

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C25B 11/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00125614.9

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156612C

[22] 申请日 2000.9.30 [21] 申请号 00125614.9

[71] 专利权人 华东师范大学

地址 200062 上海市中山北路 3663 号

[72] 发明人 陈康宁 林纪筠 张萌萌

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 上海德昭专利事务所

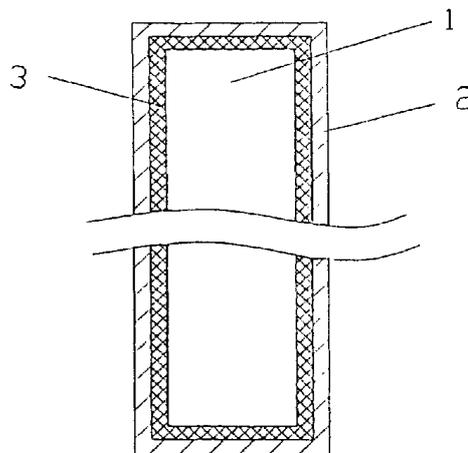
代理人 程宗德

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 无裂缝纳米级钛基阳极及其制备

[57] 摘要

一种无裂缝纳米级钛基阳极及其制备，属电化学技术领域，制得的钛基阳极由钛基体 1 和外层 2 组成，钛基体 1 和外层 2 之间可有内层 3，钛基体 1 是纯钛板，外层 2 由二氧化铈和二氧化钇中的一至二种与氧化钛和氧化钽中的一种组成，内层 3 为二氧化铈，外层 2 表面无裂缝，沉积在外层 2 表面的氧化物晶粒平均直径小于 20 纳米，有使用寿命长和电流效率高的优点，适用于作生产有析氧反应和强氧化性的氯酸盐、次氯酸盐的钛基阳极。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种无裂缝纳米级钛基阳极，由钛基体（1）和外层（2）组成，钛基体（1）和外层（2）之间可有内层（3），其特征在于，钛基体（1）是纯钛板，外层（2）由贵金属氧化物和非贵金属氧化物组成，贵金属氧化物为以下两种氧化物：二氧化铌和二氧化钽中的一至二种，非贵金属氧化物为以下两种氧化物：氧化钛和氧化钽中的一种，外层（2）内贵金属与非贵金属之摩尔比为 1:3~5:1，外层（2）内贵金属含量与钛基体（1）的面积有关，该含量为 4~40 克/米²，内层（3）为二氧化铌，外层（2）表面无裂缝，沉积在外层（2）表面的氧化物品粒平均直径小于 20 纳米。

2. 权利要求 1 所述钛基阳极的制备方法，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 清洗钛基体（1），用 5% 纯碱溶液浸煮钛基体（1）一小时，水洗，再浸入 10% 草酸溶液煮沸二小时，水洗，用去离子水冲净，干燥后待用，如钛基体（1）和外层（2）之间无内层（3），跳过第 2 步，进入第 3 步，如钛基体（1）和外层（2）之间有内层（3），进入下步；

第 2 步 沉积内层（3），把上步洗净的钛基体（1）浸入涂液，浸涂后取出，放入热干燥炉干燥 10 分钟，干燥温度为 40~100℃，然后移入热空气氧化炉氧化 10 分钟，氧化温度为 350~550℃，冷却后再浸入涂液，再干燥、氧化、冷却，重复上述过程，重复次数为 3~5 次，本步采用的涂液是用含铌 25~36 克的氯铌酸，盐酸 55~200 毫升，正丁醇 250~750 毫升，异丙醇 250~750 毫升配成的溶胶液，至此，内层（3）沉积在钛基体（1）的表面；

