

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0315-04

离子注入对钛电极析氢活性的影响^①

陈范才, 曾建皇, 周海晖, 吴翠兰, 靳九成

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

[摘 要] 研究了离子注入工艺与注入元素对工业纯钛在硫酸和氢氧化钠溶液中析氢活性的影响, 测定了工业纯钛及其注入 Ni^+ , W^+ , Mo^+ , C^+ , Nd^+ 等离子后在硫酸溶液和氢氧化钠溶液中的阴极过程动力学参数。结果表明, 如果选择适当的注入离子和注入工艺, 可以大大提高工业纯钛的析氢活性。注入的离子对提高工业纯钛析氢活性的影响有 $\text{W}^+ > \text{Mo}^+ > \text{Ni}^+ > \text{Nd}^+$ 的规律, 特别是 W^+ 和 C^+ 的重叠组合注入对提高析氢活性效果最为明显, 在硫酸溶液中其 Tafel 关系中的常数 a 降低 470 mV。

[关键词] 离子注入; 析氢活性; 钛

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

由于钛具有优良的耐腐蚀性能, 因此在工业生产中的应用日益广泛。多年来人们一直在寻找各种方法来改善和提高钛的电化学催化活性, 在钛基体上涂复 RuO_2 用作氯碱工业中的析氯活性阳极就是最成功的例子^[1]。近年来采用离子注入技术来改善和提高钛电极在酸性溶液中的催化活性也引起了人们的注意^[2~6]。Wolf 认为离子注入用于催化剂的研究最有价值之处是可在金属表面形成亚稳态的二元或三元合金或金属间化合物, 因此扩大了催化剂的选择范围^[7]。本文作者采用工业纯钛为对象, 通过测量注入 Ni^+ , W^+ , Mo^+ , C^+ , Nd^+ 等离子体的电极在硫酸溶液和氢氧化钠溶液中的阴极过程动力学参数, 研究注入离子对这些参数的影响。

1 试样制备与实验方法

试验材料是厚 1.0 mm 的工业纯钛板, 杂质含量分别为: $\text{Fe} \leq 0.30\%$, $\text{Si} \leq 0.15\%$, $\text{C} \leq 0.10\%$, $\text{N} \leq 0.05\%$, $\text{H} \leq 0.015\%$, $\text{O} \leq 0.20\%$ 。

试样经机械打磨抛光并加工成直径为 9.0 mm 的圆形试片, 用酒精丙酮清洗除油后充氮保存至离子注入。离子注入是在 MEVVA IV 金属离子注入机上进行的。为了提高注入离子在钛表面上的浓度, 采用了多重注入的方式, 即同一种离子分多次注入。注入时离子束流的能量、注入顺序与注入剂量如表 1 所示。

电化学测量用电极的制作: 试片经离子注入

后, 在非注入面用导电银胶将直径 1.5 mm 的铜丝粘接牢固, 然后用环氧树脂封装好, 仅留下注入面作为电极的实验工作面。

电化学测量分别在 1 mol/L 的 NaOH 和 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中(恒温 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$)进行。硫酸和氢氧化钠为 GR 试剂, 用二次蒸馏水配制。使用三室电解池, 辅助电极为 $2\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ 的纯铂片。参比电极为饱和甘汞电极, 并通过盐桥与研究电极连接。采用稳态恒电流测试阴极极化曲线, 测试前及测试过程中溶液始终通以纯氢气饱和。

2 实验结果与讨论

2.1 硫酸溶液中的开路电位—时间关系

各实验电极的开路电位与时间的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出, 工业纯钛的开路电位约在 30 min 后即达到稳定, 随着时间的延长而略有正移(2 000 min 内正移 50 mV)。根据 $\text{Ti-H}_2\text{O}$ 体系的 Φ_{pH} 图^[8] 及其 -0.53 V (vs. SCE) 的临界钝化电位值, 钛在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中正处于 TiO_2 及其水合物的稳定区域。它们具有较高的稳定电位, 可认为是 TiO_2 氧化膜所致, 注入离子的其它电极也具有类似特征。Appleton^[9] 等人发现: 多晶态的高纯钛电极 30°C 时在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 其开路电位在 200 min 后从开始的 -0.25 V 大幅度负移到 $-0.745\text{ V (vs. SCE)}$ 。他认为这是由于电极表面的氧化膜溶解去除并形成一层氢化物所

