



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106086989 B

(45)授权公告日 2018.06.19

(21)申请号 201610573885.3

G23C 28/04(2006.01)

(22)申请日 2016.07.20

G25C 7/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G25C 1/10(2006.01)

申请公布号 CN 106086989 A

C02F 1/467(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

(43)申请公布日 2016.11.09

(56)对比文件

(73)专利权人 中南大学

CN 104404566 A, 2015.03.11, 说明书第4-24段.

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅

CN 104131325 A, 2014.11.05, 说明书第7-18段.

(72)发明人 郭华军 罗树亮 李星海 王志兴 彭文杰 胡启阳

CN 101766840 A, 2010.07.07, 全文.

CN 103628112 A, 2014.03.12, 全文.

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

CN 101922044 A, 2010.12.22, 全文.

CN 102345135 A, 2012.02.08, 全文.

代理人 魏龙霞

CN 102525827 A, 2012.07.04, 全文.

CN 103952708 A, 2014.07.30, 全文.

(51) Int. Cl.

WO 2013155618 A1, 2013.10.24, 全文.

G25D 11/26(2006.01)

G23C 18/08(2006.01)

G23C 26/00(2006.01)

审查员 刘子立

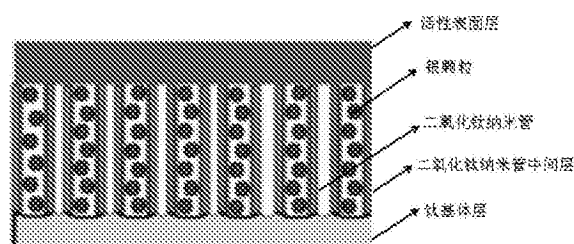
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极,包括钛基层、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层;所述二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。本发明的制备方法:先对钛基层进行预处理;然后在钛基层表面原位生长出二氧化钛纳米管阵列,清洗干净后,将金属银修饰在二氧化钛纳米管阵列中,最后将制备活性表面层的盐溶液涂覆在修饰有金属银的二氧化钛纳米管阵列表面,焙烧,即得到银改性二氧化钛纳米管复合阳极。本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的使用寿命远比普通的复合电极长;同时在二氧化钛纳米管阵列修饰有金属银,可以降低二氧化钛纳米管中间层的欧姆压降,进而降低整个复合阳极的电势。



1. 一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,其特征在于,所述银改性二氧化钛纳米管复合阳极包括钛基体层、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层;所述二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银,其中所述活性表面层为 SnO_2 、 MnO_2 、 IrO_2 、 RuO_2 和 PdO_2 中的一种或几种金属氧化物混合层;该银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法包括以下步骤:

(1) 对钛基体进行预处理;

(2) 将预处理后的钛基体作为阳极,石墨作为阴极,放入阳极氧化液中,阳极氧化5~20h,使钛基体表面原位生长出二氧化钛纳米管阵列,得到钛基体/二氧化钛纳米管阵列;

(3) 将所述钛基体/二氧化钛纳米管阵列清洗干净后,浸入硝酸银溶液中,依次进行超声、热分解处理,使热分解产生的金属银修饰在二氧化钛纳米阵列中;硝酸银溶液中硝酸银的浓度为0.01~0.03mol/L;热分解处理过程的具体工艺参数为:先超声20~30min,然后空气气氛中、440~600℃温度下焙烧30min;热分解处理过程重复2~3次;

(4) 将锡、锰、铋、钨或钼的盐溶液中的一种或者几种涂覆在步骤(3)修饰有金属银的二氧化钛纳米管阵列表面,然后进行焙烧,得到所述银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,阳极氧化的电压为30~50V,阳极氧化反应时间为8~10h。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,热分解过程焙烧的温度为500~550℃。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中的清洗过程是指用去离子水和酒精交替洗涤数次;

所述步骤(4)中的涂覆和焙烧过程需重复10~15次;

所述步骤(1)中,钛基体的预处理过程具体包括:先将钛基体进行打磨抛光,再对打磨抛光后的钛基体进行清洗,最后放入HF和 HNO_3 的混酸溶液中进行浸蚀处理。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钛基体层为金属钛层或钛合金层。

