

草酸浸蚀对氧化物阳极形貌及电催化性能的影响 *

初立英^{1,2)} 许立坤¹⁾ 吴连波²⁾ 王廷勇¹⁾ 王均涛¹⁾ 陈光章¹⁾

1) 中船重工七二五研究所海洋腐蚀与防护国家重点实验室, 青岛 266071

2) 长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012

摘要 钛基体涂覆铱钽氧化物阳极制备过程中对基体喷砂并进行不同时间的草酸浸蚀. 环境扫描电镜、析氧极化曲线、电化学阻抗谱测试表明, 草酸对钛基体的腐蚀速度及涂层载量 (Ir 含量) 随腐蚀时间的延长先增大后减小. 经过适当时间酸蚀处理后的基体上制备的氧化物阳极均匀致密, 其电化学活性表面积大, 析氧电催化活性提高, 并具有较长的使用寿命.

关键词 氧化物阳极, 浸蚀, 草酸, 电催化活性

中图法分类号 TG172

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)07-0763-06

EFFECT OF OXALIC ACID ETCHING ON MORPHOLOGY AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF OXIDE ANODES

CHU Liying^{1,2)}, XU Likun¹⁾, WU Lianbo²⁾, WANG Tingyong¹⁾, WANG Juntao¹⁾, CHEN Guangzhang¹⁾

1) State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266071

2) Department of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012

Correspondent: XU Likun, professor, Tel: (0532)5843125, Fax: (0532)5826553, E-mail: xulk@sunrui.net

Supported by Science and Technology Development Programme of Qingdao (No.04-2-GX-03)

Manuscript received 2004-11-04, in revised form 2005-03-09

ABSTRACT IrO₂-Ta₂O₅ oxide anode was prepared by coating oxide on titanium substrate which has been pretreated by sandblast and oxalic acid etching. ESEM, polarization curve and EIS indicated that the corrosion rate of the substrate and the loading of the oxide coating (i.e. Ir content) increase with etching time at the initial stage and then decrease. The oxide coating on the substrate pretreated by suitable etching pretreatment is of a uniform and compact surface which has large electrochemical active surface area, fine electrocatalytic activity for oxygen evolution and high stability.

KEY WORDS oxide anode, etching, oxalic acid, electrocatalytic activity

20 世纪 60 年代后期出现的“尺寸稳定性阳极” (dimensionally stable anode, DSA) 是电化学工业的一次重大技术进步^[1]. DSA 阳极最早应用于氯碱工业中的析氯环境以取代石墨阳极, 可使食盐电解槽的工作电压显著降低、阳极工作寿命大大延长, 同时达到节约能源、增加产量和降低成本等作用. 传统的 DSA 阳极是以 RuO₂-TiO₂ 为活性涂层的, 这种阳极在析氧环境中稳定性较差, 使用寿命较短. 在所有 Pt 族金属氧化物中, IrO₂ 在酸性介质中的析氧电催化活性仅次于 RuO₂, 但具有很高的稳定性, 因此人们研制开发了以 IrO₂ 为活性组元的氧

化物阳极, 以用于析氧环境. 其中, IrO₂-Ta₂O₅ 电极由于具有优良的电催化活性和电化学稳定性, 在腐蚀性强、工作环境恶劣的电解行业中获得了广泛的应用^[2-12].

对电化学反应的催化能力和阳极本身的电化学稳定性是阳极的两个重要性能指标. 为提高氧化物阳极的性能, 涂层与基体金属间的紧密结合是一个很重要的因素. 因此, 在氧化物阳极涂制前, 必须对基体进行严格的预处理, 如打磨、除油、喷砂及酸溶液腐蚀等. 适当的预处理, 一方面可以增强基体与金属氧化物涂层的结合力, 从而改善导电性, 延长其使用寿命; 另一方面可以提高基体金属的表面粗糙度, 增加阳极的真实表面积, 降低真实电流密度, 改善电极的电化学性能. Krysa 等^[8-10] 研究了 Ti 基体采用 HF 和 HCl 预处理对 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极形貌和性能的影响. 胡吉明等^[12] 研究了 Ti 基体经喷砂 + HCl 浸蚀处理的 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极和仅经 HCl 浸蚀的阳极之

* 青岛市科技发展计划资助项目 04-2-GX-03

收到初稿日期: 2004-11-04, 收到修改稿日期: 2005-03-09

作者简介: 初立英, 女, 1973 年生, 硕士生

间性能的差别. 上述研究表明, 不同的 Ti 基体表面预处理对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 氧化物阳极的形貌和电化学性能有明显的影响, 基体预处理是金属氧化物阳极制备工艺中的一个非常重要的步骤.

