

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

6

МОСКВА - 1986

УДК 539.1.043:541.135:542.74

СВОЙСТВА НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ СЕРЕБРА

ТАШЛЫКОВ И. С., БОЙКО Е. Б., СЛЕСАРЕНКО О. А., КОМАРОВ Ф. Ф.

С применением методов быстрого ядерного анализа получены данные о составе анодно-поляризованного никеля, динамике повреждения структуры никеля при внедрении ионов серебра с $E=40-50$ кэВ и $\Phi=10^{14}-10^{17}$ см⁻², что позволило интерпретировать результаты изменения электрохимических свойств никелевых электродов. Снижение перенапряжения в реакции выделения кислорода обусловлено появлением серебра в пленках оксида, ослабление эффекта с ростом дозы объясняется образованием выделений серебра при дозах, больших 10^{16} см⁻².

Введение. В настоящее время среди перспективных энергоносителей рассматривается водород, получаемый из воды путем электролиза. Традиционным способом разложения воды является электролиз ее щелочных растворов. В промышленных щелочных электролизерах в качестве материала анода используют никель (или никелированную сталь), так как для него характерно меньшее из неблагородных металлов перенапряжение в реакции выделения кислорода и сравнительно высокое сопротивление коррозии в щелочных средах.

Для активации поверхности никелевых анодов необходимо введение катализаторов. Первые опыты по изучению свойств никелевых анодов, имплантированных ионами серебра [1], показали перспективность данного элемента для повышения активности поверхности анода.

В работе изучалась активность в реакции выделения кислорода никелевых электродов, поверхность которых модифицировалась добавками серебра, вводимыми прямой имплантацией ускоренных ионов Ag⁺. Анализировалось влияние ионно-имплантированного серебра на процессы адсорбции и окисления поверхности никеля, на повреждение структуры и формирование различных типов радиационных дефектов в облученном никеле, на состав имплантированных слоев и механизмы их окисления в процессе электролиза.

Условия экспериментов. Для исследования использовали шайбы поликристаллического никеля и монокристаллы с ориентацией поверхности параллельно плоскости (110). Имплантация ионов серебра в никель проводили при комнатной температуре с $E=40, 47$ и 50 кэВ в интервале доз от 10^{14} до $1,1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Плотности тока ионов серебра составляли при имплантации поликристаллов никеля $0,5-3$, монокристаллов $3-5$ мкА·см⁻². Исследование активности в реакции выделения кислорода проводили в 30%-ном растворе КОН при температуре 80°C в гальваностатическом режиме (2000 А·м⁻²) и путем снятия стационарных поляризационных кривых.

Электрокаталитическую активность никеля в реакции ионизации кислорода изучали в 1 N ($\sim 4\%$) КОН при 25°C , насыщаемом кислородом. Скорость изменения потенциала $0,3$ мВ·с⁻¹. Вспомогательный электрод — никелевый, электрод сравнения — водородный в том же растворе.

Исследование влияния имплантации ионов серебра на адсорбцию кислорода и окисление поверхности никеля в щелочной среде проводили в 1 N КОН при 20°C путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью 10 мВ·с⁻¹ в области потенциалов $-0,2-1,55$ В относительно водородного электрода в том же растворе.

Элементный анализ поверхности электродов до и после электрохимических испытаний, а также дефектообразование в ионно-имплантированных монокристаллах никеля изучали с применением метода резерфордского

