

# 酸蚀刻剂对钛基体及其 $\text{IrO}_2\text{-PbO}_2$ 涂层表面形貌及电化学性能的影响

周 键<sup>1,2</sup>, 蔺文文<sup>1,2</sup>, 韦程嘉<sup>1,2</sup>, 李绘如<sup>1,2</sup>

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

(2. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 采用热分解法制备  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极, 深入研究硫酸、硝酸、盐酸、草酸、盐酸/草酸蚀刻顺序对  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极性能的影响规律, 借助场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射、循环伏安法、线性扫描伏安法、电化学交流阻抗谱、加速寿命试验等考察钛基体及氧化物涂层的形貌、结构及电化学行为。结果表明: 钛基体在双酸中的腐蚀效果优于单酸, 获得更致密更均匀的表面结构。双酸腐蚀使钛表面拥有完整的  $\text{TiH}_x$  晶型, 有助于提高涂层负载量, 增强活性层与基体的结合力。改变双酸蚀刻顺序对阳极电化学性能有一定的影响。草酸/盐酸蚀刻剂处理  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极具有最佳的电催化活性与最长的加速寿命。

**关键词:** 酸蚀刻;  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极; 电化学性能; 表面形貌

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1095-08

电极是电解行业的核心元件, 因其应用于电化学生成、电池、有色冶金等领域而备受关注。随着电解行业日趋发展, 市场前景非常广阔。电沉积法是有色金属湿法冶炼的最后一步, 用于制备纯金属<sup>[1-3]</sup>。阳极作为电解槽的关键部件, 主要发生析氧反应; 其析氧过电位大小决定槽电压与能耗高低, 直接影响有色金属制备成本。与传统电极(如石墨、铅银合金、贵金属)相比, 钛基铱系阳极因其优异的电催化性能及耐腐蚀性, 广泛用于酸性析氧环境, 是有色金属电沉积行业用量较大的一类阳极材料<sup>[4-6]</sup>。

在钛基铱系阳极制备前, 需对钛基体进行物化预处理, 常包括抛光、喷砂、碱洗脱脂、酸蚀刻等方式<sup>[7-8]</sup>。预处理的目的是除去钛表面氧化膜保护层, 形成凹凸不平的粗糙表面; 增加真实表面积, 增强活性氧化物层与钛基体之间的结合力。酸蚀刻是钛基体预处理的重要步骤, 其处理效果将直接影响阳极性能与寿命。

大多数研究人员选用草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )<sup>[9-10]</sup>和盐酸( $\text{HCl}$ )<sup>[11-12]</sup>溶液蚀刻处理钛基体。Kim<sup>[13]</sup>等人采用 10%草酸和 35%盐酸对钛片进行酸浸蚀, 盐酸浸蚀效果优于草酸, 可获得更均匀、更好的表面粗糙形貌。徐浩<sup>[14]</sup>等人指出草酸和硫酸刻蚀处理钛基体的质量

损失量大于盐酸, 草酸对钛基体腐蚀刻痕细致均匀; 3种酸对析氧电位影响较小。但建明<sup>[15]</sup>等分别采用 10%草酸、25%硫酸和 1:1 盐酸煮沸 1.5 h 处理钛片; 结果显示, 硫酸处理的钛片表面光滑, 腐蚀程度及均匀性不及草酸和盐酸, 直接影响涂层与基体之间的结合力, 导致电极寿命受到影响。Krysa<sup>[16-17]</sup>等发现在低温下 5%氢氟酸蚀刻钛基体表现为粗糙表面; 在不同温度下, 盐酸蚀刻钛基体均出现肉眼可见的腐蚀坑;  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极的表面形貌和电催化性能依赖于钛基体预处理方式。以上研究所涉及酸种类、酸浓度、处理时间和温度均不相同, 影响电极性能效果差异性较大, 很难形成公认的酸蚀刻方法; 另外, 系统性研究蚀刻剂对钛基铱系阳极性能影响的报道甚少。

本研究选用硫酸、硝酸、盐酸、草酸、盐酸/草酸、草酸/盐酸作为蚀刻剂, 在相同实验条件下, 探究不同种类酸蚀刻剂对钛基体及  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极表面形貌、物相组成及电化学性能的影响规律, 并建立电催化剂几何因素与电子因素之间的关系。

## 1 实验

将 50 mm×10 mm×1 mm 钛片先用金相砂纸打磨呈现银白色金属光泽, 然后放入微沸的 10%氢氧化钠

收稿日期: 2023-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(52364055, 51804150); 甘肃省科技计划(20JR2RA002); 兰州交通大学“天佑青年托举人才计划”基金

作者简介: 周 键, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070, E-mail: zhoujian@mail.lzjtu.cn

