

Investigation on properties of the anode for electrolytic acid etching solution

電解酸性蝕刻液陽極的特性研究

上海美維科技有限公司 研發部 章磊，石晶，吳金華，葉道慶



摘要：在電解酸性蝕刻液回收體系中，陽極的價格佔整個設備成本的80%以上，這主要歸因於尺寸穩定性陽極DSA (Dimensionally Stable Anode) 的選用。本文依據電化學工業的生產實踐和科學理論，建立了電解酸性蝕刻液陽極的評估體系，分析了市面上幾種DSA產品的物理特徵和電化學性能，結合各自的成本因素，確定了應用於電解酸性蝕刻液體系，性價比最高的陽極產品，並由此揭示了陽極材料的成份、結構和性能之間的關係。

Abstract: In the system of electrolytic recycling acid etching solution, the price of anode is eighty percent of the total cost on the facility. Such can be ascribed to DSA (Dimensionally Stable Anode), which is used in the process. This paper established the evaluating system of the anode for electrolytic recycling acid etching solution based on the practice and theory of electrochemical industry. Accordingly the properties and cost of several DSA products in the market were compared and their compositions and structures were also analyzed. Therefore we determined the optimal DSA product for electrolytic recycling acid etching solution and disclosed the relation between the composition, structure and property of DSA.

1. 前言

在印製電路板 (PCB) 的製造過程中，蝕刻工序會產生大量的廢液，一家PCB製造廠當月生產廠能達到35萬平方英尺時，每月生成的酸性蝕刻廢液為145噸^[1]。由於蝕刻廢液具有較強的酸性和氧化性，且含有較高濃度的銅離子，難以達到國家的排放標準。目前PCB廠家常採用電解工藝，回收酸性蝕刻廢液中的銅離子，同時降低廢液的酸性和氧化性，從而實現蝕刻液的再生和回用，兼具環境和經濟的雙重效益。

在電解體系中，陽極材料的活性及穩定性與反應過程中電能的消耗和設備的利用率密切相關。對電解酸性蝕刻液工藝而言，由於電解液中含大量的CuCl₂ (Cu²⁺含量80~100g/L)、HCl (pH<1) 和少量的氧化劑 (NaClO₃、NaClO或H₂O₂)^[2]。當採用電解酸性蝕刻液工藝時，陽極上將同時析出氯氣和氧氣^[2]，此時陽極材料在苛刻的條件下工作，故對其耐腐蝕和穩定性要求較高。通常情況下，電解酸性蝕刻液回收體系採用尺寸穩定性陽極 (DSA, Dimensionally Stable Anode)。這種陽極具有傳統的石墨、鉛基合金電極材料無法比擬的卓越性能，在電解過程中顯示出較高的催化活性，減小了電能消耗，且不存在機械尺寸衰減的弊病，適用於酸性蝕刻液這一苛刻的電解介質。然而，由於DSA的製備一般是以閥金屬Ti為基體，在其表面塗覆一層混合金屬氧化物 (其中含有昂貴的鉑族金屬氧化物，如IrO₂、RuO₂等)，故DSA的價格極高，極大地增加了直接電解酸性蝕刻液體系的設備成本^[3~5]。

對DSA而言，其表面金屬氧化物塗層中鉑族金屬的含量直接決定了陽極材料的活性和穩定性，同時也直接關係到陽極產品的價格^[3,4]。由於塗覆工藝參數和配方成份的不同，市面上同類DSA產品的價格常存在較大差異 (在¥1.5~4萬元/m²之間變動)，但其性能和壽命僅源於供應商的說法，尚沒有統一的測試標準和方法。因此，建立電解酸性蝕刻液DSA產品的壽命、成本和催化活性的評估體系，選擇性價比高的電解酸性蝕刻液陽極，這是採用電解法回收酸性蝕刻液工藝必須解決的問題。

本文依據電化學工業的生產實踐和科學理論，建立了電解酸性蝕刻液陽極的評估體系。這一評估體系包括了DSA塗層成分、結構、形貌和性能的分析方法，DSA催化活性和強化壽命的檢測系統。該體系的建立將為電解酸性蝕刻液設備選擇性價比適宜的陽極材料提供重要的評價標準，並為合理使用和維護電解酸性蝕刻液陽極奠定理論基礎，對電解酸性蝕

