

注入镍离子提高钛阴极催化活性的研究

张季爽* 王蓉晖 吕瑶姣 冯汉明 杨进全

(湖南大学化学化工系, 长沙, 410082)

柳 襄 怀

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

本文研究了注入镍离子的钛电极在 5% NaCl-0.01 mol·dm⁻³ HCl 溶液中 H⁺ 的阴极还原反应。采用电化学方法及 AES, XPS, TEM 等对电极的电化学性质、表面元素分布、化学价态及形貌等进行了分析。发现该类电极对 H⁺ 的还原反应具有比纯 Ti 高得多的催化活性。

研究高活性的催化电极对节约电能有重要意义。提高电极催化活性的方法虽有多种, 但都有明显的缺陷。离子束是实现材料表面改性最有效的手段之一, 是材料科学中极有生命力的新领域, 在微电子学及材料的耐蚀、耐磨和强化方面已卓见成效^[1,2]。高能离子束注入到电极表面, 不仅能引入催化活性元素, 且能造成表面缺陷、偏析与位错等微观结构变化, 形成众多的活性中心, 从而提高电催化活性^[3-4]。离子注入不受相律和化学平衡的限制, 也不受离子源和基体种类的约束, 注入离子的能量和剂量精确可控, 活性元素用量极少(10 μg·cm⁻²), 表层牢固均匀, 耐磨耐蚀, 是开发高活性电极的崭新途径^[5-11]。

离子注入用于催化剂研究是沿着固-气反应和固-液反应两个方向进行的, 后者与电催化有关。Wolf^[12]将 Pt 注入 Fe 中, 在酸溶液中氢的析出速度比 Fe 提高三个数量级, 比光滑 Pt 提高两个数量级。O'Grady^[6,9]和 Wolf^[13]等将 Pt 注入 RuO₂ 中, 电催化氧化甲酸的活性优于纯 RuO₂ 和光亮 Pt, 并具有良好的长期稳定性。其后, 将 Pd, Ru 等注入到 Cu, Fe, C 等电极, 研究 O₂, O₃ 的析出反应^[7], 也取得良好效果。

离子注入研制大表面积催化剂尚有困难, 在设备、技术和理论上均有问题等待解决。今后应着重研究注入离子与基体的科学配合, 以获得最佳催化效果。

本文研究了在 5% NaCl-0.01 mol·dm⁻³ HCl 溶液中, H⁺ 在注入镍离子的钛阴极上的还原反应。利用电化学方法及 AES, XPS, TEM 等表面测试技术分析了电极的电化学性能, 表面元素分布, 表面化学价态和形貌等。是一次新的探索。

实 验

试剂 氯化钠、氯化钾、盐酸、丙酮、无水乙醇等均为 A. R. 试剂。氢氧化钠、冰醋酸为 G. R. 试剂。实验使用二次蒸馏水。电极基体采用工业钛片, 其杂质含量(%): Fe, 0.30, Si, 0.15; C, 0.10; N, 0.05; H, 0.015; O, 0.15。

电极制备 将直径 8 mm, 厚 1.1 mm 的圆形钛片依次经 01, 02, 03, 04, 05 号金相砂纸打磨至镜面, 用无水乙醇、丙酮、二次蒸馏水清洗, 干燥后保存于氩气中备用。

离子注入 采用北京师范大学低能核物理研究所的 400 keV 离子注入机于常温下注入镍离子, 注入能量为 40 keV, 束流 1—2 μA , 注入镍离子剂量分别为: a, 5×10^{15} ; b, 1.4×10^{16} ; c, $2 \times 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$.

电化学测量 采用三电极体系, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 研究介质为 5% NaCl-0.01 mol·dm⁻³ HCl 溶液. 用动电位扫描法测量电极在上述研究体系中的阴极极化曲线. 运用恒电量法测定电极在研究溶液中的微分电容 C_d 、交流阻抗 R_p . 测量在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 进行.