一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,尤其涉及一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属氧化物阳极又称为形稳阳极DSA,由H.B.Beer发明,由意大利De Nora公司首先实现工业化生产(钛电极工学,北京:冶金工业出版社,2003),目前DSA已经广泛应用于电冶金工业、氯碱工业、电镀、废水处理之中。

[0003] 法国科学家Zwilling V等于1999年首次报道了通过阳极氧化法在钛板上制备二氧化钛纳米管的工作,到现在阳极氧化法已经成为制备二氧化钛纳米管重要的方法之一。纳米二氧化钛作为一种无机功能材料,在太阳能的存储与应用、光电转化、光催化降解大气以及水中的污染物等方面得到了广泛的应用,并且在形稳钛阳极方面也得到了初步应用。

[0004] 虽然钛基复合阳极的制备方法多种多样,工艺简单,涂层的催化活性高,选择性好,但是有一个致命的缺点:使用寿命较短,容易钝化形成一层导电性很差的二氧化钛膜。近年来众多研究者为了解决这一技术问题,主要提出了以下几种方案:第一种是采用热涂覆增加中间层的方法,一般为二氧化锡中间层,增加基体与涂层间的结合力,使得整个涂层致密,而增加对溶液中氧的抵抗力,但是增加中间层只是在一定程度上增加了涂覆层与基体的物理结合力,未能从根本上阻挡溶液中氧从涂层的裂缝中对基体的侵蚀;第二种是采用钛与其它金属形成钛合金,如电解二氧化锰里面应用十分广泛的钛锰合金,其表面的氧化膜为钛锰复合氧化物,其耐腐蚀性大大提高,但是这种方法的制作工艺复杂,一致性较差;第三种是引入稀有金属催化层,但是稀有金属的催化作用只能应用于特定领域,并且使用成本过高,而且引入二氧化钛纳米管中间层来增加电极的抗腐蚀能力,这种预先在电极表面引入薄的致密中间层的方法虽然能大大增加钛阳极的使用寿命,但是即使是二氧化钛纳米管其导电性仍然较差,从而导致在整个涂层上面的压降较大,能耗增加。因此,目前的这些技术方案都无法从根本上解决钛基复合阳极使用寿命短的技术缺陷。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种超长寿命的银改性二氧化钛纳米管复合阳极及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0007] 一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极,包括钛基体层、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层;所述二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。

[0008] 上述的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,优选的,所述活性表面层为 SnO_2 、 MnO_2 、 IrO_2 、 PbO_2 、 RuO_2 和 PdO_2 中的一种或几种金属氧化物混合层。

[0009] 上述的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,优选的,所述钛基体层为金属钛板、钛合金或钛薄片。

[0010] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 对钛基体进行预处理;

[0012] (2) 将预处理后的钛基体作为阳极,石墨作为阴极,放入阳极氧化液中,阳极氧化5~20h,使钛基体表面原位生长出二氧化钛纳米管阵列,得到钛基体/二氧化钛纳米管阵列;

[0013] (3) 将所述钛基体/二氧化钛纳米管阵列清洗干净后,浸入硝酸银溶液中,先进行超声处理使硝酸银进入二氧化钛纳米管中,然后进行热分解处理,使热分解产生的金属银修饰在二氧化钛纳米阵列中;热分解产生的金属银是附着于二氧化钛纳米管管壁生长的,最后填充满整个二氧化钛纳米管,形成柱状的银导线,其在钛阳极中承担了电子传导的作用,形成导电网;

[0014] (4) 将锡、锰、铈、铅、钡或钨的盐溶液中的一种或者几种涂覆在步骤(3)修饰有金属银的二氧化钛纳米管阵列表面,然后进行焙烧,得到所述银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

[0015] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,阳极氧化的电压为30~50V,阳极氧化反应时间为8~10h。

[0016] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(3)中,硝酸银溶液中硝酸银的浓度为0.01~0.03mol/L;热分解处理过程的具体工艺参数为:先超声20~30min,然后空气气氛中、440~600℃温度下焙烧30min。

[0017] 上述的制备方法,优选的,所述热解处理过程重复2~3次。

[0018] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(3)中,热分解过程焙烧的温度为500~550℃。

