(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 103014755 B (45) 授权公告日 2015.01.07

(21)申请号 201210559705.8

(22)申请日 2012.12.20

(73)专利权人 西安交通大学 地址 710049 陕西省西安市咸宁西路 28 号

(72) 发明人 延卫 邵丹 徐浩

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任 公司 61200

代理人 汪人和

(51) Int. CI.

C25B 11/10 (2006.01) *C25B* 11/06 (2006.01)

(56)对比文件

CN 101857288 A, 2010. 10. 13, 说明书第 10 段.

CN 1935679 A, 2007. 03. 28,

CN 101654790 A, 2010. 02. 24,

CN 102689948 A, 2012. 09. 26,

DE 2418739 A1, 1974. 10. 31,

龚竹青等."钛基形稳阳极的制备方法及其 应用".《稀有金属与硬质合金》.2005,第33卷 (第3期),第46-50页.

徐浩等. "不同酸处理对钛基体性能的影 响".《稀有金属材料与工程》. 2011, 第 40 卷 (第 9期),第1550-1554页.

徐浩等. "Pb304 层引入对钛基 Pb02 电极强 化寿命的影响".《稀有金属材料与工程》.2012, 第41卷(第3期),第462-466页.

Xueming Chen etc.. "Stable Ti/RuO2 -Sb205 - Sn02 electrodes for 02 evolution". 《Electrochimica Acta》. 2005, 第 50 卷第 4155-4159页.

Bo Wang etc.. "Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/ Sn02-Sb205 anode". 《Journal of Hazardous Materials》. 2006, 第 146 卷第 295-301 页.

审查员 肖颖

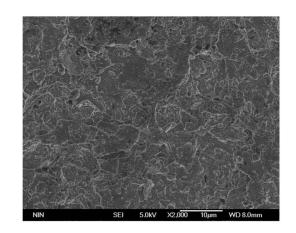
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种长寿命钛基电极的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种长寿命钛基电极的制备方 法,先采用浸渍-热分解法在钛基体上制备氧化 钛层,后在还原气氛下将氧化钛层还原,再通过电 沉积法将锡金属单质和锑金属单质按比例同时沉 积在氧化钛层表面,经过热氧化后使得掺锑氧化 锡层与钛基体直接相连的氧化钛层紧密结合形成 四 固溶体结构。本发明制备的钛基二氧化锡电极具 \$22.70 62.7 吕产。



- 1. 一种长寿命钛基电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
- 1) 将钛基体在浸渍液中浸渍后,热氧化法在钛基体表面制备氧化钛层;

所述的浸渍是将钛基体清洗后在含钛酸酯的醇溶液中浸渍;

所述的热氧化法是将浸渍后的钛基体于 450 ~ 550℃下煅烧;

- 2)在还原气氛下对钛基体表面所制备的氧化钛层进行表面还原,其中,所述的还原气 氛为干燥的氢气和氨气按照 $3:1\sim9:1$ 的体积比混合,将氢气和氨气混合后,通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下,300 ~510 °C下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理 $5\sim20$ min;
- 3) 采用电沉积后热氧化的方法,在表面还原处理后钛基体上制备掺锑二氧化锡涂层; 所述的电沉积为:在含锡、锑的电解质溶液中,以表面还原处理后钛基体作为阴极,在 其表面共沉积锡和锑;

所述的热氧化为:将电沉积完成后的钛基体在300~810℃下煅烧后自然冷却,得到钛基二氧化锡电极。

2. 如权利要求1所述的长寿命钛基电极的制备方法,其特征在于,所述的钛基体在浸渍前还进行以下处理:

将钛基体表面打磨光滑后,在碱性溶液中加热除油,然后在浸泡在草酸溶液中煮沸刻蚀,再用水清洗干净,晾干。

- 3. 如权利要求 1 所述的长寿命钛基电极的制备方法, 其特征在于, 所述的浸渍液包括 $50 \sim 70\%$ 体积分数的钛酸丁酯, $29 \sim 45\%$ 体积分数的乙醇和 $1 \sim 5\%$ 体积分数的硝酸;在室温下至少浸渍 5s。
- 4. 如权利要求 1 所述的长寿命钛基电极的制备方法, 其特征在于, 将浸渍后的钛基体于 $450 \sim 550$ ℃下煅烧 $1 \sim 2h$, 在钛基体上制备致密均匀、能够完全均匀覆盖钛基体的氧化钛层。
- 5. 如权利要求 1 所述的长寿命钛基电极的制备方法,其特征在于,所述的电解质溶液为含有四氯化锡、三氯化锑和硝酸的乙二醇溶液,以石墨作为阳极,在恒电流密度 10 ~ 30mA/cm² 下在表面还原处理后钛基体上共沉积锡和锑。
- 6. 如权利要求 5 所述的长寿命钛基电极的制备方法, 其特征在于, 所述的电解质溶液中含有 $0.3 \sim 1 \text{mol/L}$ 的四氯化锡、 $0.1 \sim 0.5 \text{mol/L}$ 的三氯化锑和 $0.1 \sim 0.2 \text{mol/L}$ 的硝酸,共沉积锡锑的时间为 $10 \sim 60 \text{min}$ 。
- 7. 如权利要求 1 所述的长寿命钛基电极的制备方法, 其特征在于, 所述的电沉积完成后, 将钛基体冲洗干净, 烘干并于 300 \sim 810 \mathbb{C} 下煅烧 1.5 \sim 5h 后冷却; 其中升温速率为 5 \sim 10 \mathbb{C} /min, 降温速度控制在 1 \sim 2 \mathbb{C} /min。
- 8. 如权利要求 1 所述的长寿命钛基电极的制备方法, 其特征在于, 电沉积后热氧化, 将 共沉积锡和锑与被还原的氧化钛共同反应生成固溶体。

一种长寿命钛基电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学催化电极制备技术领域,涉及一种长寿命钛基电极的制备方法。

背景技术

[0002] 金属氧化物阳极,又称形稳阳极DSA(Dimensionally Stable Anode),或DSE(Dimensionally Stable Electrode),由H.B.Beer发明,于1968年由意大利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)。DSA是由金属基体和表面活性涂层组成,金属基体起骨架和导电作用,表面活性涂层则参加阳极的电化学反应,起到催化和导电作用。目前,DSA已经在氯碱工业、电解工业、电镀工业、废水处理、有机电合成以及电冶金领域得到了广泛的应用。

[0003] 在电化学氧化法处理废水技术以及电解水产臭氧技术中,阳极材料的导电性,稳定性和催化性能是选择合适阳极材料的重要考虑因素。近年来,掺锑二氧化锡以其较高的析氧电位和较好的电催化活性引起了研究者的广泛关注。但采用传统刷涂~热分解法制备的钛基掺锑二氧化锡电极寿命较短,难以实际应用。电极失活的主要标志是导电性的丧失,而电极失活的根本原因是钛基体表面的钝化。

[0004] 目前有多种改进方法用来提高钛基二氧化锡电极寿命,主要分为以下三大类:一是在掺锑二氧化锡层中掺杂其他金属或非金属元素,但存在一些限制,如钌、铱等元素的掺入会显著降低电极的析氧电位,影响电极的使用效率和电催化活性;二是在二氧化锡层和钛基体间插入中间层,同样存在以上问题;三是对钛基体本身进行表面改性,如阳极氧化二氧化钛纳米管的引入,但由于阳极氧化法本身存在一定限制,大面积均匀纳米管制备存在难度,使得这一技术只能用于制备较小表面积的电极,离实际工业应用尚有距离。因此,到目前为止,提高钛基二氧化锡电极使用寿命的各种电极制备技术尚存在其各自的缺陷。

发明内容

[0005] 本发明解决的问题在于提供一种长寿命钛基电极的制备方法,能够有效延长钛基二氧化锡电极使用寿命,同时保证电极的高析氧电位和电催化产臭氧的活性。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种长寿命钛基电极的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1)将钛基体在浸渍液中浸渍后,热氧化法在钛基体表面制备氧化钛层;

[0009] 所述的浸渍是将钛基体清洗后在含钛酸酯的醇溶液中浸渍;

[0010] 所述的热氧化法是将浸渍后的钛基体于 450 ~ 550℃下煅烧;

[0011] 2) 在还原气氛下对钛基体表面所制备的氧化钛层进行表面还原:

[0012] 3) 采用电沉积后热氧化的方法,在表面还原处理后钛基体上制备掺锑二氧化锡涂层;

[0013] 所述的电沉积为:在含锡、锑的电解质溶液中,以表面还原处理后钛基体作为阴

极,在其表面共沉积锡和锑;

[0014] 所述的热氧化为:将电沉积完成后的钛基体在300~810℃下煅烧后自然冷却,得到钛基二氧化锡电极。

[0015] 所述的钛基体在浸渍前还进行以下处理:

[0016] 将钛基体表面打磨光滑后,在碱性溶液中加热除油,然后在浸泡在草酸溶液中煮沸刻蚀,再用水清洗干净,晾干。

[0017] 所述的浸渍液包括 50 \sim 70% 体积分数的钛酸丁酯, 29 \sim 45% 体积分数的乙醇和 1 \sim 5% 体积分数的硝酸;

[0018] 在室温下至少浸渍 5s。

[0019] 所述将浸渍后的钛基体于 $450 \sim 550$ ℃下煅烧 $1 \sim 2h$,在钛基体上制备致密均匀、能够完全均匀覆盖钛基体的氧化钛层。

[0020] 所述的还原气氛为干燥的氢气和氨气按照 $3:1 \sim 9:1$ 的体积比混合,将氢气和氨气混合后,通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下,300 ~ 510 飞下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理 $5 \sim 20$ min。

[0021] 所述的电解质溶液为含有四氯化锡、三氯化锑和硝酸的乙二醇溶液,以石墨作为阳极,在恒电流密度 10 ~ 30mA/cm² 下在表面还原处理后钛基体上共沉积锡和锑。

[0022] 所述的电解质溶液中含有 $0.3 \sim 1 \text{mol/L}$ 的四氯化锡、 $0.1 \sim 0.5 \text{mol/L}$ 的三氯化锑和 $0.1 \sim 0.2 \text{mol/L}$ 的硝酸,共沉积锡锑的时间为 $10 \sim 60 \text{min}$ 。

[0023] 所述的电沉积完成后,将钛基体冲洗干净,烘干并于 $300 \sim 810$ °C 下煅烧 $1.5 \sim 5h$ 后冷却;其中升温速率为 $5 \sim 10$ °C /min,降温速度控制在 $1 \sim 2$ °C /min。

[0024] 所述电沉积后热氧化,将共沉积锡和锑与被还原的氧化钛共同反应生成固溶体。

[0025] 一种钛基二氧化锡电极,包括钛基体,在钛基体上设有氧化钛中间层,掺锑氧化锡层与氧化钛中间层紧密结合形成固溶体结构。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0027] 本发明提供的长寿命钛基电极的制备方法,通过在钛基体上首先引入氧化钛中间层,然后再将氧化钛层还原并进行电化学沉积-热氧化生成活性涂层,从而能够显著提高钛基二氧化锡电极的寿命。所制备的钛基二氧化锡电极具有使用寿命长,析氧电位高,电催化活性高,电解水产臭氧效率高等优点,并且制备工艺成本低,设备要求低,操作易于控制,便于工业化大规模生产。不但适用于中小型尺寸的钛基体,也适用于电解水产臭氧的大面积钛基二氧化锡电极的制备。

[0028] 本发明提供的长寿命钛基电极的制备方法,采用浸渍-热氧化在钛基体表面引入氧化钛涂层,涂层致密均匀,能够完全均匀覆盖钛基体,而且其具有一定的桩式结构,能够提高钛基体的比表面积和增大催化活性物质的负载量:

[0029] 经过电沉积后的热氧化,掺锑的二氧化锡可以与被还原的氧化钛共同反应顺利形成一种固溶体,此固溶体使得基体与活性涂层之间的结合力更为紧密。而且通过电沉积法制备的掺锑二氧化锡涂层相对传统刷涂热分解法而言表面的氧化物结构更为紧凑致密,无裂缝,从而能够减缓使用中电解液向钛基体的渗透,提高电极使用寿命。国内外目前尚无对于氧化钛进行表面还原处理作为电极中间层的相关报道。

[0030] 本发明提供的长寿命钛基电极的制备方法,具有以下优点:工艺流程简单省时,且

设备要求低,操作较容易;