基体经喷砂处理后, 可除去表面的氧化膜, 露出金属表面, 并使表面粗化, 提高表面积. 但喷砂形成的是宏观粗糙的表面, 表面呈现高低不平的不均匀形貌. 而采用酸蚀粗化, 基体表面呈现均匀的腐蚀坑, 这种结构可以大大增加涂层与基体的结合力. 同时, 对基体进行酸蚀处理后, 表面形成室温下比较稳定的氢化钛^[9,10], 可以避免基体预处理后表面的迅速氧化.

本文研究了 Ti 基体经喷砂处理后草酸浸蚀时间对氧化物阳极形貌及电化学性能的影响.

1 实验方法

首先, 在金刚砂粒度为 120—150 μm 、空气压力为 $(3.5\text{—}4)\times 10^5$ Pa 的条件下将表面清洁平整的纯钛板进行喷砂处理; 喷砂后先用大量自来水冲洗再用去离子水清洗, 以除去表面残留的砂粒和金属屑. 随后将喷砂后的钛板用 10%(质量分数)的草酸溶液在 90—95 $^\circ\text{C}$ 下浸蚀不同时间后取出清洗备用. 酸蚀前后称量基体的重量.

采用传统的热分解法制备氧化物涂层, 基体/涂层体系为 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, Ir 与 Ta 摩尔比为 7:3. 将氯铱酸及五氧化钽-正丁醇溶液配制成涂液, 用软毛刷将涂液均匀地涂刷在经过预处理的 Ti 基体上, 110—120 $^\circ\text{C}$ 干燥 10 min, 500 $^\circ\text{C}$ 下烧结 10 min. 重复以上过程 6 次, 最后在 500 $^\circ\text{C}$ 下烧结 1 h. 涂刷前后称重, 以计算氧化物阳极的涂层载量 (Ir 含量) 的变化.

采用 PHILLIP XL30 环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观察预处理后的基体及氧化物阳极的表面形貌. 在 M273A 恒电位仪上采用 M352 电化学测试系统测试氧化物阳极的析氧极化曲线, 电位扫描速度为 0.33 mV/s. 电解池为三电极体系, 氧化物涂层试样为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 片为对电极. 采用 PowerSuite 阻抗测试软件在 M273A 恒电位仪 +M5210 锁相放大器上测试氧化物阳极在 1.28 V (*vs.* SCE) 下的电化学阻抗谱, 测试频率范围为 100 kHz—10 mHz, 电位扰动信号振幅为 5 mV 的正弦波. 采用 Zview 软件对阻抗谱数据进行拟合.

在强化电解实验中, 以水浴保持 60 $^\circ\text{C}$ 恒温. 阳极电流密度为 2 A/ cm^2 . 实验过程中监测槽压的变化, 槽压急剧升高 (约 10 V) 时认为阳极失效. 电化学实验所用介质均为 1 mol/ dm^3 H_2SO_4 的水溶液.

2 实验结果及讨论

2.1 Ti 基体腐蚀速度及表面形貌

2.1.1 腐蚀速度的变化 图 1 为 Ti 基体腐蚀速度

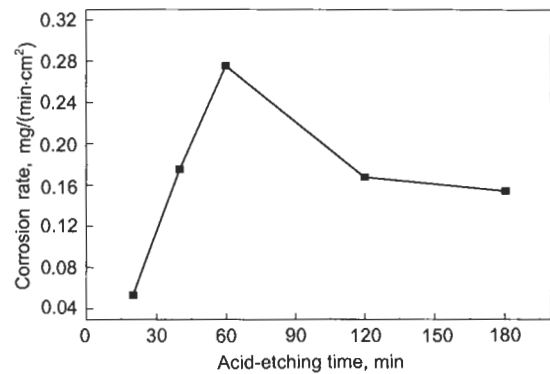


图 1 Ti 基体腐蚀速度随时间的变化曲线

Fig.1 Change of corrosion rate of Ti substrate with acid-etching time

随酸蚀时间的变化曲线, 可以看出, 喷砂后草酸对钛基体的腐蚀速度呈先增大再减小的趋势变化.