[0019] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(3)中的清洗过程是指用去离子水和酒精交替洗涤数次;

[0020] 所述步骤(4)中的涂覆和焙烧过程需重复10~15次;

[0021] 所述步骤(1)中,钛基体的预处理过程具体包括:先将钛基体进行打磨抛光,再对打磨抛光后的钛基体进行清洗,最后放入HF和HNO₃的混酸溶液中进行浸蚀处理。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0023] 本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极中纳米二氧化钛层是同步原位生成的,十分致密,没有裂缝,因此可以有效抑制溶液中的氧直接侵蚀钛基体而使其钝化,从而使得本发明的复合阳极的使用寿命远比普通的复合电极长;同时在二氧化钛纳米管阵列中修饰有金属银,可以降低二氧化钛纳米管中间层的欧姆压降,进而降低整个复合阳极的电势。

附图说明

[0024] 图1是本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的结构示意图。

[0025] 图2为本发明实施例1制备的二氧化钛纳米管的扫描电镜图。

[0026] 图3为本发明实施例2制备的银改性二氧化钛纳米管复合阳极与对比阳极的强化寿命测试比较图。

[0027] 图4为本发明实施例3制备的银改性二氧化钛纳米管复合阳极与对比阳极在电解锰中槽电压比较图。

[0028] 图5为本发明实施例4制备的银改性二氧化钛纳米管复合阳极与对比阳极在电解

锰中槽电压比较图。

具体实施方式

[0029] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0030] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0031] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0032] 实施例1:

[0033] 一种本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,其结构示意图如图1所示,包括钛基基层(纯钛板)、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层(MnO_2 层),其中二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。

[0034] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 将纯钛片依次用360#、600#、800#、1000#砂纸打磨抛光,再分别用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗10min,再将表面打磨光滑的钛片放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$ 的混酸溶液中进行活化30s清洗,烘干;

[0036] (2) 以步骤(1)处理后的纯钛片作为阳极、石墨作为阴极,放入阳极氧化液(NH_4F 11.3g/L、丙三醇250mL、水250mL)中,在温度为 55°C 、电压为40V下阳极氧化8h,在纯钛片的表面得到分布均匀致密的二氧化钛纳米管,用扫描电镜观察,其形貌如图2所示,从图中可以看出制得的二氧化钛纳米管整齐而致密,孔径在100~200nm之间,整个表面有很大的表面积,这可以增大后续的涂覆量,增加活性层的致密性;

[0037] (3) 将步骤(2)得到的在纯钛片表面原位生成的二氧化钛纳米管用去离子水和酒精交替清洗三次,然后浸入到配制好的0.01mol/L硝酸银溶液中,超声30min,然后放在马弗炉中在 500°C 下(空气气氛中)焙烧30min,然后重复超声和焙烧过程2次,通过热分解产生的银在纳米二氧化钛管上形成导电网络;

[0038] (4) 将浓度为50%的硝酸锰溶液涂覆在步骤(3)处理的二氧化钛纳米管表面,置于马弗炉中在 500°C 下焙烧15min,然后重复涂覆和焙烧过程10次,其中最后一次焙烧时间为1h,即得到银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

[0039] 以本实施例制备的银改性二氧化钛纳米管复合阳极为阳极、以不锈钢为阴极,极距为75mm,采用工业电解锰电解液,在 40°C 下以 $400\text{A}/\text{m}^2$ 的电流进行电解20h,阳极平均电位为2.3V,平均槽电压为4.2V。阳极副产物中未检测到铅等其它杂质元素,以之为前躯体合成锰酸锂容量 $>112\text{mAh}/\text{g}$,循环寿命 >500 次。

[0040] 实施例2:

[0041] 一种本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,其结构示意图如图1所示,包括钛基基层(纯钛板)、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层(RuO_2 层),其中二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。

[0042] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 将纯钛片依次用360#、600#、800#、1000#砂纸打磨抛光,再分别用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗10min,再将表面打磨光滑的钛片放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$ 的混酸溶液中进行活化30s清洗,烘干;