① [收稿日期] 2000-06-14; [修订日期] 2000-11-01

[作者简介] 陈范才(1951-), 男, 副教授。

表 1 注入离子的顺序种类和剂量

Table 1 Sequence, type and dose of implanted ions

No.	Ion dose of each implantation at different ion beam energy/cm ⁻²					
	1st 70 keV	2nd 40 keV	3rd 20 keV	4th 70 keV	5th 40 keV	6th 20 keV
A1	2 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	8 × 10 ¹⁶ Ni ⁺			
A2	2 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	8 × 10 ¹⁶ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ Mo ⁺	5 × 10 ¹⁶ Mo ⁺	5 × 10 ¹⁶ Mo ⁺
A4	2 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	8 × 10 ¹⁶ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺
C1	1 × 10 ¹⁷ Mo ⁺	5 × 10 ¹⁶ Mo ⁺	5 × 10 ¹⁶ Mo ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	3 × 10 ¹⁶ W ⁺	2 × 10 ¹⁶ Mo ⁺
D1	1.3 × 10 ¹⁷ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ Mo ⁺	3 × 10 ¹⁶ Mo ⁺	2 × 10 ¹⁶ Mo ⁺
D2	1.3 × 10 ¹⁷ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺			2 × 10 ¹⁶ C ⁺
E1	2 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	1 × 10 ¹⁷ Ni ⁺	8 × 10 ¹⁶ Ni ⁺	2 × 10 ¹⁶ Nd ⁺	2 × 10 ¹⁶ Nd ⁺	1 × 10 ¹⁶ Nd ⁺
F1	1.3 × 10 ¹⁷ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	5 × 10 ¹⁶ W ⁺	2 × 10 ¹⁶ Nd ⁺	2 × 10 ¹⁶ Nd ⁺	1 × 10 ¹⁶ Nd ⁺

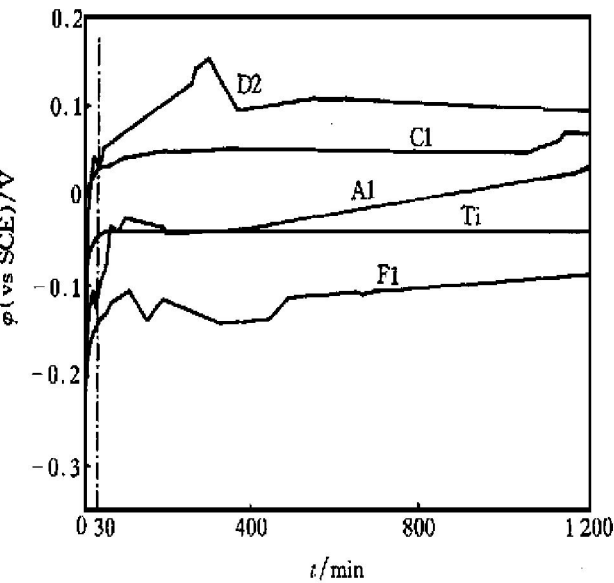


图 1 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中
各电极的开路电位—时间曲线

Fig. 1 Open circuit potential vs time curves for different electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

致。研究中采用的工业纯钛 TA2，因含有较多的氧和铁，可能在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中表面氧化膜不会完全溶解，这使得工业纯钛在硫酸溶液中有更好的耐蚀性。

2.2 离子注入对工业纯钛在硫酸溶液中析氢活性的影响

表 2 列出了离子注入后的工业纯钛电极在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的析氢电化学参数(塔菲尔常数 *a*, *b*)，这些参数都是在稳态恒电流阴极极化曲线上的塔菲尔直线段采用外推法得到的。

从表中可以看出，注入Ni⁺，Mo⁺，W⁺等活性离子后，钛的析氢过电位大大降低。W⁺和C⁺离子的重叠注入，使得*a*值的降低幅度最大，与工业纯

表 2 离子注入电极在 0.5 mol/L
H₂SO₄ 溶液中的电化学参数(恒温 (30 ± 1) °C)

Table 2 Electrochemical parameters for different ion implanted electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution ((30 ± 1) °C)

Electrode	Implanted ions	<i>a</i> /mV	<i>b</i> /mV
A1	Ni ⁺	758	157
A2	Ni ⁺ + Mo ⁺	662	138
A4	Ni ⁺ + W ⁺	583	118
C1	Mo ⁺ + W ⁺	544	114
D1	W ⁺ + Mo ⁺	625	130
D2	W ⁺ + C ⁺	447	100
E1	Ni ⁺ + Nd ⁺	627	125
F1	W ⁺ + Nd ⁺	483	104
Pure Ti		917	161
Pure Ni		813	160