酸蚀最初以较低的腐蚀速度进行, 这可能是由于钛基体虽经过喷砂处理, 但放置一段时间后, 表面仍发生氧化, 形成一层稳定的氧化膜, 因而导致腐蚀速度较慢. 随着时间的延长, 腐蚀速度急剧增加, 可能由以下两个原因造成: 一方面, 由于金属表面氧化膜被破坏, 暴露出活泼金属, 金属表面的原子以离子形式溶解进入溶液; 另一方面, Ti 基体喷砂后, 表面呈细碎的形貌, 尖角处优先溶解, 一些颗粒与基体结合不牢, 在酸的作用下, 这些颗粒与基体脱离, 进入溶液. 在这两个因素共同作用下, 腐蚀速度达到最大值. 随后腐蚀速度很快减小, 表明与基体结合不牢的颗粒全部脱离, 基体进入全面腐蚀状态. 最后腐蚀速度缓慢减小, 是因为随腐蚀时间的延长, 由喷砂造成的高低不平度减小, 试样微观表面积减小, 进入稳定腐蚀状态, 因而腐蚀速度降低, 这一点可以从酸蚀过程中基体形貌的变化得到验证 (如图 2 所示). 但与浸蚀开始时的腐蚀速度相比, 仍维持在较高的水平 (约为 0.15 mg/(min·cm²)).

2.1.2 表面形貌的变化 图 2 为喷砂及喷砂后草酸浸蚀不同时间的 Ti 基体的表面形貌, 为便于对比, 将喷砂后未经酸蚀的基体形貌 (图 2a) 和未经喷砂、只经酸蚀处理的基体形貌照片 (图 2f) 一并列入. 从图 2 可以看出, 喷砂形成的是宏观粗糙的表面, 表面氧化物膜及表层金属均被去除, 表面存在大量形状不规则的细小碎片或颗粒. 酸蚀 40 min (图 2b) 后, 表面附着不牢的碎片已经溶解去除, 但基体仍主要沿碎片或颗粒边界腐蚀, 宏观不平度甚至增大, 表面不均匀. 酸蚀时间延长至 1 h (图 2c), 基体腐蚀加深, 粗糙度增加, 仍不均匀, 表面局部区域形成大的腐蚀坑. 其表面形貌较酸蚀前已有明显的变化. 表面的不规则颗粒和碎片产生了非常明显的溶解. 这与图 1 中酸蚀 1 h 时 Ti 基体腐蚀速度最大是对应的. 酸蚀 2 h (图 2d) 后, 基体呈现出酸蚀所特有的蜂窝状形貌^[8,10],

