



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109609993 B

(45) 授权公告日 2020.11.24

(21) 申请号 201811611848.2

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2018.12.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109609993 A

Zhang, Huibin 等. "Hybrid niobium and titanium nitride nanotube arrays implanted with nanosized amorphous rhenium-nickel: An advanced catalyst electrode for hydrogen evolution reactions". 《INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY》. 2020, (第11期), 第 6461-6475页.

(43) 申请公布日 2019.04.12

(73) 专利权人 浙江工业大学  
地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路18号

陈孟杰 等. "IrO<sub>2</sub>/TNTs/Ti阳极的制备及其在三价铬电镀中的应用". 《电镀与涂饰》. 2017, (第03期), 第137-141页.

(72) 发明人 张惠斌 陈轩晗 郑国渠 曹华珍

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公司 33109

代理人 尉伟敏

审查员 席晓丽

(51) Int. Cl.

G25D 11/26 (2006.01)

G23C 8/24 (2006.01)

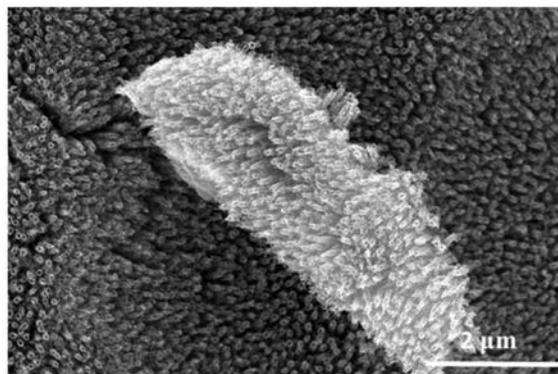
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 发明名称

一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及纳米复合结构技术领域,为解决现有技术无法以高效简洁的方法制备氮化钛铌纳米管阵列的问题,本发明提供了一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法。所述方法包括:1)对钛铌合金进行表面处理;2)以经过预处理的钛铌合金作为阳极、石墨作为阴极,置于电解液中在恒电压条件下进行阳极氧化;3)将阳极氧化后的钛铌合金置于空气中进行退火处理;4)将经过退火的钛铌合金置于氨气气氛中进行高温氮化,即得到氮化钛铌纳米管阵列。本发明制备方法简洁高效,生产成本低,通过阳极氧化可制备具有良好形貌特征的纳米管阵列结构,进一步通过氮化处理大幅提高了纳米管阵列的导电性和耐腐蚀性,在多功能电极材料载体方面具有重要应用前景。



1. 一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

1) 预处理:对钛铌合金进行表面处理;

2) 阳极氧化:以经过表面处理的钛铌合金作为阳极、石墨作为阴极,置于电解液中在恒电压条件下进行阳极氧化,结束后清洗并干燥;

3) 退火:将阳极氧化后的钛铌合金置于空气中进行退火处理;

4) 高温氮化:将经过退火的钛铌合金置于氨气气氛中进行高温氮化,即在钛铌合金表面得到氮化钛铌纳米管阵列;

步骤4)所述高温氮化步骤为将退火后的钛铌合金置于氮气气氛中进行三段升温,第一阶段升温为从初温度升温至300℃、第二阶段升温为从300℃升温至600℃、第三阶段升温为从600℃升温至末温度,并在升至末温度后通入氨气保温1.5~2.5h,最后通入氮气并随炉冷却。

2. 根据权利要求1所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,步骤1)所用钛铌合金中含钛量为20~45wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,步骤1)所述表面处理包括去除氧化物、清洗、干燥和抛光。

4. 根据权利要求3所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,所述去除氧化物过程为采用砂纸打磨的方式打磨至钛铌合金表明平整并无明显划痕,所述清洗过程为分别置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗10~20min。

5. 根据权利要求3所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,所述抛光过程使用的抛光液中含有CrO<sub>3</sub> 50~75g/L和HF溶液50~100mL/L,抛光温度为40~70℃,抛光时间为5~20min。

6. 根据权利要求1所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,步骤2)所述阳极氧化过程所用电解液组成为含有0.5~2.5wt%氟离子的水溶液或含有0.5~2.5wt%氟离子的乙二醇溶液。

7. 根据权利要求1或6所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,步骤2)所述阳极氧化电压为20~60V,阳极氧化温度为25~60℃,阳极氧化时间为0.25~3h。