和丙酮 (1:1) 混合溶液中进行碱洗去脂 1 h, 取出钛片经蒸馏水冲洗干净, 备用。配制质量分数 10% 草酸 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、10% 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、20% 硝酸 (HNO<sub>3</sub>)、20% 盐酸 (HCl) 酸溶液, 不同酸蚀刻方式见表 1。将碱洗后的钛片置于 95 °C 酸溶液中蚀刻 2 h, 每隔 20 min 取出钛片, 用蒸馏水冲洗多余酸液, 自然晾干后称重; 根据酸预处理前后质量变化, 计算酸蚀刻速率。将酸预处理好的钛片保存于无水乙醇中以防空气氧化。配制前驱体溶液: 将摩尔比为 1:1 的氯铱酸 (H<sub>2</sub>IrO<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) 和硝酸铅 (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 溶于体积比为 1:1 的乙醇与异丙醇混合液; 并用超声处理 30 min, 使其均匀混合, 总金属离子浓度为 0.2 mol/L。将涂覆液用软毛刷均匀地涂刷于预处理好的钛片, 放入鼓风干燥箱中 90 °C 烘干 10 min, 随后置于箱式电炉中 450 °C 煅烧 10 min, 空冷至室温, 重复上述过程 8 次; 最后在 450 °C 下热氧化 1 h, 退火至室温, 此时阳极表面呈现蓝黑色。

采用德国蔡司 ZEISS GeminiSEM500 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察钛基体及氧化物涂层的表面形貌, 加速电压为 5 kV, 放大倍数为 1000 倍和 5000 倍。

阳极活性涂层结构采用 X 射线衍射仪 (BRUKER D8 ADVANCE) 进行测试, Cu Kα 辐射光源, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 采样方式: 直接扫描, 2θ 范围为 20°~60°, 扫描速度 2°/min。

采用瑞士万通 PGSTAT128N 测试 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的电化学性能。选用三电极体系, 自制阳极作为研究电极, 测试面积 1 cm<sup>2</sup>, 其它面密封绝缘; 20 mm×20 mm 铂片作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极; 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为测试液, 温度 25 °C。

析氧极化曲线电位测试范围为 0.8~1.4 V, 扫描速率为 10 mV/s。循环伏安曲线电位测试范围为 0.2~1.1 V, 扫描速率为 20 mV/s, 循环次数 10 次, 对最后一轮的循环伏安曲线进行图形积分得伏安电荷容量 (Q), 计算公式<sup>[18]</sup>见式 (1)。

表 1 不同酸蚀刻剂预处理钛阳极

Table 1 Pretreatment of titanium anodes with different acid etchants

No.	Acid etchant
T1	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /2 h
T2	20% HNO <sub>3</sub> /2 h
T3	20% HCl/2 h
T4	10% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /2 h
T5	10% HCl/1 h + 10% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /1 h
T6	10% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /1 h + 10% HCl/1 h

$$Q = \frac{\int_{E_1}^{E_2} idE}{\nu} \quad (1)$$

式中, Q-伏安电荷容量 (mC·cm<sup>-2</sup>), i-电流密度 (A·cm<sup>-2</sup>), E<sub>1</sub>-下限电位 (V), E<sub>2</sub>-上限电位 (V), ν-扫描速率 (mV·s<sup>-1</sup>)。

电化学交流阻抗谱测试条件: 施加振幅为 5 mV 的单正弦波电位扰动信号, 测试电位为 1.35 V, 频率扫描范围为 100 kHz~10 mHz, 包含 50 个频率值并呈对数分布。加速寿命测试条件: 自制电极为阳极, 钛板为阴极, 电解液为 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 阳极电流密度 1 A/cm<sup>2</sup>, 水浴温度 50 °C, 槽电压达到 10 V 作为阳极失活依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛基体蚀刻速率

图 1 为不同酸蚀刻速率随时间变化曲线。由图 1 可知, 除 T2 外, 其余试样的蚀刻速率随着时间延长均呈现先增大后减小, 直到维持恒定。钛片在双酸 (T5、T6) 中的蚀刻速率明显高于其他酸的, 质量损失较大, 腐蚀效果较好。T2 试样的蚀刻速率很小, 并且基本不随时间变化, 其原因是硝酸与钛反应缓慢, 蚀刻效果不佳, 可由图 2b 的 SEM 照片看出。

酸蚀初期, 钛基体虽经砂纸打磨处理, 但表面仍存在少量的钛氧化物薄膜, 导致所有酸腐蚀反应缓慢, 蚀刻速率较低。酸蚀中期, 蚀刻速率急剧增大, 达到最大值; T6 试样的蚀刻速率最大值为 0.023 g/min·cm<sup>2</sup>。可能的原因: 活性高的金属钛参与酸反应, 反应剧烈; 钛表面凸起颗粒优先溶解, 生成钛离子进入溶液。随后大部分酸蚀刻速率缓慢降低, 表明钛表面全部参与酸蚀反应, 微观表面积减少, 达到稳定腐蚀状态。