刻液陽極的開發和應用具有指導意義。

2. 實驗材料和設備

2.1 實驗材料

四種電解酸性蝕刻液DSA樣品：樣品1#、2#、3#分屬國內不同的陽極製造商；樣品4#屬國外著名陽極製造商。

2.2 試驗設備及參數

以掃描電子顯微鏡JEOL6360 LV觀察四種樣品表面形貌，並用其附件X射線能譜儀Oxford INCA300測定樣品成份；以D/max 2550V-X射線衍射儀測定四種樣品的結構特徵。以鐳射共焦顯微鏡OLS3100 Olympus比較四種樣品真實表面積（單位幾何面積上）的不同。X射線衍射儀採用CuK α 射線源，波長 $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ，掃描速度 $12^\circ/\text{min}$ ，掃描範圍 $20\sim 90^\circ$ ，測試電壓40KV，電流50mA，單色器為石墨。儀器自動標識所有衍射峰的衍射角和d值。

以電化學工作站測量樣品分別在析氯和析氧體系中的析氯、析氧電位和極化曲線。析氯體系採用飽和氯化鈉溶液（溶解360g的NaCl於1L蒸餾水中，攪拌溶解，澄清備用），析氧體系採用0.5M的H₂SO₄溶液（硫酸密度1.84g/l，取26.64ml的純H₂SO₄，1L去離子水，攪拌溶解）。陽極面積：1cm²，陰極為2.7x2.7cm²鈦片，陰陽極間距：2cm。穩態極化曲線的測定：以恒電位法掃描，掃描速率50mV/s，掃描範圍0~1.7V（顯示出明顯的電流上升趨勢，對於析氯體系一般在1.1~1.3V間反應充分，對於析氧體系一般在1.3~1.7V間反應充分）

自行搭建強化壽命測試系統，由自主設計加工的模具、恒流電源、集熱式恒溫加熱磁力攪拌器、資料獲取裝置組成。其中恒流電源使用2台，型號分別為PA36-3A和WYJ-10A15V，量程範圍分別為0~36V/3A和0~15V/10A。資料獲取系統為COMIZOA多功能資料獲取卡結合PC機使用。

3. 實驗結果

3.1 陽極材料的物理特徵

3.1.1 DSA塗層成份的測定

根據資料分析和供應商的說法，我們可以初步斷定這四種DSA樣品的塗層成份屬於Ir-Ta或Ru-Ti系配方（即DSA塗層中主要摻雜Ir、Ta或Ru、Ti元素），但其中可能摻雜其他元素，以改善DSA塗層的反應活性及在苛刻條件下的穩定性^[6~10]。表3-1給出了EDX（X射線能譜儀）對四種樣品塗層成份的測定結果（表中資料為塗層中元素的原子百分比at%）。

At%	Ir	Ta	Ru	Ti	Pt	Y	Rh	Fe	O	C
樣品										
1#	----	----	4.58	28.2	0.35	0.85	----	1.42	64.6	----
2#	4.37	7.07	----	----	0.19	----	----	----	46.85	41.52
3#	3.63	22.89	0.44	----	----	----	1.12	----	71.92	----
4#	9.80	3.87	----	----	1.31	----	----	----	48.20	36.82

表3-1四種DSA樣品的塗層成份

由表3-1可知，在這四種DSA塗層中均含有較高的C含量，這可歸因於在DSA塗層的製備過程採用金屬的碳酸鹽溶液進行塗覆，在加熱分解成氧化物時，塗層中將會滲碳，此外PCB公司的EDX設備在長期使用過程中，腔體內可能累積碳或氧原子，因此表中測試的塗層C或O的含量並不能反映出塗層中真實的C或O含量。值得關注的是，除C或O元素外，1#樣品塗層中Ru、Ti元素較高，2#、3#、4#三種塗層中Ir和Ta元素的含量相對較高，由此證實1#樣品塗層為Ru-Ti系配方，但其中摻入了稀土元素Y和過渡族元素Fe，2#、3#、4#三種塗層為Ir-Ta系配方，並不同程度的添加了Pt或Rh貴金屬，以進一步提高塗層穩定耐蝕性能。