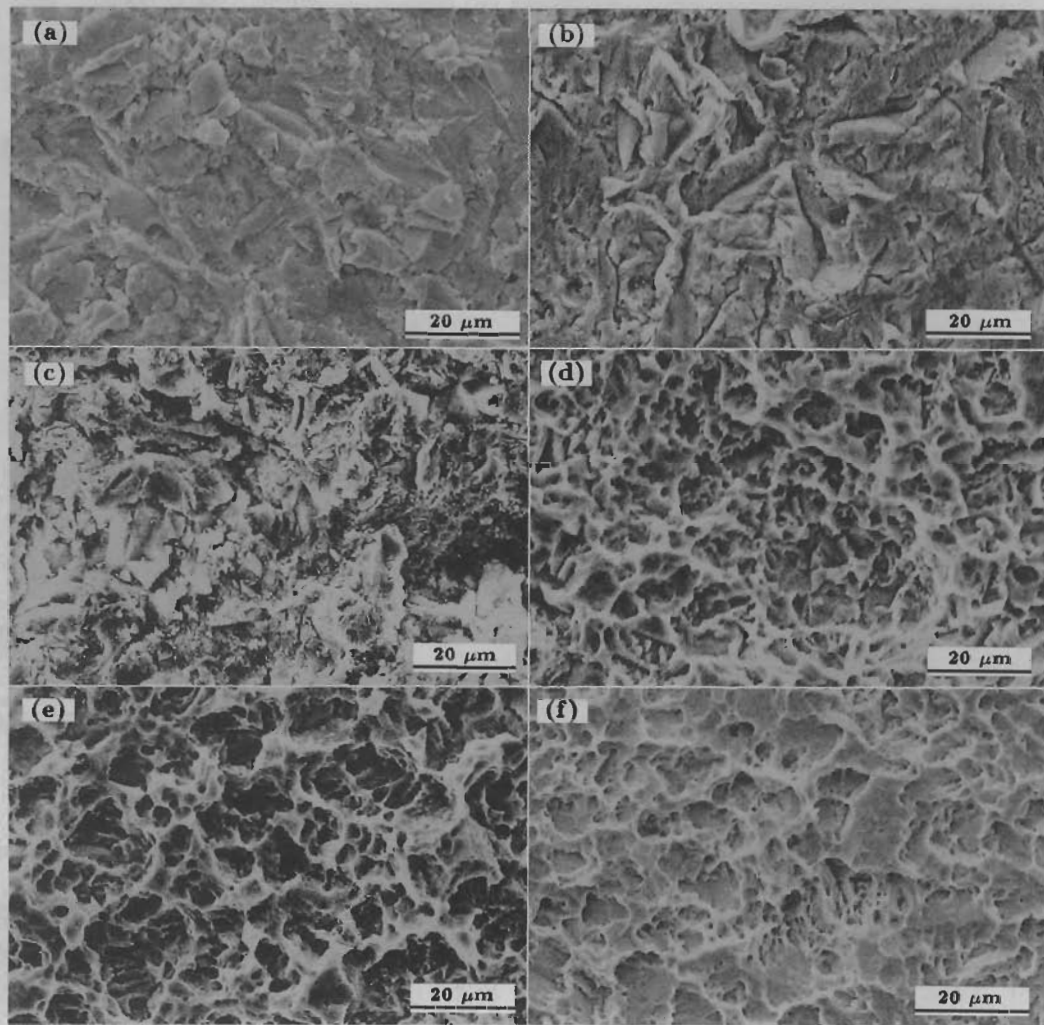


图 2 喷砂及喷砂后酸蚀基体的表面形貌

Fig.2 Morphologies of Ti substrates after sandblast and acid-etching for different etching time

(a) 0 min, rough surface formed (b) 40 min, sharp edges dissolved

(c) 1 h, corrosion deepened (d) 2 h, honey comb-like morphology formed

(e) 3 h, corrosion area increased (f) 3 h, no sand blast, lighter corrosion than that in Fig.2e

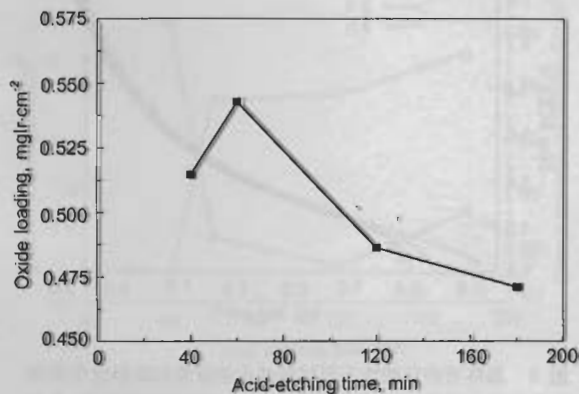


图 3 涂层载量随基体酸蚀时间的变化

Fig.3 Change of Ir content in oxide coating with acid-etching time of Ti substrate

但表面麻点的密集程度及深度要较单纯草酸浸蚀的基体(图 2f)更大,这有利于提高氧化物阳极的真实表面积,从而提高阳极的电催化活性。进一步延长腐蚀时间到 3 h(图 2e),腐蚀坑增大加深,面积变大。

