



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102677118 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201210134541. 4

(22) 申请日 2012. 05. 03

(73) 专利权人 武汉威蒙环保科技有限公司

地址 430075 湖北省武汉市东湖开发区大学
园路 1 号武汉万科城市花园上西三幢
B1-401 室

(72) 发明人 涂晓波 张怀松 袁兵 程木森

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

代理人 陈家安

(51) Int. Cl.

C25D 7/06 (2006. 01)

C25D 9/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 85108341 A, 1987. 05. 20,

CN 1420212 A, 2003. 05. 28,

CN 101092706 A, 2007. 12. 26,

US 3751296 A, 1973. 08. 07, 全文.

CN 1741304 A, 2006. 03. 01, 全文.

US 20080121531 A1, 2008. 05. 29, 全文.

CN 102268689 A, 2011. 12. 07, 全文.

CN 101736369 A, 2010. 06. 16,

DK 130599 B, 1975. 03. 10, 全文.

CN 101275238 A, 2008. 10. 01, 全文.

CN 101523655 A, 2009. 09. 02, 全文.

审查员 危灿

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法

(57) 摘要

本发明公开了一种板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,包括准备一面加工有若干个凸出小平面的金属板,将金属板清洗干净后,再进行涂层烧结过渡层;再将数片金属板垂直安装进复极式电沉积槽之中,使金属板的板面互相平行且具有凸出小平面的一面朝向电源的正极,开启电源,进行电沉积。通过板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法可以高效且快速地进行金属板的单面电沉积,本方法所制得的复极式板状金属氧化物电极表面平整,电催化层沉积均匀,不起泡、无空洞、无裂纹、无脱落,牢牢地附着在金属板表面,具有优良的电催化性能,适用于复极式电催化水处理装置,其使用寿命可以达到 1 ~ 5 年。

1. 一种板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 准备待制作成电极的金属板,金属板的一面已加工成若干个凸出小平面,且小平面对分布在金属板的同一表面上;

(2) 将步骤(1)得到的金属板清洗干净后进行涂层烧结过渡层;

(3) 将经过烧结过渡层的数片金属板垂直地安装进复极式电沉积槽之中,使金属板的板面互相平行、同心且金属板面上具有凸出小平面的一面朝向复极式电沉积槽的电源的正极,开启电源,使电沉积药液在复极式电沉积槽中流动,对金属板面上具有凸出小平面的一面进行金属氧化物电沉积;

(4) 金属氧化物电沉积结束后,清洗金属板得到复极式板状金属氧化物电极;

其中,所述电沉积药液的配方如下:硝酸铅 110 ~ 150g/L、硝酸铜 15 ~ 25g/L、硝酸锰 30 ~ 50g/L、氟化钠 1.0 ~ 1.5g/L、硝酸铋 0.5 ~ 1.0mmol/L、硝酸 3ml/L,稀土元素:镧、铈、钕、钷各 1 ~ 10mmol/L。

2. 根据权利要求1所述的板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,其特征在于:所述金属板为单组分金属板或多组分合金板。

3. 根据权利要求1所述的板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,其特征在于:所述步骤(3)中的数片金属板为 3 ~ 100 片金属板。

4. 根据权利要求1所述的板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,其特征在于:所述复极式电沉积槽采用的电源为直流稳压稳流电源。

板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学方法制备金属氧化物电极技术领域,具体地指一种板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法。

背景技术

[0002] 高浓度有毒性难生化降解的有机物废水,一直是我国污水治理的重点和难点。采用电化学高级氧化技术治理这些难降解的污水,已经成为废水处理领域的热门研究。

[0003] 电化学高级氧化水处理技术的关键有三点:一是电极,二是电解槽结构,三是电源配置,其中技术的核心是电极。用作电极的材料主要有:金属材料、碳素材料、金属氧化物材料和非金属化合物材料等。

[0004] 在金属材料电极领域,目前,常用的是单极式板状金属氧化物电极,包括正极金属氧化物电极和负极金属氧化物电极,将正极电极和负极电极交叉放置在电解槽中,用隔膜将阳极和阴极隔开。当直流电通过电解槽时,在阳极与溶液界面处发生氧化反应,在阴极与溶液界面处发生还原反应,以制取所需产品。采用单级式板状金属氧化物电极的电解槽具有电流大,变电整流工程造价高,系统复杂,可行性差的缺陷。

