



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103395865 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201310324490. 6

(22) 申请日 2013. 07. 30

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

(72) 发明人 韩卫清 张永昊 袁从强 孙云龙

王连军 孙秀云 李健生 沈锦优

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

C02F 1/46 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

C23C 18/12 (2006. 01)

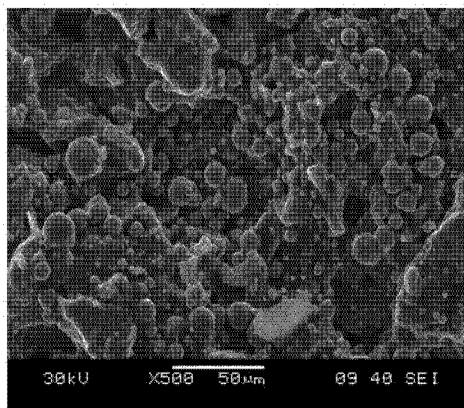
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

### (54) 发明名称

钛基管式二氧化钌涂层膜电极及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种钛基管式二氧化钌涂层膜电极及其制备方法。采用钛过滤管取代原来的钛板作为基体,由于钛过滤管表面有无数孔径为几微米的孔,与普通钛板相比提高了的比表面积。再用热氧化法在钛过滤管表面形成一层牢固结合、分散均匀、表面致密、无裂缝的二氧化钌的薄层,经过热氧化后氧化物膜能与钛过滤管牢固结合。本发明制作的电极有涂层结构牢,电催化性能好等优点,二氧化钌电极析氯电位较低,有利于氯的析出。同时,本发明制备工艺操作易于控制,成本低,设备要求较低,制备的电极具有电化学氧化与膜分离双重作用。通过扩散作用能提高电化学氧化效率,同时电化学氧化又能降低膜污染,从而更有效的处理生物难降解的污染物。



1. 一种钛基管式二氧化钌涂层膜电极,其特征在于:所述电极由管式钛基体和氧化物涂层组成,所述管式钛基体为底物封闭顶部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ ;所述氧化物涂层中氧化物为二氧化钌;所述氧化物涂层负载在管式钛基体的侧表面。

2. 一种钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,其特征在于:所述电极由管式钛基体和氧化物涂层组成,所述管式钛基体为底物封闭顶部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ ; ;所述氧化物涂层为二氧化钌涂层;所述氧化物涂层负载在钛基管的侧表面;制备方法如下:

第一步,采用溶胶凝胶法配制钌金属的醇盐溶液:将 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到异丙醇溶液中,加入盐酸调节 pH 至酸性,搅拌均匀得到钌金属的醇盐溶液;

第二步,采用刷涂和热分解法在管式钛基体上制备二氧化钌涂层:将配制好的钌金属的醇盐溶液均匀缓慢的刷涂在管式钛基体上,并反复多次涂刷,然后放入烘箱中烘干,重复上述步骤四次以上;最后放入马弗炉中高温烧结,重复涂刷、烘干、烧结过程十六次以上得到钛基管式二氧化钌涂层膜电极。

3. 根据权利要求 2 所述钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,其特征在于:第一步中的钌金属的醇盐溶液以 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度的 $2\sim 3\%$ 配制。

4. 根据权利要求 2 所述钛基管式氧化物膜电极的制备方法,其特征在于:第一步中盐酸加入浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 2 所述钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,其特征在于:第二步中烘干温度为 $100^\circ\text{C}$ ,烘干时间为 $5\text{min}$ 。

6. 根据权利要求 2 所述钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,其特征在于:第二步中马弗炉烧结温度为 $450^\circ\text{C}$ ,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 保温时间为 $15\text{min}$ ;最后一次烧结温度为 $500^\circ\text{C}$ ,烧结时间为 $60\text{min}$ 。

## 钛基管式二氧化钌涂层膜电极及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电催化电极制备技术领域,具体涉及一种钛基管式二氧化钌涂层膜电极及其制备方法。

[0002]

### 背景技术

[0003] 电化学氧化作为一种很有前景的处理技术已广泛的应用于高浓度废水的处理中,其中以钛为基体负载钌、铈、铅等的氧化物电极已达到工业化水平。特别是钛基氧化钌电极,由 1965 年, H. Beer 等人提出,经过几十年的发展已广泛应用于氯碱工业、电积提取有色金属、在甲醇阳极氧化燃料电池、电解制造铬酸、电解冶炼金属、电解制取二氧化锰微粒等等。

