

DOI: 10.13208/j.electrochem.140516

Artical ID:1006-3471(2015)01-0091-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(1): 91-96

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 刻蚀剂对 $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$ 阳极纳米涂层表面形貌及电化学行为的影响

叶志国<sup>1\*</sup>, 范庆国<sup>1</sup>, 孟惠民<sup>2</sup>, 卢春民<sup>1</sup>

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 310063;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 采用传统热分解法制得了不同刻蚀剂( $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  和  $\text{HF}$ )处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极, 使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、循环伏安(CV)及极化技术等观察和研究各纳米涂层阳极表面形貌及其电化学性能. 结果表明, 与  $\text{HCl}$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  刻蚀剂相比,  $\text{HF}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀的基底涂层表面  $\text{IrO}_2$  纳米颗粒更为密集且尺寸更大;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极电催化活性最佳,  $\text{HF}$  次之,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  再次之,  $\text{HCl}$  最差.

**关键词:** 刻蚀剂;  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极涂层; 热分解; 循环伏安电荷; 电流密度

中图分类号: O646

文献标识码: A

由于铱系氧化物的电催化活性是其他材料无法比拟的,但是铱价格昂贵,所以开发一种具有电催化活性好、稳定性强、电阻小和低成本的材料是目前研究的关键<sup>[1-4]</sup>. 钛基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  析氧阳极材料具有优异的电催化活性和稳定性,但其性能仍需提高. 钛基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  析氧阳极材料的电催化活性与多种因素有关,如钛基体表面状态、第二相、制备温度、涂层厚度、中间层、制备溶剂体系、阳极涂层的晶粒尺寸和晶粒的择优取向等. 其不同钛基底表面  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  析氧阳极  $\text{IrO}_2$  纳米柱密度、尺寸等有明显差异,其真实表面积也各不相同,这必然影响着  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  析氧阳极的电催化活性.

本文采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HF}$  四种酸溶液分别刻蚀 Ti 基底以获得不同的表面形貌,并用传统的热分解法在不同的基体表面合成  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  涂层. 通过 FESEM、循环伏安曲线和极化曲线等方法观察评估各个涂层的生长状况和电化学性能,研究了不同刻蚀剂处理钛基底  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  的电化学性能.

## 1 实验

### 1.1 基体预处理

将喷砂处理钛板长方形试片(17 mm × 15 mm ×

1.5 mm),分别置于 90 ~ 95 °C  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  溶液(10%, by mass)中刻蚀 45 min. 钛与  $\text{HF}$  反应剧烈,故仅取 5%浓度,刻蚀 5min. 使用 JB-6C 型表面粗糙度测量仪检测不同刻蚀剂处理钛基底表面粗糙度列于表 1,线扫描测量方式,扫描触针半径 2.5  $\mu\text{m}$ ,扫描速率 0.5 mm · s<sup>-1</sup>,各试样用去离子水清洗吹干备用.

表 1 不同刻蚀剂处理的钛基体表面粗糙度

Tab. 1 Surface roughness of titanium substrates etched by different etchants

Etchant type	Surface roughness/ $\mu\text{m}$
HCl	1.97
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.08
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.06
HF	1.98

### 1.2 涂层制备

采用传统热分解法在不同刻蚀剂处理的 Ti 基底表面制得  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层,涂覆母液  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  混合溶液,其中 Ir:Mn 的离子摩尔比

为 2:1, Ir、Mn 离子总浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 用软毛刷将母液均匀地涂覆于经过预处理的钛板上, 并将其置于  $100^\circ\text{C}$  烘箱中干燥  $10 \text{ min}$ , 再迅速转移至  $450^\circ\text{C}$  的马弗炉中煅烧  $10 \text{ min}$ , 空气冷却至室温, 又涂覆母液, 重复上述过程 10 次, 使其有一定的负载量(各涂层的负载量基本一致), 最后一次煅烧时间  $1 \text{ h}$  确保母液充分分解.