3.1.2 DSA塗層結構的分析

大量文獻表明DSA樣品的不同配方塗層中主要包括導電和不導電組分^[11~14]。對Ru-Ti系配方而言，其塗層主要是由同屬四方金紅石型的RuO₂和TiO₂構成，前者是導電的活性組分，對電化學反應起到催化作用，後者是不導電的惰性組分，起到穩定耐蝕的作用^[13]；對Ir-Ta系配方而言，其塗層主要是由四方金紅石型的IrO₂和非晶態的Ta₂O₅構成，前者是導電組分，後者是不導電組分^[14]。眾多研究^[4,6,11~14]表明，DSA的壽命和

催化性能與塗層中導電組分的含量密切相關，一般導電的活性組分含量越高，DSA保持電化學活性的時間越長，故其使用壽命越長。

圖3-1給出了四種DSA樣品的XRD圖譜。由圖可知，1#樣品主要由RuO₂和TiO₂兩相構成，由於兩相都屬於四方金紅石型，故衍射峰的位置比較接近（圖上顯示有分峰情況）。2#、4#樣品的結構主要由晶態IrO₂和Pt單質構成。比較兩種樣品的衍射峰特徵可見，4#樣品的晶體衍射峰強度及尖銳程度均明顯強於2#樣品的衍射峰，由於晶態IrO₂和Pt單質均屬於樣品塗層的活性導電成份，因此4#樣品塗層的晶化程度和所含的活性導電成份含量均高於2#樣品塗層，故可推測4#樣品的電催化活性和使用壽命優於2#樣品。對於3#樣品而言，由於其XRD圖譜沒有明顯晶態衍射峰存在，故塗層主要是非晶態，其中的活性導電成份含量很少，故可推測其電催化活性和使用壽命均小於其他樣品。

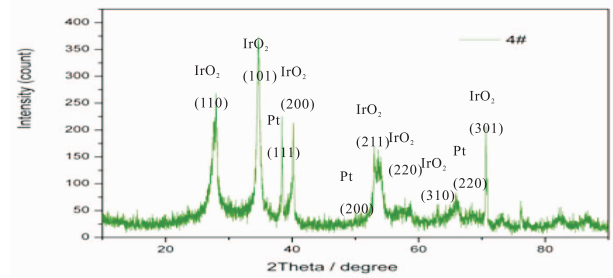
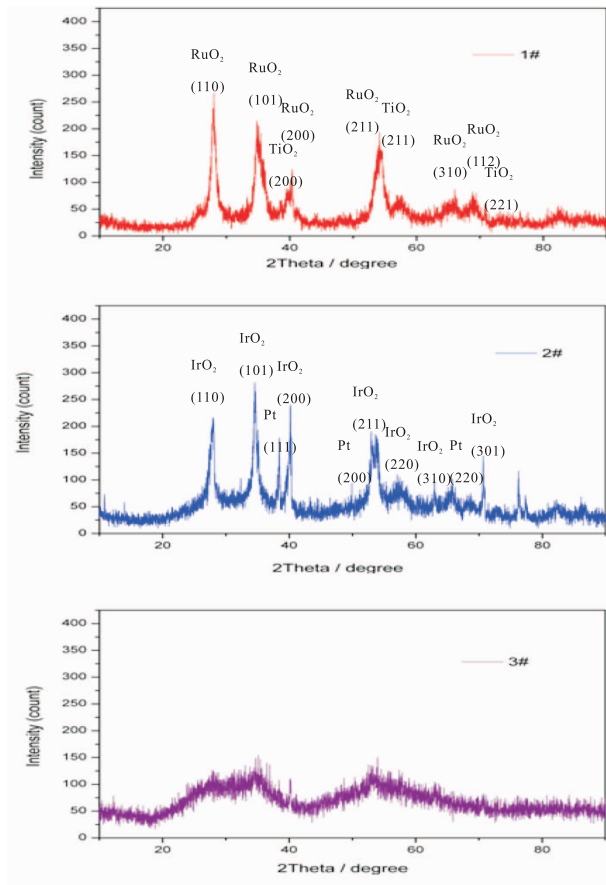


圖3-1 四種DSA樣品的XRD圖譜

3.1.3 DSA塗層表面形貌及比表面積的測定

對DSA材料而言，其表面狀況與使用壽命和電化學性能密切相關。不同表面形貌的DSA在電化學反應過程中其催化活性和失效機理均存在差異^[11,15]。圖3-2是四種樣品在掃描電鏡（SEM）1000倍數下（1000X）的形貌照片。

