

## 钛基体中离子注入钯的电催化性能

王红森 吴仲达\*

林文廉 丁晓纪

(北京师范大学化学系 北京 100875)

(北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

**摘要** 钛基体在能量 40keV 下, 离子注入  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ . 在 30% 的 KOH 溶液中, 研究了这些电极对氢和氧析出的电催化性能. 结果表明, 离子注入电极的催化活性明显地优于未注入的钛基体, 并随着离子注入剂量的增大, 催化活性增大. 由极化测量求得有关动力学参数. 这些数据表明, 用高剂量钯离子注入的钛电极, 其电化学性能与钯电极相似. 根据 AES 和 XPS 数据, 讨论了注入电极表面的组成.

**关键词** 离子注入, 电催化, 电化学析氢, 电化学析氧

离子注入技术作为材料表面改性的一种手段, 在制备新型电催化材料方面得到广泛重视. Greness 等分别在 W、 $\text{WO}_3$ <sup>[1]</sup>、WC<sup>[2]</sup>、 $\text{RuO}_2$ <sup>[3]</sup> 基体上离子注入  $\text{Pt}^+$ , 并研究这些电极催化析氢或催化甲酸氧化的行为. 结果表明, 离子注入铂电极的催化活性明显优于原基体, 甚至高于平滑的铂电极. Kelly 等<sup>[4,5]</sup> 在钛基体中离子注入  $\text{Ru}^+$  或  $\text{Ir}^+$ , 这些电极对氯的析出也有明显的催化效果.

钯对析氢和析氧反应有很好的催化活性, 但有关钯离子注入电极催化析氢和析氧的行为未见报道. 本工作研究钛基离子注入钯电极, 在质量分数  $w = 30\%$  KOH 溶液中催化析氢和析氧的行为. 并通过俄歇电子能谱 (AES) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对离子注入电极表面元素的组成、价态及注入元素在电极中的分布进行检测.

## 1 实验

**1.1 离子注入** 高纯钛片经机械抛光至镜面光亮. 用有机溶剂除油并清洗干净. 采用金属蒸气真空弧 (MEVVA) 源离子注入机进行离子注入. 注入能量 40keV, 注入剂量  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ , 束流  $35 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 1.2 电化学测量和表面分析

**1.2.1 试剂和溶液** 用分析纯试剂和二次重蒸馏水配制溶液.

**1.2.2 仪器和工作条件** HDV-7C 恒电位仪, DCD-1 低频-超低频函数发生器及 LZ3-204 函数记录仪组成电化学测量系统. 用动电位扫描法测量极化曲线. 扫速  $6 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 离子注入电极为工作电极, 表观面积  $0.25 \text{cm}^2$ , 辅助电极为  $1 \text{cm}^2$  铂片, 参比电极为  $\text{Hg} / \text{HgO} \cdot \text{KOH} (1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ . 电化学测量前, 溶液通入高纯氮除氧.

采用英国 XSAM-800 多功能表面分析仪分析电极表面的组成和价态. 用美国 PHI-610 俄歇电子能谱仪分析注入元素在基体中的深度分布.

## 2 结果与讨论

**2.1 电催化析氢行为** 钛基注钯电极在质量分数  $w=30\%$  KOH 溶液中的循环伏安图见图 1, 并与钛电极和钯电极比较. 图中可见, Pd/Ti 电极的析氢超电势明显低于钛电极, 催化活性介于钯电极和钛电极之间.

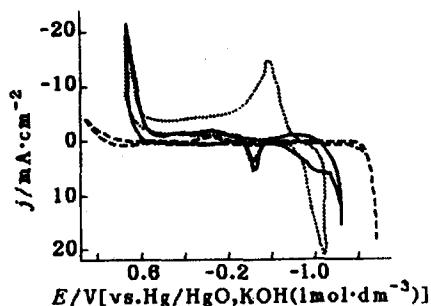


图 1 Ti, Pd, Pd/Ti 电极在 30%KOH 溶液中的循环伏安图  
——Ti, .....Pd, — Pd/Ti (Pd<sup>+</sup>注入剂量  $1 \times 10^{18} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 扫速  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