8. 根据权利要求1所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,步骤3)所述退火过程为将阳极氧化后的钛铌合金置于空气气氛中升温至450~600℃,并恒温保持1.5~2.5h,随炉冷却。

9. 根据权利要求1所述的一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,其特征在于,所述初温度为室温,末温度为700~900℃,第一阶段升温的升温速率为5℃/min、第二阶段升温的升温速率为2℃/min、第三阶段升温的升温速率为1℃/min。

## 一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米复合结构技术领域,尤其涉及一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在电化学生产及研究领域,Pt、Pd、Ru等贵金属在析氢、析氧、析氯、电催化、光电催化、惰性电极等功能性电极应用方面有着无可比拟的优势。然而,贵金属在地球上储量少,价格昂贵,且容易因欠电位沉积而中毒失活。为了提高贵金属的利用率和降低成本,需要将贵金属高度分散,因此常将贵金属负载在某些催化剂载体上。催化剂载体需要符合以下要求:(1)具有良好的导电性能,以提供电子通道;(2)具有较大的比表面积,以实现金属的高度分散;(3)表面孔径分布合理,使反应物比较容易接触催化剂活性;(4)具有良好的抗腐蚀性能及稳定性,以此来保证催化剂的稳定性和使用寿命。

[0003] 钛铌合金具有熔点高、耐腐蚀性能好、高强度、导电性优良、稳定的化学性能等优点,是一种良好的金属基体,但由于其比表面积较小,贵金属无法高度分散。为了增加钛铌合金的比表面积,可以通过阳极氧化工艺使钛铌合金表面获得有序排列的纳米管阵列。但阳极氧化后生成的氧化钛铌纳米管反而会导致其阻抗增大。为了提高其导电性,可通过高温氮化的方式将氧化钛铌转化为氮化钛铌,最终合成的氮化钛铌纳米管阵列具有优异的导电性,同时可在钛铌合金表面产生极高的比表面积,是一种理想的催化剂载体。

[0004] 中国专利局于2003年12月3日公开了一种用电弧离子镀沉积氮化钛铌硬质薄膜的方法的发明专利授权,授权公开号为CN1129679C,其通过控制电弧离子镀纯钛、纯铌阴极靶在镀膜过程中的弧电流来控制薄膜的成分,在工模具钢基体上沉积合成硬度高于常用的氮化钛的氮化钛铌硬质薄膜,操作简便、控制容易。但该方法只能制备氮化钛铌的致密镀层,而无法制备具有纳米管阵列结构的氮化钛铌。

[0005] 因此,目前尚无一种高效制备具有良好微观结构的氮化钛铌纳米管阵列的方法。

### 发明内容

[0006] 为解决现有技术无法以高效简洁的方法制备氮化钛铌纳米管阵列的问题,本发明提供了一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法。其首先要实现制备排列整齐、分布均匀、比表面积大且导电性优异的氮化钛铌纳米管阵列的目的,并在此基础上简化制备方法、降低设备要求,以实现适于工业化生产的目的。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0008] 一种氮化钛铌纳米管阵列的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0009] 1) 预处理:对钛铌合金进行表面处理;

[0010] 2) 阳极氧化:以经过预处理的钛铌合金作为阳极、石墨作为阴极,置于电解液中在恒电压条件下进行阳极氧化,结束后清洗并干燥;

[0011] 3) 退火:将阳极氧化后的钛铌合金置于空气中进行退火处理;

[0012] 4) 高温氮化:将经过退火的钛铌合金置于氨气气氛中进行高温氮化,即在钛铌合金表面得到氮化钛铌纳米管阵列。

[0013] 在阳极氧化过程中,钛铌合金表面会原位生长氧化钛铌纳米管阵列,且所形成的阵列具有极高的均匀性和较大的比表面积,具有良好的微观形貌特征,并且该过程能够通过调整制备参数来控制纳米管结构的长度和管径。此后,在退火过程中,能够进一步减少形成纳米管结构过程中形成的缺陷,提高成分的均匀性,并改善基体及纳米管结构的稳定性。最后的氮化过程能够将氧化钛铌逐渐转化形成氮化钛铌。所制备得到的氮化钛铌纳米管阵列消除了氧化物存在的界面电阻,具有良好的导电性;同时具有较大的比表面积,为催化材料的负载及其与电解液中离子扩散和接触提供了大量的活性位点。此外,氮化钛铌具有优异的抗酸碱腐蚀性能,改善了钛铌合金基体的稳定性,提高了电极的寿命。

