

文章编号:1673-9981(2012)04-0251-05

酸性蚀刻废液再生用钛基电极的电催化与耐腐蚀性能*

蒋玉思,黄奇书,雷一锋,张建华,崔静,张四奇

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院) 广东 广州 510650

摘要:采用热分解法制备出二氧化钛涂层钛阳极,采用循环伏安曲线、强化腐蚀等方法对酸性蚀刻废液再生用二氧化钛涂层钛阳极的电催化性能、耐腐蚀性能进行研究;应用恒流腐蚀等方法对阴极钛片在盐酸介质中的耐腐蚀性能进行了测试.结果表明,在氧化还原电位为498 mV的典型酸性蚀刻废液中,二氧化钛涂层钛阳极表面 Cu^+ 的起始氧化电位为0.441 V(相对饱和甘汞电极);在HCl质量浓度2 mol/L、 Cu^{2+} 质量浓度20 g/L的溶液中,在电流密度0.12 A/cm²的条件下,阴极钛片的吸氢腐蚀增量为0.32 mg/(cm²·d).

关键词:二氧化钛涂层钛阳极;酸性蚀刻废液;电催化性能;耐腐蚀性能

中图分类号:TQ150.1

文献标识码:A

酸性蚀刻废液是印刷电路板内层蚀刻过程中产生的一种含铜酸性废水^[1],其中的铜离子以 CuCl , $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}]^+$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 及 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 等形态存在.典型酸性蚀刻废液中铜的质量浓度为100~145 g/L,氯化氢浓度为1~3 mol/L^[2].

膜电解法不仅可在阳极区再生酸性蚀刻液,而且可在阴极区回收具有商业价值的铜粉,因此,受到美国、英国、中国、俄罗斯和印度等国家的广泛关注^[3-6],而作为电解法关键的功能材料,电极材料的制备及其化学性能研究的相关报道却较少.目前,Hills^[3]和Oxley^[4]分别以石墨板、过渡金属氧化物涂层钛阳极为电极,电解处理酸性氯化铜蚀刻废液,由于石墨板的理论工作电压较高,机械强度较差,损耗引起电解槽电压升高;过渡金属氧化物涂层钛阳极的再生电效和铜粉析出电效均较低.为此,采用热分解法制备出活性成分为二氧化钛的涂层钛阳极,并对其电催化性能、耐腐蚀性能进行了研究,并与石墨电极进行了比较分析.另外,对纯钛阴极在酸性蚀刻介质中的耐腐蚀性能展开研究,为膜电解方法的工业应用提供理论指导.

1 实验方法与材料

1.1 材料与试剂

钛阴极及石墨阳极均为板状,其中钛阴极材质为纯钛TA2.

氯铂酸、五氧正丁基钼、正丁醇、钛阳极涂液添加剂、氯化铜、盐酸、铜粉等均为分析纯.

酸性蚀刻废液由东莞红板多层线路板公司提供,其中铜的质量浓度为130 g/L,酸度为2 mol/L,氧化还原电位为0.53 V.

酸性蚀刻废液为酸性蚀刻液中溶解铜粉后得到的含有一定量 Cu^+ 的低氧化还原电位溶液.

用于循环伏安曲线测试的电解液为2 mol/L盐酸和酸性蚀刻废液.

用于阴极耐腐蚀性能测试的电解液为:2 mol/L盐酸(溶液A); Cu^{2+} 质量浓度为20 g/L的氯化铜溶液(溶液B);HCl浓度为2 mol/L+ Cu^{2+} 质量浓度为20 g/L的溶液(溶液C).

收稿日期:2012-09-12

* 基金项目:广东省科技计划项目(2007B080203003)

作者简介:蒋玉思(1974-),男,山东鱼台人,高级工程师,硕士.