[0004] 传统的钛基氧化钌电极主要为板状电极。电化学氧化主要作用在在电极板表面,污染物与电极接触而降解,所以污染物传递主要依靠浓度差这种自然传递解决。这样缓慢的过程就会带来一些问题。例如 Kontos, A. I. 等人(Self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays functionalized by iron oxide nanoparticles, Chem. Mater. 2009, 21 (4), 662-672.) 所述,这类电极处理能耗大,且对于高浓度废水效果不佳。

[0005]

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种既有电化学氧化作用又有膜分离作用的钛基管式二氧化钌涂层膜电极及其制备方法。

[0007] 实现本发明目的的技术解决方案为:

一种钛基管式二氧化钌涂层膜电极,由管式钛基体和氧化物涂层组成,所述管式钛基体为底物封闭顶部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为  $0.5\sim 4\mu\text{m}$ ;所述氧化物涂层中氧化物为二氧化钌;所述氧化物涂层负载在管式钛基体的侧表面。

[0008] 上述钛基管式二氧化钌涂层膜电极,其制备方法如下:

第一步,采用溶胶凝胶法配制钌金属的醇盐溶液:将  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加入到异丙醇溶液中,加入盐酸调节 pH 至酸性,搅拌均匀得到钌金属的醇盐溶液;

第二步,采用刷涂和热分解法在管式钛基体上制备二氧化钌涂层:将配制好的钌金属的醇盐溶液均匀缓慢的刷涂在管式钛基体上,并反复多次涂刷,然后放入烘箱中烘干,重复上述步骤四次以上;最后放入马弗炉中高温烧结,重复涂刷、烘干、烧结过程十六次以上得到钛基管式二氧化钌涂层膜电极。

[0009] 其中,第一步中的钌金属的醇盐溶液以  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  质量浓度的 2~3% 配制。

[0010] 盐酸加入浓度为  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。第二步中烘干温度为  $100^\circ\text{C}$ ,烘干时间为 5min。马弗炉烧结温度为  $450^\circ\text{C}$ ,升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  保温时间为 15min;最后一次烧结温度为  $500^\circ\text{C}$ ,烧结时间为 60min。

[0011] 本发明与现有技术相比,其显著优点是:相比于现有技术中以钛板为基体,本发明制备的钛基管式二氧化钌涂层膜电极中由于钛管表面布满微孔,再在钛管表面镀上一层氧化钌涂层,增大了电极的比表面积,可增大催化活性物质的负载量。经过热氧化,氧化钌可以与钛管形成良好的固溶体,使得氧化钌与钛基体紧密结合。本发明在有电化学氧化的同时兼顾膜过滤作用。从外界给压力使废水从过滤管表面透过孔进入内部,在电化学氧化过程中又经历了膜分离作用。由于膜分离的扩散作用使污染物与电极的接触几率增大,提高了电化学氧化的效率。与此同时,由于电化学的氧化作用将污染物氧化,降低了膜污染的程度。

[0012] 下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

### 附图说明

[0013] 图1为本发明钛基管式二氧化钌涂层膜电极的SEM图。

[0014] 图2为本发明钛基管式二氧化钌涂层膜电极的孔径分布图。

[0015] 图3为本发明钛基管式二氧化钌涂层膜电极的XRD图。

[0016] 图4为本发明钛基管式二氧化钌涂层膜电极去除效率对比曲线。

[0017] 图5为本发明钛基管式二氧化钌涂层膜电极原理图。

### 具体实施方式

[0018] 下面的实施例可以使本专业技术人员更全面地理解本发明。

#### [0019] 实施例1

钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,它包括如下步骤:

第一步:钌金属的醇盐溶液的配制

准确称量  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  20g 于烧杯中,然后向烧杯中加入异丙醇 1L,再加 0.5mol 的盐酸,搅拌至  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  完全溶解在异丙醇中,制得钌金属的醇盐溶液。

#### [0020] 第二步:采用刷涂法和热氧化法制备钛基管式二氧化钌涂层膜电极

钛基管式二氧化钌涂层制备:先将已有的管式钛基体(所述管式钛基体为底物封闭顶部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ )用蒸馏水洗净后,放入烘箱烘干。然后再把已配置好的镀膜液均匀缓慢的刷涂在钛过滤管上,刷涂完后放入烘箱中,将温度调节到  $100^\circ\text{C}$  后烘干 5min,然后取出放在玻璃皿中冷却,冷却至室温后继续重复以上的工作四次。然后,将刷涂并烘干后的管式钛基体放入马弗炉中烧结,烧结温度为  $450^\circ\text{C}$ ,升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结时间为 15min。再将以上的工作在重复 20 次,最后再  $500^\circ\text{C}$  高温烧结一次,升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结时间为 60min 后得到钛基管式二氧化钌涂层膜电极。