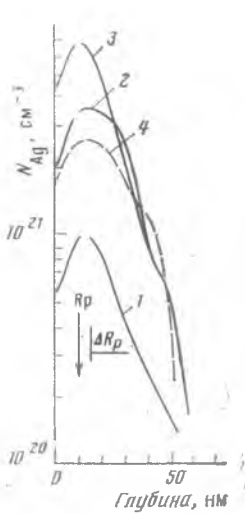


Рис. 1

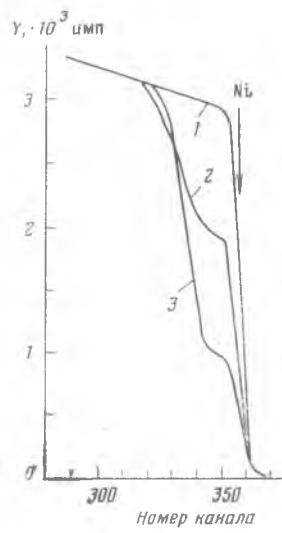


Рис. 2

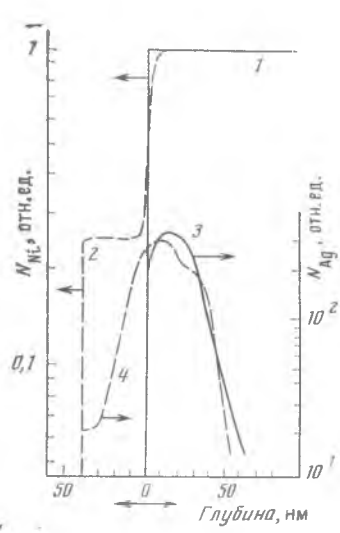


Рис. 3

Рис. 1. Профили распределения серебра, имплантированного с $E=50$ кэВ в никель с дозой, см^{-2} : 1 — $2,9 \cdot 10^{15}$; 2 — $9,7 \cdot 10^{15}$; 3 — $1,6 \cdot 10^{16}$ ($E=40$ кэВ); в оксид никеля 4 — $2 \cdot 10^{16}$

Рис. 2. Энергетические спектры ионов гелия с $E_0=2,0$ МэВ, рассеянных ($\theta=150^\circ$) от: 1 — никеля, 2 — никеля после термического окисления на воздухе (400°C , 15 мин); 3 — никеля, имплантированного ионами серебра с $E=50$ кэВ, $\Phi=9,7 \cdot 10^{15}$ см^{-2} ($\phi_1=60^\circ$) после анодной поляризации в 30%-ном КОН

Рис. 3. Состав поверхности никеля, имплантированного ионами серебра с $E=50$ кэВ, $\Phi=9,7 \cdot 10^{15}$ см^{-2} : 1 — по никелю, 2 — по серебру; 3 — после анодной поляризации (2, 4) по никелю и серебру соответственно

обратного рассеяния (ОР) ионов гелия в сочетании с каналированием, что позволило дополнительно определить долю атомов серебра, находящихся в решетке никеля в замещающих положениях. Энергия ионов гелия в различных экспериментах была 0,5–2,0 МэВ. Энергетическое разрешение применявшихся детектирующих систем составляло 22, 15 и 1,5 кэВ, что обеспечило разрешение по глубине от 15–20 до единиц нм. Состав оксидных слоев по никелю рассчитывался путем сравнения выхода (Y) на спектрах ОР в области соответствующих энергий ионов, рассеянных от исходного и окисленного никеля с учетом изменения тормозной способности оксида [2].

Структура и состав поверхности ионно-имплантированного никеля. Изучение физических процессов, сопутствующих имплантации в никель ионов серебра, таких, как образование радиационных нарушений, формирование определенных типов дефектов в поврежденном слое, представляется важным для понимания механизмов воздействия имплантированного серебра на каталитические свойства никелевых анодов. Знание состава поверхности электродов, распределения и перераспределения по глубине имплантата в процессе работы электродов принципиально важно для интерпретации результатов опытов, для выяснения механизмов окисления поверхности в различных условиях.

На рис. 1 представлены профили распределения серебра, имплантированного в никель (кривые 1–3) и в поверхность предварительно окисленного нагревом на воздухе никеля (кривая 4). Для всех использованных энергий ионов серебра и средних доз ($<10^{16}$ см^{-2}) характерно приемлемое соответствие экспериментально определенных и теоретически рассчитанных пробегов и страгглингов пробегов ионов серебра в никеле (при $E=50$ кэВ $R_p \approx 11$ нм, $\Delta R_p \approx 5$ нм [3]). Лишь при высоких дозах имплантации ($\Phi > 10^{16}$ см^{-2} , $E=40-50$ кэВ), из-за распыления никеля и насыщения слоевого содержания Ag, его концентрация приблизительно неизменна, начиная с поверхности до R_p .