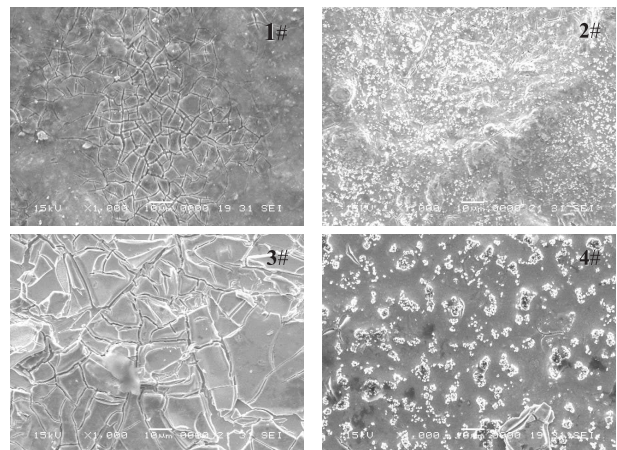


圖3-2 1~4# DSA樣品在1000倍SEM下表面形貌

不同表面形貌的DSA樣品具有不同大小的真實表面積RSA（Real Surface Area）。RSA值可用單位幾何面積上的真實表面積值衡量。在DSA材料一定時，其RSA值越大，DSA在反應過程中催化活性點越多，真實電流密度和陽極過電位越小，故有利於降低槽壓，減少電能消耗^[5,11,15]。表3-2是以鐳射共焦顯微鏡（OLSM）分析樣品不同區域平均RSA值的結果。

樣品	1#	2#	3#	4#
RSA	1.56	2.06	4.13	2.27

表3-2四種DSA樣品的RSA值

在基礎電化學中，一般認為，影響電催化活性的因素主要為：（1）能量因素：即電極對電極反應活化

能產生的影響；(2) 空間因素：電化學反應過程中，反應粒子與催化劑表面具有一定的空間對位元關係；(3) 表面因素：包括電極的比表面和表面缺陷的性質、濃度、各種晶面的暴露程度等。電極比表面的增大，將使真實電流密度降低，有利於減小過電位^[5,8]。

在以上各因素中，能量因素是由電極材料的電化學性能決定的，相同電解體系中，不同塗層配方的陽極顯示出不同的電化學性能，從而直接影響電極反應的活化能；表面因素則主要由電極材料的物理特徵陽極金屬氧化物塗層的活性比表面積決定。對DSA而言，其真實表面為電化學反應所需要的電量提供附著點，故RSA值越大，電極表面儲存的電荷也就越多，可滿足電化學反應的空間和電量條件。但電極表面的電荷並非均能參與電化學反應，因為電化學反應能否發生也與電極材料的電化學性能相關，即前面提及的能量因素。從電極反應的熱力學和動力學的角度而言，陽極的電極電位和交換電流密度是陽極的重要電化學性能參數，它們與電解反應的槽壓、電能消耗和電解效率息息相關^[5,8,9]。因此欲充分發揮DSA的電化學性能、改善電解過程環境，爭取以最小的投入，獲得最大的經濟利益，須分析DSA材料的電化學性能。

3.2 陽極材料的電化學性能

3.2.1 表觀電化學催化活性

圖3-2是四種DSA樣品在析氯電解質中析氯反應開始後的極化曲線，根據電解質中電極電位隨電流的變化趨勢可分析電極材料的電化學反應催化活性。當比較不同陽極在相同電化學系統中催化活性高低時，一般認為在同一電流密度下，具有較高電催化活性的陽極其電化學反應過電位小，或者同一電位下其電化學反應的電流密度大。這是判斷陽極電催化活性高低的唯一直觀標準，也稱為表觀電催化活性^[16,17]。由於過電位為電極電位和平衡電位之差，而同一系統中，平衡電位不變，則可根據圖3-2判斷在低電流密度（ $0.01\sim 0.1\text{ A/cm}^2$ ）下，1#的極化電位最低，催化活性最好，其次是4#，對於2#和3#，前者在低電流密度下極化電位高於後者，在較高電流密度（ 0.032 A/cm^2 ）低於後者；高電流密度下