#### [0021] 实施例2

钛基管式二氧化钌涂层膜电极的制备方法,它包括如下步骤:

第一步:钌金属的醇盐溶液的配制

准确称量  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  23.4g 于烧杯中,然后向烧杯中加入异丙醇 1L,再加 0.5mol 的盐酸,搅拌至  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  完全溶解在异丙醇中,制得钌金属的醇盐溶液。

#### [0022] 第二步:采用刷涂法和热氧化法制备钛基管式二氧化钌涂层膜电极

钛基管式二氧化钌涂层制备:先将已有的管式钛基体(所述管式钛基体为底物封闭顶

部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为  $0.5\sim 4\mu\text{m}$ )用蒸馏水洗净后,放入烘箱烘干。然后再把已配置好的镀膜液均匀缓慢的刷涂在钛过滤管上,刷涂完后放入烘箱中,将温度调节到  $100^{\circ}\text{C}$  后烘干 5min,然后取出放在玻璃皿中冷却,冷却至室温后继续重复以上的工作四次。然后,将刷涂并烘干后的管式钛基体放入马弗炉中烧结,烧结温度为  $450^{\circ}\text{C}$ ,升温速度为  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,烧结时间为 15min。再将以上的工作在重复 20 次,最后再  $500^{\circ}\text{C}$  高温烧结一次,升温速度为  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,烧结时间为 60min 后得到钛基管式二氧化钨涂层膜电极。

[0023] 图 1 为本发明钛基管式二氧化钨涂层膜电极的 SEM 图,图中圆球状的物质为二氧化钨颗粒。

[0024] 图 2 为本发明钛基管式二氧化钨涂层膜电极的孔径分布图,从图中可以看出本发明电极孔径有 80% 为  $1\mu\text{m}$ 。

[0025] 图 3 为本发明钛基管式二氧化钨涂层膜电极的 XRD 衍射图,从图中可以看出二氧化钨涂层已负载在管式钛基体上,并且在  $41^{\circ}$  时有明显的 Ti 及二氧化钨的重合峰,证明二氧化钨与钛基体已牢固地结合。

[0026] 图 4 为本发明钛基管式二氧化钨涂层膜电极与普通板状电极的对比,从图中可以看出氧化效率最高提高了 42%。

[0027] 图 5 为本发明钛基管式二氧化钨涂层膜电极的原理图,从图中可以看出:钛基管式二氧化钨涂层膜电极,由管式钛基体 1 和氧化物涂层 2 组成,所述管式钛基体 1 为底物封闭顶部开口的管状结构,管壁布满微孔,微孔直径为  $0.5\sim 4\mu\text{m}$ ;所述氧化物涂层中氧化物为二氧化钨;所述氧化物涂层 2 负载在管式钛基体 1 的侧表面。通过水泵 3 使废水产生定向移动,取代普通板状电极依靠浓度差转移方式。这样会使污染物不停的与电极接触,通电后的电极会在表面生成有强氧化作用的  $\text{OH}\cdot$ ,污染物与电极接触的同时就被电极表面的  $\text{OH}\cdot$  氧化而得到降解,因此提高了氧化效率。

