

# ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БССР

---

---

СЕРЫЯ  
ХІМІЧНЫХ НАВУК

№ 4

Асобны адбітак



---

Мінск 1987

О. А. СЛЕСАРЕНКО, Е. Б. БОЙКО, Е. В. КОТОВ, И. С. ТАШЛЫКОВ,  
В. В. ПОПЛАВСКИЙ, И. М. ЖАРСКИЙ

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ПЛАТИНЫ

Ионная имплантация в металлы вызывает в последние годы повышенный интерес как инструмент направленного изменения физико-химических свойств их поверхностей. До настоящего времени наибольшее число исследований химических эффектов ионной имплантации, обобщенных в обзорах [1—3], относилось к изучению воздействия ионного легирования на коррозионную стойкость металлов. Гораздо меньше работ было посвящено влиянию имплантации на электрокаталитическую активность электродных материалов [4]. Результаты исследования имплантации ионов платины в титан [5, 6] продемонстрировали значительное увеличение электрокаталитической активности последнего в реакции катодного выделения водорода и в анодных процессах выделения хлора и кислорода.

В представляемой работе изучалось влияние имплантации низкоэнергетических ( $E=10$  кэВ) ионов платины на электрохимические свойства титана.

Имплантацию ионов платины в титан проводили на ускорителе с электронскровым источником ионов [7]. Титановые образцы перед имплантацией механически полировали алмазными пастами до зеркального блеска, после чего в течение 10—15 с стравливали верхний слой в 2% HF для удаления, насколько это возможно, поверхностного оксида. После имплантации никакой дополнительной обработки образцов не проводили. Рабочим раствором служила 2н.  $H_2SO_4$  при температуре 25 °С. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный насыщенный электрод. Все потенциалы относятся к потенциалу этого электрода.

Количество платины, содержащееся в титане после имплантации и поляризационных измерений, определяли методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с энергией  $E_0=700$  кэВ. Энергетическое разрешение спектрометра составляло 20 кэВ.

При погружении исследуемых образцов в рабочий раствор потенциал быстро смещается в положительную область, причем тем быстрее и в большей степени, чем выше доза внедренной примеси. Это согласуется с результатами работы [5] и обусловлено тем, что платина в титане играет роль катодной добавки, облегчая его переход в пассивное состояние.

На рис. 1 представлены потенциодинамические поляризационные кривые для исходного титана и титана, модифицированного платиной дозой  $5 \cdot 10^{19}$  м<sup>-2</sup>.

Анодное окисление поверхности имплантированного титана на первом цикле анодно-катодной развертки характеризуется двумя пиками в области 0,3—0,4 и 1,2—1,4 В. Первый, как и в случае чистого титана, связан с доокислением титановой поверхности и переходом ее в пассивное состояние, второй может быть обусловлен окислением атомов платины, находящихся в оксиде титана по реакции



Сдвиг этого пика на 0,4—0,6 В по сравнению с чистой платиной связан, вероятно, с тем, что окислению подвергаются атомы платины, находящиеся внутри материала электрода, а процессы окисления лимитируются диффузией, как это отмечалось в [8] для палладия, внедренного в

оксид титана. На последующих циклах первый пик отсутствует, а второй растягивается в «колесо». Внедрение ионов платины в титан приводит также к существенному увеличению активности последнего в реакции выделения кислорода.

Катодная часть поляризационных кривых характеризуется значительным снижением водородного перенапряжения, причем активность возрастает тем в большей степени, чем выше доза внедренной платины. В области потенциалов  $-0,2$ — $0,0$  В появляется четко выраженный пик