### 2.2 钛基体及 IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 涂层表面形貌

不同酸蚀刻剂处理钛表面的 SEM 照片, 如图 2 所示。T1 试样表面凸凹不平, 呈现大小不一的圆形腐

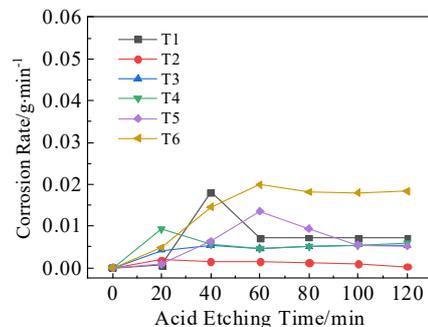


图 1 不同酸蚀刻速率随时间变化曲线

Fig.1 Variation curves of acid etching rate with time

蚀坑, 分布不均匀, 见图 2a。图 2b 显示 T2 试样蚀刻痕迹很浅, 表面较光滑且平整, 存在细小的碎片与颗粒, 仅局部出现凹槽, 腐蚀效果很差。相比于 T1 试样, T3 试样表面形貌存在更多更大的腐蚀坑, 粗糙度有所增加。因坑深浅不同会导致涂覆液无法完全覆盖钛表面, 煅烧过程中会形成钛氧化物, 降低阳极寿命。此外, 钛表面存在未脱离的砂粒颗粒物, 说明钛腐蚀溶解并非沿多个方向均匀进行, 而是沿特征晶向点阵方向反应。T4 试样表面散布较小的腐蚀坑洞, 数量多, 密度大, 但分布极不均匀, 个别区域腐蚀程度较轻。图 2e、2f 为盐酸、草酸不同酸蚀顺序的 SEM 照片。两者均呈现蜂窝型腐蚀坑, 其区别在于: 前者腐蚀坑深浅大致相同, 分布更均匀, 纹理规则, 能有效地增大比表面积, 利于提高涂层负载量和附着力。钛基体腐蚀效果与酸蚀刻剂处理的先后顺序有密切关系。

图 3 为不同酸蚀刻剂处理  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极的 SEM 照片。由图 3 可得, 相比于酸蚀钛基体的形貌, 所有阳极表面形貌发生明显变化; 均含有裂纹、孔洞、微晶粒、块状平坦区, 高低不平。这是涂覆热分解法制备金属氧化物涂层阳极的典型形貌特征<sup>[19-20]</sup>。低洼处因涂覆液聚集在热分解时易形成裂纹, 凸起或块状区域优先析出活性氧化物晶粒。

相比于单一蚀刻剂, 双酸蚀刻剂处理  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$

阳极的表面裂纹较窄且浅, 分布较为均匀, 有利于增加物理比表面积; 平坦区均匀分布细小的氧化物晶粒, 生长较好, 如图 3e、3f 所示。硝酸蚀刻剂处理  $\text{Ti/IrO}_2\text{-PbO}_2$  阳极表面存在大量的相互堆叠块状区, 呈现多坑洞、疏松状结构; 氧化物晶粒生长于不规则面, 易发生团聚、凝聚现象, 见图 3b 所示。这种形貌有可能对阳极稳定性与寿命产生不利影响。

### 2.3 酸蚀刻剂处理钛基体的物相分析

图 4 为不同酸蚀刻剂处理钛基体的 XRD 图谱。由图 4 可知, 除 T2 外, 其余的 XRD 图谱均出现  $\text{TiH}_x$  特征衍射峰, 分别对应于  $2\theta=35^\circ, 41^\circ, 59^\circ$ 。这表明酸与金属钛反应生成氢化钛, 使钛表面呈现无金属光泽与凹凸不平的灰色麻面, 微观观察到不规则蜂窝状坑洞。另外,  $\text{TiH}_x$  能有效地阻止金属钛因暴露于空气中生成导电性差的二氧化钛<sup>[21]</sup>。在  $2\theta=38^\circ, 40^\circ, 53^\circ$  处的衍射峰为金属 Ti 的特征衍射峰。

T5、T6 试样均出现 3 处十分明显的  $\text{TiH}_x$  特征衍射峰, 峰形尖锐, 峰强度高; 说明钛表面形成的  $\text{TiH}_x$  晶化程度好, 晶型完整。相较于前者, T1、T3、T4 试样的  $\text{TiH}_x$  特征衍射峰形较宽矮, 衍射峰强度较小, 尤其是  $2\theta=41^\circ, 59^\circ$  处的衍射峰值较小。说明单酸蚀刻剂获得  $\text{TiH}_x$  晶型没有前者的好。T2 试样的 XRD 图谱仅在  $2\theta=35^\circ$  处出现  $\text{TiH}_x$  的特征衍射峰, 且出峰不明显, 峰强度低, 其余 2 处均无峰, 说明无  $\text{TiH}_x$  生成。