1.2 仪器与设备

电化学测试系统(美国 Princeton Applied Research 公司出品,型号 PARSTAT 2273)、电流恒流仪(南京桑力电子设备厂出品,型号 WSL-1)、氧化还原计(上海三信仪器公司出品,型号 RE300)、电子天平(德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司出品,型号 BS224S)、烘箱及热处理炉。

1.3 涂层钛阳极的制备

以工业纯钛板 TA2 为基体,对其进行除油处理及 10%(质量分数)草酸蚀刻.用软毛刷将铌、钽总金属浓度为 0.3 mol/L 的涂液涂刷在基体上.每次涂刷后在烘箱中 100 °C 下烘烤 5 min,然后在箱式热处理炉中 450 °C 下氧化 10 min,空冷,再涂刷下一层,反复共涂刷 10 次,最后在 500 °C 下退火 1 h.涂层中活性成分二氧化铌的质量为 1.2 mg/cm².

1.4 电催化性能与耐腐蚀性能测试

1.4.1 循环伏安测试

在 H 型隔膜型双极室三电极的电解槽内,工作电极为涂层钛阳极、石墨阳极,电极面积为 1 cm²,电解液为盐酸、酸性蚀刻废液;对电极为大面积的铂片,参比电极为饱和甘汞电极,扫描速度分别取 5、20 及 50 mV/s. 试验温度为 25 °C.

1.4.2 电化学阳极氧化试验

以面积为 12 cm² 涂层钛电极为阳极,以钛片为阴极,分别以 0.4 L 的酸性蚀刻废液和 0.5 mol/L 盐酸为阳极液和阴极液,在常温下,分别在电流密度为 0.10 A/cm² 及 0.25 A/cm² 的条件下,在装有磺酸型阳离子交换膜的电解槽中对酸性蚀刻废液进行恒电流电解试验.

1.4.3 阳极强化腐蚀试验

由恒流仪提供直流电流,以涂层钛电极为阳极,有效面积为 4 cm²,钛片为阴极,极间距为 4.5 cm,电解液为 0.5 mol/L 盐酸,在温度为 40 °C,电流密度分别为 0.25 A/cm² 及 0.50 A/cm² 的条件下进行电解,以槽电压的变化量衡量涂层钛阳极的腐蚀速度.

1.4.4 阴极恒流腐蚀试验

由恒流仪提供直流电流,以涂层钛电极为阳极,钛片为阴极,电极尺寸均为 2.5 cm×1 cm,试验电流密度为 0.12 A/cm²,常温,试验 12 h,以钛阴极质

量的变化量衡量其腐蚀速度.

2 结果与讨论

2.1 涂层钛阳极的电催化性能

2.1.1 循环伏安曲线

氯气析出是酸性蚀刻废液再生过程中阳极的副反应,因此对析氯反应的抑制能力,是评价涂层钛阳极优劣的重要因素.图 1 为在空白溶液(2 mol/L 盐酸)中,涂层钛阳极和石墨阳极的循环伏安曲线.

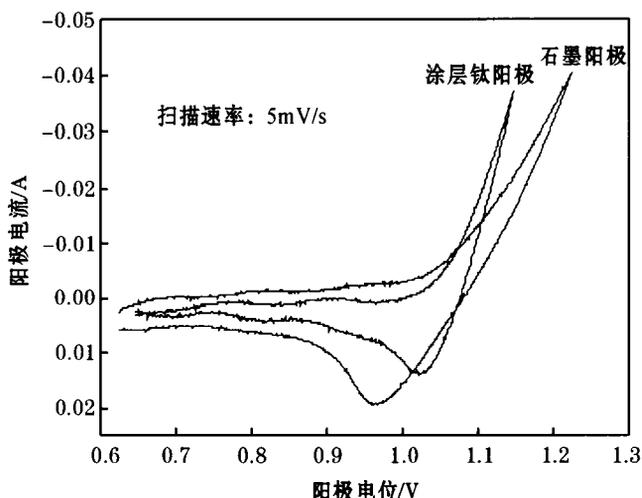


图 1 电极在盐酸溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammety curves of electrodes in hydrochloride acid

由图 1 可见,二氧化铌涂层钛阳极上起始析氯电位为 1.011 V,石墨阳极上起始析氯电位为 1.026 V,涂层钛阳极的析氯电位比石墨阳极的低 0.015 V,且当电极电位在高于 1.061 V 的范围内时,相同电位下,涂层钛阳极上的氧化电流明显高于石墨阳极.这表明,涂层钛阳极表面析氯反应的活化能较低,氯气析出速度较快,二氧化铌涂层的电催化作用要强于石墨阳极.如仅从抑制析氯反应的角度来评价,石墨阳极优于二氧化铌活性涂层钛阳极.