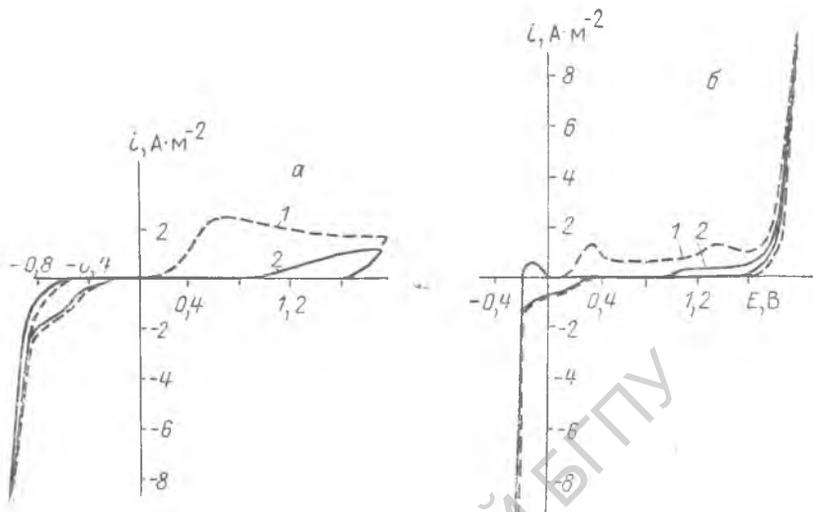


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые для титана (а) и титана, имплантированного платиной дозой  $5 \times 10^{19}$  м $^{-2}$  (б): 1 — первый цикл развертки, 2 — установившиеся значения токов

ионизации адсорбированного водорода, характерный для металлов платиновой группы. Адсорбция водорода, протекающая в области потенциалов  $0,2$ — $-0,2$  В, накладывается, по-видимому, на процесс восстановления платины, на что указывает также более чем пятикратное превышение количества электричества, идущего на процессы восстановления в области до  $-0,2$  В, над количеством электричества, идущего на ионизацию адсорбированного водорода.

Поляризационные кривые выделения водорода на исходном титане и титане, имплантированном платиной дозой  $5 \cdot 10^{19}$  м $^{-2}$  на начальном этапе испытаний и спустя 5 ч катодной поляризации током  $1000$  А·м $^{-2}$ , изображены на рис. 2. В начальный период поляризации активность имплантированного титана более чем на четыре порядка выше, чем исходного, коэффициент  $\nu$  в уравнении Тафеля составляет  $0,03$  против  $0,154$  В для исходного титана. В процессе катодной поляризации происходит повышение перенапряжения на ионно-легированном электроде и снижение перенапряжения на исходном титане, что приводит к постепенному сближению поляризационных кривых. Однако кратковременной поляризации небольшим ( $1$ — $10$  А·м $^{-2}$ ) анодным током и даже просто перерыва в электролизе достаточно, чтобы полностью или почти полностью восстановить высокую активность ионно-легированного титана в реакции выделения водорода.

Влияние продолжительной катодной поляризации ионно-легированной поверхности титана на состояние платины в поверхностном слое исследовалось методом резерфордовского обратного рассеяния. Спектры обратного рассеяния от легированной поверхности титана до и после катодной поляризации представлены на рис. 3. Анализ спектров показывает, что в результате катодной поляризации до  $60\%$  платины теряется с поверхности электрода. Снижение выхода сигнала от титана

на поверхности, а также увеличение выхода от кислорода свидетельствует о том, что в процессе катодной поляризации происходит нарастание на поверхности ионно-легированного титана слоя оксида переменного состава, который, возможно, содержит также гидратную воду. Отсутствие сдвига пика от платины на спектрах, снятых в условиях различной геометрии, однозначно указывает на то, что оставшаяся платина сконцентрировалась на самой поверхности титана. Аналогичные результаты о накоплении платины на поверхности электрода в про-