### 1.3 性能测试

使用场发射扫描电子显微镜 (NOVA NANOSEM450 型 FESEM) 观察阳极涂层表面形貌. 由试样工作电极、饱和甘汞参比电极 (SCE) 和铂辅助电极、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液组成三电极体系 ( $20^\circ\text{C}$ ), 使用普林斯顿 2273 型电化学工作站, 测试极化曲线电位范围  $1.2 \sim 1.6 \text{ V}$ , 扫描速率  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 测试循环伏安曲线扫描速率  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电位区间  $0 \sim 0.8 \text{ V}$ . 测试前, 阳极浸泡于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液  $2 \sim 3 \text{ h}$ , 使其充分浸润.

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层表面形貌

图 1 为不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层表面形貌的 FESEM 照片. 由图 1 可以看出, 各个涂层表面均高低不平. 低洼处对应基体表面的刻蚀坑, 存在热分解产生的裂纹, 这是因为涂覆过程中母液在坑中聚集较厚, 热分解易产生裂纹. 基体的突起位置有优先析出  $\text{IrO}_2$  晶粒的趋势, 大量细小白色晶粒  $\text{IrO}_2$  主要在涂层表面凸起处析出.

从图 1 还可看出, 不同刻蚀剂处理后的晶粒分布、尺寸以及致密度与钛基体表面状态不一样.  $\text{HCl}$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  刻蚀处理的纳米涂层表面析出  $\text{IrO}_2$  晶粒较为粗短, 且其表面裂纹较大.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀处理的纳米涂层表面  $\text{IrO}_2$  晶粒长度适中, 其尺寸极细小, 分布较密集, 极大地增加了电极的活性表面积, 且涂层表面裂纹较少.  $\text{HF}$  刻蚀处理的纳米涂层  $\text{IrO}_2$  晶粒析出最长, 颗粒较大, 这主要与  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$  腐蚀钛形成的特殊表面结构相关<sup>[6-7]</sup>.

图 2 给出了不同刻蚀剂处理 Ti 基体的表面形貌 SEM 照片, 图中的块体为砂粒. 由图可以看出, Ti 基体刻蚀以后, 砂粒并未完全脱落, 仍然较好地镶嵌于基体表面. 由于钛原子是以一定的结晶学点阵规则排列的, 因此在一些腐蚀液中钛的溶解并非沿各个方向均匀进行, 而是某些特定的晶向腐蚀速度较其它晶向快.  $\text{IrO}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀处理的钛表面较容易析出, 可能是由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀处理的

钛表面刻蚀坑较大较深, 粗糙度较大, 拥有更大的比表面积和比表面能, 所获得的自由能较高, 成核过程中所需要的成核能较小, 在单位时间、单位体积内所形成的晶核数目越多, 其生长更加细密.  $\text{HF}$  刻蚀处理的钛基板表面形貌与其它刻蚀的相比完全不一样, 其呈阶梯状, 基体表面暴露的晶面更利于  $\text{IrO}_2$  晶粒的成核和生长.

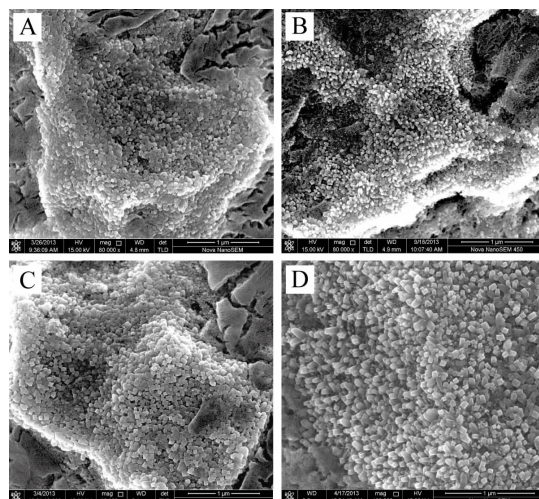


图 1 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层表面的 FESEM 照片

A.  $\text{HCl}$ ; B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; D.  $\text{HF}$

Fig. 1 FESEM images of the  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes on the Ti substrates etched by different etchants