2.2 酸蚀时间对氧化物阳极形貌及性能的影响

2.2.1 酸蚀时间对涂层载量的影响 图 3 为涂层载量随基体酸蚀时间的变化,其中涂层载量以单位面积的 Ir 含量计算。涂层载量随酸蚀时间先增加后减小。酸蚀初期,试样表面腐蚀不均匀,宏观粗糙度增加,因而涂层载量增加。此后,随着腐蚀程度的加深,表面趋于均匀,宏观粗糙度减小,涂层载量减小。酸蚀时间从 2 h 延长到 3 h,表面腐蚀坑虽然加深,但同时其尺寸变大,单位面积上的真实表面减小,因而涂层载量略有降低。

2.2.2 酸蚀时间对涂层形貌的影响 图 4 为基体

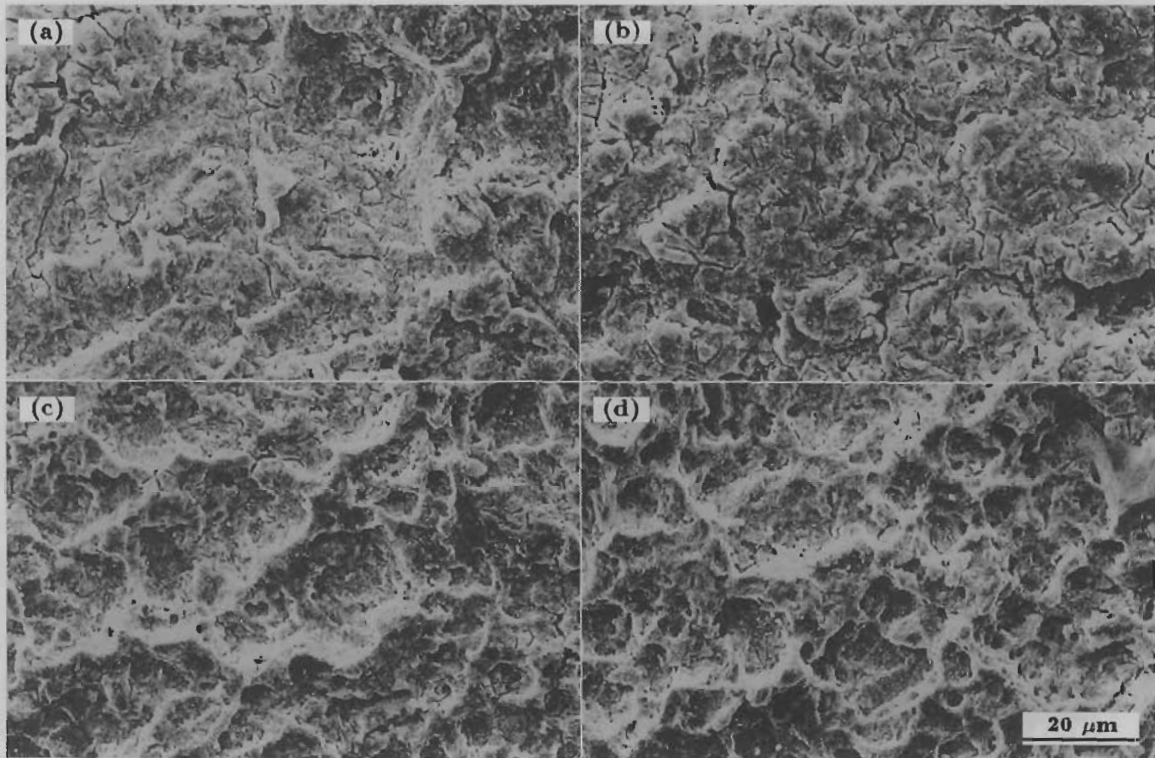


图4 氧化物阳极形貌随基体酸蚀时间的变化

Fig.4 Change of morphology of oxide coating with acid-etching time of Ti substrate sandblasted
(a) 40 min, cracks existed (b) 1 h, crack existed (c) 2 h, cracks decreased (d) 3 h, only a few cracks existed