Анализ энергетических спектров ОР, приведенных на рис. 2, кривые 1 и 2, позволил установить, что на поверхности никеля при термическом

окислении (400°C , 15 мин) формируется слой NiO толщиной до 40 нм с меняющимся по глубине составом на границе оксид — металл. Анодная поляризация ионно-имплантированного никеля приводит к образованию оксида, состав которого, как следует из полученных данных, может варьироваться в зависимости от экспериментальных условий. Например, спектры ОР на рис. 2, кривые 1 и 3, свидетельствуют об образовании оксида, в котором состав по никелю соответствует $x=0,25$. В разных условиях анодной поляризации никелевых анодов, имплантированных ионами серебра, были получены значения x от 0,25 до 0,4. Заметим, что переменный состав оксидов на анодно-поляризуемом никеле отмечали также в [4].

Сравнение спектров ОР образцов, имплантированных серебром, а также после их испытания в качестве анодов, позволило установить механизм окисления в щелочных растворах никеля, легированного серебром. При этом с учетом нерастворимости в термодинамически равновесных условиях серебра в никеле [5] сигнал от серебра был использован в качестве метки. Приведенные на рис. 3 кривые показывают, что на поверхности анодно-поляризованного никеля образуется пленка оксида с содержанием никеля $x=0,25$ (кривая 2). Рост пленки является результатом миграции никеля наружу сквозь слой оксида, аналогично термическому окислению никеля [6], при этом некоторая часть серебра также мигрирует наружу, распределяясь по всему оксидному слою (рис. 3, кривая 4). Механизм роста оксида и характер перераспределения имплантированного серебра качественно подобны при анодной поляризации электродов с разным количеством введенного имплантата (в интервале доз от $\sim 10^{15}$ до $\sim 4 \cdot 10^{16}$ см^{-2}). Поверхность ионно-имплантированных анодов характеризуется повышенной коррозионной стойкостью. Например, за время проведения 2-дневного цикла испытаний потери серебра за счет растворения поверхностного оксида, в который оно имплантировалось, составили 30—50%, тогда как для имплантированных без предварительного термического окисления электродов в сопоставимых условиях они не превышали нескольких процентов.

Повреждение структуры никеля при имплантации ионов серебра изучалось методом ОР в сочетании с каналированием. Характер изменения осевых спектров и накопление с дозой дефектов типа межузельных атомов и их скоплений обсуждались в [7]. Здесь же отметим, что линейная в логарифмических координатах зависимость повреждения от дозы имеет наклон <1 . Это свидетельствует о том, что значительная доля дефектов типа смещенных из узлов атомов никеля отжигается. Вместе с тем отсутствие «колена» на осевых спектрах [8] определенно означает, что вторичные дефекты типа дислокаций в имплантированных слоях не формируются.

Экспериментально определенная зависимость деканалирования анализирующих ионов гелия в имплантированных кристаллах не соответствует ожидаемой, как если бы в поврежденном слое имелись только дефекты типа междоузельных атомов и их скоплений. В отсутствие дислокаций дефектами, на которых увеличивается деканалирование ионов гелия по мере роста их энергии, могут быть искажения решетки вокруг мелких выделений имплантата (зон Гинье — Престона) [9]. Образование выделений серебра в никеле при их перемещивании атомами отдачи установлено в [10, 11].

Определено, что при дозах $5 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{16}$ см^{-2} в замещающих положениях находится 80 и 20% имплантированного серебра соответственно. Высокая степень замещения в никеле не растворимого в равновесных условиях серебра при имплантации небольших доз подтверждает справедливость правила Суда [12] и свидетельствует о образовании метастабильного твердого раствора замещения в поверхностном слое никеля. Снижение замещающей фракции при высоких дозах внедряемого серебра объясняется увеличением повреждения структуры никеля, а также образованием выделений серебра. Следует отметить, что в никеле, имплантированном ионами серебра с $E=150$ кэВ и дозой 10^{17} см^{-2} , доля атомов серебра в узлах достигает 80% [13].