第 3 步 沉积外层（2），制得成品把上步得到的半成品浸入涂液，

以下操作除了重复次数为 15~30 次和最后一次氧化时间为一小时外，其余均与第 2 步同，本步采用的涂液用含铌浓度和含钽浓度分别为 6.3~10.5 克/升和 4~6 克/升的铌盐和钽盐的溶胶液混合配成，或是用氯铌酸 160~220 克、三氯化钨 180~250 克、钛酸四丁酯 2400~3200 克、正丁醇 7000~10000 毫升配成的溶胶液，至此，外层 (2) 沉积在钛基体 (1) 或内层 (3) 的表面，得到成品，钛基阳极。

3. 根据权利要求 2 所述钛基阳极的制备方法，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 钛基体 (1) 和外层 (2) 之间无内层 (3)，直接进入第 3 步，其余与权利要求 2 的第 1 步对应部分相同；

第 3 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $480\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 25 次，本步采用的涂液用含铌浓度和含钽浓度分别为 8.4 克/升和 5 克/升的铌盐和钽盐的溶胶液混合配成，其余与权利要求 2 的第 3 步对应部分相同。

4. 根据权利要求 2 所述钛基阳极的制备方法，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 钛基体 (1) 和外层 (2) 之间有内层 (3)，进入下步，其余与权利要求 2 的第 1 步对应部分相同；

第 2 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $450\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 3 次，本步采用的涂液是用含铌 64.5 克的氯铌酸、盐酸 160 毫升、正丁醇 600 毫升和异丙醇 600 毫升配成的溶胶液，其余与权利要求 2 的第 2 步对应部分相同；

第 3 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $450\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 20 次，本步采用的涂液是用氯铌酸 195 克、三氯化钨 230 克、钛酸四丁酯 2700 克、正丁醇 8600 毫升配成的溶胶液，其余与权利要求 2 的第 3 步对应部分相同。

无裂缝纳米级钛基阳极及其制备

本发明涉及一种无裂缝纳米级钛基阳极及其制备，属电化学技术领域。

背景技术介绍。1.公开号为 CN1036413A 的中国发明专利公开说明书述及一种电化学工业用钛阳极。该钛阳极以钛为基体，其上依次涂有铌、钴氧化物涂层和钨、锡、钛氧化物涂层作为其中间层和外层，用热分解技术制备而成。该钛基阳极用于次氯酸钠发生器中，电流效率和强化寿命分别为 58.1% 和 31 小时。2. *Electrochimica Acta* 44 (1998) P.1509~1513，发表铌钨钛基阳极为成块状有裂缝的涂层，晶粒直径为 30~100 纳米，在生产氯酸钠电槽中使用，电流效率为 90%，强化寿命为 60 小时。这些钛基阳极有以下缺点：涂层的氧化物膜结构不均，晶粒粗大成块，涂层有裂缝，致使上述电流效率和强化寿命的指标难以提高。

本发明的一个目的是推出一种涂层无裂缝、涂层晶粒直径小于 20 纳米、电流效率高和强化寿命长的无裂缝纳米级钛基阳极。

本发明的另一个目的是提供上述目的述及钛基阳极的制备方法。

附图说明。图 1 是本发明所述钛基阳极的结构示意图，图中 1 是钛基体，2 是外层。图 2 是本发明所述的含内层 3 的钛基阳极的结构示意图，图中 3 是内层。

现结合附图，说明本发明的技术内容。上述目的通过采用以下技术方案得以实现：使基体处理、干燥温度、氧化温度、加热时间和涂液配方之间得到合理的配合。

一种无裂缝纳米级钛基阳极，由钛基体 1 和外层 2 组成，钛基体 1 和外层 2 之间可有内层 3，其特征在于，钛基体 1 是纯钛板，外层 2 由贵金属氧化物和非贵金属氧化物组成，贵金属氧化物为以下两种氧化物：二氧化铌和二氧化钽中的一至二种，非贵金属氧化物为以下两种氧化物：氧化钛和氧化钪中的一种，外层 2 内贵金属与非贵金属之摩尔比为 1:3~5:1，外层 2 内贵金属含量与钛基体 1 的面积有关，该含量为 4~40 克/米²，内层 3 为二氧化铌，外层 2 表面无裂缝，沉积在外层 2 表面的氧化物晶粒平均直径小于 20 纳米。