光电子能谱研究 XPS 分析用 VG ESCA LAB-5 谱仪进行, 能量校正为 $\pm 0.1 \text{ eV}$, 分析器通过能量为 20 eV, Ar⁺ 刻蚀速度为 $0.845 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. 采谱与刻蚀交替进行, 系统采谱于磁盘中, 经微机平滑后得 XPS 谱图. AES 分析在北京半导体研究所进行, $E_p = 3 \text{ keV}$, $I_p = 4 \mu\text{A}$, 溅射速率约为 $5.0 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

结果与讨论

AES 分析 AES 图谱表明, 注入镍后电极表面主要组分有 Ti, Ni, O, C 等. 随着注入剂量的增加, 电极表面 Ni 的原子百分含量增加. 注入镍离子的浓度-深度近于 Gauss 分布. 镍的表面浓度和最大浓度分别为: a, 1.54, 2.52; b, 2.29, 5.00; c, 3.11, 7.12%.

XPS 分析 根据电极的 XPS 谱图和 2p 电子的结合能得知, 在电极表面钛原子以 Ti(453.8 eV), TiO(454.7 eV), TiO₂(458.5 eV) 和 TiC(454.8 eV) 等形式存在. Ar⁺ 刻蚀 33 min 后 (距电极表面约 27.9 nm), TiO, TiC 消失, 钛原子以 TiO₂ 及 Ti 形式存在, 且 Ti 为主要成分. 电极表面的镍原子以 NiO(853.7 eV), Ni(852.3 eV), Ti₂Ni(849.8 eV), TiNi(850.7 eV), TiNi₃(851.4 eV) 形式存在. 表明注入的镍离子有少量形成氧化物和钛-镍金属间化合物. 镍离子的浓度-深度分布与 AES 分析一致, 呈 Gauss 分布.

电化学性能研究 以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的动电位扫描速度进行恒电位阴极极化测量, 得到电极在 5% NaCl-0.01 mol·dm⁻³ HCl 溶液中 H⁺ 还原反应的 η - i 极化曲线, 并由此求得 η -lg i 曲线及斜率 b 值, 交换电流密度 i_0 和析氢过电位降低值 $\Delta\eta$ (在 $i = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 与钛电极比较). 另由恒电量法测定电极在上述研究液中的微分电容 C_d 和交流阻抗 R_p , 并由此求得电极真实表面积 $S_{\text{真}}$, 真实交换电流密度 $i_{0,\text{真}}$ 和电极粗糙度 $S_{\text{真}}/S_{\text{表}}$, 它们与镍离子注入剂量 C_i 的关系如表 1 所示.

表 1 电极性能与 Ni 注入剂量的关系

参 数	Ti	a	b	c
$C_i/10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$	0	5	14	20
b/V	0.142	0.143	0.138	0.137
$i_0/10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	1.58	12.6	47.9	104.7
$C_d/10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	6.46	24.8	30.0	40.5
$R_p/\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	54.365	48.136	45.579	42.781
$S_{\text{真}}/\text{cm}^2$	3.23	12.4	15.0	20.23
$i_{0,\text{真}}/10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	4.89	10.2	31.9	51.8
$S_{\text{真}}/S_{\text{表}}$	6.42	24.65	29.82	40.22
$\Delta\eta/\text{mV}$, (与 Ti 比较)	0	121	192	245

由表 1 可知,注入镍离子后,电极的 i_0 , C_d 和 $\Delta\eta$ 明显增大,且随着注入剂量的增加析氢过电位降低愈多,交换电流密度较未注入 Ni 的 Ti 电极提高 1—2 个数量级。确证注入镍离子能显著提高钛电极的催化活性,较大幅度降低析氢过电位,这是因为注入的镍离子是催化活性元素,对析氢反应有明显的催化作用。其次,在注入过程中,高能粒子轰击电极表面,造成表面损伤,形成许多缺陷,导致表面层原子能量升高,同时,电极真实表面积和粗糙度增加,这一结论已由 TEM 分析所证实。通过表 1 和高真空热扩散试验证明,镍离子浓度是提高电极活性的主要因素,而其它因素也有一定作用。