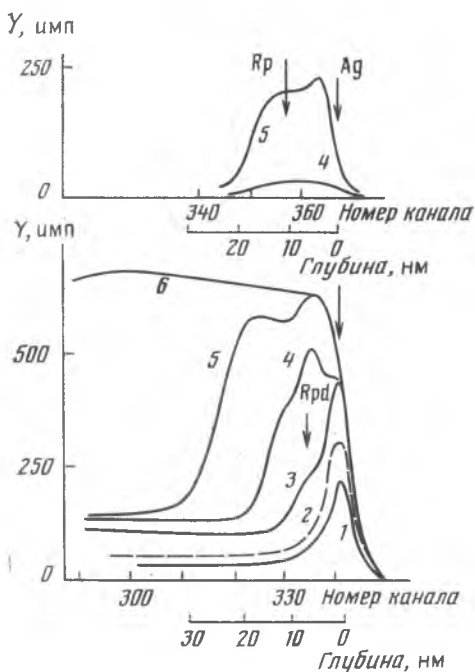


Рис. 4

Рис. 4. Осевые энергетические спектры ОР ионов гелия с $E_0=2,0$ МэВ, рассеянных ($\theta=99^\circ$, $\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=81^\circ$) от никеля: 1 — исходного; 2–5 — имплантированного ионами серебра с $E=40$ кэВ дозами 10^{14} , $5 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1,1 \cdot 10^{17}$ см^{-2} соответственно; 6 — спектр от неориентированного кристалла. На вставке сигнал от серебра

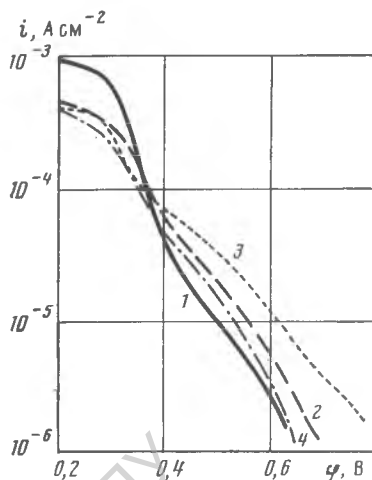


Рис. 5

Рис. 5. Поляризационные кривые ионизации кислорода в 1N KOH при 25°C и скорости изменения потенциала $3 \cdot 10^{-4}$ В \cdot с $^{-1}$ на никеле: 1 — исходном, 2, 3 — имплантированным ионами серебра с $E=47$ кэВ дозами 10^{15} и $5,3 \cdot 10^{15}$ см^{-2} соответственно; 4 — имплантированного ионами серебра с $E=47$ кэВ и $\Phi=3 \cdot 10^{15}$ см^{-2} и бора с $E=120$ кэВ и $\Phi=3 \cdot 10^{17}$ см^{-2}

Пространственное распределение повреждений определялось в условиях высокого глубинного разрешения ($\Delta t=5$ нм). Спектры ОР, приведенные на рис. 4, показывают, что при невысоких дозах внедренных ионов Ag^+ преимущественно растет поверхностный пик дефектов (кривые 2 и 3). Лишь при $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} на осевом спектре ОР дополнительно формируется максимум на глубине $\sim 0,7R_p$ (кривая 4 на рис. 4). При увеличении Φ до $1,1 \cdot 10^{17}$ см^{-2} образуется полностью разупорядоченный слой толщиной 5–6 нм. Замечено, что с ростом дозы имплантации толщина поврежденного слоя увеличивается, что объясняется накоплением нарушений на хвостах профилей дефектов аналогично утолщению с дозой аморфизованного слоя в полупроводниках [14].

Электрохимические свойства имплантированного никеля. Ионно-лучевое легирование никеля серебром оказывает значительное влияние на его электрохимическое поведение в водно-щелочных растворах. Активность никелевого электрода в реакции выделения кислорода (плотность анодного тока при перенапряжении 0,5 В) повышается на 2–3 порядка, что эквивалентно снижению перенапряжения выделения кислорода на 200–300 мВ при плотности тока 10 – 20 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-2}$.

Результаты измерения активности никеля и никеля, имплантированного серебром с различными дозами, представлены в таблице. В области невысоких плотностей тока перенапряжение выделения кислорода на модифицированном никеле на 320–340 мВ ниже, чем на исходном. При плотности анодного тока 10^4 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ перенапряжение выделения кислорода на модифицированном никеле на 250–360 мВ ниже, чем на исходном материале. Дозовая зависимость активности имеет максимум в области 3 – $9 \cdot 10^{15}$ см^{-2} . Снижение активности при $\Phi > 10^{16}$ см^{-2} может быть связано с изменением состояния внедренного серебра (образование выделений).