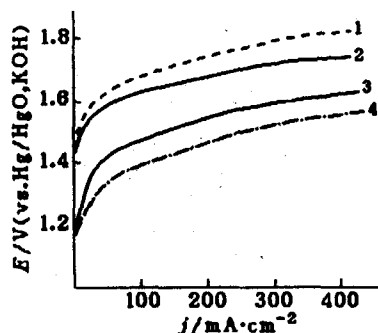
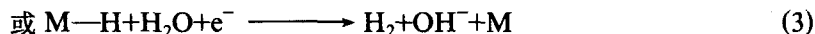


图 2 Ti, Pd, Pd/Ti 电极在 30%KOH 溶液中的阴极极化曲线  
1—Ti; 2—Pd/Ti ( $1 \times 10^{16} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$ );  
3—Pd/Ti ( $5 \times 10^{17} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$ ); 4—Pd

图 2 为慢扫描得到的阴极极化曲线. 图中可见, 随着 Pd<sup>+</sup>注入剂量的增加, 电极的催化活性增大. 当注入剂量为  $5 \times 10^{17} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$  时, 注入电极的催化活性接近 Pd 电极.

根据图 2 作 Tafel 曲线, 求得 Tafel 斜率  $b$ , 截距  $a$ , 表观交换电流密度  $j_0$  和传递系数  $\alpha$ , 列于表 1. 这些数据表明, 钛基注钯电极的性质更接近于钯电极. 由于在碱性溶液中, 氢析出反应的可能步骤为



H<sub>2</sub>O 分子直接放电的活化能较高, 由实验得到的  $b$  值大于 120 mV, 因此, 在 Pd 和 Pd/Ti 电极上, 氢析出反应的速度决定步骤可能是电化学步骤<sup>[6]</sup>.

表 1 Ti, Pd/Ti ( $5 \times 10^{17} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$ ), Pd 电极上氢析出反应的动力学参数 (22℃)

电极	$a$ (mV)	$b$ (mV)	$j_0$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n\alpha$
Ti	800	137	$1.45 \times 10^{-3}$	0.43
Pd/Ti	618	160	$1.54 \times 10^{-1}$	0.37
Pd	550	162	$3.65 \times 10^{-1}$	0.36

表 2 Pd/Ti ( $5 \times 10^{17} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$ ) 电极在不同温度下析出氢求得的交换电流密度

$T / \text{K}$	295	305	315	325
$T^{-1} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	3.39	3.28	3.17	3.08
$j_0 / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.154	0.296	0.537	0.874
$\lg j_0 / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	-0.81	-0.53	-0.27	-0.06

在 22~52℃ 范围内, 测量几种温度下, Pd/Ti 电极析氢的阴极极化曲线, 并求得析氢反应的交换电流密度  $j_0$ , 列于表 2. 利用  $\lg j_0 - T^{-1}$  作图, 得到线性关系. 根据  $E = -2.303R \left[ \frac{\partial \lg j_0}{\partial (T^{-1})} \right]$  计算出 Pd/Ti 电极催化析氢反应的活化能  $E = 46.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 这一

数值与由电子转移步骤控制的反应活化能值相当<sup>[7]</sup>.

**2.2 电催化析氧行为** 图3为Ti, Pd/Ti, Pd电极在30% KOH溶液中的阳极极化曲线. 从图中可以看出, 当钯的注入剂量低于 $1 \times 10^{16} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ 时, 对钛电极上的析氧过程没有明显影响. 可是, 当钯注入剂量为 $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ 时, 电极的催化活性接近于钯电极. 从Tafel曲线得到的动力学参数列于表3. 这些数据同样可以说明, 在高注入剂量下, 离子注入电极的性质与钯电极相似. 钛基体表面性质的变化可能与大量钯原子掺入 $\text{TiO}_2$ 中, 使电极表面由半导体性质转为导体性质有关<sup>[8]</sup>.