经喷砂、草酸浸蚀不同时间后涂制所得氧化物涂层的形貌图片。基体经短时间酸蚀后所得氧化物涂层呈泥裂状形貌，表面不均匀，且存在较宽的裂纹，这些裂纹可能成为溶液及氧渗入并到达基体的通道，使氧化物阳极失效^[13-15]。基体进行较长时间的酸蚀后制备的氧化物阳极在很大程度上保持了基体的蜂窝状形貌，使阳极具有较大的工作表面积；同时表面均匀致密，没有大的裂纹，这将有助于增强阳极的稳定性。有趣的是，在氧化物阳极表面没有白色的 IrO_2 晶体颗粒析出，这与某些经不同预处理的 IrO_2 - Ta_2O_5 阳极的表面形貌^[2,6,11] 明显不同，这表明不同的基体预处理会直接影响涂液胶体的水解和热分解反应过程，从而影响氧化物涂层的表面形貌和组成分布^[16]。

2.2.3 酸蚀时间对阳极电催化活性的影响 基体经喷砂、草酸浸蚀不同时间后涂制所得氧化物阳极的析氧极化曲线如图5所示。可以看出在析氧区域各极化曲线的偏差并不大，说明酸蚀时间对涂层的析氧电位和表观催化活性影响并不显著。基体喷砂后酸蚀3 h制备的氧化物涂层具有相对较低的析氧活性，而基体喷砂后酸蚀2 h制备的涂层具有相对较高的析氧活性。此外，各极化曲线均呈现两个 Tafel 斜率，这可能是由于在高电流密度区域产生大量气泡造成表面活性点的封闭或是由于表面活性点形成了更高的氧化状态，从而导致析氧机理发生了变化^[17]。

采用 EIS 研究了氧化物阳极的电化学性能。图6为所制备氧化物阳极的典型阻抗谱复平面图，不同试样的阻抗谱形状大体相同，不逐一列出。

一般认为氧化物阳极的阻抗可使用等效电路 $R_s(Q_{dl}R_{ct})(Q_fR_f)$ 进行拟合^[18,19]。其中 Q 为常相位角元件，常用于描述由于电极表面的不均匀性或粗糙而产生的弥散效应，由于指数 n 通常靠近1，因此可将 Q

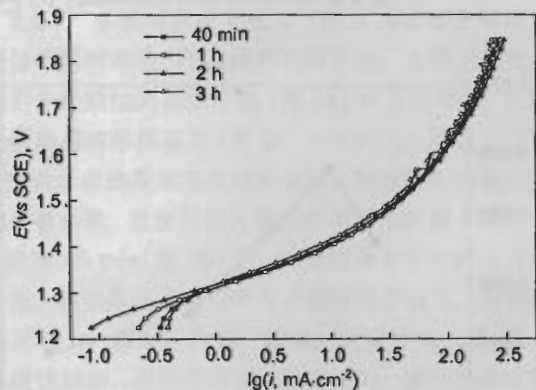


图5 基体喷砂后酸蚀不同时间氧化物涂层的阳极极化曲线
Fig.5 Anodic polarization curves of oxide coating on Ti substrate etched for different etching time after sandblast

看作伪电容^[20]。R_s 为溶液电阻，Q_{dl} 和 R_{ct} 分别代表电极 / 溶液界面上的双电层电容和电荷转移电阻，Q_f 和 R_f 分别代表涂层的双电层电容和电阻。但新鲜的、未失效的氧化物阳极涂层具有金属导电性，其电阻极小，故阻抗谱中这部分阻抗没有表现出来，只反映出电极 / 溶液界面的电化学性质^[6]，在本实验条件下，主要为阳极表面析氧反应过程。因此本文使用 R_s(Q_{dl}R_{ct}) 对所测得的阻抗数据进行拟合。从图 6 中可以看到拟合所得曲线与实验点符合得很好。各电化学元件的拟合结果绘于图 7 中。

随着酸蚀时间的增加，氧化物阳极的双电层电容和电荷转移电阻先是急剧增加和减小，然后基本稳定，随时间变化较小。

双电层电容可以用来表征电极表面活性点的数目，即表面活性点数量增加，双电层电容增大^[5,6,19]。而电荷转移电阻代表氧化物阳极表面上电荷转移反应的难易程度，可反映阳极表面析氧反应的电催化活性。图 7 表明，Ti 基体喷砂后，随浸蚀时间延长，电极的电化学活性表