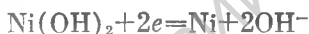
Количество серебра, 10^{15} см ⁻²	Перенапряжение (В) при плотности тока, А·м ²		Количество серебра, 10^{15} см ⁻²	Перенапряжение (В) при плотности тока, А·м ²	
	1000	10 000		1000	10 000
0	0,70	0,80	10	0,38	0,53
2,8	0,36	0,49	29	0,38	0,53
8,7	0,38	0,44	14	0,40*	—

* При плотности тока 2000 А·м⁻².

Ионное легирование никеля серебром приводит также к увеличению активности в реакции ионизации кислорода (рис. 5). Введение серебра в поверхность никеля вызывает значительное увеличение ее активности в реакции восстановления кислорода в области более высоких потенциалов (0,5–0,8 В) и практически не оказывает влияния в области потенциалов 0,3–0,4 В.

Анализ поляризационных кривых показывает, что при увеличении потенциала выше 0,3 В плотность тока падает настолько, что реакция выходит из-под диффузионного контроля. Заметное изменение активности на разных электродах наблюдается при потенциалах выше 0,4 В, поэтому такое изменение активности не может быть связано с переходом диффузионной кинетики в электрохимическую.

Отсутствие зависимости активности электродов в реакции восстановления кислорода от потенциала в области ниже 0,35 В может быть связано с тем, что при потенциалах ниже 0,35 В процесс протекает на неокисленной поверхности электрода, а при более положительных потенциалах — на поверхности, покрытой фазовым слоем оксида. Согласно [15], в 0,1 N KOH пику окисления поверхности по реакции



соответствует потенциал 0,28 В. Это значение довольно близко к значению потенциала, при котором начинает сказываться влияние внедренно серебра.

Увеличение активности никеля в реакции восстановления кислорода наблюдалось также в работе [16] на образцах, легированных серебром методом термодиффузионного насыщения, и на образцах, полученных методом горячего прессования смеси порошков никеля и серебра. Авторами этой работы было также показано, что предварительное окисление никеля, легированного серебром, увеличивает активность в реакции ионизации кислорода, в то время как предварительное окисление исходного никеля приводит к снижению активности. Авторы [16] считают, что повышение активности системы никель — серебро по отношению к реакции ионизации кислорода связано с внедрением серебра в окисел никеля, действие которого, подобно действию введенных в него ионов лития, вызывает понижение уровня Ферми и снижает энергию ионизации кислорода.

Последнее, таким образом, подтверждает высказанное выше предположение о том, что изменение активности ионно-легированной серебром поверхности никеля в реакции восстановления кислорода при потенциалах выше 0,35 В может быть связано с протеканием процесса на поверхности, покрытой оксидом. При потенциалах ниже 0,35 В реакция протекает на поверхности неокисленного никеля, в котором влияние серебра практически не сказывается.

Были проведены исследования влияния имплантации ионов серебра на адсорбцию кислорода и окисление поверхности никеля в щелочной среде. Циклические потенциодинамические поляризационные кривые никеля, легированного серебром ($E=40$ кэВ, $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) в 1 N KOH при 20° С, обсуждались в [17]. В диапазоне потенциалов $-0,2-1,35$ В происходит увеличение токов как адсорбции кислорода на никеле, так и его десорбции по сравнению с исходным, что свидетельствует о повышении обратимости процесса адсорбции кислорода. В диапазоне потенциалов 0,9–1,55 В поведение исходного и модифицированного никеля различается

еще значительнее. Более четко разделяются пики окисления поверхности никеля и появляется третий пик, связанный, по-видимому, с окислением внедренного серебра. Замечено, что высоты пиков окисления существенно зависят от предварительной обработки модифицированного никеля катодной или анодной поляризацией током плотностью 50—100 А·м⁻². Катодная поляризация в течение 1—5 мин при указанных плотностях тока подавляет процессы окисления, обуславливающие появление всех трех пиков. По своим свойствам в процессе выделения кислорода такой электрод практически не отличается от исходного никеля. Анодная обработка, напротив, активизирует процессы окисления поверхности модифицированного никеля. При этом в большей степени активируются процессы, которые обуславливают появление и преимущественный рост первого пика окисления.