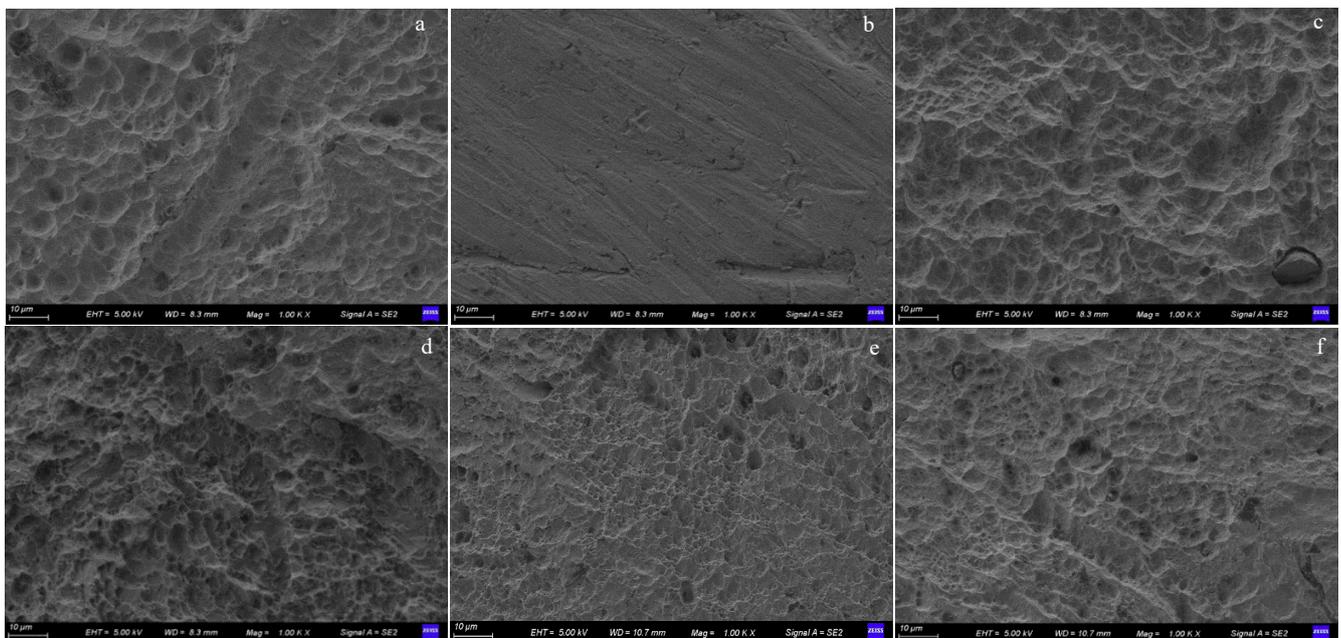


图 2 不同酸蚀刻剂处理的钛表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of titanium treated with different acid etchants: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5, and (f) T6