[0044] (2) 以步骤(1)处理后的纯钛片作为阳极、石墨作为阴极,放入阳极氧化液(NH_4F 11.3g/L、丙三醇250mL、水250mL)中,在温度为45℃、电压为50V下阳极氧化10h,在纯钛片的表面得到分布均匀致密的二氧化钛纳米管;

[0045] (3) 将步骤(2)得到的在纯钛片表面原位生成的二氧化钛纳米管用去离子水和酒精交替清洗三次,然后浸入到配制好的0.02mol/L硝酸银溶液中,超声30min,然后放在马弗炉中在500℃下(空气气氛中)焙烧30min,然后重复超声和焙烧过程2次;

[0046] (4) 将浓度为50%的硝酸银溶液涂覆在步骤(3)处理的二氧化钛纳米管表面,置于马弗炉中在500℃下焙烧15min,然后重复涂覆和焙烧过程10次,其中最后一次焙烧时间为1h,即得到银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

[0047] 将本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极在硫酸溶液中做强化寿命测试:作为对比,采用与本发明相同条件下制备的钛基复合阳极(区别仅在于二氧化钛纳米管中间层未修饰银),对两种电极进行了强化寿命测试,得到了如图3的所示结果,a表示对比钛基复合阳极,b表示本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,通过对比可以发现,本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的寿命得到了大大提高。

[0048] 实施例3:

[0049] 一种本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,其结构示意图如图1所示,包括钛基基层(纯钛板)、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层(SnO_2 层),其中二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。

[0050] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1) 将纯钛片依次用360#、600#、800#、1000#砂纸打磨抛光,再分别用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗10min,再将表面打磨光滑的钛片放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$ 的混酸溶液中进行活化30s清洗,烘干;

[0052] (2) 以步骤(1)处理后的纯钛片作为阳极、石墨作为阴极,放入阳极氧化液(NH_4F 11.3g/L、丙三醇250mL、水250mL)中,在温度为45℃、电压为50V下阳极氧化10h,在纯钛片的表面得到分布均匀致密的二氧化钛纳米管;

[0053] (3) 将步骤(2)得到的在纯钛片表面原位生成的二氧化钛纳米管用去离子水和酒精交替清洗三次,然后浸入到配制好的0.03mol/L硝酸银溶液中,超声30min,然后放在马弗炉中在500℃下(空气气氛中)焙烧30min,然后重复超声和焙烧过程2次;

[0054] (4) 将五水四氯化锡溶解于柠檬酸和乙二醇所制得的聚合物前驱体溶液中,用毛刷将该溶液涂在步骤(3)处理的二氧化钛纳米管表面,然后在130℃下烘20min,然后在550℃焙烧20min,此过程重复10次,其中最后一次在550℃焙烧1h,即得到银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

[0055] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极在工业废水中的应用:作为对比,采用与本发明相同条件下制备的钛基复合阳极(区别仅在于二氧化钛纳米管中间层未修饰银),将两种电极用于氧化工业废水中的苯酚测试,得到了如图4的所示结果,b表示对比阳极,a表示本实施例制备的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,通过对比可以发现,本实施例

的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的活性得到了大大提高。

[0056] 实施例4:

[0057] 一种本发明的银改性二氧化钛纳米管复合阳极,其结构示意图如图1所示,包括钛基层(纯钛板)、二氧化钛纳米管中间层和活性表面层(MnO_2 层),其中二氧化钛纳米管中间层中修饰有呈网络状的金属银。

[0058] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0059] (1) 将纯钛片依次用360#、600#、800#、1000#砂纸打磨抛光,再分别用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗10min,再将表面打磨光滑的钛片放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$ 的混酸溶液中进行活化30s清洗,烘干;

[0060] (2) 以步骤(1)处理后的纯钛片作为阳极、石墨作为阴极,放入阳极氧化液(NH_4F 11.3g/L、丙三醇250mL、水250mL)中,在温度为45℃、电压为50V下阳极氧化10h,在纯钛片的表面得到分布均匀致密的二氧化钛纳米管;

[0061] (3) 将步骤(2)得到的在纯钛片表面原位生成的二氧化钛纳米管用去离子水和酒精交替清洗三次,然后浸入到配制好的0.02mol/L硝酸银溶液中,超声30min,然后放在马弗炉中在550℃下(空气气氛中)焙烧30min,然后重复超声和焙烧过程2次;