A.  $\text{HCl}$ ; B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; D.  $\text{HF}$

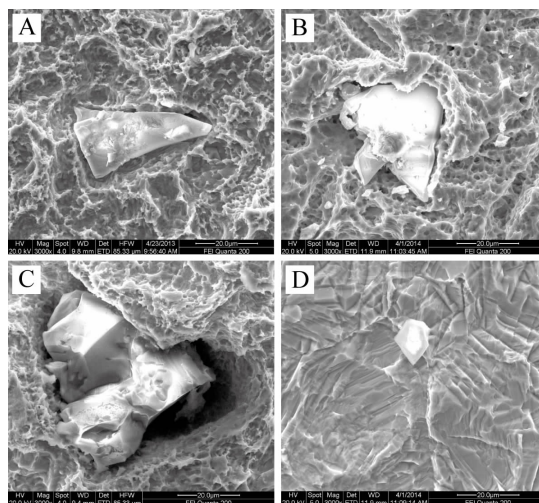


图 2 不同刻蚀剂处理的 Ti 基体表面的 SEM 照片

A.  $\text{HCl}$ ; B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; D.  $\text{HF}$

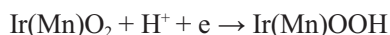
Fig. 2 SEM images of Ti substrates etched by different etchants

A.  $\text{HCl}$ ; B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; D.  $\text{HF}$

## 2.2 循环伏安曲线

图 3A 示出不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的循环伏安曲线. 由图可知, 不同刻蚀剂处理的涂层的循环伏安曲线形状基本相似, 在  $0.6 \sim 0.8 \text{ V}$  范围均有一对氧化还原峰, 这是由于涂层表面发生了  $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$  相互转化<sup>[8]</sup>.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  刻蚀处理的钛基底表面沉积涂层的循环伏安曲线阴阳极电流密度最大,  $\text{HCl}$  次之,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  最小, 表明  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  刻蚀处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极纳米涂层具有较好的电催化活性.

不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极在扫描速率  $4 \sim 196 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  间的循环伏安曲线基本相似. 扫描速率  $4$ 、 $36$  和  $196 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的循环伏安曲线见图 3. 由图可知, 响应电流随扫描速率升高而增大, 且不同扫速下的循环伏安曲线在  $0.6 \sim 0.8 \text{ V}$  之间均出现明显的氧化和还原峰, 表明各个涂层电极均具有较佳的导电性能. 电极的电荷存储机理建立在  $\text{H}^+$  的表面吸附和嵌入反应基础上, 循环伏安过程发生的电极反应方程式为<sup>[9-10]</sup>:



根据 Spinolo 等<sup>[11]</sup>提出的数学模型, 若电化学反应过程中只发生上述可逆的氧化还原反应, 其循环伏安电荷  $Q$  的变化是质子通过孔隙、裂纹和晶界等缺陷向涂层内部扩散引起的. 把  $q(v)-v^{-1/2}$  曲线外推至  $v^{-1/2} = 0$  (即扫描速率  $v = +\infty$ ) 时, 溶液中的  $\text{H}^+$  没有充分的时间通过微孔隙、微裂纹等缺陷到达电极涂层的内表面, 所得  $q_0$  (表征涂层最外表面的电荷数). 当扫描速率极大时, 最外表面系质子唯一能接触到的表面. 相应地, 把  $q(v)-v^{-1/2}$  关系曲线外推至  $v^{1/2} = 0$  (即扫描速率  $v = 0$ ) 时, 可得  $q_T$ .  $v$  无限接近于  $0$  时,  $\text{H}^+$  的移动速率无限缓慢, 即有充分的时间通过各种孔隙、裂纹和晶界等缺陷到达涂层的内表面并与之充分接触, 故  $q_T$  可记为涂层内外表面循环伏安电荷数之和.