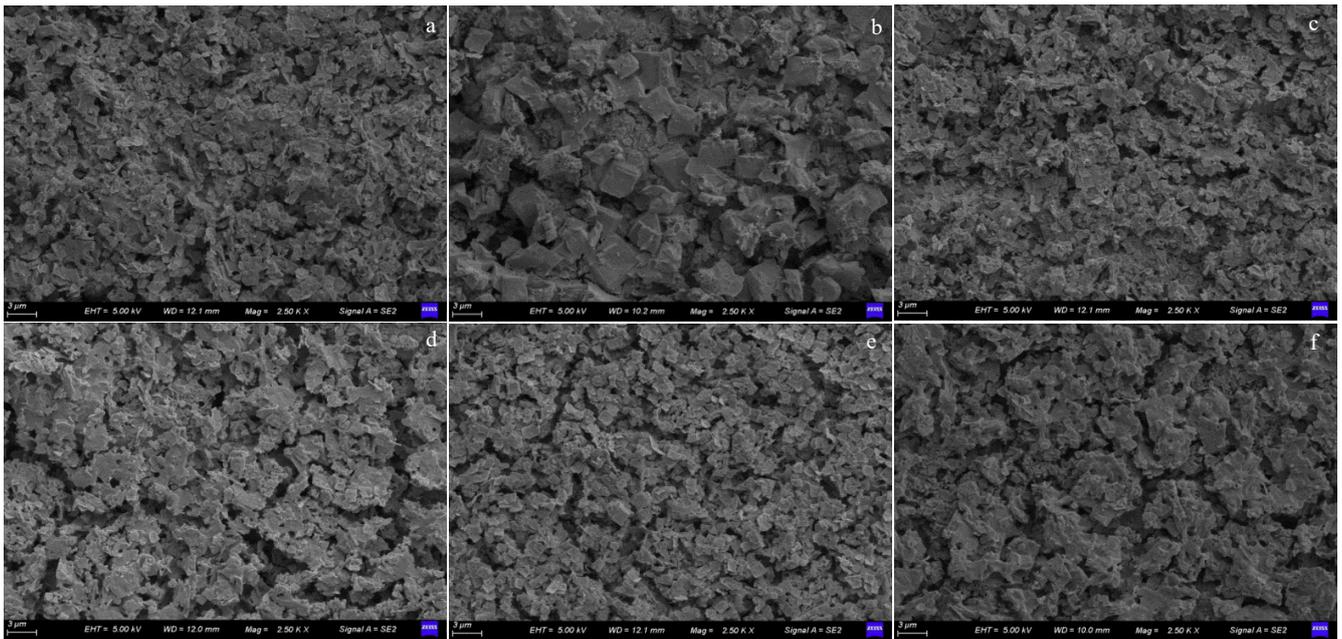


图 3 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5, and (f) T6

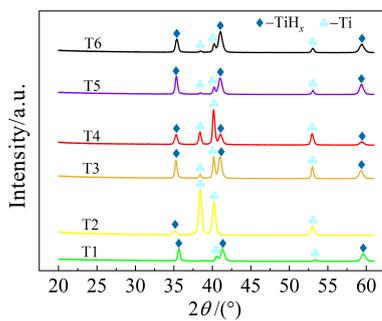


图 4 不同酸蚀刻剂处理钛基体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of titanium substrate treated with different acid etchants

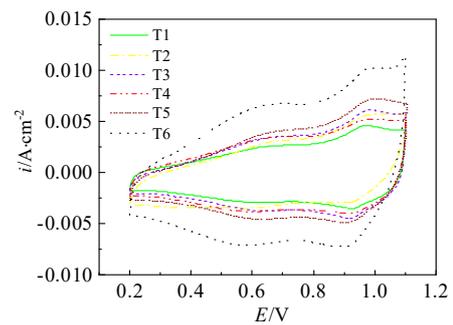
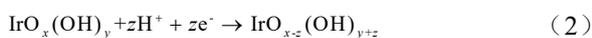


图 5 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

### 2.4 循环伏安曲线

通过循环伏安测试观察阳极表面电化学反应及电化学反应性质。图 5 为不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的循环伏安曲线。图 5 中所有曲线形状相似，呈类矩形状。在 0.5~0.7 V、0.8~1.0 V 电位范围，分别出现一对氧化还原反应峰；尤其 T6 试样的氧化还原峰最明显，响应电流密度值最大。该峰表明活性组元 (IrO<sub>2</sub>) 发生价态转变过程，如 Ir<sup>4+</sup> ↔ Ir<sup>3+</sup>、Ir<sup>5+</sup> ↔ Ir<sup>4+</sup>，即通过 H<sup>+</sup> 嵌入/交换反应实现<sup>[22-23]</sup>，可解释活性层表面电荷变化。具体反应式为：



利用式 (1) 计算各蚀刻剂的伏安电荷容量 (Q)。Q

等于电解液与阳极进行质子交换的数量，可反映活性层表面活性点位数目与电化学活性表面积<sup>[24-25]</sup>，用于评价阳极电催化活性。图 6 为不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的伏安电荷容量。T5 和 T6 试样的伏安电荷容量较大，说明双酸蚀刻 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的表面活性点位数目多，电化学活性表面积大，有益于提高析氧电催化性能。可能的原因是该阳极表面存在众多裂纹与孔隙分布较为均匀，泥裂纹深度、宽度较适中，物理比表面积较大；氧化物晶粒析出物数量多。

其他酸蚀刻剂的伏安电荷容量较小，尤其是 T2 试样的伏安电荷容量为 32 mC/cm<sup>2</sup>，仅为 T6 试样的 15.6%。其原因在于 T2 试样表面存在较少的泥裂纹与

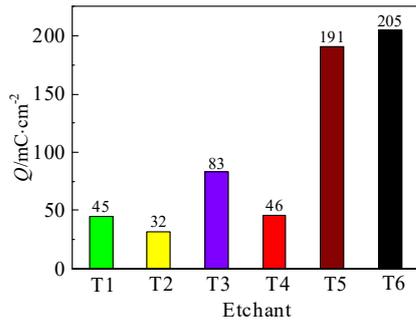


图 6 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的伏安电荷容量  
Fig.6 Voltammetric charge capacity of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

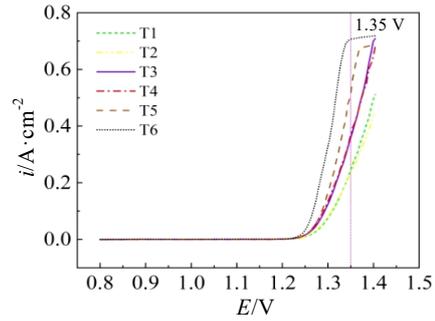


图 7 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的析氧极化曲线  
Fig.7 Oxygen precipitation polarization curves of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

孔隙，导致有效表面积急剧地减少；此外，金属氧化物晶粒发生聚集、团聚现象，无法全部发挥活性点位的电催化功能。以上说明，Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极循环伏安行为与其表面形貌密切相关。