[0014] 作为优选,步骤1)所用钛铌合金中含钛量为20~60wt%。

[0015] 含钛量20~60wt%的钛铌合金是最为常见的钛铌合金,由于钛铌合金是用合金粉末烧结、或用铌片和钛片经真空自耗电弧炉或电子束熔炼数次制备,因此若钛含量过低或过高,则合金中钛铌的均匀性会较差,在阳极氧化生长氧化钛铌纳米管时会出现部分纯钛纳米管或纯铌纳米管,导致所制备的电极效果下降。

[0016] 作为优选,步骤1)所述表面处理包括去除氧化物、清洗、干燥和抛光。

[0017] 去除氧化物能够避免原本的氧化物成分对阳极氧化过程造成不利影响,导致氧化钛铌纳米管阵列的均匀性等指标下降,清洗、干燥和抛光等步骤也同样是如此。

[0018] 作为优选,所述去除氧化物过程为采用砂纸打磨的方式打磨至钛铌合金表面平整并无明显划痕,所述清洗过程为依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗10~20min。

[0019] 丙酮和无水乙醇超声能够有效地去除钛铌合金表面防锈油等有机杂质。

[0020] 作为优选,所述抛光过程使用的抛光液中含有 $\text{CrO}_3$  50~75g/L和HF溶液50~100mL/L,抛光温度为40~70℃,抛光时间为5~20min。

[0021] 该成分的抛光液中,三氧化铬以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,具有很强的氧化性,能使钛铌合金表面形成钝化氧化膜,而HF溶解氧化膜,也就使表面划痕凸起的部分被优先快速溶解,从而起到抛光作用。

[0022] 作为优选,步骤2)所述阳极氧化过程所用电解液组成为含有0.5~2.5wt%氟离子的水溶液或含有0.5~2.5wt%氟离子的乙二醇溶液。

[0023] 含低浓度氟离子的电解液能够进一步提高氧化钛铌纳米管阵列的均匀性,使得纳米管结构形貌更加完整、表面更加光滑,并且,需要借助氟离子溶解阳极氧化过程中形成的氧化膜。

[0024] 作为优选,步骤2)所述阳极氧化电压为20~60V,阳极氧化温度为25~60℃,阳极氧化时间为0.25~3h。

[0025] 该参数范围能够制备形貌较为良好的氧化钛铌纳米管阵列。

[0026] 作为优选,步骤3)所述退火过程为将阳极氧化后的钛铌合金置于空气气氛中升温至450~600℃,并恒温保持1.5~2.5h,随炉冷却。

[0027] 在该温度范围内,钛铌元素互相扩散,减少形成纳米管结构过程中形成的缺陷,提高成分的均匀性,并改善基体及纳米管结构的稳定性。

[0028] 作为优选,步骤4)所述高温氮化步骤为将退火后的钛铌合金置于氮气气氛中进行三段升温,第一阶段升温为从初温度升温至300℃、第二阶段升温为从300℃升温至600℃、第三阶段升温为从600℃升温至末温度,并在升至末温度后通入氨气保温1.5~2.5h,最后通入氮气并随炉冷却。

[0029] 氨气在高温下分解产生高活性的氮原子,将氧化层氮化形成氮化钛铌。

[0030] 作为优选,所述初温度为室温,末温度为700~900℃,第一阶段升温的升温速率为5℃/min、第二阶段升温的升温速率为2℃/min、第三阶段升温的升温速率为1℃/min。

[0031] 作为优选,步骤4)通入氨气的流速为200~400mL/min。

[0032] 作为优选,步骤4)所通氮气与氨气的纯度均>99vol%。

[0033] 本发明的有益效果是:

[0034] 1) 制备方法简洁,工艺简单,生产成本低;

[0035] 2) 可制备高密度且具有高度均匀性的纳米管阵列结构;

[0036] 3) 纳米管的长度和管径可控;

[0037] 4) 所制得的表面生长有氮化钛铌纳米管阵列的钛铌合金具有优异的电化学性能。

## 附图说明

[0038] 图1为本发明所制得氮化钛铌纳米管阵列的SEM图。

## 具体实施方式

[0039] 以下结合具体实施例和说明书附图对本发明作出进一步清楚详细的描述说明。本领域普通技术人员在基于这些说明的情况下将能够实现本发明。此外,下述说明中涉及到的本发明的实施例通常仅是本发明一分部的实施例,而不是全部的实施例。因此,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0040] 实施例1