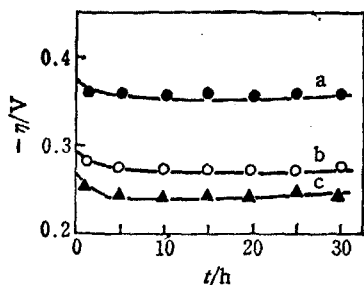


图 1 析氢过电位与极化时间曲线
Ni 注入剂量 ($10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$): a—5, b—14,
c—20; $i = 1 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

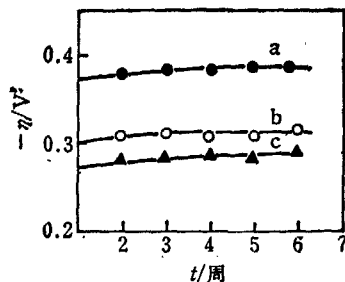


图 2 析氢过电位与放置时间的关系
Ni 注入剂量 ($10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$): a—5, b—14,
c—20; $i = 1 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

从图 1 可知,被测电极用恒电位阴极极化 1 h 后,析氢过电位有所下降,可能是阴极活化使氧化膜还原,催化活性增加所致。其后,析氢过电位基本不变,表明电极在长时间操作下仍能保持较高活性。

图 2 表示注入镍离子的钛电极在氩气中放置两周时,析氢过电位略有增加,此后基本不变,证明电极有良好的稳定性。由于离子注入工艺可准确控制,所以在电极的各种常用修饰方法中,离子注入法具有较高的重现性。

虽然注入镍离子后 R_p 减少,预示耐蚀性有所下降,但比起纯镍 ($R_p \approx 10.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) 和软钢 ($R_p \approx 14.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) 仍有较高的耐蚀性,是值得注意的电极材料。

参 考 文 献

- [1] 高桥胜绪,表面(日),1983,21,537.
- [2] Poate, J. M.; Foti, G.; Jacobson, D. C., "Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams," Plenum Press, New Jersey, 1983.
- [3] Wolf, G. K., Nucl. Instrum. Meth., 1981, 182—183, 875.
- [4] Okada, T., Electrochim. Acta., 1982, 27, 1273.
- [5] Wolf, G. K.; Zucholl, K.; Folger, H.; O'Grady, W. E., Nucl. Instrum. Meth., 1983, 209—210, 835.
- [6] Wolf, G. K.; Zucholl, K.; Folger, H., Nucl. Instrum. Meth., 1984, B229, 240.
- [7] Поплавский, В. В.; Новиков, Г. И.; Ратников, З. В., Ж. прикл. химии, 1986, 5, 995.
- [8] Miranda, R., Vacuum, 1984, 34, 1069.
- [9] Zucholl, K.; Wolf, G. K., Int. Conf. Surface Modif. Metals Ion Beams, Heidelberg, 1984, p.K17.
- [10] Kasten, H.; Wolf, G. K., Electrochim. Acta., 1980, 25, 1581.
- [11] Wolf, G. K., Chem. Ing. Techn., 1982, 54(1), 23.

A Study on Improving the Catalytic Activity of Ti Cathode by Implanting Ni Ions

Zhang, Ji-Shuang* Wang, Rong-Hui Lü, Yao-Jiao

Feng, Han-Ming Yang, Jin-Quan

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082)

Liu, Xiang-Huai

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050)

Abstract

In the present study, Ni ion implanted Ti cathode was used to research for the cathodic reduction of H^+ in 5% NaCl-0.01 mol·dm⁻³ HCl solution. The electrocatalytic property, the distribution of the elements, chemical valencies and the surface morphology of the electrode were determined by electrochemical method and AES, XPS, TEM, etc. techniques. It was found that this electrode showed much higher catalytic activity than the pure Ti did for the reduction of H^+ .