### 2.5 析氧极化曲线

图 7 为不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的析氧极化曲线。各极化曲线形状无明显差异，说明不同种类酸蚀刻剂对 IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 涂层的析氧性能影响较小。在 0.8~1.2 V 电位区间，析氧极化程度较小，电流密度均不随电位升高而发生明显变化；1.2 V 以后，阳极极化现象明显，电流密度均随电位升高而迅速地增加。利用极化曲线某一析氧电位下的电流值大小或者某一析氧电流密度下的电位值高低评价阳极电催化活性优劣<sup>[26-27]</sup>。

图 8 为 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极在电位 1.35 V（析氧反应剧烈发生）下的电流密度值。由图 8 可知，在同一析氧电位下，T6 试样的电流密度最大，高达 0.707 A/cm<sup>2</sup>；T5 试样次之，其余试样的电流密度相差不大。这仅说明 T6 试样表观析氧电催化活性最好。描述阳极电催化活性除了考虑物质本性，即电子因素；还需考虑涂层的真实活性表面积。钛基金属氧化物阳极的伏安电荷容量与真实活性表面积成正比，可间接描述电催化活性表面积。采用电流密度 (*i*) 与伏安电荷容量 (*Q*) 的比值<sup>[28]</sup>比较不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极真实活性比表面积的电催化活性，如图 9 所示。*i/Q* 值大小顺序：T6>T5>T3>T4>T1>T2。T2 的 *i/Q* 值仅为 T6 的 1/10，说明草酸+盐酸蚀刻处理阳极的内在析氧电催化活性最佳。改变两者蚀刻顺序对阳极真实电催化活性有一定影响。这可能与金属氧化物晶粒晶面择优生长取向与程度有关<sup>[29]</sup>。

### 2.6 电化学阻抗谱

图 10 为不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的电化学阻抗谱。所有阻抗谱呈半圆弧状，圆弧直径不同。

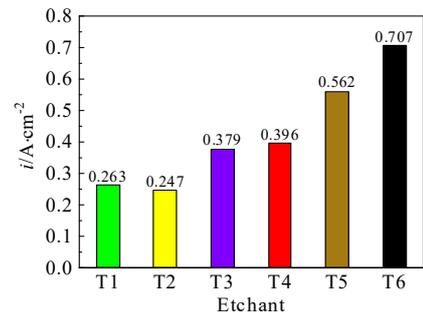


图 8 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的析氧电流密度 (1.35 V)  
Fig.8 Oxygen precipitation current density of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants (1.35 V)

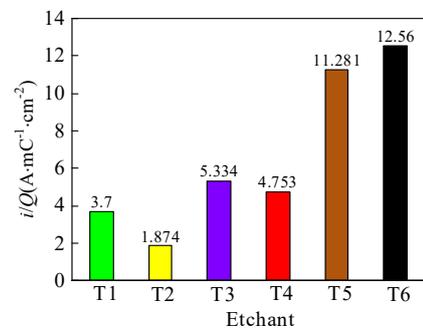


图 9 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的 *i/Q* (1.35 V)  
Fig.9 *i/Q* of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants (1.35 V)

采用 Nova 软件建立等效电路模型  $R_s (R_{ct}Q_{dl})$ <sup>[29-30]</sup>对阻抗谱数据进行拟合分析，拟合结果见表 2。*Q* 为常相位元件，可描述电极表面粗糙程度、物理非均匀性、表面活性点位分布<sup>[31]</sup>。由于弥散指数 *n* 接近于 1，可将 *Q* 等同于伪电容。 $(R_{ct}C_{dl})$  反映电极/溶液界面的电化学反应行为。 $R_s$  为电解液电阻， $Q_{dl}$  为双电层电容， $R_{ct}$  为电荷转移电阻。 $Q_{dl}$  的计算公式<sup>[32]</sup>见式 (3)：

$$Q_{dl} = Y_0 \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3)$$

式中,  $Y_0$  为与频率无关的基本参数, 其他参数同上。

双电层电容可用于衡量阳极表面活性点位数量, 即双电层电容越大, 表面活性点位数目越多<sup>[33]</sup>。因在测试电位 (1.35 V) 下, 该阳极析氧反应剧烈; 所以电荷转移电阻代表析氧反应进行的难易程度。由图 11 及表 2 可知, T6 试样的  $Q_{dl}$  值最大、 $R_{ct}$  值最小, 分别为  $43.2 \text{ mF/cm}^2$ 、 $0.334 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 说明先草酸后盐酸蚀刻处理的 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极表面活性点位数量最多, 析氧电催化活性最好。这与析氧极化曲线分析结果相一致。其原因是双酸 (草酸+盐酸) 蚀刻钛基体形成的表面形貌可负载更多的活性氧化物, 更适合涂层与基体之间的粘附与结合。