[0041] 以钛含量为20wt%的钛铌合金作为基体,将经打磨的钛铌合金依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,每次清洗时间为10min。再将钛铌合金置于75g/L CrO<sub>3</sub>、100ml/L HF溶液的抛光液中,抛光温度为40℃,抛光时间为5min。取出用大量去离子水清洗,烘干。在电解槽中,将打磨、抛光和清洗完的钛铌合金作为阳极,石墨电极作为阴极,其中电解液为0.5wt%含氟离子的水混合溶液,阳极氧化电压为20V,温度为25℃,时间为15min。阳极氧化后的钛铌合金在空气气氛中恒温450℃热处理2h,随炉冷却。高温氮化处理条件为:室温到300℃升温速率为5℃/min,300~600℃升温速度为2℃/min,600℃~800℃升温速率为1℃/min;在800℃时将氮气转换为氨气,氨气流速为200mL/min,保温2h,随后再次转换为氮气,随炉冷却。

[0042] 实施例2

[0043] 以钛含量为60wt%的钛铌合金作为基体,将经打磨的钛铌合金依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,每次清洗时间为20min。再将钛铌合金置于50g/L CrO<sub>3</sub>、50ml/L HF溶液的抛光液中,抛光温度为70℃,抛光时间为20min。取出用大量去离子水清洗,烘干。在电解槽中,将打磨、抛光和清洗完的钛铌合金作为阳极,石墨电极作为阴极,其

中电解液为0.5wt%含氟离子的乙二醇混合溶液,阳极氧化电压为60V,温度为25℃,时间为3h。阳极氧化后的钛铌合金在空气气氛中恒温450℃热处理2h,随炉冷却。高温氮化处理条件为:室温到300℃升温速率为5℃/min,300~600℃升温速度为2℃/min,600℃~700℃升温速率为1℃/min;在700℃时将氮气转换为氨气,氨气流速为400mL/min,保温2h,随后再次转换为氮气,随炉冷却。

[0044] 实施例3

[0045] 以钛含量为56wt%的钛铌合金作为基体,将经打磨的钛铌合金依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,每次清洗时间为10min。再将钛铌合金置于50g/L CrO<sub>3</sub>、100ml/L HF溶液的抛光液中,抛光温度为60℃,抛光时间为15min。取出用大量去离子水清洗,烘干。在电解槽中,将打磨、抛光和清洗完的钛铌合金作为阳极,石墨电极作为阴极,其中电解液为2.5wt%含氟离子的水混合溶液,阳极氧化电压为30V,温度为25℃,时间为30min。阳极氧化后的钛铌合金在空气气氛中恒温450℃热处理2h,随炉冷却。高温氮化处理条件为:室温到300℃升温速率为5℃/min,300~600℃升温速度为2℃/min,600℃~900℃升温速率为1℃/min;在900℃时将氮气转换为氨气,氨气流速为450mL/min,保温2h,随后再次转换为氮气,随炉冷却。

[0046] 实施例4

[0047] 以钛含量为45wt%的钛铌合金作为基体,将经打磨的钛铌合金依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,每次清洗时间为10min。再将钛铌合金置于50g/L CrO<sub>3</sub>、100ml/L HF溶液的抛光液中,抛光温度为60℃,抛光时间为15min。取出用大量去离子水清洗,烘干。在电解槽中,将打磨、抛光和清洗完的钛铌合金作为阳极,石墨电极作为阴极,其中电解液为1wt%含氟离子的乙二醇混合溶液,阳极氧化电压为40V,温度为60℃,时间为3h。阳极氧化后的钛铌合金在空气气氛中恒温450℃热处理2h,随炉冷却。高温氮化处理条件为:室温到300℃升温速率为5℃/min,300~600℃升温速度为2℃/min,600℃~700℃升温速率为1℃/min;在700℃时将氮气转换为氨气,氨气流速为250mL/min,保温2h,随后再次转换为氮气,随炉冷却。