[0031] 浸渍-热氧化过程和电沉积-热氧化过程的重现性极高,可实现规模化生产;内层的浸渍-热氧化以及氧化钛的还原反应不受电极表面积和设备的限制,可以用于任意形状和任意大小表面积的电极的生产;

[0032] 改善了掺锑二氧化锡涂层的表面形貌,电极的催化活性和使用寿命都得到了一定的提高;

[0033] 制备的钛基二氧化锡电极表面氧化物涂层表面致密无裂缝,涂层与基体结合紧密,其强化寿命在 0.5mo1/L 硫酸溶液中恒电流密度 200mA/cm² 的条件下能够超过 72h,其析氧电位即使在中性条件下也超过了 2.0V(vs. Ag/AgC1),电催化活性要显著高于传统刷涂法制备的掺锑二氧化锡电极。

附图说明

[0034] 图 1 是本发明钛基二氧化锡电极的 SEM 图;

[0035] 图 2 是本发明钛基二氧化锡电极的 XRD 图:

[0036] 图 3 是本发明钛基二氧化锡电极在 0. 1mo1/L 硫酸钠溶液中的循环伏安曲线图;

[0037] 图 4 是本发明钛基二氧化锡电极在 0.5mo1/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线图;

[0038] 图 5 是本发明钛基二氧化锡电极的强化寿命曲线图之一;

[0039] 图 6 是本发明钛基二氧化锡电极的强化寿命曲线图之二。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0041] 本发明提供的长寿命钛基电极的制备方法,采用浸渍、还原、电沉积、热氧化法制得长寿命高析氧电位钛基二氧化锡电极,具体包括以下步骤:

[0042] 1) 采用浸渍 - 热氧化法在钛基体表面制备氧化钛层

[0043] 将钛基体表面打磨光滑,碱洗除油,草酸刻蚀后清洗干净,晾干后将钛基体浸入含钛酸酯的醇溶液,静置一段时间后取出,在490-500℃下加热煅烧 0.5-2h,制得银灰色的氧化钛中间层。

[0044] 2) 在还原气氛下对氧化钛层表面进行还原处理。

[0045] 将制备了氧化钛层的钛基体置于还原气氛下还原处理 5-20min 后备用。

[0046] 3)采用电沉积-热氧化法制备掺锑二氧化锡涂层,通过电沉积法将锡金属单质和 锑金属单质同时沉积在氧化钛层表面,经过热氧化后使得掺锑氧化锡层与钛基体直接相连 的氧化钛中间层紧密结合形成固溶体结构。

[0047] 将电化学还原后的钛基体作为阴极,以石墨作为阳极,在含四氯化锡、三氯化锑、硝酸的乙二醇溶液中恒电流密度 10–30mA/cm² 下共沉积锡和锑,四氯化锡、三氯化锑、硝酸的乙二醇溶液的主要成分是 0.3–1mo1/L 的四氯化锡、0.1–0.5mo1/L 的三氯化锑和 0.1mo1/L 的硝酸,共沉积锡锑的时间为 10–60min。将电沉积后的钛基体取出,冲洗干净,烘干并煅烧,煅烧的温度为 300–810°C,升温速率为 5–10°C /min,煅烧 2 小时,降温冷却,降温速度控制在 1–2°C /min,制得钛基二氧化锡电极。

[0048] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明

[0049] 实施例 1

[0050] 一种长寿命钛基电极的制备方法,包括以下步骤:

[0051] 1)以钛片作为基体,用剪刀将钛片剪成 1.0cm×4.0cm 的尺寸,先后用 200 目的粗砂纸和 40 目的细砂纸将钛片表面打磨光滑,露出金属光泽;

[0052] 之后在 10% 质量分数浓度的氢氧化钠溶液中加热煮沸 10min 除油;

[0053] 然后将钛片在 10% 质量分数的草酸溶液中加热至微沸 2h 进行酸刻蚀,用去离子水冲洗后置于 1% 体积分数草酸溶液中待用:

[0054] 将处理好的钛片冲洗后晾干,然后将钛片浸入浸渍液,浸渍液成分为 70% 体积分数的钛酸丁酯,29% 体积分数的乙醇,1% 体积分数的硝酸,钛片在浸渍液中静置一段时间(室温即可,浸渍至少 5s,多则不限)后取出在马弗炉内 500℃下加热煅烧 1h,制得银灰色的氧化钛层。