图 4 分别给出了不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的  $q(v)-v^{-1/2}$  以及  $q(v)-v^{1/2}$  曲线. 可以看出, 两组曲线在整个扫描速率范围线性关系良好. 将图 4A 中  $v^{-1/2}$  外推至  $0$ , 则曲线和纵坐标的交点即为  $q_0$  值, 同样地, 图 4B 中  $v^{1/2}$  外推至  $0$ , 曲线与纵坐标的交点为  $q_T$  值. 表 2 给出了不同刻蚀剂处理电极的  $q_T$ 、 $q_i$  和  $q_0$  值 ( $q_i = q_T - q_0$ , 电极内表面的循环伏安电荷量).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  刻蚀剂处理的电极涂层内外表面及总的电荷量均最大, 一般

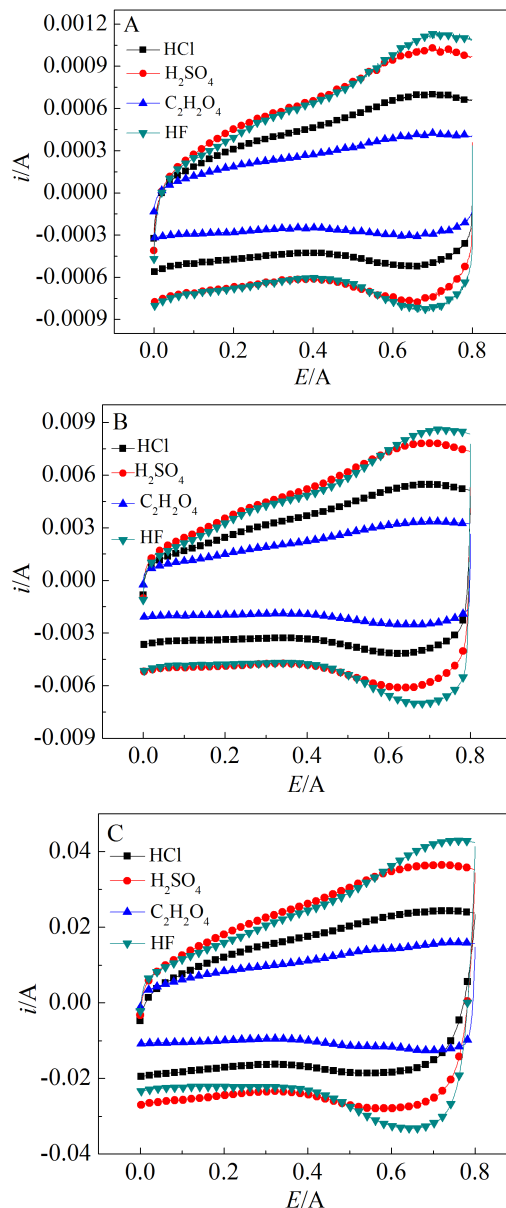


图 3 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的循环伏安曲线

扫描速率  $/( \text{mV} \cdot \text{s}^{-1} )$ : A. 4; B. 36; C. 196

Fig. 3 CV curves of the  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes on the Ti substrates etched by different etchants at different scanning rates

Scan rate  $/( \text{mV} \cdot \text{s}^{-1} )$ : A. 4; B. 36; C. 196

认为,  $\text{Ir(Mn)O}_2$  对氧的吸附是一类可逆的过程, 在涂层表面发生的析氧反应时几乎全部由  $\text{Ir(Mn)O}_2$  提供电催化贡献, 并且不会造成  $\text{Ir(Mn)O}_2$  含量的衰减. 此外, 由于  $\text{Ir(Mn)O}_2$  本身在析氧环境下具有极高的稳定性, 电化学催化反应前后,  $\text{Ir(Mn)O}_2$  的结构不发生改变, 始终能保持较佳的催化活性. 本