[0062] (4) 将浓度为50%的硝酸锰溶液涂覆在步骤(3)处理的二氧化钛纳米管表面,置于马弗炉中在500℃下焙烧15min,然后重复涂覆和焙烧过程10次,其中最后一次焙烧时间为1h,即得到银改性二氧化钛纳米管复合阳极。

[0063] 本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极在电解锰中的应用:作为对比,采用与本发明相同条件下制备的钛基复合阳极(区别仅在于二氧化钛纳米管中间层未修饰银),采用上述的银改性二氧化钛纳米管复合阳极和不锈钢阴极,极距为75mm,采用工业电解锰电解液,在40℃下以 $400\text{A}/\text{m}^2$ 的电流进行电解,槽电压随时间的变化如图5所示,a为本实施例的银改性二氧化钛纳米管复合阳极的槽电压变化曲线,b为对比阳极的槽电压变化曲线。由图可以发现本实施例所得的阳极槽电压对比阳极槽电压约低0.4V,并且到失效电压7V所需的时间大大加长。

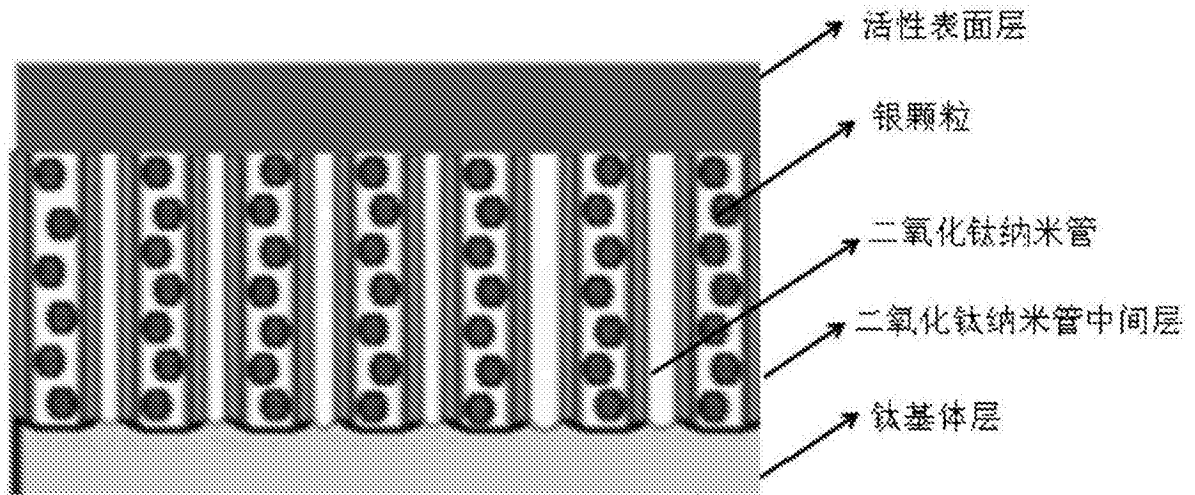


图1

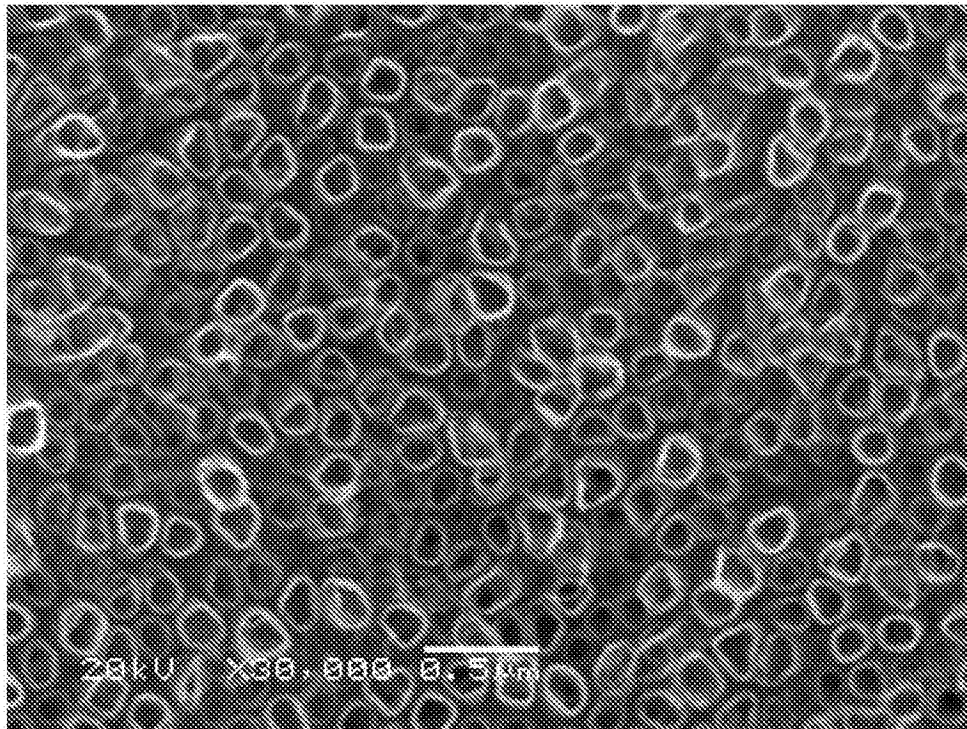


图2

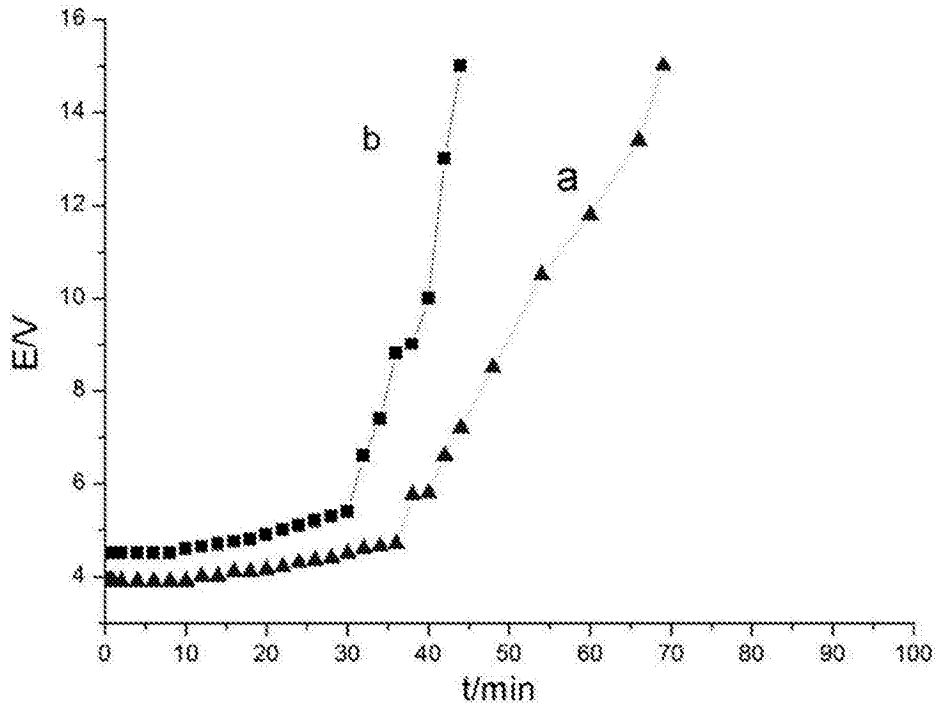


图3

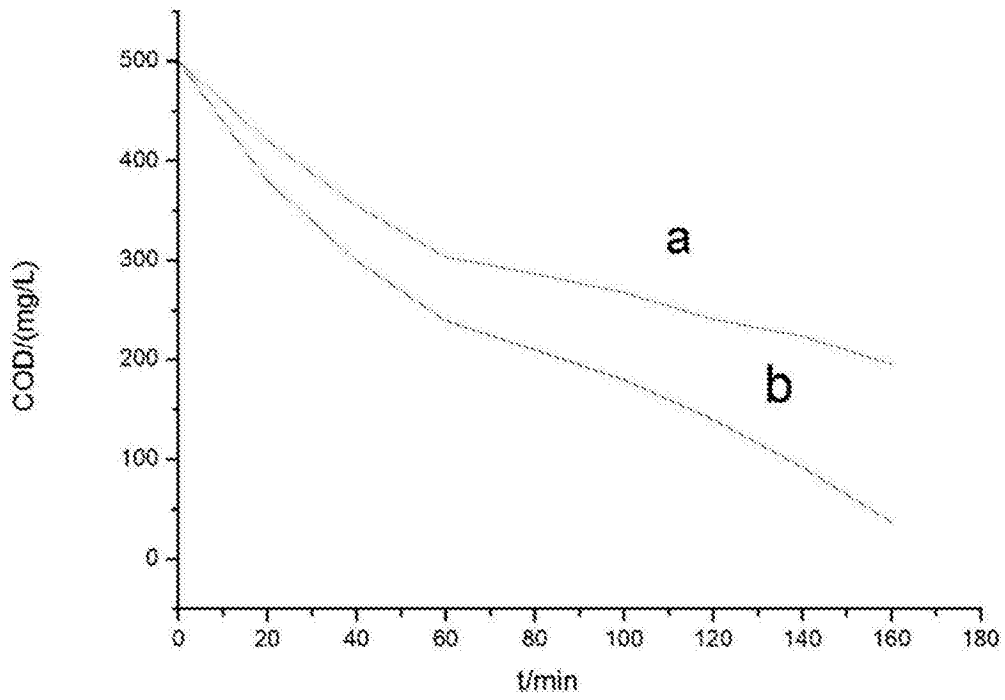


图4

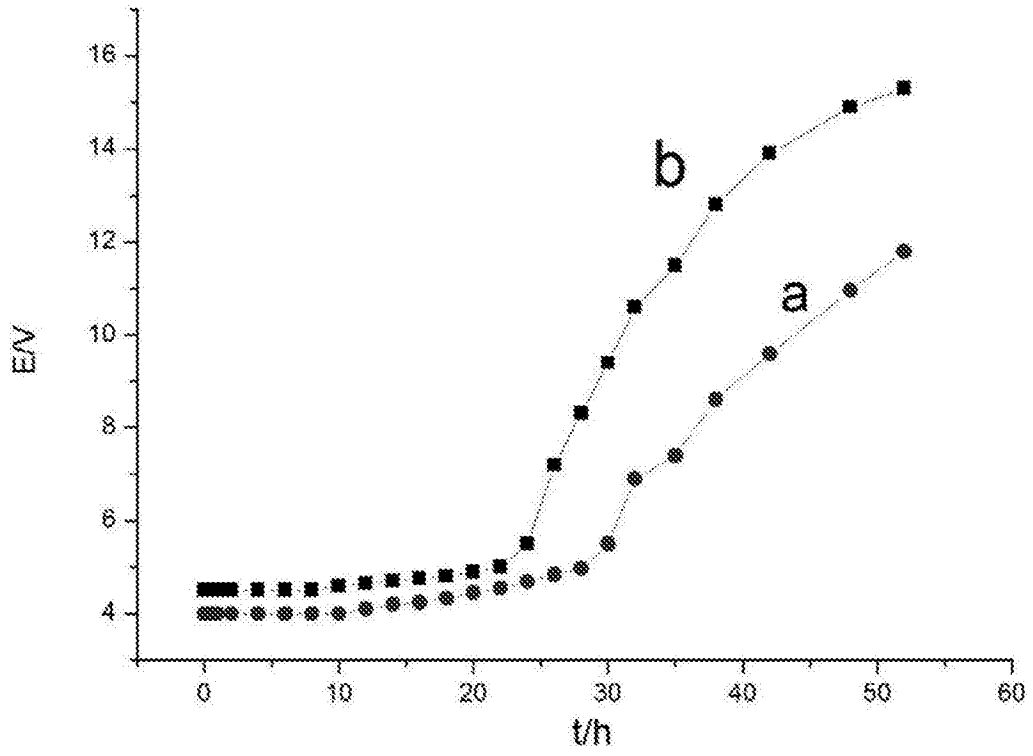


图5