表3 Pd和Pd/Ti ( $5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ ) 电极上,  
氧析出反应的动力学参数 (22℃)

电极	$a$ (mV)	$b$ (mV)	$j_0$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$nx$
Pd/Ti	900	167	$4.08 \times 10^{-3}$	0.36
Pd	850	167	$8.13 \times 10^{-3}$	0.36

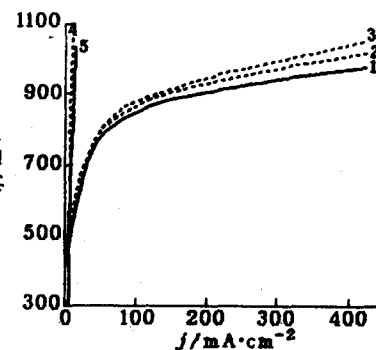


图3 Pd, Pd/Ti, Ti电极在30% KOH溶液中的阳极极化曲线 (22℃)  
1—Pd; 2—Pd/Ti ( $1 \times 10^{18} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ );  
3—Pd/Ti ( $5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ );  
4—Pd/Ti ( $1 \times 10^{16} \text{Pd}^+ / \text{cm}^2$ ); 5—Ti

**2.3 离子注入电极的稳定性** 将离子注入电极进行长时间阴极极化, 并用AES分析极化前后注入元素在电极中的浓度变化, 结果表明, 在阴极极化过程中, 注入元素不会损失, 只是有部分向近表面和深层扩散[见图4(a)、(b)]. 注入电极的析氢超电势随着极化时间和极化次数增加, 开始略有降低, 后来趋于稳定. 可是, 钛基注钯电极作为阳极使用时, 其催化活性随着极化时间增加而降低, 最后活性消失. AES分析结果表明, 注入的钯被氧化腐蚀进入溶液是电极活性降低的主要原因[见图4(c)].

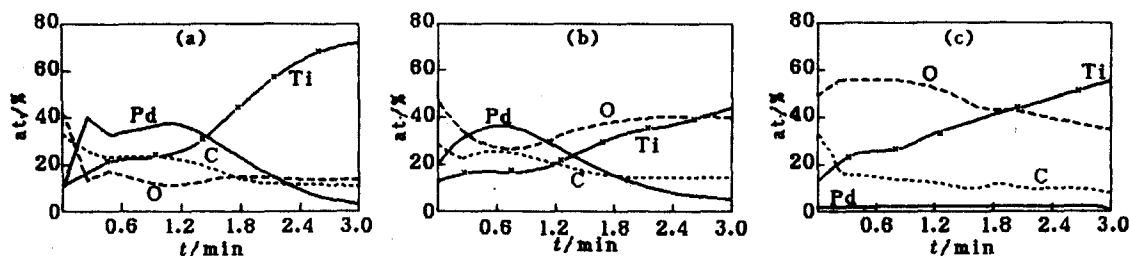


图4 用AES分析极化前后, 各元素在离子注入电极中的浓度-深度分布 ( $\text{Pd}^+$ 注入剂量  $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ )  
(a) 极化前; (b) 三个月内, 间断阴极极化, 扫描50次以上; (c) 连续阳极极化, 扫描11次.  $t$ 为 $\text{Ar}^+$ 刻蚀时间

**2.4 Pd/Ti电极的表面分析** 图4是AES分析的结果. (a)为极化前注入电极表面各元素的浓度-深度分布. 除有Ti和Pd元素外, 还有C和O元素. 后两种元素在注入过程中难以避免. Pd在注入电极中的浓度-深度分布近似Gauss分布. 其出现两个浓度峰, 是由于不同电荷态的钯在相同电场下加速, 获得的能量不同所引起的. 在一定的深度范围内, 钯原子的相对百分含量高于钛, 因而它能显著改变基体表面的电化学性质. 图4(b)表明, 经长时间阴极极化后, Pd在注入电极中的分布发生一些变化. 正好说明离子注入是热力学非平衡过程, 处在较高能量呈亚稳态的原子, 在极化过程中可以克服周围原子的势垒, 迁移到能量较低的位置. 但各种极化条件对各元素深度分布的影响仍有待进一步研究. 图4(c)表明, 离子注入电极, 经一定时间阳极极化后, 注入的钯浓度大幅度降低. 从而催化活性消失.