钛相比下降了 470 mV。各种活性离子的注入有利于提高析氢活性，注入离子的不同组合和注入顺序都对析氢活性有重大影响。从表 2 的结果可以看出，析氢活性的顺序为：

$$W^{+} + C^{+} > W^{+} + Nd^{+} > Mo^{+} + W^{+} > Ni^{+} + W^{+} > W^{+} + Mo^{+} > Ni^{+} + Nd^{+} > Ni^{+} + Mo^{+}$$

2.3 离子注入对工业纯钛在氢氧化钠溶液中析氢活性的影响

工业纯钛电极及其经离子注入后的各电极在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中具有形状大致相同的稳态恒电流阴极极化曲线，其形状如图 2 所示。文献[10]指出，钛在碱性介质中非常耐腐蚀，在 1 mol/L 的 KOH 溶液中即自行钝化。图 2 所示的曲线即是这种自钝化体系的阴极极化曲线的典型形状。当阴极极化电流小于 20 μA/cm² 左右时，电位高于 -1.0

V(vs SCE), 极化处于曲线的第 I 段, 这段曲线相当于钛电极表面氧化膜的还原过程; 当阴极电流在 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右时, 极化处于曲线的第 II 段, 此时电流略有增加就引起电位的急剧负移, 此阶段钛的表面状态发生了改变, 表面氧化膜被除去而露出新鲜的纯钛表面或者有钛的氢化物膜的生成; 当电流继续增加, 电位负移至约 -1.3 V (vs. SCE) 以后, 极化处于曲线的第 III 段, 此时极化曲线出现直线段, 并有氢气析出。

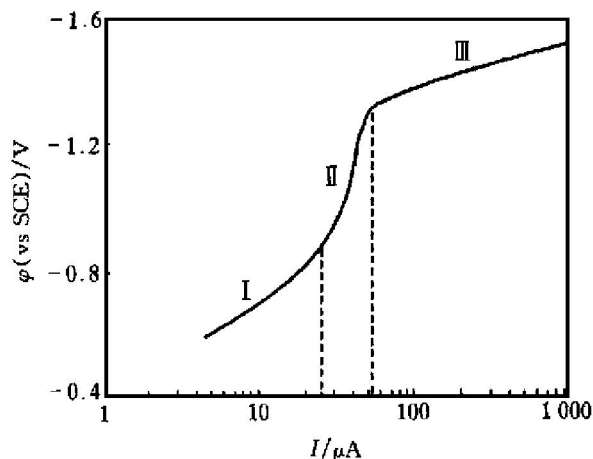


图 2 稳态阴极极化曲线形状示意图

Fig. 2 Stable cathodic polarization curve

综上所述, 显然钛在氢氧化钠中有着与在硫酸中完全不同的阴极电化学行为。对于氢气析出的电化学参数, 可以从负于 -1.3 V (vs. SCE) 的直线段外推求出。表 3 列出了工业纯钛及其注入离子的电极的电化学参数。

从表 3 的数据可以看出, 活性离子的注入也会降低工业纯钛在 NaOH 溶液中的析氢过电位。它们的析氢活性顺序为 $\text{Nd}^+ < \text{Ni}^+ < \text{Mo}^+ < \text{C}^+ < \text{W}^+$ 。多种离子的组合注入有利于析氢催化活性的提高, 它们的析氢活性顺序为

$\text{W}^+ + \text{C}^+ > \text{Ni}^+ + \text{W}^+ > \text{Mo}^+ + \text{W}^+ > \text{W}^+ + \text{Mo}^+ > \text{W}^+ + \text{Nd}^+ > \text{Ni}^+ + \text{Mo}^+ > \text{Ni}^+ + \text{Nd}^+$

W^+ 与 C^+ 离子的组合注入具有最低的 a 值, 这与硫酸中的情况类似, 与工业纯钛相比 a 值下降了 188 mV 。

3 结论

1) 工业纯钛及注入 Ni^+ , W^+ , Mo^+ , C^+ , Nd^+ 等离子后, 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中其表面氧化膜不会完全溶解去除。

2) 工业纯钛及注入离子后在 1 mol/L NaOH 溶

表 3 注入离子电极在 1 mol/L

NaOH 溶液中的电化学参数 ($(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$)

Table 3 Electrochemical parameters for differentiation implanted electrodes in 1 mol/L NaOH solution ($(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$)