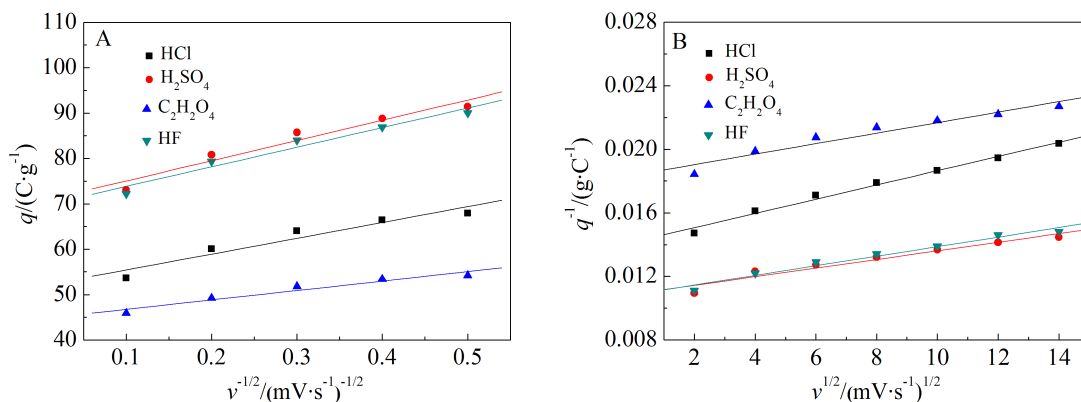


图 4 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的  $q(v)\text{-}v^{-1/2}$ (A)和  $q(v)^{-1}\text{-}v^{1/2}$ (B)曲线

Fig. 4  $q(v)\text{-}v^{-1/2}$  (A) and  $q(v)^{-1}\text{-}v^{1/2}$  (B) plots of the  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes on the Ti substrates etched by different etchants

表 2 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的  $q_o$ 、 $q_i$  和  $q_T$  值

Tab. 2 The values of  $q_n$ ,  $q_o$  and  $q_i$  for the  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes on the Ti substrates etched by different etchants

Etchant type	$q_T/(\text{C}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_i/(\text{C}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_o/(\text{C}\cdot\text{g}^{-1})$
HCl	70.56	18.63	51.93
$\text{H}_2\text{SO}_4$	92.09	21.51	70.57
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	54.38	9.72	44.56
HF	92.18	22.67	69.51

文中电化学活性点位置即为  $\text{Ir}(\text{Mn})\text{O}_2$  析出的位置,  $\text{Ir}(\text{Mn})\text{O}_2$  析出的越多, 说明涂层的电化学活性点数越多且电化学催化活性越强. 对比  $q_i$  和  $q_o$  数值大小可知, 涂层电催化活性点位置主要分布于涂层的外表面,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 HF 刻蚀涂层有高循环伏安电荷量, 与 HCl 和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  相比,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 HF 刻蚀剂处理的钛表面纳米  $\text{IrO}_2$  晶粒更长也更加密集 (图 1), 这更利于增大涂层的活性外表面积, 提高电极的电催化活性. 此外,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  刻蚀剂处理的涂层  $q_i$  值明显低于其他酸, 说明  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  刻蚀处理的涂层比较致密, 孔隙、裂纹和晶界等缺陷较少.

## 2.3 极化曲线

图 5 示出了不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的极化曲线. 由图可知, 各极化曲线形状近似, 说明不同刻蚀剂处理 Ti 基体对  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的析氧并无影响. 图 6 给出调控 1.4 V 电位下不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的电流密度. 由图 6 可知, 在相同析氧电位下,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 HF 刻蚀