通常由于对印刷电路板电路的精细要求不同,相应地所产生的酸性蚀刻废液的氧化还原电位也不同.本研究中分别选取氧化还原电位为 0.378 V 的酸性蚀刻废液(低氧化还原电位溶液)和氧化还原电位为 0.498 V 的酸性蚀刻废液(高氧化还原电位溶液)作为电解液,进行循环伏安测试.测试结果见图 2 和图 3,起始氧化电位、氧化电位差等数据列于表 1.

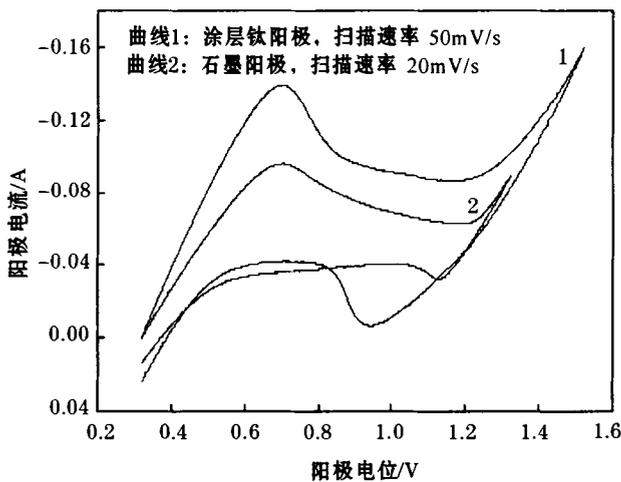


图2 电极在低氧化还原电位溶液中的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammety curves of electrodes in low oxidation reduction potential solution

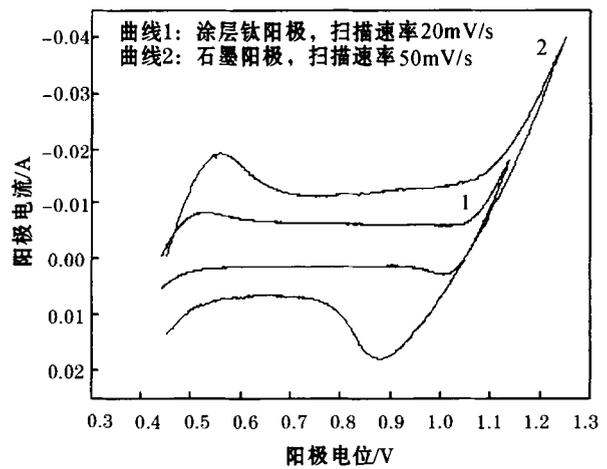


图3 电极在高氧化还原电位溶液中的循环伏安曲线.
Fig.3 Cyclic voltammety curves of electrodes in high oxidation reduction potential solution

表1 在酸性蚀刻废液中电极上离子的起始氧化电位

Table 1 Initial oxidation potential of ions at electrodes in spent acidic etchant

电解液类别	Cu ⁺ 起始氧化电位/V			Cl ⁻ 起始氧化电位/V		
	涂层钛阳极	石墨阳极	电位差	涂层钛阳极	石墨阳极	电位差
低氧化还原电位溶液	0.310	0.330	0.020	1.221	1.225	0.005
高氧化还原电位溶液	0.441	0.456	0.015	1.046	1.062	0.016

在图2和图3中的每条循环伏安曲线上,第1个氧化峰对应Cu⁺氧化为Cu²⁺的反应,第2个半氧化峰对应Cl⁻氧化为Cl₂的反应.从由曲线析出的数据表1中可以看出,在低氧化还原电位溶液中,涂层钛阳极表面Cu⁺的起始氧化电位比石墨阳极低0.020V.这表明涂层钛阳极表面的活性成分二氧化铈对Cu⁺的氧化,具有比石墨阳极更强的催化作用,即当采用恒电流电解再生酸性蚀刻废液时,涂层钛阳极的电解槽电压较低.钛阳极涂层的电阻率为0.05~0.1(Ω·cm),厚度几μm,电阻可忽略不计,因此,可节约电能消耗.