上述钛基阳极的制备方法，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 清洗钛基体 1，用 5% 纯碱溶液浸煮钛基体 1 一小时，水洗，再浸入 10% 草酸溶液煮沸二小时，水洗，用去离子水冲净，干燥后待用，如钛基体 1 和外层 2 之间无内层 3，跳过第 2 步，进入第 3 步，如钛基体 1 和外层 2 之间有内层 3，进入下步；

第 2 步 沉积内层 3，把上步洗净的钛基体 1 浸入涂液，浸涂后取出，放入热干燥炉干燥 10 分钟，干燥温度为 40~100℃，然后移入热空气氧化炉氧化 10 分钟，氧化温度为 350~550℃，冷却后再浸入涂液，再干燥、氧化、冷却，重复上述过程，重复次数为 3~5 次，本步采用的涂液是用含铌 25~36 克的氯铌酸，盐酸 55~200 毫升，正丁醇 250~750 毫升，异丙醇 250~750 毫升配成的溶胶液，至此，内层 3 沉积在钛基体 1 的表面；

第 3 步 沉积外层 2，制得成品，把上步得到的半成品浸入涂液，以下操作除了重复次数为 15~30 次和最后一次氧化时间为一小时外，其余均与第 2 步同，本步采用的涂液用含铌浓度和含钽浓度分别为 6.3~10.5 克/升和 4~6 克/升的铌盐和钽盐的溶胶液混合配

成，或是用氯铌酸 160~220 克、三氯化钽 180~250 克、钛酸四丁酯 2400~3200 克、正丁醇 7000~10000 毫升配成的溶胶液，至此，外层 2 沉积在钛基体 1 或内层 3 的表面，得到成品，钛基阳极。

实施例 1. 无内层 3 的钛基阳极的制备，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 钛基体 1 和外层 2 之间无内层 3，直接进入第 3 步，其余与上述钛基阳极的制备方法的第 1 步对应部分相同；

第 3 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $480 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 25 次，本步采用的涂液用含铌浓度和含钽浓度分别为 8.4 克/升和 5 克/升的铌盐和钽盐的溶胶液混合配成，其余与上述钛基阳极制备方法的第 3 步对应部分相同。

成品的强化寿命测试在 $40\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中和电流密度为 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下进行；成品用于氯酸钠生产的试验是在装有 $30\% \text{NaCl}$ 溶液的无隔膜电槽中进行。结果见表 1，为便于对照比较，表 1 中罗列了背景技术的相应数据。

表 1

电极种类	涂层表面形貌	涂层晶粒直径(nm)	强化寿命(h)	电流效率(%)
铌、钽 (本发明)	无裂缝	9.8	300	94.00
铌、钽(背景技术-2)	有裂缝	30~100	60	90.00

实施例 2 含内层 3 的钛基阳极的制备，其特征在于，操作步骤：

第 1 步 钛基体 1 和外层 2 之间有内层 3，进入下步，其余与上述钛基阳极的制备方法的第 1 步对应部分相同；

第 2 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $450 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 3 次，本步采用的涂液是用含铌 64.5 克的氯铌酸、盐酸 160

毫升、正丁醇 600 毫升和异丙醇 600 毫升配成的溶胶液，其余与上述钛基阳极的制备方法的第 2 步对应部分相同；

第 3 步 干燥温度、氧化温度和重复次数分别为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $450 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 20 次，本步采用的涂液是用氟钛酸 195 克、三氯化钨 230 克、钛酸四丁酯 2700 克、正丁醇 8600 毫升配成的溶胶液，其余与上述钛基阳极的制备方法的第 3 步对应部分相同。