Electrode	Implanted ions	a/mV	b/mV
A1	Ni^+	1 371	139
A2	$\text{Ni}^+ + \text{Mo}^+$	1 347	135
A4	$\text{Ni}^+ + \text{W}^+$	1 279	126
C1	$\text{Mo}^+ + \text{W}^+$	1 314	117
D1	$\text{W}^+ + \text{Mo}^+$	1 334	118
D2	$\text{W}^+ + \text{C}^+$	1 259	108
E1	$\text{Ni}^+ + \text{Nd}^+$	1 387	136
F1	$\text{W}^+ + \text{Nd}^+$	1 336	138
Pure Ti		1 447	149
Pure Ni		941	153

液中的阴极极化曲线是属于典型的氧化膜先还原、后析氢的类型。

3) Ni^+ , W^+ , Mo^+ , C^+ 等离子的注入能大大提高工业纯钛在硫酸中的析氢活性。但对提高在氢氧化钠溶液中的析氢活性效果不明显。

4) 在 H_2SO_4 溶液和 NaOH 溶液中 W^+ 和 C^+ 的组合注入对提高析氢活性效果最明显, 在这两种溶液中的注入离子对析氢活性的影响均有 $\text{W}^+ > \text{Mo}^+ > \text{Ni}^+ > \text{Nd}^+$ 的规律。

[REFERENCES]

- [1] FANG Du(方 度), JIANG Lan-sun(蒋兰荪) and WU Zheng-de(吴正德). Chloric Alkali Technology(氯碱工艺学) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990. 56 - 57.
- [2] ZHANG Ji-shuang(张季爽), WANG Rong-hui(王蓉晖), LU Yao-jiao(吕瑶姣), et al. 注入镍离子提高钛阴极催化活性的研究 [J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1991, 49(5): 442- 445.
- [3] JIN Ji-rong, XIE Zhong, LI Jian-ming, et al. Studies of surface composition and electrocatalytic activity of titanium cathodes implanted with Ni^+ [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 51: 35- 40.
- [4] WU Zhong-da(吴仲达), ZHU Xian-jun(朱先军) and WANG Hong-seng(王红森). 离子注入钽的钛电极上硝基苯的电化学还原 [J]. Electrochemistry(电化学), 1995, 1(1): 38- 43.
- [5] Orada T. The effects of surface modification of titanium the absorption rate of hydrogen during cathodic polarization [J]. Electrochim Acta, 1982, 27(9): 1273- 1280.

- [6] McCafferty E and Hubler G K. Electrochemical behavior of palladium-implanted titanium [J]. J Electrochem Soc, 1978, 125(11): 1892– 1893.
- [7] Wolf G K. Ion implantation and catalysis: Electrochemical applications of ion implantation [J]. Nucl Instrum Meth, 1981, 182/183: 875– 885.
- [8] Fokun M N. Trans DIANG Zhen-wei. Application of titanium and its alloys in chemical industry(钛和钛合金在化学工业中的应用) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981. 8– 10.
- [9] Applenton B R, Kelly E J and White C W. Evidence of surface migration and formation of catalytically "inactive" Pt in corrosion studies of Pt⁺ implanted Ti [J]. Nucl Instrum Meth, 1981, 182/183: 991– 999.
- [10] ZHU Zhi-fang(朱祖芳). Corrosion Resistance and Application of Nonferrous Metals(有色金属的耐腐蚀性及其应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. 81– 82.

Effect of ion implantation on hydrogen evolution activity of titanium electrode

CHEN Fan-cai, ZENG Jian-huang, ZHOU Hai-hui, WU Cui-lan, JIN Jiu-cheng
(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University,
Changsha 410082, P. R. China)

[Abstract] The effects of ion implanted process and elements on the activity of hydrogen evolution of industry titanium were studied. The cathodic dynamic parameters of industry titanium implanted with Ni⁺, W⁺, Mo⁺, C⁺ and Nd⁺ in H₂SO₄ solution and in NaOH solution were obtained. The results show that the activity of hydrogen evolution of industry titanium could be improved greatly by suitable implanted ions and process. Especially, the overlap implantation of W⁺ and C⁺ can greatly improve the catalytic activity of hydrogen evolution, and the constant *a* of Tafel equation decreases by 470 mV in H₂SO₄ solution. The order of catalysis hydrogen evolution is W⁺ > Mo⁺ > Ni⁺ > Nd⁺.

[Key words] ion implantation; hydrogen evolution activity; titanium

(编辑 朱忠国)