比较在空白溶液、低氧化还原电位溶液中,钛阳极与石墨阳极间的析氯电位差可知,涂层钛阳极促进析氯的弱点得以抑制,其原因是在低氧化还原电位的溶液中,Cu⁺主要以[CuCl₃]²⁻的形态存在,而游离态的Cl⁻的浓度相对较低.通常酸性蚀刻废液中的Cl⁻大多呈配合物形态,游离态较少,因此,选择涂层钛阳极对酸性蚀刻废液进行再生处理是比较适宜的.

由表1可知,在高氧化还原电位溶液中,涂层钛阳极上的Cu⁺的起始氧化电位比石墨阳极低0.015V.虽然与低氧化还原电位溶液相比,电位差有所缩小,但涂层钛阳极的电催化优势还是较明显的.另外,从图3上

的氧化峰电位来看,涂层钛阳极上Cu⁺氧化峰电位比石墨阳极低0.300V,这意味着在较高的阳极电位下电解,涂层钛阳极的节能优势更显著.

氧化电位差,即Cu⁺起始氧化电位与氯气析出电位的差值,是衡量电极电催化选择性的重要指标.由图2和图3中的循环伏安曲线析出的电位差列于表2.

表2 酸性蚀刻废液中电极的氧化电位差

Table 2 Potential difference of electrodes in spent acidic etchant

电解液类别	涂层钛阳极/V	石墨阳极/V
低氧化还原电位溶液	0.911	0.895
高氧化还原电位溶液	0.605	0.606

由表2可看出,在酸性蚀刻废液中,涂层钛阳极和石墨阳极的电催化选择性几乎相同.由于阳极副反应产物为有毒性的氯气,所以钛阳极涂层的配方必须改良.根据报道^[9],高含量铈氧化物涂层在含有氯化物的电解质中可抑制氯气的析出.如通过提高阳极涂层中铈的含量,或加入添加剂,来增加氧化电位差,则二氧化铈钛阳极的电催化活性与选择性的优势将更显著.

2.1.2 阳极的电化学氧化

阳极液氧化还原电位的变化,在一定程度上可反映出阳极对 Cu^+ 的氧化能力. 阳极液的氧化还原电位与电解时间的关系如图 4 所示.

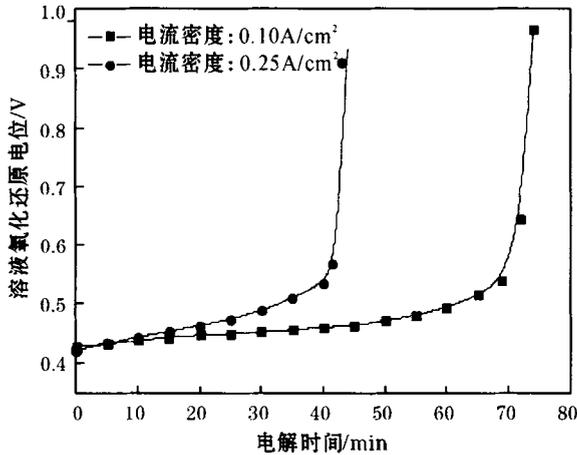


图 4 阳极液氧化还原电位与电解时间的关系

Fig. 4 Dependence of anolyte oxidation reduction potential on time

由图 4 可看出,在电解初期,阳极液的氧化还原电位的升高较平缓. 在低电流密度下电解,当电解时间超过 70 min 时,阳极液的氧化还原电位急剧升高. 当氧化还原电位升至约 0.51 V 后,在 3 min 内氧化还原电位可迅速升至 0.9 V 以上. 在高电流密度下电解,酸性蚀刻废液的氧化还原电位大幅上升所需的时间更短,这意味着酸性蚀刻废液(氧化还原电位一般 0.53 V)电解生成酸性再生液(氧化还原电位一般 0.9 V)的速率较高. 考虑到铱氧化物对 ($\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$) 的氧化还原电位较低,为 0.93 V,由此可推测,涂层中的二氧化铱具有较强的电催化作用.