[0005] 为了改进电解槽的性能,复极式板状金属氧化物电极已处在研究阶段,和单级式板状金属氧化物电极不同,其电极为一面为正极另一面为负极。将复极式板状金属氧化物电极置于电解槽中使用时,仅需将多个电极正极朝向相同的方向排列,无需隔膜将电极隔开。复极式板状金属氧化物电解槽能实现低电流,高电压,系统简单,可控性好。

[0006] 单级式和复极式板状金属氧化物电极不同,所以在制备时,两者的电沉积方法也不相同。现行单极式电沉积大都是对电极的两面都进行同样的处理,比如电极两面同样进行烧结,或电极两面进行同样的电沉积。对电极两面同时进行同一种材料的电沉积即是单极式电沉积。单极式电沉积制得的电极,电极的两面是同一种材料;而复极式电沉积制得的电极,电极的两面可以是同一种材料,也可以不是同一种材料。

[0007] 上述表明,复极式板状金属氧化物电极只能进行单面电沉积,而金属板单面电沉积不可避免地要产生应力变形,而且金属板面积越大产生的应力变形越大,使所制备的电极由平面变成凹面。很明显,呈凹面的电极势必影响电解槽的极板间距,继而影响电化学的电流分布、电流效率;另外,由于应力较大或应力集中,还会使电沉积层起泡、开裂甚至脱落,以至使板状金属氧化物电极失效。因此,以金属板为基材,在解决了基体金属板的应力变形问题之后,需要一种适宜的电沉积方法,以制备复极式板状金属氧化物电极。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于填补现有技术的空白,提供一种能够快速、高效且简便的板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,通过该方法获得的复极式板状金属氧化物电极板面平整,电催化性能优良,并消除了制作过程中产生的变形应力。

[0009] 为实现上述目的,本发明所提供的板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法,包

括以下步骤：

[0010] (1) 准备待制作成电极的金属板，金属板的一面已加工成若干个凸出小平面，且小平面对分布在金属板的同一表面上；

[0011] (2) 将步骤(1)得到的金属板清洗干净后进行涂层烧结过渡层；

[0012] (3) 将经过烧结过渡层的数片金属板垂直地安装进复极式电沉积槽之中，使金属板的板面互相平行、同心且金属板面上具有凸出小平面的一面朝向复极式电沉积槽的电源的正极，开启电源，使电沉积药液在复极式电沉积槽中流动，对金属板面上具有凸出小平面的一面进行金属氧化物电沉积；

[0013] (4) 金属氧化物电沉积结束后，清洗金属板得到复极式板状金属氧化物电极。

[0014] 可选地，所述金属板为单组分金属板或多组分合金板。

[0015] 优选地，所述步骤(3)中的数片金属板为3~100片金属板。

[0016] 优选地，所述复极式电沉积槽采用的电源为直流稳压稳流电源。

[0017] 优选地，所述电沉积药液的配方如下：硝酸铅110~150g/L、硝酸铜15~25g/L、硝酸锰30~50g/L、氟化钠1.0~1.5g/L、硝酸铋0.5~1.0mmol/L、硝酸3ml/L，稀土元素：镧、铈、钕、钐各1~10mmol/L。

[0018] 复极式电沉积和单极式电沉积的主要区别在于：第一，复极式电沉积制得的电极，电极的两面不是同一种材料，具有不同的性能和功能；单极式电沉积制得的电极，电极的两面是同一种材料，只能具有相同的性能和功能。第二，进行复极式电沉积时电极板在复极式电沉积槽中按复极式电路排列和连接，只有槽两端的两块电极需要导线连接，其他的电极都不需要导线连接、耗材少、操作简单；进行单极式电沉积时电极板在电沉积槽中按单极式电路排列和连接，每块电极都需要导线连接，耗材多、操作复杂。第三，复极式电沉积电路可以实现低电流高电压，而单极式电沉积电路大都是高电流低电压。高电流低电压电源的制造成本与低电流高电压电源相比，前者的制造成本比后者要高出许多，电流越大，前者的制造成本会比后者成倍的高出。即是复极式电沉积电源的制造成本要比单极式电沉积电源的低得多，亦即是复极式电路电源的制造成本要比单极式电路电源的制造成本低得多。