（ 0.1 A/cm^2 以上），4#的極化電位最低，其催化活性最好，1#、2#和3#的極化電位依次升高，其催化活性以此降低。同時根據四種DSA樣品在電化學極化區的Tafel直線斜率，我們可判斷電極材料電化學反應過電位的穩定性^[18,19]。Tafel斜率越小表明隨著電流密度的增大，電極材料的析氯過電位增高緩慢，DSA塗層具有良好的析氯活性和反應穩定性。由圖3-3可比較四種DSA樣品的Tafel斜率，4#最小，其次為2#、1#和3#。

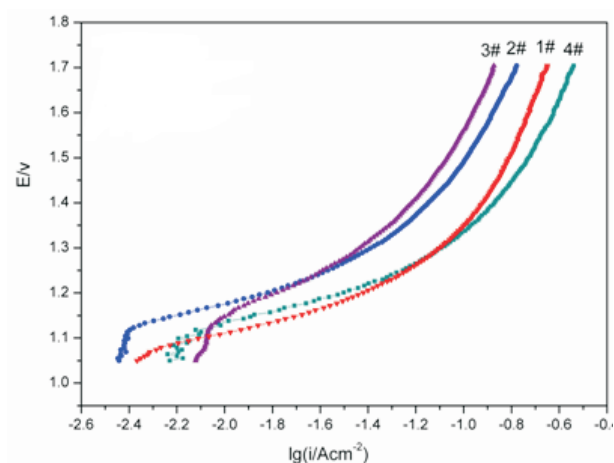


圖3-2 四種DSA樣品在析氯電解質中的極化曲線E(vs. SCE)-lg*i*

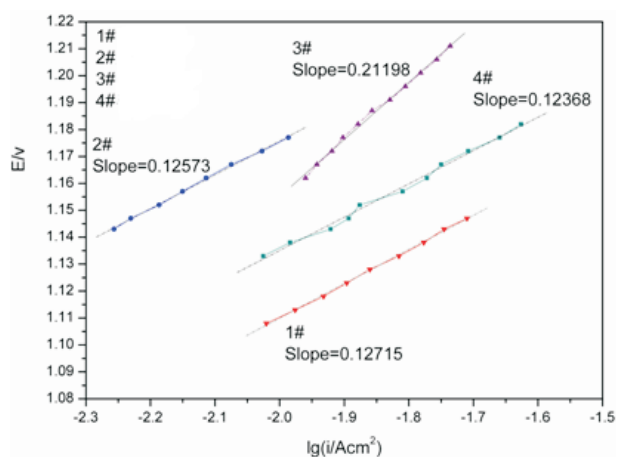


圖3-3 四種DSA樣品在電化學極化區的Tafel直線及其斜率（析氯電解質）

依據同樣的方法和原理，我們比較了四種樣品在析氯系統中電化學催化活性的高低，具體過程不再贅述。綜合以上分析，四種DSA樣品的電化學性能可總結如下：從表觀催化活性而言，4#和1#樣品顯示一定優勢，前者在高電流密度下（大於 0.1 A/cm^2 ）催化活性最高，過電位的穩定性最好；後者在低電流密

度下（小於 $0.1A/cm^2$ ）催化活性最高。2#樣品的表觀催化活性均低於4#與1#樣品，而過電位的穩定性僅低於4#樣品，3#樣品的表觀催化活性和過電位的穩定性均最低。

3.2.2 DSA樣品的電化學強化壽命

工作壽命是衡量塗層DSA性能的一個重要參數，它決定了DSA產品在電解系統中保證電化學反應順利進行的服役時間。由於DSA實際運轉壽命往往都在幾個月，甚至幾年以上，因此不可能等陽極運轉鈍化後，才獲得一個工作壽命資料。各國學者都在使用國際上通用的強化壽命試驗，又稱強化壽命試驗，即在大電流密度、苛刻電解介質中強化運轉，其鈍化時間稱為強化快速運轉壽命^[20]。它可以定性地判斷DSA實際工作壽命的長短。

綜合文獻資料^[21~23]，我們選擇強化壽命的電解質為 $2.5mol/l$ 的 H_2SO_4 ，強化電流密度為 $7.96A/cm^2$ 。由於在測試的過程中要保證陰陽極的間距一定，溶液交換充分，氣體析出順暢，陰陽極與恒流源接觸導通完好，我們設計製備了專門的檢測夾具，用於強化壽命的測試。整個測試裝置包括檢測夾具、恒流電源、集熱式恒溫加熱磁力攪拌器、資料獲取裝置和PC機組成。