经换算,氧化还原电位为 0.48 V 的 1 L 酸性蚀刻废液,在电流密度为 0.10 A/cm^2 的条件下,经有效面积为 100 cm^2 的涂层钛阳极电解 4.0 min 后,即可达到酸性蚀刻所要求的 0.53 V. 通常,印刷线路板的蚀刻速率较高,为 $25 \mu\text{m}/\text{min}$,蚀刻液的氧化还原电位降低较快,而涂层钛阳极具有快速、高效氧化的优点,使得利用膜电解方法实现蚀刻液的在线、原位再生成为可能.

2.2 涂层钛阳极的强化腐蚀

涂层钛阳极的耐腐蚀性能决定了其使用寿命和膜电解方法的运行成本. 涂层钛阳极强化腐蚀的试验结果列于表 3.

表 3 涂层钛阳极的强化腐蚀试验结果

Table 3 Experiment results of enhanced corrosion

电流密度 /($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	电解时间 /h	起始槽电压 /V	终止槽电压 /V
0.25	96	4.405	4.410
0.50	48	7.200	7.210

钛阳极涂层主要由活性导电相二氧化铱和惰性稳定相五氧化二钽组成. 通常,槽电压升高是由二氧化铱溶解及在基体钛片与活性涂层间生成了绝缘性的二氧化钛所致,而且二氧化钛形成的动力学速率较高.

由表 3 可知,在恒流强化腐蚀试验期间,涂层钛阳极的工作电压稳定. 这表明 Cu^+ 氧化反应的活化能变化较小,电催化活性点数目(表征伏安电量)并未明显减少,即涂层中的二氧化铱在盐酸介质中的化学溶解、电化学溶解损失较少,涂层的耐腐蚀性较强.

另一方面,在强化腐蚀过程中,涂层钛阳极的表面析出了氯气,其中一部分溶解在电解液中,生成次氯酸($E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1.49 \text{ V}$),使电解液的氧化性增强,经测定该溶液的氧化还原电位已超过 1 V. 在较长时间内,槽电压保持基本稳定,表明浸在电解液中的电极在表面涂层与基体之间尚未生成二氧化钛,即电极的表面涂层耐腐蚀性较强. 由于在强酸强氧化性溶液中具有优异的耐腐蚀性能,使涂层钛阳极成为酸性蚀刻废液再生用理想的电极材料.

2.3 钛阴极的耐腐蚀性能

金属钛极易吸收氢,当晶界和滑移面出现氢化钛沉淀时,钛板将发生脆化,因此,耐腐蚀性能是影响钛阴极寿命的主要因素. 钛片在 3 种电解液中连续通电 12 h 后,其恒流腐蚀效果见图 5.

由图 5 可知,钛阴极在溶液 A 中的吸氢增重最大,在溶液 C 中的吸氢增重最小,即在溶液 A 中的耐腐蚀性能最差,吸氢腐蚀增重为 $22.08 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,在溶液 C 中的耐腐蚀性能最优,吸氢腐蚀增重仅为 $0.32 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$. 在溶液 A 中,钛阴极上仅发生析氢反应,因此在通过相同电量时,产生的氢气量最大,氢分压最高. 这些氢原子大量扩散、溶于钛基体中;在溶液 C 中,钛阴极上主要析出粒度均匀的铜粉,氢气的析出量较小,且铜离子具有一定的氧化性,使得钛片具有自钝性,所以氢腐蚀较轻. 而在溶液 B 中,由于溶液阻抗大,铜离子的扩散速度较慢,钛阴极表

面析出的铜粉的形态为粗大枝状.另外,由于铜粉在钛阴极表面的覆盖率较低,使部分氢气从钛基体表面析出,在钛阴极外缘形成氢化钛,同时氢向钛片内部扩散.因此,阴极液适宜的铜酸比既可减缓氢腐蚀,延长钛阴极的使用寿命,又不降低阴极电效^[10].