[0048] 实施例5

[0049] 以钛含量为50wt%的钛铌合金作为基体,将经打磨的钛铌合金依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,每次清洗时间为10min。再将钛铌合金置于50g/L CrO<sub>3</sub>、100ml/L HF溶液的抛光液中,抛光温度为60℃,抛光时间为15min。取出用大量去离子水清洗,烘干。在电解槽中,将打磨、抛光和清洗完的钛铌合金作为阳极,石墨电极作为阴极,其中电解液为2.5wt%含氟离子的乙二醇混合溶液,阳极氧化电压为50V,温度为25℃,时间为60min。阳极氧化后的钛铌合金在空气气氛中恒温450℃热处理2h,随炉冷却。高温氮化处理条件为:室温到300℃升温速率为5℃/min,300~600℃升温速度为2℃/min,600℃~800℃升温速率为1℃/min;在800℃时将氮气转换为氨气,氨气流速为300mL/min,保温2h,随后再次转换为氮气,随炉冷却。

[0050] 对本发明实施例所制得的氮化钛铌纳米管阵列进行检测,其中实施例3所制得的氮化钛铌纳米管阵列的SEM图如图1所示,从图1中可明显看出,所制得纳米管阵列具有极高的均匀性,长度和管径均一,具有极大的比表面积。

[0051] 经检测各个实施例中的氮化钛铌纳米管阵列的主要参数表1所示。其中阻抗值通

过电化学交流阻抗方式测得。阻抗测试体系为三电极体系,采用电化学工作站(CHI660C),以实施例1~5所制得表面制备有氮化钛铌纳米管阵列的钛铌合金分别作为工作电极(工作面积为 $1.0\text{cm}^2$ ),以石墨片作为辅助电极(工作面积为 $4.0\text{cm}^2$ ),以饱和甘汞电极作为参比电极。电解液为 $1\text{mol/L}$ 的KOH水溶液。电化学交流阻抗测试施加正弦波电势的振幅为 $5.0\text{mV}$ ,频率为 $10^{-2}\sim 10^5\text{Hz}$ ,偏置电压 $0.5\text{V}$ (vs SCE),测试开始前向电解液中持续通入 $30\text{min}$ 氮气以驱除电解液中的溶解氧,测试在水浴 $25^\circ\text{C}$ 条件下进行。

[0052] 表1实施例1~5的部分表征结果

参数	纳米管管径(nm)	纳米管长度( $\mu\text{m}$ )	均匀性	阻抗值( $\Omega$ )
实施例 1	$65\pm 3$	$1.3\pm 0.2$	好	$25\pm 5$
实施例 2	$112\pm 9$	$17.2\pm 1.3$	好	$1250\pm 35$
实施例 3	$70\pm 4$	$2.3\pm 0.5$	好	$145\pm 20$
实施例 4	$98\pm 8$	$8.9\pm 0.9$	好	$480\pm 15$
实施例 5	$105\pm 5$	$13.5\pm 1.5$	好	$890\pm 25$

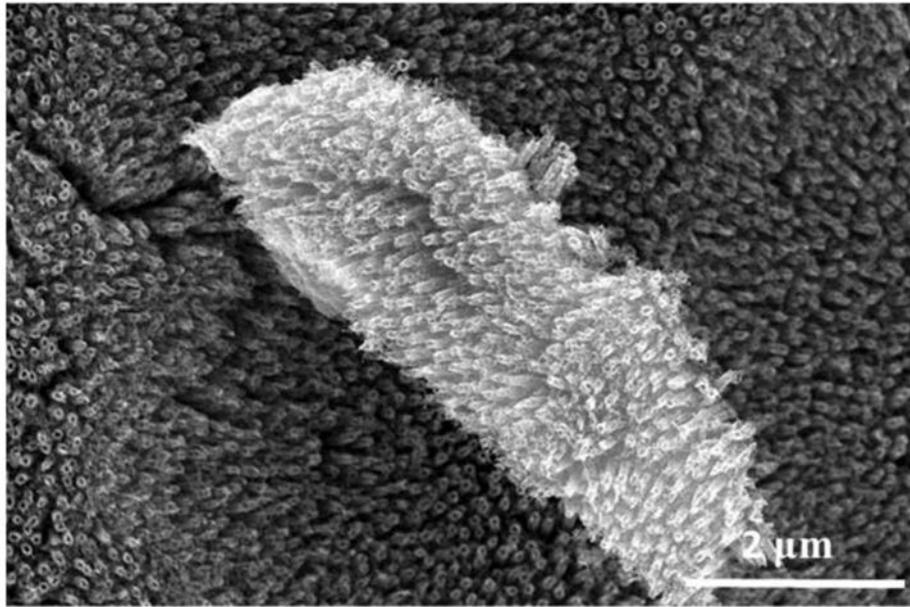


图1