### 2.7 加速寿命试验

图 12 为不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极在电流密度  $1 \text{ A/cm}^2$  下的加速寿命。所有曲线经历 3 个阶段: 电解前期阶段, 槽电压随电解时间呈现逐渐下降的趋势。由于自制阳极为多孔多裂纹结构, 电解液逐步从固液界面润湿、渗透到阳极内部 (晶体界面、裂缝), 有效表面积和析氧电催化活性点位逐渐增加, 在恒电流阳极极化下析氧电位降低。这一阶段被定义为活化期。随着电解继续进行, 当电解液完全渗透且占据

阳极内部孔隙时, 槽电压开始维持稳定, 波动幅度较小, 波动的原因是阳极表面氧气气泡脱附。这个过程持续时间最长, 占整个电解过程的大部分时间, 该阶段被定义为稳定期。最后, 槽电压在短时间内发生突变, 急速升高 (大于  $10 \text{ V}$ ), 则认为该阳极钝化失效; 该阶段被定义为失活期, 加速寿命试验结束。

由图 12 可知, T6 试样稳定性最佳, 加速寿命最长, 高达 199 h。单酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极加速寿命均较短, 尤其是 T2 试样的加速寿命仅为 75 h。电极寿命与其表面形貌、酸蚀产物密切相关。TiH<sub>x</sub> 能有效提高钛基体与活性涂层的结合力和附着力, 降低界面电阻。若电极表面存在裂纹宽且深、孔洞大, 新生态氧易通过孔隙进入涂层内部, 与金属钛结合生成钛氧化物, 因内阻增大导致失活。T6 试样因拥有完整晶型的 TiH<sub>x</sub> 和良好表面形态, 即使在恶劣测试环境下, 其寿命较长。T2 试样正好相反。

表 2 不同酸蚀预处理下所制备阳极的交流阻抗图谱拟合数据

Table 2 Fitted data of AC impedance spectra of anodes pretreated by different acid etchants

No.	$R_s/$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct}/$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Y_0/$ mMho	$n$	$Q_{dl}/$ $\text{mF}\cdot\text{cm}^2$
T1	0.003	0.887	313	0.999	31.3
T2	0.029	1.48	459	1.0	31.0
T3	0.065	0.801	368	0.998	37.1
T4	0.207	0.692	332	0.999	33.4
T5	0.149	0.676	309	0.999	39.0
T6	0.029	0.334	629	0.999	43.2

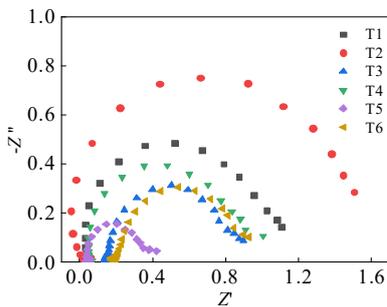


图 10 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的交流阻抗曲线  
Fig.10 AC impedance curves of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

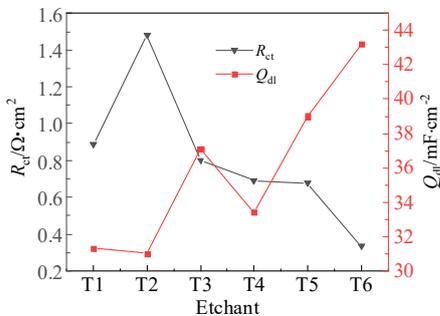


图 11 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的双电层电容和电荷转移电阻  
Fig.11 Double layer capacity and charge transfer resistance of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

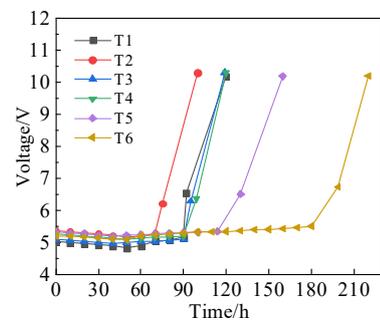


图 12 不同酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的加速寿命曲线  
Fig.12 Accelerated life curves of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes treated with different acid etchants

### 3 结 论

1) 双酸蚀刻剂的腐蚀速率明显高于其他酸的, 钛基体蚀刻效果良好; 对应的阳极表面形貌具有致密且均匀分布裂纹结构。另外, 双酸处理钛基体拥有完整晶型的 TiH<sub>x</sub>, 有助于提高涂层负载量, 增强活性层与基体的结合力。

2) 双酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极的伏安电荷容量、析氧电流密度、析氧电催化活性、交流阻抗、加速寿命均优于单酸蚀刻剂的。改变草酸与盐酸蚀刻顺序对阳极电化学性能有一定影响。

3) 经草酸/盐酸蚀刻剂处理 Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> 阳极具有最佳的电催化活性与最长的加速寿命。钛基体酸蚀刻方式直接影响电极表面结构与电催化性能。