[0055] 2)将干燥的高纯氢气和高纯氨气按体积比3:1的比例通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下,300~350℃下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理15~20min

[0056] 3)之后将钛片作为阴极,尺寸匹配的石墨电极作为阳极,在含 0. 4mo1/L 的四氯化锡、0. 1mo1/L 的三氯化锑和 0. 1mo1/L 的硝酸的乙二醇溶液中共沉积锡锑 10min,电沉积锡锑的阴极电流密度为 15mA/cm²,将电沉积后的钛片取出,用去离子水冲洗干净后在 $100 \degree$ C烘箱内烘干,后将钛片转入马弗炉内煅烧 2 小时,煅烧的温度为 $500 \degree$ 、升温速率为 $5 \degree$ /min。之后在马弗炉内降温冷却至常温,降温速度控制在 $1 \degree$ /min,即制得钛基二氧化锡电极;热氧化后,对涂层进行能谱分析,得知锡和锑的原子比在 10:1 左右。

[0057] 通过扫描电子显微镜(SEM)对制备的钛基二氧化锡电极的表面形貌进行表征,见附图 1,可以看出电极表面的氧化物层致密无裂缝。

[0058] 采用 X 射线衍射 (XRD)对钛基二氧化锡电极的表面结构进行表征,见附图 2。可以得出如下结论:电极表面出现二氧化锡的晶型,没有检出锑的氧化物的衍射峰,但二氧化锡的衍射峰宽较宽,表明氧化物固溶体的形成。钛基体的衍射峰和氧化钛的衍射峰也没有检出,表明电沉积氧化物涂层对钛片的覆盖度很好。

[0059] 将制备的钛基二氧化锡电极分别在 0.1 mol/L 的硫酸钠溶液中和 0.5 mol/L 的硫酸溶液中进行循环伏安特性测试,扫描速率 0.02 V/s,参比电极为 Ag/AgC1 电极,室温条件,测试结果分别见图 3 和图 4,可以发现此电极在中性条件下的析氧电位已经达到了 2.05 V(vs.Ag/AgC1),而在 0.5 mol/L 的硫酸中的析氧电位能够达到 2.15 V(vs.Ag/AgC1),显示出优异的电催化氧化性能。

[0060] 将制备的钛基二氧化锡电极在 0.5mo1/L 的硫酸溶液中,在恒电流密度 200mA/cm² 下进行强化寿命测试,结果见图 5,此电极的强化寿命能够达到 72h,是相同条件下传统工 艺制备的钛基二氧化锡电极强化寿命的 100 倍以上。

[0061] 实施例 2

[0062] 一种长寿命钛基电极的制备方法,包括以下步骤:

[0063] 1)以长 55cm, 直径 1cm 的钛棒作为基体, 基体的预处理步骤与实施案例 1 相同。将处理好的钛棒冲洗后晾干;

[0064] 然后将钛棒浸入浸渍液,浸渍液成分为90%体积分数的钛酸酯,9%体积分数的乙

醇,1% 体积分数的硝酸,钛棒在浸渍液中静置一段时间后取出风干,后将浸渍(室温即可,浸渍一般至少 5s,多则不限)后的钛棒在马弗炉内 510℃下加热煅烧 0.5h,制得银灰色的氧化钛层。

[0065] 2)将干燥的高纯氢气和高纯氨气按体积比 9:1 的比例通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下, $400 \sim 500$ °C下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理 $10 \sim 15$ min。

[0066] 3)将钛棒作为阴极,尺寸匹配的石墨电极作为阳极,在含 1 mol/L 的四氯化锡、0. 5 mol/L 的三氯化锑和 0. 1 mol/L 的硝酸的乙二醇溶液中共沉积锡锑 15 min,电沉积锡锑的阴极电流密度为 15mA/cm^2 ,将电沉积后的钛棒取出,用去离子水冲洗干净后在 100 C 烘箱内烘干,后将钛棒转入马弗炉内煅烧 2 小时,煅烧的温度为 500 C,升温速率为 10 C /min。之后在马弗炉内降温冷却至常温,降温速度控制在 2 C /min,即制得钛基二氧化锡长棒电极。此长棒电极的各种性能与实施案例 1 相近,其在中性条件下的析氧电位能够达到 2.07 V,其在 20mA/cm^2 条件下电解含有 1 %氯化钠的自来水溶液,寿命能够达到 160 d。