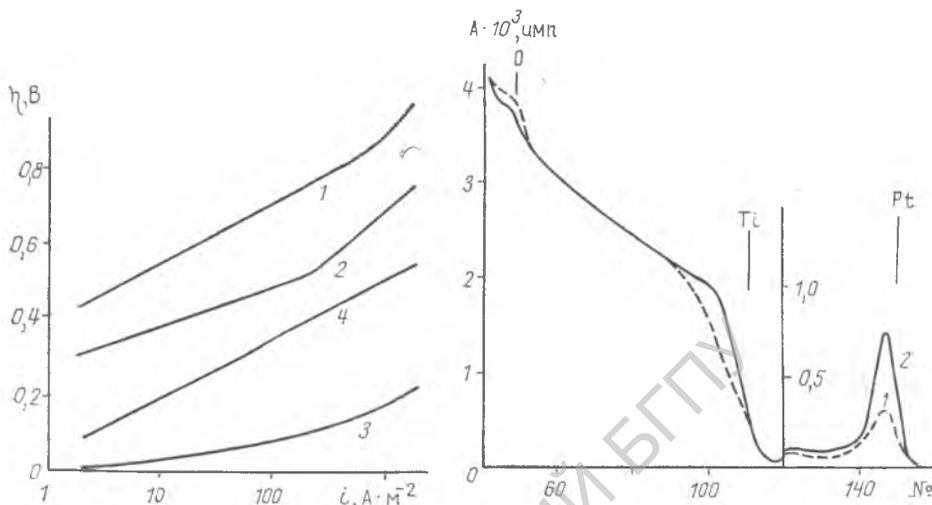


Рис. 2. Квазистационарные поляризационные кривые выделения водорода на титане в начальный период поляризации (1), после 5 ч катодной поляризации при  $i=1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  (2), на титане, имплантированном платиной, при  $\Phi=5\cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$  в начальный период поляризации (3), спустя 5 ч поляризации (4)

Рис. 3. Энергетические спектры ионов гелия с  $E=0,7 \text{ МэВ}$ , рассеянных ( $\theta=160^\circ$ ) от титана, имплантированного платиной, с  $\Phi=5\cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ : 1 — до катодной поляризации, 2 — спустя 5 ч поляризации током  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  (A — выход, № — номер канала)

цессе потенциостатической поляризации были получены в [5] методами резерфордовского обратного рассеяния и электронной микроскопии. Повышение водородного перенапряжения на ионно-легированном платиной титане в процессе катодной поляризации связывалось авторами [5] с переходом платины в «неактивное» состояние.

Результаты наших исследований, а также данные [9] о влиянии наводороживания титана и платинированного титана на водородное перенапряжение позволяют сделать вывод о том, что изменение активности ионно-легированного титана так же, как и исходного, обусловлено накоплением в поверхностном слое электродов водорода. Тот факт, что в процессе катодной поляризации происходит увеличение содержания кислорода, не противоречит предположению о накоплении в поверхностном слое титана водорода и его решающем вкладе в изменение перенапряжения выделения водорода. При этом активность титанового электрода не зависит от характера и степени легирования исходного материала и определяется, по-видимому, процессом переноса электрона через гидридный слой.

### Summary

An influence of  $\text{Pt}^{+}$ -ion implantation on the electrochemical properties of titanium has been studied. It is shown that  $\text{Pt}^{+}$ -ion implantation increases the hydrogen and oxygen evolution reaction rates by three to four orders of magnitude. However, hydrogen evolution reaction activity is decreased with a time, which is seemingly due to the hydrogen absorption in titanium.

## Литература

1. Байрамов А. Х. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1982. Т. 9. С. 139—172.
2. Wolf G. K. // Topics in Current chemistry. 1979. Vol. 85. P. 1—88.
3. Гусева М. И. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 4. С. 27—50.
4. Поплавский В. В., Новиков Г. И., Ратников Э. В. // ЖПХ. 1986. Т. 59, № 5. С. 995—1005.
5. Appleton B. R., Kelly E. J., White C. W. et al. // Nuclear Instr. Meth. 1981. Vol. 182/183. P. 991—999.
6. Grant W. A. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1976. N 28. P. 127—140.
7. Поплавский В. В., Леонов В. С., Бутылин Б. А. // Химия и хим. техн. Минск, 1984. Вып. 19. С. 52—54.
8. Schultze J. W., Danzfuss B., Meyer O., Stimming U. // Surface modification of Metals by ion beams. Heidelberg, 1984. Lauzanne—N. Y., 1985. P. 273—282.
9. Цодиков В. В., Данилкин В. А., Якименко Л. М. и др. // Защита металлов. 1972. Т. 8, № 4. С. 446—448.

*Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова,  
НИИ прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко БГУ  
им. В. И. Ленина*

*Поступила в редакцию  
29.08.86*

УДК 666.117.9

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