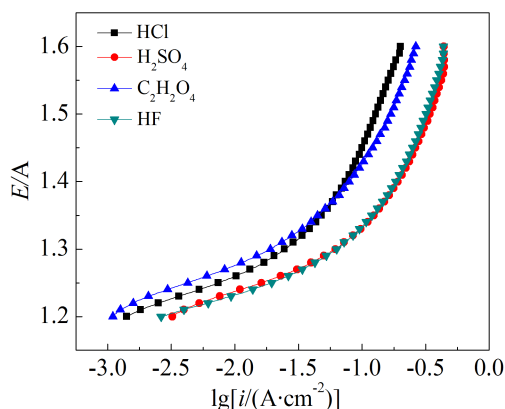


图 5 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coatings on the Ti substrates etched by different etchants

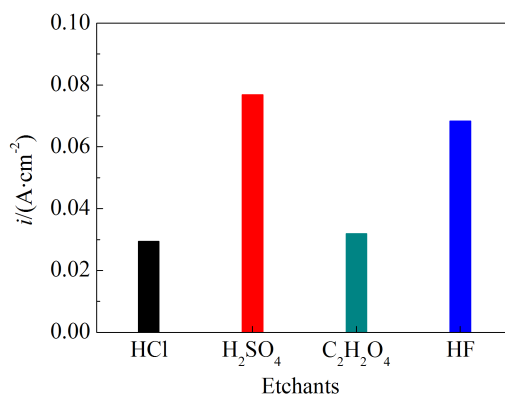


图 6 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极调控 1.4 V 电位的电流密度

Fig. 6 Current density in  $E\text{-}lg i$  curves at  $E = 1.4 \text{ V (vs. SCE)}$  for the  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes etched by different etchants

涂层的电流密度更大,分别为  $7.68 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $6.84 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{HCl}$  与  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  刻蚀  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极电流密度仅有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  刻蚀的一半左右. 相同电位下阳极析氧电流密度仅反映阳极的表现电催化活性,电催化活性还与材料固有特性相关,阳极涂层的电催化活性应考虑其真实活性表面积. 循环伏安总电荷  $q_T$  值基本上反映阳极涂层真实活性表面积<sup>[12-13]</sup>,因此,  $i$  (1.4 V 下各阳极涂层的电流密度) 与  $q_T$  值可以反映各个阳极涂层真实活性比表面积的电催化活性. 图 7 给出了不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的  $i/q_T$  值. 由图可知,不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极的  $i/q_T$  值:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF} > \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 > \text{HCl}$ ,这可说明不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极的真实电催化活性的优劣:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF} > \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 > \text{HCl}$ . 可见,考虑不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极的真实电催化活性后,与  $\text{HCl}$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  相比,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  刻蚀的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极仍有更好的电催化活性,这可能与电极表面形成的纳米  $\text{IrO}_2$  晶粒的晶面择优程度有关.  $\text{IrO}_2$  晶粒晶面择优取向不同影响着其电催化活性,导致不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极真实电催化活性的差异<sup>[1,14]</sup>.

### 3 结 论

1)  $\text{HF}$  刻蚀涂层表面析出的  $\text{IrO}_2$  纳米颗粒尺寸最长,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀钛板表面涂层析出的  $\text{IrO}_2$  颗粒最为密集.

2)  $\text{HF}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  刻蚀制得的  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  涂层具有更大的总循环伏安电荷 ( $q_T$ ), 分别为  $92.18 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$

和  $92.09 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  和  $\text{HCl}$  处理的仅其一半左右.

3) 不同刻蚀剂处理 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  阳极的电催化活性:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF} > \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 > \text{HCl}$ .