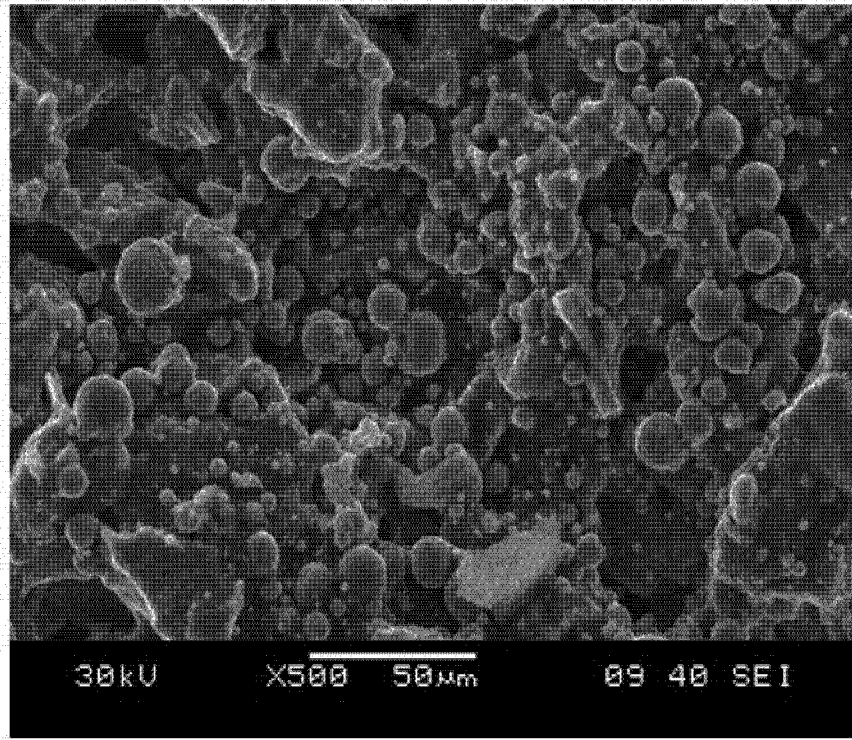


图 1

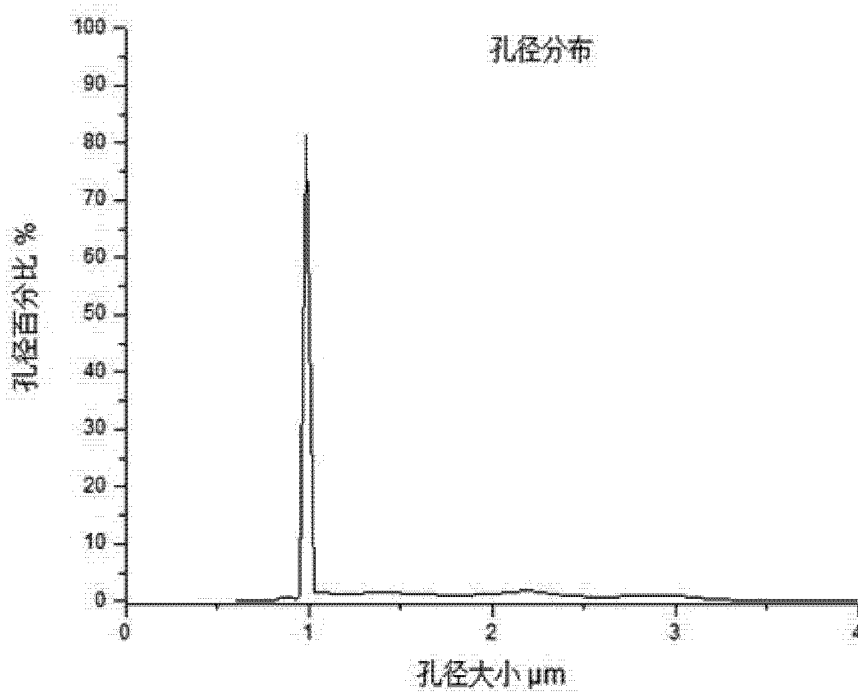


图 2

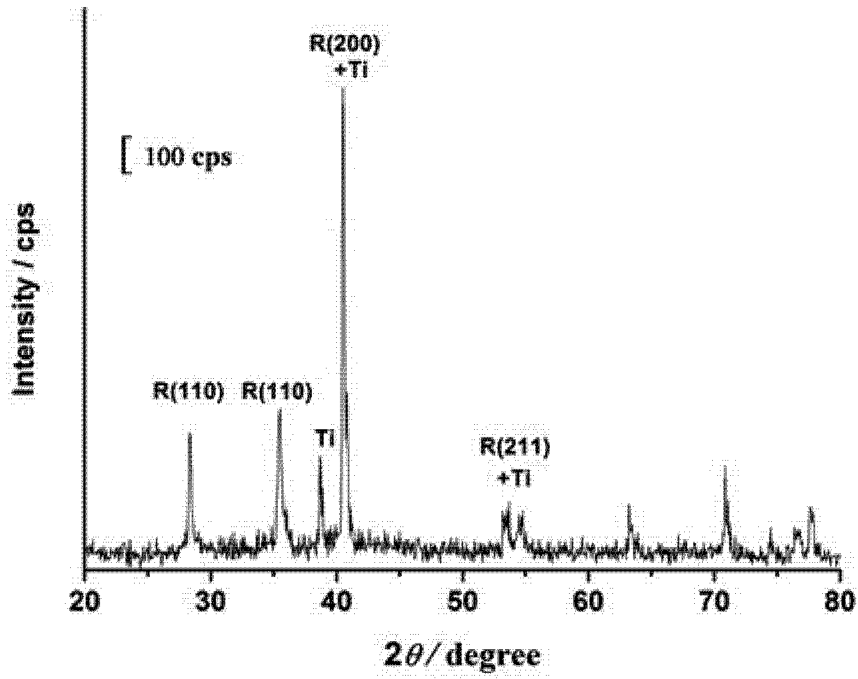