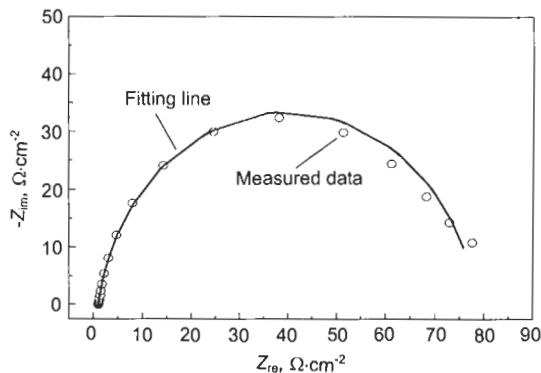


图 6 氧化物阳极的典型阻抗谱复平面图

Fig.6 Typical Nyquist diagram of oxide anode in 1 mol·dm⁻³ H₂SO₄ solution at 1.28 V (vs SCE) at 25 °C

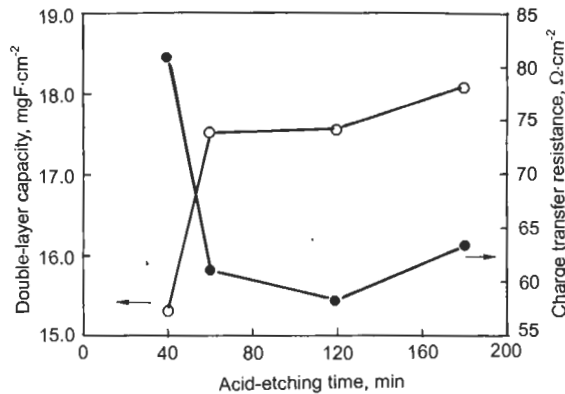


图 7 基体喷砂后酸蚀时间对氧化物阳极双电层电容和电荷转移电阻的影响

Fig.7 Effect of acid-etching time of substrate after sandblast on double layer capacity and charge transfer resistance of oxide anode

面积增大，表面活性点数量增多，同时析氧电催化活性增强。但当浸蚀一定时间、形成微观粗糙表面后，其电催化活性表面积和电催化活性变化趋缓。从不同酸蚀时间基体的形貌变化可以看出，酸蚀时间从 40 min 增加到 1 h，基体由喷砂造成的宏观粗糙过渡到由酸蚀形成的微观粗糙。由于氧化物涂层在一定程度上反映了钛基体的形貌特征，在微观粗糙的表面上形成的氧化物涂层单位几何面积上涂层的真实表面积增大，因而其表现电催化活性增强。对照图 7 和图 3 可知，尽管基体酸蚀 40 min 和 1 h 具有较高的涂层载量，但其双电层电容却较小，这表明氧化物阳极表面活性点的数量与涂层中 Ir 的含量之间不是完全的对立关系。这可能是因为短时间酸蚀后的宏观粗糙表面存在较深的孔洞或缝隙，更容易吸收涂液，增加涂层载量，但由于屏蔽效应，能和电解质溶液接触的活性点数量受到限制，结果电催化活性表面积并未有效地增大。

由于阻抗测试时的阳极电位为 1.28 V (vs SCE)，处于刚刚开始析氧的电位范围，由该电位下析氧反应电阻反映的各阳极涂层的析氧电催化活性与极化曲线的测量结果 (图 5) 并不完全一致，这种差异可能是由于在较高的析氧电位下，氧气的冲刷使阳极的表面状态发生了改变所致^[20]。

2.2.4 酸蚀时间对阳极寿命的影响 图 8 示出了氧化物阳极的强化电解寿命随基体草酸浸蚀时间的变化。由于酸蚀 1 h 的基体具有最大的宏观粗糙度，因而其上的涂层载量也较其它试样多，为消除涂层载量对寿命的影响，将所得寿命值用涂层中 Ir 的含量进行归一，同样绘于图 8 中。随着酸蚀时间的延长，氧化物阳极的寿命先是大幅度增加，随后小幅度变化。