由 XPS 分析得到, 离子注入电极表面有 Ti, Pd, C, O 元素. 这与 AES 分析结果一致. 在电极的近表面 XPS 分析的结果表明,  $Ti_{2p}$  的  $B. E.$  值为 458.6eV, 与其在  $TiO_2$  中的  $B. E.$  值一致<sup>[9]</sup>. 说明在注入电极的近表面, Ti 以  $TiO_2$  形式存在.  $Pd_{3d}$  的  $B. E.$  值为 335.5eV, 略低于其在 PdO 中的  $B. E.$  值. 但仍可认为在注入电极的近表面, Pd 以 PdO 的形式存在. 经  $Ar^+$  刻蚀一定时间后进行测量,  $Ti_{2p}$  的  $B. E.$  值为 454.7eV, 此值接近于其在 Ti 中的  $B. E.$  值 453.8eV, 说明在一定深处, Ti 大部分以金属态形式存在. 此处  $Pd_{3d}$  的  $B. E.$  值为 336.4eV, 说明 Pd 以 PdO 形式存在.

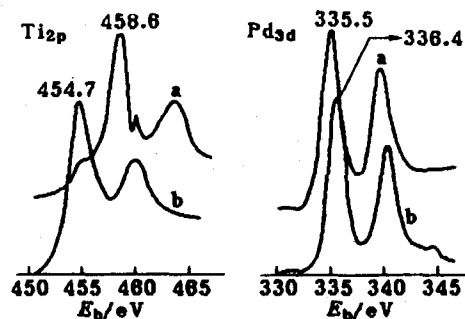


图5 离子注入电极中  $Ti_{2p}$  和  $Pd_{3d}$  的 XPS 谱  
a—在电极的近表面测量; b—约 50nm 处测量

### 参考文献

- 1 Greness, M.; Thompson, M. W.; Cahn, R. W., *J. Appl. Electrochem.*, **1974**, *4*, 211.
- 2 Wolf, G. K.; Spiegel, R.; Zucholl, K., *Nucl. Instrum. Meth.*, **1987**, *B19 / 20*, 1030.
- 3 Wolf, G. K.; Zucholl, K.; Folger, H., *Nucl. Instrum. Meth.*, **1984**, *B1*, 240.
- 4 Kelly, E. J.; Heatherly, D. E.; Vallet, C. E.; White, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 1667.
- 5 Kelly, E. J.; Vallet, C. E.; White, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 2482.
- 6 Pentland, N.; Bockris, J. O' M.; Sheldon, E., *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, *104*, 182.
- 7 Antropov, L. I. 著, 吴仲达, 朱耀斌, 吴万伟译, “理论电化学”, 高等教育出版社, 北京, **1984**, 第431页.
- 8 Schultze, J. W.; Danzfuss, B.; Meyer, O.; Stimming, U., *Mater. Sci. Eng.*, **1985**, *69*, 273.
- 9 Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E., “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Perkin-Elmer Co., Minnesota, **1978**.

## The Electrocatalytic Properties of Palladium Implanted in Titanium Substrates

Wang, Hong-Sen      Wu, Zhong-Da \*

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

Lin, Wen-Lian      Ding, Xiao-Ji

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

**Abstract** The titanium substrates were bombarded with  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ Pd}^+ / \text{cm}^2$  at an energy of 40 keV. The palladium-implanted electrodes were studied with respect to their electrocatalytic properties for the hydrogen and oxygen evolution reactions in 30% KOH solution. Results showed that the implanted electrodes were much more active than the untreated ones and had an increase in electrocatalytic activity with increasing implantation dose. The relative kinetic parameters were obtained by polarization measurements. These values showed that the titanium electrode implanted with high dose of palladium ions was similar to palladium electrode in these electrochemical properties. The surface compositions of implanted electrodes were discussed based on AES and XPS data.