[0067] 实施例3

[0068] 一种长寿命钛基电极的制备方法,包括以下步骤:

[0069] 1)以 2mm 厚的钛网作为基体,将钛网剪成 $3.0cm \times 4.0cm$ 的尺寸,基体的预处理步骤与实施案例 1 相同。将处理好的钛网冲洗后晾干;

[0070] 然后将钛网浸入浸渍液,浸渍液成分为80%体积分数的钛酸酯,19%体积分数的异丙醇,1%体积分数的硝酸,钛网在浸渍液中静置1min后取出风干,后将浸渍后的钛网在马弗炉内450℃下加热煅烧1h,制得银灰色的氧化钛层。

[0071] 2)将干燥的高纯氢气和高纯氨气按体积比 6:1 的比例通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下, $450 \sim 510$ °C下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理 $5 \sim 10$ min。

[0072] 3)将还原处理后的钛网作为阴极,尺寸匹配的石墨电极作为阳极,在含 0.5mo1/L 的四氯化锡、0.5mo1/L 的三氯化锑和 0.1mo1/L 的硝酸的乙二醇溶液中共沉积锡锑 45min,电沉积锡锑的阴极电流密度为 10mA/cm²,将电沉积后的钛网取出,用去离子水冲洗干净后在 100℃烘箱内烘干,后将钛网转入马弗炉内煅烧 1 小时,煅烧的温度为 600℃,升温速率为 10℃/min。之后在马弗炉内降温冷却至常温,降温速度控制在 1℃/min,即制得钛基二氧化锡网状电极。此网状电极的各种性能与实施案例 1 和实施例 2 制备的片状及棒状电极相近,而且钛网电极还具有相同质量下表面积大的优点。其在中性条件下的析氧电位能够达到 2.05V,其在 20mA/cm²条件下电解含有 1% 硫酸钠的自来水溶液,寿命能够达到 110d。

[0073] 实施例 4

[0074] 一种长寿命钛基电极的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 1)以 2mm 厚钛网作为基体,将钛网剪成 $10.0cm \times 20.0cm$ 的尺寸,基体的预处理步骤与实施案例 1 相同。将处理好的钛网冲洗后晾干;

[0076] 然后将钛网浸入浸渍液,浸渍液成分为80%体积分数的钛酸酯,19%体积分数的乙醇,1%体积分数的硝酸,钛网在浸渍液中静置0.5min后取出风干,后将浸渍后的钛网在马弗炉内550℃下加热煅烧0.5h,制得银灰色的氧化钛层。

[0077] 2)将干燥的高纯氢气和高纯氨气按体积比 5:1 的比例通入反应炉内,在隔绝氧气的情况下,380~400℃下对钛基体表面所制备的氧化钛层还原处理 12min。

[0078] 3)将还原处理后的钛网作为阴极,尺寸匹配的石墨电极作为阳极,在含 0.6mo1/L

的四氯化锡、0. 2mo1/L 的三氯化锑和 0. 1mo1/L 的硝酸的乙二醇溶液中共沉积锡锑 25min,电沉积锡锑的阴极电流密度为 12. 5mA/cm²,将电沉积后的钛网取出,用去离子水冲洗干净后在 100 C烘箱内烘干,后将钛网转入马弗炉内煅烧 1 小时,煅烧的温度为 700 C,升温速率为 10 C /min。之后在马弗炉内降温冷却至常温,降温速度控制在 1 C /min,即制得钛基二氧化锡网状电极。此网状电极的各种性能与实施案例 3 中制备的网状电极相近,只是其尺寸较大。其在中性条件下的析氧电位能够达到 2. 05V,其在 20 mA/cm² 条件下电解含有 1 % 硫酸钠的自来水溶液,寿命能够达到 13 0d ;其在 20 0mA/cm² 条件下电解 0.5 5mo1/L 硫酸溶液,寿命能够达到 65 h。

