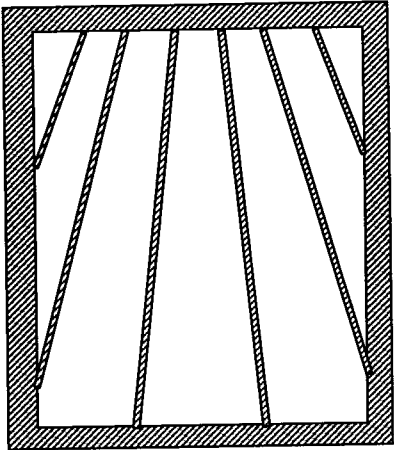


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C25B/-; H01M/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; ISI; CNPAT: anode, porous, Pb, layer, battery, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101333668 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.), 31 December 2008 (31.12.2008), abstract, and description, pages 1-4	13
Y		1-12
Y	CN 101092707 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 26 December 2007 (26.12.2007), abstract, and description, pages 2-3	1-12
PX	CN 101949031 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 19 January 2011 (19.01.2011), claims 1-12	1-12
Y	CN 101235521 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 06 August 2008 (06.08.2008), abstract, and description, pages 1-2	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 November 2011 (10.11.2011)	Date of mailing of the international search report 19 January 2012 (19.01.2012)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Guoxiang Telephone No. (86-10) 82245087

International application No.
PCT/CN2011/001722

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001722

CONTINUATION OF SECOND SHEET

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C25B 11/03 (2006.01) i

C25B 11/04 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/001722

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C25B/-; H01M/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPODOC;CNKI;ISI;CNPAT:阳极,多孔,铅,层,电池,电极,anode,porous,Pb,layer,battery,electrode

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101333668A (中南大学 等) 31.12 月 2008 (31.12.2008) 说明书摘要、说明书第 1-4 页	13
Y		1-12
Y	CN101092707A (昆明理工大学) 26.12 月 2007 (26.12.2007) 说明书摘要、说明书第 2-3 页	1-12
PX	CN101949031A (中南大学) 19.1 月 2011 (19.01.2011) 权利要求 1-12	1-12
Y	CN101235521A (中南大学) 06.8 月 2008 (06.08.2008) 说明书摘要、说明书第 1-2 页	1-4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
10.11 月 2011 (10.11.2011)

国际检索报告邮寄日期
19.1 月 2012 (19.01.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

徐国祥
电话号码: (86-10) **82245087**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/001722

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101333668 A	31.12.2008	无	
CN101092707A	26.12.2007	无	
CN 101235521 A	06.08.2008	CN 101235521B	14.07.2010
CN101949031A	19.01.2011	无	

续第 2 页 A.主题的分类:

C25B11/03 (2006.01) i

C25B11/04 (2006.01) i