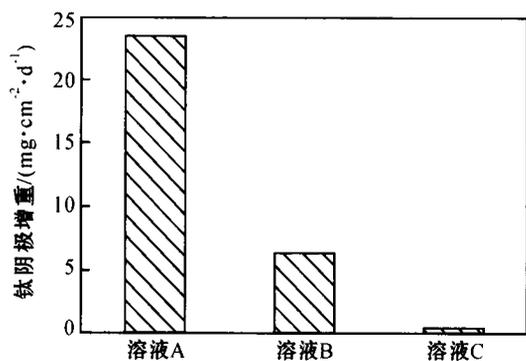


图5 吸氢腐蚀钛片增重

Fig. 5 Mass growth of titanium plates by corrosion

3 结论

(1)在不同氧化还原电位的酸性蚀刻废液电解再生过程中,二氧化钛涂层钛阳极均表现出较强的电催化活性和选择性.

(2)二氧化钛涂层钛阳极在酸性蚀刻液中的耐腐蚀性能较强.

(3)因具有自钝化性能,纯钛阴极在含有适量铜盐的盐酸介质中具有较高的耐腐蚀性.

参考文献:

- [1] CAKIR O. Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006,175(1-3):63-68.
- [2] 蒋玉思,张建华,程华月,等. 印制电路板酸性蚀刻废液的回收利用[J]. 化工环保, 2009, 29(3): 235-238.
- [3] HILLS M R. Method for the electrolytic regeneration of etchants for metals;US,4468305[P], 1984-07-28.
- [4] OXLEY J E. Apparatus and a process for regenerating a CuCl₂ sub. 2 etchant;US,5705048[P]. 1998-06-06.
- [5] SRINIVASAN G N. Electrolytic recovery of copper and regeneration of cupric chloride etchant[J]. Transactions of Indian Institute of Metals, 1998, 51(5):379-382.
- [6] TURAEV D Y, KRUGLIKOV S S, Parfenova A V. Regeneration by membrane electrolysis of an etching solution based copper chloride[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005,78(9):1444-1449.
- [7] 蒋玉思,张建华,黄奇书,等. 一种酸性蚀刻废液的电解再生方法:中国,101532136[P], 2009-09-16.
- [8] 蒋玉思,黄奇书,张建华,等. 印制电路板酸性蚀刻废液的膜电解再生[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 53-56.
- [9] HAYFIELD P C S. Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode[J]. Platinum Metals Review, 1998, 42(2):116-122.
- [10] 雷一锋, 蒋玉思. 膜电解法从模拟酸性蚀刻废液中回收铜粉[J]. 环境工程学报, 2010, 4(12): 2797-2800.

Properties of electrocatalysis and corrosion resistance of titanium-based electrodes for regenerating spent acidic etchant

JIANG Yusi, HUANG Qishu, LEI Yifeng, ZHANG Jianhua, CUI Jing, ZHANG Siqi

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology(Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The IrO₂ coated titanium anode was prepared by thermal decomposition. The electrocatalytic and the corrosion resistance properties of the coated titanium anode for regenerating acidic etchant were studied by cyclic voltammetry and enhanced corrosion test. The corrosion resistance performance of the cathode titanium plate in the hydrochloride acid media was also investigated by constant current corrosion test. The results show that the initial oxidation potential of the cuprous ion on IrO₂ coated titanium electrode surface is 0.441 V(vs. saturated calomel electrode) in the spent acidic etchant with the redox potential of 498 mV; the corrosion amount of the titanium cathode is 0.32 mg/(cm²·d) in the solution containing the 2 mol/L HCl and 20 g/L Cu²⁺ with an applied current density of 0.12 A/cm².

Key words: IrO₂ coated titanium anode; spent acidic etchant; electrocatalytic property; corrosion resistance property