



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102560562 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201210047578. 3

审查员 危灿

(22) 申请日 2012. 02. 28

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 焦树强 王树博 朱鸿民 葛建邦
王伟

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C25C 7/02 (2006. 01)

C25C 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

何汉兵等. 金属惰性阳极的研究进展. 《材料导报》. 2007, 第 21 卷 (第 12 期), 表 1.

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种镍基金属间化合物惰性阳极的制造方法
及应用方法

(57) 摘要

本发明涉及适用于氧化物、氢氧化物熔盐体系中惰性阳极的镍基金属间化合物材料, 特别涉及到镍基镍铝、镍硅、镍铝硅金属间化合物及其在氧化物、氢氧化物熔盐中作为惰性阳极材料的应用。一种镍基金属间化合物惰性阳极, 其特征在于: 所述惰性阳极用于氧化物或氢氧化物熔体, 所述原料质量比为: $x\%Ni$ 、 $y\%Al$ 、 $z\%Si$, 其中 $x=100-y-z$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 20$ 。本发明的有益效果在于: 本发明的镍基镍铝、镍硅、镍铝硅金属间化合物惰性阳极具有高稳定性、高导电性、易于加工同时价格相对低廉的特点, 不同于其他金属阳极和氧化物陶瓷阳极。

1. 一种镍基金属间化合物惰性阳极,其特征在于:所述惰性阳极用于多元氧化物或氢氧化物熔体,原料质量比为: $x\% \text{ Ni}$ 、 $y\% \text{ Al}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 $x = 100 - y - z$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 20$ 。

2. 一种镍基金属间化合物惰性阳极,其特征在于:所述惰性阳极用于多元氧化物或氢氧化物熔体,当所述惰性阳极为二元金属间化合物,原料质量比为: $x\% \text{ Ni}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 $x = 100 - z$, $1 \leq z \leq 20$ 。

3. 权利要求1或2所述的惰性阳极的制造方法,其特征在于,所述方法如下:

控制不同质量比的原料 $x\% \text{ Ni}$ 、 $y\% \text{ Al}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 $x = 100 - y - z$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 20$;当设定为二元金属间化合物时, y 等于0;利用高温真空熔炼炉制板材或棒材状金属间化合物,并经过一定的表面处理后作为氧化物或氢氧化物熔体中的惰性阳极使用。

4. 权利要求1或2所述的惰性阳极的应用方法,其特征在于,所述方法是:惰性阳极用于多元氧化物熔盐体系或氢氧化物熔盐体系。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述多元氧化物熔盐体系为含有 Na_2O 、 CaO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的多元氧化物体系。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述多元氧化物体系为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述氢氧化物熔盐体系为碱金属氢氧化物熔体,具体为 LiOH 、 NaOH 、 KOH 中的一种或一种以上的混合熔体,同时会溶解有适量的碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 及其他氧化物 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 。

一种镍基金属间化合物惰性阳极的制造方法及应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于氧化物、氢氧化物熔盐体系中惰性阳极的镍基金属间化合物材料,特别涉及到镍基镍铝、镍硅、镍铝硅金属间化合物及其在氧化物、氢氧化物熔盐中作为惰性阳极材料的应用。

背景技术

[0002] 在含氧的氯化物或氧化物熔盐中电解还原氧化物制备金属材料是近十余年来国际冶金界和材料界的研究热点 (G. Z. Chen, et al. Nature, (407) 2000, 361-364; D. R. Sadoway, J. Mater. Res., (10) 1995, 487-492)。在目前的氯化物熔盐体系的研究中,所研究的惰性阳极多为二氧化锡、贵金属铂或氧化物陶瓷 (CaRuO_3) 阳极,但在实际应用中,二氧化锡阳极在经过一段时间使用后会形成钝化膜,而贵金属铂在高温的氯化物熔盐中不够稳定, CaRuO_3 陶瓷阳极稳定性好 (S. Q. Jiao, D. J. Fray. Metall. Mater. Trans. B, (2010) 74-79),但其昂贵的价格和稀缺性会制约其大规模应用。而氧化物熔体电解 (MoltenOxideElectrolysis) 是在高温熔融氧化物熔盐中直接电解生产液态金属,在高温条件下,目前所使用的惰性阳极多数为金属 Ir,但其昂贵的价格和稀缺性也限制了其广泛应用。因此,研究氯化物或氧化物或其他熔盐体系中的具有广泛使用价值的惰性阳极具有重要意义。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题在于针对现有技术中氯化物或氧化物熔体中的惰性阳极材料昂贵而不稳定的不足,提供一种稳定性强、加工性能好的适用于氧化物、氢氧化物熔盐体系中的惰性阳极。