四種DSA樣品的強化壽命測試結果如圖3-4所示。由圖可知，1#樣品在整個測試過程中，其槽壓始終保持在6.5V左右，2#和3#樣品分別在98h和20h後出現電壓急劇升高現象，陽極失效。而4#樣品起始電壓

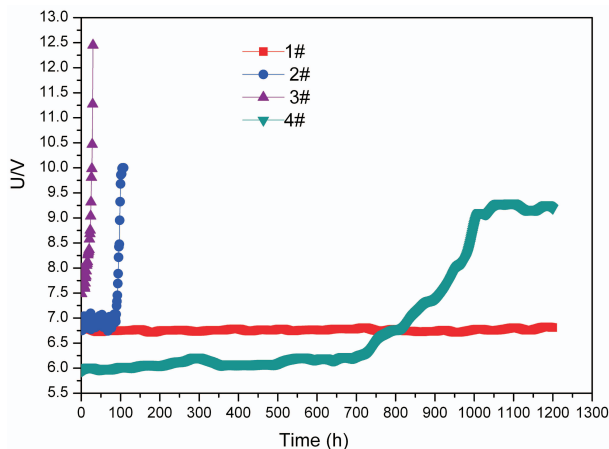


圖3-4四種DSA樣品的強化壽命測試的電壓-時間曲線

較低（6.0V左右），但在700h以後，電壓逐漸升高，並在1050h後達到最高值9.5V，此時可認為陽極板已失效。圖3-4還表明1#樣品在長時間的電化學反應過程中，電壓的波動很小，而其他三個樣品無法展現這一優勢，因此1#樣品的長時間電化學反應的穩定性最佳。

4. 分析與結論

綜合以上研究，我們認為四種DSA樣品的物理特徵及電化學性能密切相關，並通過樣品間的相互比較，進行以下分析。4#樣品與2#樣品同屬於Ir-Ta系配方塗層，但4#樣品的晶化程度較高，真實表面積較大，故與2#樣品相比，它在大電流密度下的電催化活性較高，表現為電極電位較低。同時由於4#樣品塗層中導電活性成份的含量高於2#樣品，而活性塗層中導電成份的消耗是電極失效的機理之一^[11,12]，因此4#樣品的強化壽命長於2#樣品，它在電解酸性蝕刻液體系中服役時間也將長於2#樣品。對於1#樣品而言，由於其塗層屬於Ru-Ti系配方，一般而言，此種體系的配方在酸性蝕刻液這種苛刻介質中穩定耐蝕性能不佳^[24]，但實際的強化壽命實驗表明此樣品的強化壽命最長，這可能歸因於其塗層配方中摻雜了稀土元素（Y）和過渡族元素（Fe），有助於形成高價態氧化物，可抑制電極反應過程中氧氣的析出，提高了析氧電位，由此增加了電極的穩定性，延長了工作壽命^[25~30]。此外對電極表面狀態的分析表明，1#樣品的RSA值並不高，活性表面積不大，但在大電流密度下的表觀催化活性僅次於4#樣品，這表明電極的電催化活性主要受塗層配方成分影響。另外電極的強化壽命與樣品結構的晶化程度關係密切。3#樣品塗層雖然是Ir-Ta系配方，但其結構顯示非晶特徵，所含的晶態活性組分較少，故強化壽命最短。

當為電解設備選擇陽極材料時，若槽壓滿足要求，陽極產品的工作壽命（即服役時間）是最重要的性能。市面上四種DSA產品均是為電解酸性蝕刻液體系設計，在相同電流密度下槽壓雖有差異，但均在可接受的範圍內，因此決定孰優孰劣的主要因素是工作壽命和成本。我們可簡單採用以下公式定量確定四種DSA產品的優劣。

A=價格 (Yuan/m²) /壽命 (hours)，根據這一公式可確定四種DSA樣品的A值，如下表所示。顯然，A值越低的DSA產品的優勢越明顯，因此我們優先選擇1#樣品。