[0079] 实施例 5

[0080] 采用实施案例 1,2 中制备的钛基二氧化锡片状和棒状电极与传统刷涂 - 热分解方法所制备的钛基二氧化锡棒状电极进行电解水产臭氧实验比较,配制 0.1 mo1/L 硫酸钠溶液,以石墨电极作为阴极,恒阳极电流密度 10mA/cm²。实验结果表明,实施案例 1,2 中制备的钛基二氧化锡电极的臭氧产生效率为 13%,高于传统方法制得的钛基二氧化锡电极的 10.5%,而且实际产臭氧寿命达到 200d,是传统方法制得的钛基二氧化锡电极的寿命的 90倍以上。说明制备的钛基二氧化锡电极的电催化产臭氧活性更高,用于电解处理废水的工作寿命明显较长。

[0081] 实施例 6

[0082] 采用实施案例 1 中的制备钛基二氧化锡片状电极的方法,分别制备了不含内层氧化钛层的,内层氧化钛层不进行还原步骤处理的以及正常制备流程制备的三种钛基二氧化锡片状电极。将制备的这三种钛基二氧化锡电极在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中,在恒电流密度 200 mA/cm² 下进行强化寿命测试,结果见图 6,三种电极的平均强化寿命分别为 13.5 h, 21.2 h 和 71.8 h。说明内层的氧化钛层的存在与否以及是否还原对本发明制备的钛基二氧化锡电极的强化寿命有着十分重要的影响。单纯的电沉积 – 热分解形成的锡锑氧化物层只能有限地提升电极寿命,而内层的氧化钛层在与电沉积的金属共同煅烧时形成的固溶结构能够有效的抑制电极的失活过程,而本发明中内层氧化钛层经还原的处理步骤更加有利于后续固溶结构的生成。因此这种方法能够极大提升钛基二氧化锡电极的寿命。

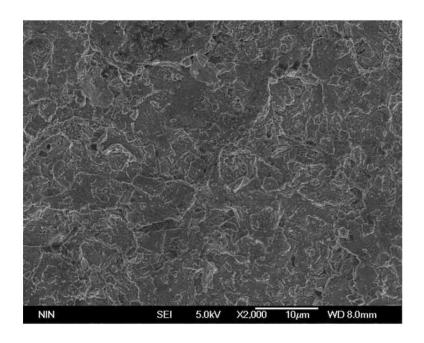


图 1

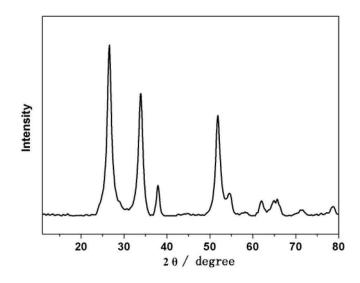


图 2

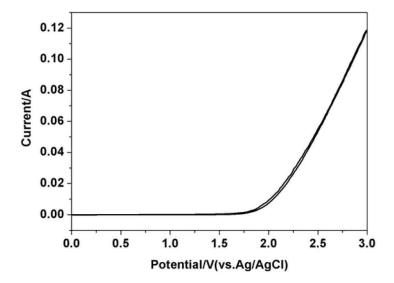


图 3

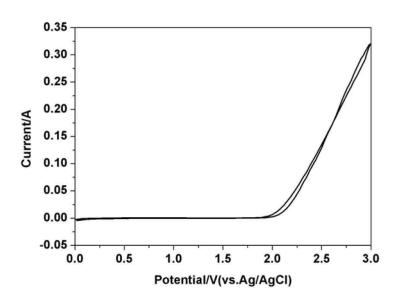


图 4

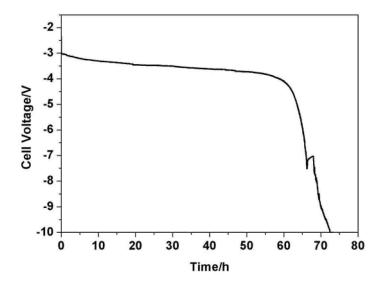


图 5

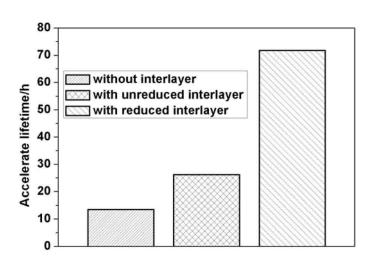


图 6