图 3

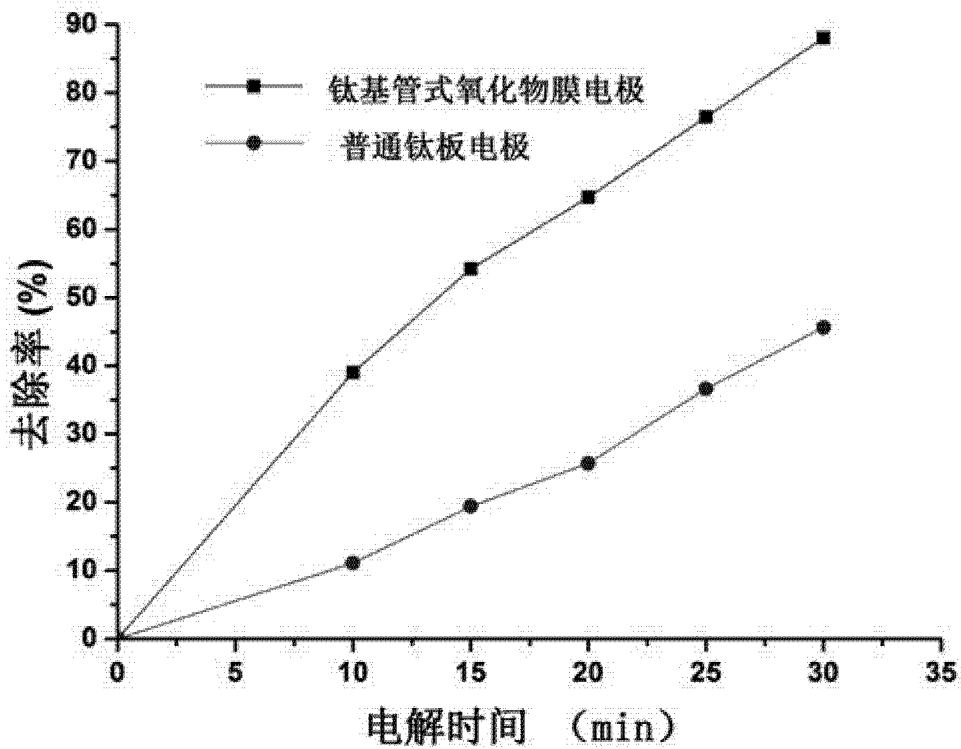


图 4

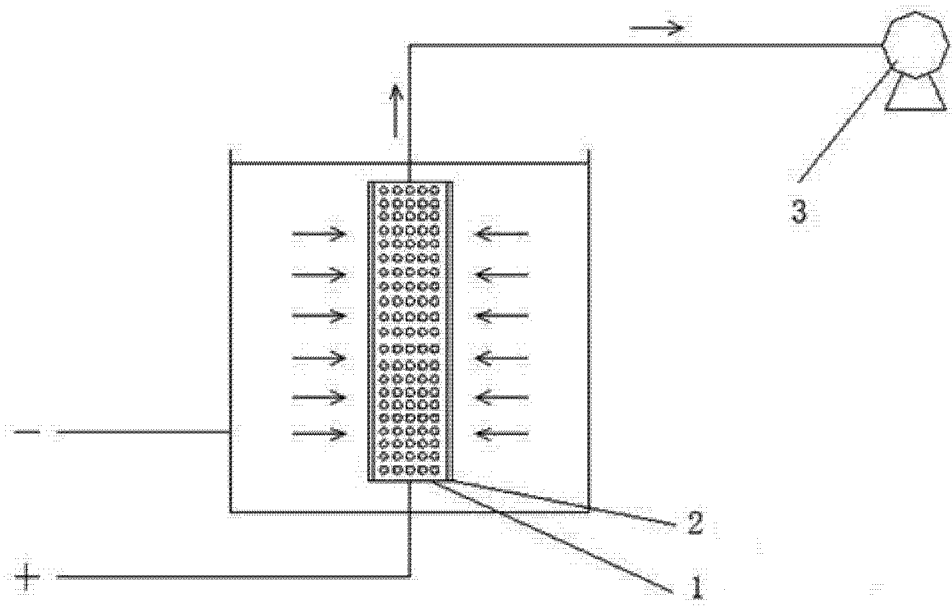


图 5