Выводы. Показана эффективность имплантации малых количеств серебра для повышения электрокаталитической активности поверхности никеля в реакциях выделения и ионизации кислорода.

При использованных энергиях ионов величина снижения анодного перенапряжения в реакции выделения кислорода начинает уменьшаться, начиная с дозы $\sim 9 \cdot 10^{15}$ см⁻², что связывается с образованием выделений внедренного серебра и снижением его замещающей доли.

Содержание никеля в оксиде, формирующемся при анодной поляризации, зависит от условий поляризации и колеблется от 0,4 до 0,25, что можно объяснить различной степенью гидратации оксида. Анодное окисление имплантированного никеля происходит за счет преимущественной миграции атомов никеля на поверхность сквозь оксидный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akano U., Davies J. A., Smeltzer W. W. et al. Effect of ion implantation on the oxygen overpotential of Ni anodes.— Nucl. Instruments Methods, 1981, v. 182, p. 986.
2. Mayer J. W., Rimini E. Ion Beam Handbook for Material Analysis. N. Y., 1977.
3. Буренков А. Ф., Кожаров Ф. Ф., Кумаров М. А. и др. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: Гос. ун-т, 1980, с. 153.
4. Иванова А. М., Сальников Л. А., Тимофеева Л. П. и др. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите.— Электрохимия, 1985, т. 21, вып. 10, с. 1287—1292.
5. Guertler W., Bergmann A. Studien am Dreistoffsystem Silber — Kupfer — Nickel.— Z. Metallkd., 1933, v. 25, p. 53—57.
6. Kofstad Per. Defects and transport properties in oxides and sulfides. Proc. JIMIS — 3 (1983): High Temperature Corrosion Transaction of the Japan Institute of Metals, Supplement. Tokyo, 1983, p. 1—11.
7. Ташлыклов И. С., Кожаров Ф. Ф., Бойко Е. Б. Динамика повреждения монокристаллов никеля при внедрении ионов серебра.— В кн.: Тез. докл. XV Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1985, с. 103.
8. Ташлыклов И. С., Аль-Тамими З., Грант В. Дефектообразование в никеле при имплантации ионов Ag.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Ч. 2. Минск, 1984, с. 113—114.
9. Quere Y. Dechanelling of fast particles by lattice defects.— J. Nucl. Mater., 1974, v. 53, p. 262—267.
10. Guzman L., Scotoni I. Ion mixing in the Ag—Ni and Fe—Sn systems.— In: Surface Engineering. Dordrecht, 1984, p. 84—95.
11. Tsar B. Y., Mayer J. W. Supersaturated metastable Ag—Ni solid solutions formed by ion beam mixing.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 389—392.
12. Sood D. K., Dearnaley G. Ion implanted surface alloys in nickel.— Red. Eff., 1978, v. 59, p. 157—162.
13. Buene L., Poate J. M., Jacobson D. C. et al. Laser irradiation of nickel syngle crystals.— Appl. Phys. Lett., 1980, № 4, p. 358—387.
14. Tashlykov I. S. Disorder dependence of ion implanted GaAs on type of ion.— Nucl. Instrum. Meth., 1982, v. 203, № 1—3, p. 523—526.
15. Гу Лин Ин, Шумилова Н. А., Багоцкий В. С. Адсорбция и ионизация кислорода на никеле в щелочи.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 4, с. 460—466.
16. Шумилова Н. А., Жугаева Г. В. Ионизация кислорода на серебре, никеле и композициях никель — серебро в щелочных растворах.— В кн.: Топливные элементы. Кинетика электродных процессов. М.: Наука, 1968, с. 138—160.
17. Ташлыклов И. С., Кожаров Ф. Ф., Слесаренко О. А. и др. Влияние имплантации ионов серебра на адсорбцию кислорода и окисление поверхности никеля.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Гос. ун-т, 1985, с. 317—320.