酸蚀时间从 40 min 增加到 1 h，阳极的寿命显著增加，这可归于两方面的原因：一是酸蚀造成的微观粗糙增加了电催化活性表面积，因而降低了真实工作电流密度；

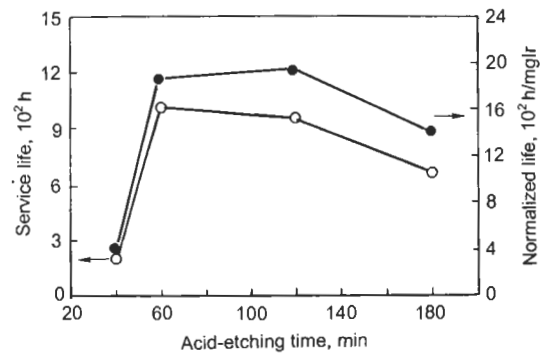


图 8 酸蚀时间对氧化物阳极寿命的影响

Fig.8 Effect of acid-etching time of Ti substrate after sandblast on service life of oxide anode (the normalized life is normalized by Ir content in the coating)

另一方面,改善了涂层与基体的结合力.进一步延长酸蚀时间到2 h,基体表面形成了分布均匀、深度适宜的麻面,形成的涂层均匀致密、裂纹少,因而具有更好的耐久性.酸蚀时间增加到3 h后,氧化物涂层的寿命又有所缩短,这可能是由于随着酸蚀延长,基体表面的腐蚀坑尺寸增大、加深,致使涂覆时存在一些涂液难以完全浸润的部位,成为氧化物涂层与基体结合的薄弱环节,在剧烈析氧的条件下容易造成涂层从基体上的剥离,削弱了阳极的耐久性.

从析氧电催化活性和稳定性综合来看,基体喷砂酸蚀2 h条件下制备的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极具有最优的性能.

3 结论

(1) Ti基体经喷砂处理后,随草酸浸蚀时间的延长,Ti基体的腐蚀速度以及基体上氧化物涂层的载量先增加后减小,2 h后变化趋缓.

(2) 喷砂后的基体上进行一定时间的酸蚀可使基体表面由宏观粗糙转变为微观粗糙,表面更加均匀.

(3) 在喷砂后适当酸蚀的基体上制备的氧化物涂层均匀致密、裂纹少,电化学活性增大,析氧电催化活性增强,并具有更好的耐久性.

参考文献

- [1] Trasatti S. *Electrochim Acta*, 2000; 45: 2377
- [2] Cominellis Ch, Vercesi G P. *J Appl Electrochem*, 1991; 21: 335
- [3] Rolewicz J, Cominiellis Ch, Plattner E, Hinden J. *Electrochim Acta*, 1988; 33: 573
- [4] Mraz R, Krysa J. *J Appl Electrochem*, 1994; 24: 1262
- [5] Xu L K, Scantlebury J D. *J Electrochem Soc*, 2003; 150: B288
- [6] Xu L K, Scantlebury J D. *J Electrochem Soc*, 2003; 150: B254
- [7] Martelli G N, Ornelas R, Faita G. *Electrochim Acta*, 1994; 39: 1551
- [8] Krysa J, Kule L, Mraz R, Rousar I. *J Appl Electrochem*, 1996; 26: 999
- [9] Krysa J, Maixner J, Mraz R, Rousar I. *J Appl Electrochem*, 1998; 28: 369
- [10] Krysa J, Mraz R. *Electrochim Acta*, 1995; 40: 1997
- [11] Otagawa R, Morimitsu M, Matsunaga M. *Electrochim Acta*, 1998; 44: 1509
- [12] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 69
(胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 曹楚南. 金属学报, 2002; 38: 69)
- [13] Xu L K, Scantlebury J D. *Corros Sci*, 2003; 45: 2729
- [14] Beck F. *Electrochim Acta*, 1989; 34: 811
- [15] Loucka T. *J Appl Electrochem*, 1997; 7: 211
- [16] Roginskaya Yu E, Morozova O V, Loubnin E N, Popov A V, Ulition Yu I, Zhurov V V, Ivanov S A, Trasatti S. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993; 89: 1707
- [17] Wen T C, Hu C C. *J Electrochem Soc*, 1992; 139: 2158
- [18] Shieh D T, Hwang B J. *Electrochim Acta*, 1993; 38: 2239
- [19] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhoes L O S. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 4203
- [20] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, Wu J X, Yang D J, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 628
(胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 吴继勋, 杨德钧, 曹楚南. 金属学报, 2001; 37: 628)