成品的电流效率测试：将成品装入每小时生产 10 公斤次氯酸钠发生器中进行试验，结果见表 2。为便于对照比较，表 2 中罗列背景技术的相应数据。

表 2

电极种类	涂层表面形貌	涂层晶粒直径(nm)	强化寿命(h)	电流效率(%)
铌、(内层) 铌、钨、钛 (外层)(本发明)	无裂缝	6.4	8	70
铌、钨(内层) 铌、钨、 锡、钛(外层)(背景技术-1)	块状，有裂缝	< 10	4.04	58.1

本发明所述的制备方法使基体处理、干燥温度、氧化温度、加热时间和涂液配方之间得到合理的配合，使晶粒的成核速度大于生长速度，导致成品，钛基阳极具有涂层表面形貌和涂层晶粒直径分别为无裂缝和小于 20 纳米的特征。该钛基阳极的内层 3 和外层 2 均为多层结构，用相同的工艺形成。无裂缝和晶粒直径微小对该钛基阳极的性能：耐蚀性、使用寿命和电流效率有直接的影响。外层 2 和内层 3 无裂缝表明，该钛基阳极用于有析氧反应和强氧化性的氯酸盐、次氯酸盐的生产中，氧气和介质难以渗入与钛基体 1 接触，

可延缓电极钝化，有利于提高电极的耐蚀性和延长电极的使用寿命。外层 2 和内层 3 内的晶粒直径微小，为纳米级表明，晶粒数量多，涂层的分散度均匀，晶粒表面积的总和巨大，该钛基阳极的实际工作面积大大增加，有利于提高电极的电催化性能和电流效率。

与背景技术相比，本发明有以下优点：

1. 外层 2 和内层 3 表面无裂缝，耐蚀性卓越，使用寿命长。

2. 外层 2 和内层 3 的涂层晶粒直径微小，为纳米级，电极的电催化性能优良，电极的电流效率高。

综上，本发明所述的制备方法特别适于作生产有析氧反应和强氧化性的氯酸盐、次氯酸盐的钛基阳极。

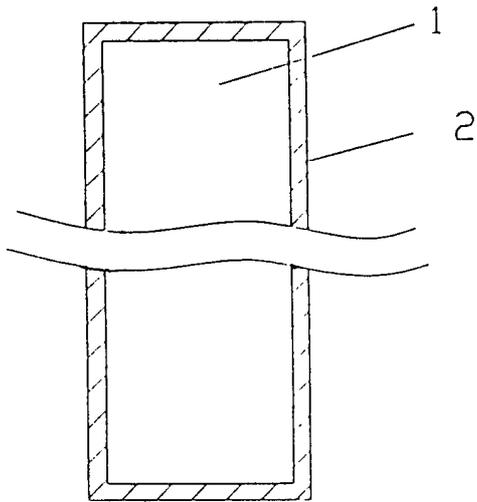


图 1

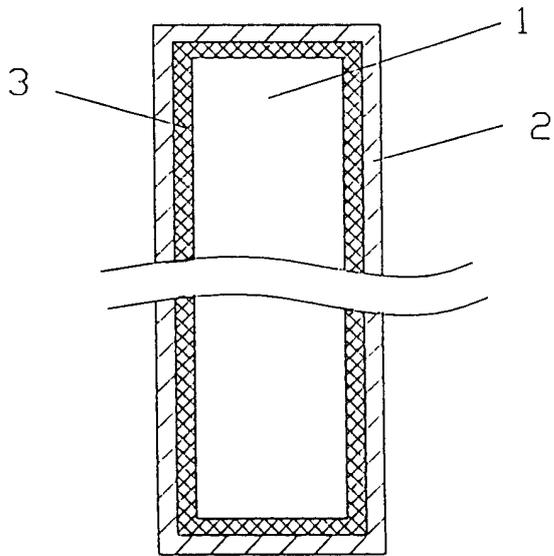


图 2