### 参考文献(References)r:

- [1] Ye Z G, Meng H M, Chen D, et al. Structure and characteristics of  $\text{Ti}/\text{IrO}_2(x)+\text{MnO}_2(1-x)$  anode for oxygen evolution[J]. Solid State Sciences, 2008, 10(3): 346-354.
- [2] Ye Z G, Meng H M, Sun D B. New degradation mechanism of  $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{MnO}_2$  anode for oxygen evolution in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(18): 5639-5643.
- [3] Ye Z G, Meng H M, Sun D B. Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the oxygen evolution reaction mechanism of  $\text{Ti}/\text{IrO}_2(x)+\text{MnO}_2(1-x)$  electrodes in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 621(1): 49-54.
- [4] Zhou X L, Ye Z G, Hua X Z, et al. Electrocatalytic activity and stability of  $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{MnO}_2$  anode in 0.5 M  $\text{NaCl}$  solution[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(7): 1213-1219.
- [5] Bai S J(白金), Wei Z P(魏宗平), Wang X(王欣), et al. Preparation and performance of novel  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium anode with embedded nanoscale  $\text{IrO}_2$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学报), 2011, 21(3): 669-674.
- [6] Xu H(徐浩), Yan W(延卫), You L(游莉). Effects of various acids treatment on the properties of titanium substrate [J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2011, 40(9): 1550-1554.
- [7] Lamolle S F, Monjo M, Rubert M, et al. The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells[J]. Biomaterials, 2009, 30(5): 736-742.
- [8] F6ti G, Mousty C, Reid V, Comminellis C. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor[J]. Electrochimica Acta, 1998, 44(5): 813-818.
- [9] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [10] Toupin M, Brousse T, Belanger D. Charge storage mechanism of  $\text{MnO}_2$  electrode used in aqueous electrochemical capacitor[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16): 3184-3190.
- [11] Spinolo G, Ardizzone S, Trasatti S. Surface characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes prepared by the sol-gel method

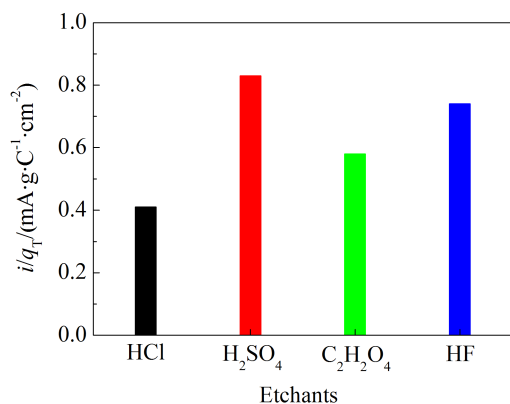


图 7 不同刻蚀剂处理的 Ti 基  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  纳米涂层阳极的  $i/q_T$  值

Fig. 7 The  $i/q_T$  values of the Ti-based  $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$  nano-coated anodes etched by different etchants

- [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 423(1): 49-57.
- [12] Yeo R S, Orehtsky J, Visscher W, et al. Ruthenium-based mixed oxides as electrocatalysts for oxygen evolution in acid electrolytes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981, 128(9): 1900-1904.
- [13] Li Y J, Chang C C, Wen T C. A mixture design approach to thermally prepared Ir-Pt-Au ternary electrodes for oxygen reduction in alkaline solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(2): 227-234.
- [14] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, et al. Effect of crystallite orientation of IrO<sub>2</sub> rutile on the corrosion characteristics of IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(14): 1353-1355.

## Effects of Etchants on Surface Morphologies and Electrochemical Performance of IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> Anodic Nano-Coatings

YE Zhi-guo<sup>1\*</sup>, FAN Qing-guo<sup>1</sup>, MENG Hui-min<sup>2</sup>, Lu Chun-min<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. Beijing Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology  
Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> anodic nano-coatings were prepared by the traditional thermal decomposition method on the different surfaces of Ti substrates pretreated by different etchants (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and HF). Surface morphologies and electrochemical performance of the Ti based IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> anodic coatings were investigated by field emission scanning electron microscopy (FES-EM), cyclic voltammetry (CV) and polarization techniques. Analysis showed that the denser IrO<sub>2</sub> nano-particles with longer dimensions were obtained at the IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> anodic coating surfaces on the Ti substrates etched by HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as compared with those on the Ti substrates etched by HCl and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The decreasing order of electro-catalytic activities for the IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> anodic nano-coatings on the Ti substrates etched by different etchants is H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HF > C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > HCl.

**Key words:** etchants; IrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> coating anode; thermal decomposition; cyclic voltammetric charge; current density