[0004] 本发明一种镍基金属间化合物惰性阳极,其特征在于:所述惰性阳极用于氧化物或氢氧化物熔体,所述原料质量比为: $x\% \text{ Ni}$ 、 $y\% \text{ Al}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 $x = 100 - y - z$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 20$ 。

[0005] 本发明一种镍基金属间化合物惰性阳极,其特征在于:所述惰性阳极用于氧化物或氢氧化物熔体,所述惰性阳极为二元金属间化合物,所述原料质量比为: $x\% \text{ Ni}$ 、 $y\% \text{ Al}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 y 或 z 等于 0。

[0006] 进一步的,如上所述的一种镍基金属间化合物惰性阳极,其特征在于:还含有质量含量小于 0.5% 的 Fe、Cr、Mo、Pt 等元素。

[0007] 一种镍基金属间化合物惰性阳极的制造方法,其特征在于,所述方法如下:控制不同质量比的原料 $x\% \text{ Ni}$ 、 $y\% \text{ Al}$ 、 $z\% \text{ Si}$,其中 $x = 100 - y - z$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 20$;当设定为二元金属间化合物时, y 或 z 等于 0;利用高温真空熔炼炉制取板材或棒材状金属间化合物,并经过一定的表面处理后作为氧化物或氢氧化物熔体中的惰性阳极使用。

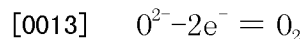
[0008] 一种镍基金属间化合物惰性阳极的应用方法,其特征在于,所述方法是:惰性阳极用于氧化物熔盐体系或氢氧化物熔盐体系。

[0009] 进一步的,所述氧化物熔盐体系为含有 Na_2O 、 CaO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 中的多元氧化物体系。

[0010] 进一步的,所述多元氧化物体系为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系。

[0011] 进一步的,所述氢氧化物熔盐体系为碱金属氢氧化物熔体,具体为 LiOH 、 NaOH 、 KOH 中的一种或一种以上的混合熔盐,同时其中会溶解有适量的碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 及其他氧化物,如 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等。

[0012] 在电解过程中,镍基金属间化合物作为惰性阳极使用,金属氧化物溶解在熔盐中或烧结成块体作为阴极块体。从而,在电解时,金属离子在阴极处或阴极区域得到电子成为单质金属或合金,氧离子在镍基金属间化合物的惰性阳极表面放电,析出氧气,相对应的反应为:



[0014] 析出氧气的的时间和析出量采用在线气体监测系统在线监测,从而,在获得阴极金属或合金的同时,阳极副产物为绿色无害的氧气,而非使用石墨阳极时具有温室效应的碳氧化物。

[0015] 本发明的有益效果在于:本发明的镍基镍铝、镍硅、镍铝硅金属间化合物惰性阳极具有高稳定性、高导电性、易于加工同时价格相对低廉的特点,不同于其他金属阳极和氧化物陶瓷阳极。

具体实施方式

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步说明,实施例在于进一步说明而非限制本发明。

[0017] 实施例 1 以金属 Ni 和 Al 为原料,取质量百分比为 90% Ni :10% Al ,通过真空熔炼的方式制取镍基 NiAl 板材或棒材金属间化合物,对金属间化合物表面进行打磨、清洗、干燥处理后使用。

[0018] 实施例 2 以 Ni 、 Al 、 Si 为原料,取质量百分比为 95% Ni :2% Al :3% Si ,通过真空熔炼的方式制取镍基 NiAlSi 板材或棒材金属间化合物,对金属间化合物表面进行打磨、清洗、干燥处理后使用。

[0019] 实施例 3 以通过熔炼制备的镍基 NiAl 金属间化合物为阳极,以烧结成的 Fe_2O_3 块体为阴极,以恒电位或恒电流的方式在 500℃ 的 NaOH 熔盐体系中连续电解,在阴极上氧化铁还原为金属 Fe ,阳极上则析出氧气,阳极气体通过气体在线监测系统进行实时监测。

[0020] 实施例 4 以通过熔炼制备的镍基 NiSi 金属间化合物为阳极,以金属镍棒为阴极,以恒电位或恒电流的方式在 500℃ 的 NaOH 熔盐体系中连续电解,在阴极上氧化铁还原为金属 Fe ,阳极上则析出氧气,阳极气体通过气体在线监测系统进行实时监测。

[0021] 实施例 5 以通过熔炼制备的镍基 NiAlSi 金属间化合物为阳极,在 800℃ 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 氧化物熔盐体系中以恒电位或恒电流的方式连续电解,在阴极界面 TiO_2 还原为金属 Ti ,阳极上则析出氧气,阳极气体通过气体在线监测系统进行实时监测。