	1#	2#	3#	4#
A(yuan/hm ²)	16.67	169.73	2000	50

表5-1 四種DSA產品的A值

參考文獻

- [1] 上海美維科技有限公司內部資料
- [2] 上海美維科技有限公司直接電解酸性蝕刻液陽極專案總結報告 (內部資料)
- [3] 胡耀紅, 陳力格, DSA塗層鈦陽極及其應用, 電鍍與塗飾, 2003, 10 (5) 58~59
- [4] 張招賢, 塗層電極的40年, 電鍍與塗飾, 1997, 26(1) 50~52
- [5] 陳康寧, 金屬陽極, 華東師範大學出版社, 上海, 1989
- [6] 劉惠章, 陳康寧, 含鈦多元塗層的研究, 氯城工業, 1994 (8) 31~33
- [7] 江嘉鷺, 唐電, 鈦鈿塗層鈦陽極的製備工藝研究, 國外金屬熱處理, 2005, 26 (4) 29~32
- [8] 張招賢, 鈦電極工學, 冶金工業出版社, 北京, 2000
- [9] 潘懋, 鈦鈿金屬陽極塗層改性途徑的探討, 氯城工業, 1994 (1) 14~19
- [10] 王運革, 林紀筱, 陳康寧, 含稀土化合物的金屬陽極塗層研究, 華東師範大學學報 (自然科學版) 1995, (4) 60~64
- [11] 唐電, 林宣, 貴金屬塗覆鈦陽極的形貌、失效與壽命的分析, 貴金屬, 1988, 9 (2) 14~20
- [12] 張招賢, Ir,Ta氧化物塗層鈦陽極惡化原因的分析, 稀有金屬快報, 2004, 23 (10) 17~22
- [13] 張招賢, 電解冶金中新型塗層鈦陽極的研究和應用, 廣東有色金屬學報, 1997, 7 (2) 117~124
- [14] K. BRUNELLI, M. DABALA and M. MAGRINI, Cu-based amorphous alloy electrodes for fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry 2002(32)145~148
- [15] X-Z. LI, F-B. LI, Surface characterization and photocatalytic reactivity of innovative Ti/TiO₂ and Ti/PtTiO₂ mesh photoelectrodes, Journal of Applied Electrochemistry 2002 (32) 203~210
- [16] 李保松, 林安, 甘復興, Ti/IrO₂ Ta₂O₅陽極的製備及其析氧電催化性能研究, 稀有金屬材料與工程, 2007, 36 (2) 245~249
- [17] 陳延禧, 電解工程, 天津科學技術出版社, 天津, 1994
- [18] 郭鶴桐, 譚奇賢, 電化學教程, 天津大學出版社, 天津, 2000
- [19] 丁海洋, 馮玉傑, 劉峻峰, 採用迴圈伏安與Tafel曲線比較不同陽極的電催化性能, 催化學報, 2007, 28 (7) 646~650
- [20] 霍春光, 金屬陽極塗層的強化壽命, 氯工業, 1994 (8) 41~44
- [21] 劉樹奇, 佟澤穎, 馬戰國, 張書傑, 金屬陽極塗層評價試驗, 氯工業, 2000 (2) 12~13
- [22] 中華人民共和國化工行業標準HG/T2471-2001
- [23] 楊桂林, 金屬陽極檢測方法的探討, 1994 (8) 44~47
- [24] 張冬梅, 張晶, 金屬陽極四元塗層開發現狀淺析, 氯工業, 2005(9)13~14
- [25] 劉惠章, 陳康寧, 鈦鈿金屬陽極塗層的改進, 氯工業, 1994 (8) 12~15
- [26] 蔡天曉, 鞠鶴, 潘會波, 稀土元素對析氯電位的影響, 氯工業, 2000(12)18~20
- [27] 林紀筱, 王運革, 陳康寧, 含稀土化合物的金屬陽極塗層研究, 氯城工業, 1995 (2) 21~24
- [28] 王清泉, 劉貴昌, 景時, 稀土Ce對鈦基Ru-Ce-Ti塗層陽極電催化性能的影響, 鈦工業進展, 2007, 24 (1) 16~19
- [29] 鄒忠, 李吉力, 丁鳳其, 張文根, 肖勁, 葉紹龍, 劉業翔, 稀土Eu摻雜對金屬氧化物塗層陽極電催化性能的影響, 中國有色金屬學報, 2001, 11 (1) 91~94
- [30] 紀紅, 周德瑞, 周育紅, CeO₂對Ti基RuO₂-SnO₂塗層陽極電催化性能的影響, 稀土, 2004, 25 (6) 41~44