#### 参考文献 References

- [1] Zhou J, Wang S F, Song X S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1706
- [2] Lu J, Dreisinger D. *Hydrometallurgy*[J], 2021, 203(5): 105623
- [3] Hong J B, Xu Z P, Li D *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2020, 196: 105429
- [4] Zhou Jian(周 键), Zhao Xiaoyun(赵小云), Zhang Xuemin(张学敏) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(12): 1271
- [5] Zhang W, Robichaud M, Ghali E *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(2): 589
- [6] Zhang W, Ghali E, Houlachi G. *Hydrometallurgy*[J], 2017, 169: 456
- [7] Zhou Jian(周 键). *Titanium Based Iridium Manganese Oxide Multiple Anode for Electrowinning with Ion Exchange Membrane*(膜法电积用钛基铱锰氧化物复合阳极的研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017
- [8] Wang Q, Tu S Q, Wang W Y *et al.* *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 628: 127244
- [9] Hu J M, Zhang J Q, Meng H M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50(27): 5370
- [10] Chu Liying(初立英), Xu Likun(许立坤), Wu Lianbo(吴连波) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(7): 763
- [11] Hu Jiming(胡吉明), Meng Huimin(孟惠民), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(1): 5
- [12] Adams B, Tian M, Chen A. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(5): 1491
- [13] Kim K W, Lee E H, Kim J S *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(3): B111
- [14] Xu Hao(徐 浩), Ting Wei(延 卫), You Li(游 莉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1550
- [15] Dan Jianming(但建明), Chen Kangning(陈康宁). *Chlor-Alkali Industry*(氯碱工业)[J], 2000(11): 11
- [16] Krysa J, Mraz R. *Electrochimica Acta*[J], 1995, 40(12): 1997
- [17] Krysa J, Kule L, Mraz R *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1996, 26(10): 999
- [18] Zhou Jian(周 键), Guan Wenxue(关文学), Wang Sanfan(王三反) *et al.* *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2019, 38(8): 3782
- [19] Hu J M, Zhang J Q, Meng H M. *Journal of Materials Sciences*[J], 2003, 38 (4): 705
- [20] Lassali T A F, Bulhoes L O S, Abeid L M C *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(10): 3348
- [21] Yenyol Sinem, Bolukbasi Nilufer, Cakir Ali Fuat *et al.* *Biotechnology & Biotechnological Equipment*[J], 2013, 27(4): 3995
- [22] Silva L A D, Alves V A, Silva M A P D *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1997, 42(2): 271
- [23] Mattos-Costa F I, Lima-Neto P D, Machado S A S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1998, 44(8-9): 1515
- [24] Feng Qing, Wang Kuaishe, Yan Ailing *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(7): 2387
- [25] Xu J Y, Liu G Y, Li J L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2012, 59: 105
- [26] Li Y J, Chang C C, Wen T C. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1997, 27 (2): 227
- [27] Hu Jiming(胡吉明), Meng Huimin(孟惠民), Cao Chunan(曹楚南) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(6): 628
- [28] Bai Maojin(白茂金), Zhou Jian(周 键), Wang Sanfan(王三反) *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(10): 7
- [29] Zhou X L, Ye Z G, Hua X Z *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14 (7): 1213
- [30] Hou Y Y, Hu J M, Liu L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(28): 6258

- [31] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhões L O S. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2000, 30(5): 625
- [32] Brug G J, Vanden-Eede A L G, Sluyters-Rehbach M *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1984, 176(1-2): 275
- [33] Xu L K, Scantlebury J D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(6): B254

## Effect of Acid Etchants on Surface Morphology and Electrochemical Properties of Titanium Substrates and Their IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> Coatings

Zhou Jian<sup>1,2</sup>, Lin Wenwen<sup>1,2</sup>, Wei Chengjia<sup>1,2</sup>, Li Huiru<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(2. Engineering Research Center of Water Resources Utilization in Cold and Drought Regions, Ministry of Education, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** The Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes were prepared by thermal decomposition. The effects of sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid, oxalic acid and hydrochloric acid/oxalic acid etching sequence on the performance of Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes were studied. Surface morphologies, structure and electrochemical behavior of the titanium substrates with oxide-coating were investigated by field emission scanning electron microscope, X-ray diffraction, cyclic voltammetry, linear scanning voltammetry, electrochemical AC impedance spectroscopy and accelerated lifetime test. The results show that dual-acid etching can obtain better corrosion effect and denser and more uniform surface structure compared to single-acid etching. The dual-acid etching achieves a complete TiH<sub>x</sub> crystal form which is beneficial to increase the coating loading and to enhance the bonding force between the active layer and the substrate. The electrochemical properties of the anode are slightly determined by the order of double acid etching. The Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anode treated by oxalic acid/hydrochloric acid shows the best electrocatalytic activity and the longest accelerated lifetime.

**Key words:** acid etching; Ti/IrO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> anodes; electrochemical properties; surface morphology

---

Corresponding author: Zhou Jian, Ph. D., Associate Professor, College of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China, E-mail: zhoujian@mail.lzjtu.cn