[0019] 本发明的有益效果：通过板状金属氧化物电极的复极式电沉积方法可以高效且快速地进行金属板的单面电沉积，本方法所制得的复极式板状金属氧化物电极表面平整，电催化沉积层均匀，不起泡、无空洞、无裂纹、无脱落，牢牢地附着在金属板表面，具有优良的电催化性能，适用于复极式电催化水处理装置，其使用寿命可以达到1~5年。

具体实施方式

[0020] 以下结合具体实施例对本发明作进一步的详细描述。

[0021] 实施例1

[0022] 采用已经加工有凸出小平面的金属钛板为基材，将金属钛板清洗干净后进行涂层烧结过渡层。

[0023] 准备复极式电沉积循环装置和电沉积药液，复极式电沉积槽采用直流稳压稳流电源；电沉积药液配方如下：硝酸铅128g/L、硝酸铜20g/L、硝酸锰47g/L、氟化钠1.5g/L、硝酸铋0.9mmol/L、硝酸3ml/L，稀土元素：镧、铈、钕、钐各6mmol/L。

[0024] 将经过烧结过渡层的金属钛板10片安装进复极式电沉积循环装置的复极式电沉

积槽之中,使 10 片金属钛板垂直放置,且板面同心并且互相平行,进而使金属钛板上加工有凸出小平面的一面朝向同一个方向,再将电源的正、负极导线分别连接在两端的第 1 片和第 10 片金属钛板上,进而使金属钛板上加工有凸出小平面的一面朝向电源的正极。

[0025] 将已经配制好的电沉积药液加进复极式电沉积循环装置的低位储槽,将温度升到符合要求,启动循环泵将药液打进复极式电沉积槽,进而使药液在复极式电沉积循环装置里循环流动,如此电沉积到 150min,断开电沉积电流,停循环泵。

[0026] 回收并集中复极式电沉积循环装置里余留的电沉积药液,供下次配制电沉积药液时使用。

[0027] 用温水将金属钛板电极清洗干净,得到复极式板状金属氧化物电极,该电极适用于复极式电催化水处理装置,其使用寿命可以达到 5 年。

[0028] 实施例 2

[0029] 采用已经加工有凸出小平面的不锈钢板为基材,将不锈钢板清洗干净后进行涂层烧结过渡层。

[0030] 准备复极式电沉积循环装置和电沉积药液,复极式电沉积槽采用直流稳压稳流电源;电沉积药液配方如下:硝酸铅 126g/L、硝酸铜 15g/L、硝酸锰 45g/L、氟化钠 1.1g/L、硝酸铋 0.6mmol/L、硝酸 3ml/L,稀土元素:镧、铈、钕、钐各 4mmol/L。

[0031] 将经过烧结过渡层的不锈钢板 50 片安装进复极式电沉积循环装置的复极式电沉积槽之中,使 50 片不锈钢板板面互相平行并垂直放置,且板面同心并且互相平行,进而使不锈钢板上加工有凸出小平面的一面朝向同一个方向,再将电源的正、负极导线分别连接在两端的第 1 片和第 50 片不锈钢板上,进而使不锈钢板上加工有凸出小平面的一面朝向电源的正极。

[0032] 将已经配制好的电沉积药液加进复极式电沉积循环装置的低位储槽,将温度升到符合要求,启动循环泵将药液打进复极式电沉积槽,进而使药液在复极式电沉积循环装置里循环流动,如此电沉积到 120min,断开电沉积电流,停循环泵。

[0033] 回收并集中复极式电沉积循环装置里余留的电沉积药液,供下次配制电沉积药液时使用。

[0034] 用温水将不锈钢板清洗干净,得到复极式板状金属氧化物电极,该电极适用于复极式电催化水处理装置,其使用寿命可以达到 3 年。

[0035] 本发明实施例中制得的板状金属氧化物电极,同一块电极上其阳极面沉积上具有催化氧化功能的金属氧化物材料;其阴极面沉积上具有催化活性功能的多金属材料。经检测,与普通金属氧化物电极相比,本发明制得的板状金属氧化物电极析氧电位升高、稳定性提高使用寿命大幅度延长(见下表):

阳极面	工作寿命(小时) (工作电流 1000mA/cm ²)	阳极析氧电位 (V)
已有电极	4000(小时)左右	2.1
本发明电极	>10000(小时)	2.8