

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК БССР

АВТОРСКИЙ ОТТИСК



31-Й ГОД ИЗДАНИЯ

Том XXXI, № 9

1987

ФИЗИКА

УДК 539.1.043 : 541.135

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

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ
ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО НИКЕЛЯ*(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)*

Никель, обладающий высокой коррозионной стойкостью в растворах щелочей и сравнительно хорошей каталитической активностью в реакции выделения кислорода, широко используется как анодный материал в водно-щелочном электролизе. В имеющихся публикациях о влиянии имплантации ионов ряда элементов на анодное перенапряжение никелевых электродов [1—3] не обсуждаются свойства оксидных слоев на поверхности никеля, образующихся при его анодной поляризации. В то же время известно [4], что при потенциалах выше +0,2 В по щелочному водородному электроду поверхность никеля покрыта оксидным слоем, на котором и происходит выделение кислорода. Каталитические свойства электродов и ресурс их работы полностью определяются свойствами анодного оксида. Таким образом, исследование механизмов роста, а также состава и толщины оксидного слоя важно для разработки электрокатализаторов на основе никеля.

В настоящей работе представлены результаты исследования состава поверхности никелевых электродов, имплантированных ионами платины и серебра, после анодной поляризации. Выбор легирующих примесей обусловлен следующими причинами. С одной стороны, серебро и платина — традиционные каталитические добавки, которые используются при изготовлении электродов и устойчивы в растворах щелочей. С другой стороны, серебро практически нерастворимо в никеле в термодинамически равновесных условиях, а платина образует с никелем непрерывный ряд твердых растворов замещения [5]. Поэтому можно было ожидать различного поведения имплантированных примесей в процессе образования анодного оксида. При использовавшихся энергиях и дозах имплантированное серебро частично преципитирует [6], что позволило использовать сигнал от серебра в качестве метки при выяснении механизма анодного оксидирования.

Изучались электроды из поликристаллического никеля, имплантированные ионами Ag^+ и Pt^+ с $E=9, 30, 40$ и 50 кэВ и $D=10^{15} \div 4 \cdot 10^{16}$ см^{-2} . В ряде опытов серебро и платина вводились в поверхность электродов техникой атомного перемешивания ионами Ag^+ с $E=60 \div 100$ кэВ. Анодная поляризация имплантированных электродов проводилась током 200 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 5 ч в 30% -ном КОН при $T=353$ К и путем снятия стационарных поляризационных кривых в интервале токов $0,1 \div 2000$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Элементный состав поверхности образцов определялся методом резерфордского обратного рассеяния (ОР) ионов He^+ с $E_0=0,7$ и 2 МэВ. Энергетическое разрешение детектирующих систем в 20 и 15 кэВ в сочетании с оптимизацией геометрии опытов обеспечивало разрешение по глубине в никеле от 15 до 7 нм. В сравнительных экспе-

риментах использовался никель, термически оксидированный на воздухе при $T=720$ К в течение 15 мин.

При оксидировании никеля на воздухе при $T>670$ К образуется оксид никеля NiO [7]. Для проведения анализа состава оксидного слоя с помощью ОР используют правило Брэгга аддитивности тормозной способности среды сложного состава. Имеются сообщения о возможных отклонениях от правила Брэгга для оксидов и других соединений с газами. Состав оксидного слоя на поверхности термически оксидированного никеля, определенный из спектров ОР (рис. 1, кривая 3), отвечает фор-

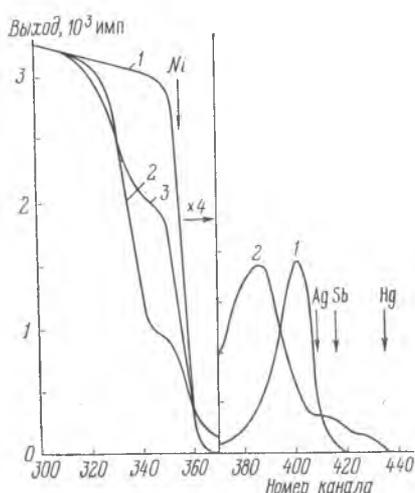


Рис. 1. Энергетические спектры ОР ионов He^+ с $E_0=2,0$ МэВ ($\theta=150^\circ$, $\varphi_1=65^\circ$, $\varphi_2=69^\circ$) от никеля: 1 — имплантированного ионами Ag^+ с $E=50$ кэВ, $D=2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$; 2 — после анодной поляризации; 3 — термически оксидированного никеля ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=30^\circ$)

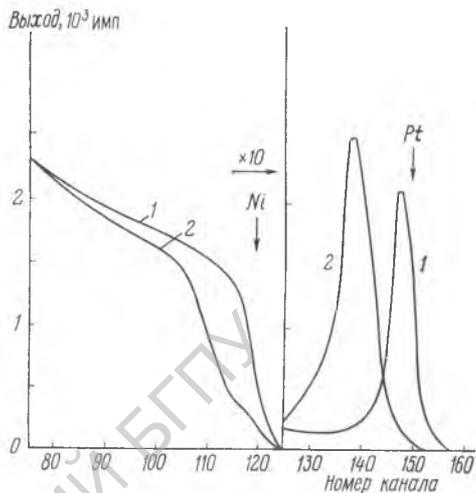


Рис. 2. Энергетические спектры ОР ионов He^+ с $E_0=700$ кэВ ($\theta=160^\circ$) от никеля: 1 — имплантированного ионами Pt^+ с $E=9$ кэВ, $D=3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=20^\circ$); 2 — после анодной поляризации ($\varphi_1=60^\circ$, $\varphi_2=62^\circ$)

муле NiO, и толщина его составляет 40—45 нм, что совпадает с расчетными значениями для величины параболической постоянной роста $2,0$ нм $^2 \cdot \text{с}^{-1}$ из [7]. В пределах точности эксперимента не обнаружено отклонения от правила Брэгга при определении состава в системе Ni—O.

Ионная имплантация серебра в никель, как было обнаружено ранее в [1], приводит к существенному снижению анодного перенапряжения. Спектры ОР (рис. 1, кривые 1, 2) отражают особенности формирования анодного оксида на поверхности никеля, имплантированного серебром. Анодная поляризация приводит к образованию на поверхности никеля оксидированного слоя. На сигнале от никелевой матрицы появляется ступенька (рис. 1, кривая 2). Соотношение выходов от Ni в оксиде и в монолите позволяет определить композиционный состав оксидного слоя, который существенно отличается от состава термического оксида никеля и отвечает формуле $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 1$), что согласуется с результатами [8]. Толщина слоя гидроокиси для поляризованного образца (рис. 1) составляет около 40 нм, ширина границы оксидированный слой — металл ~ 10 нм. Для разных образцов оксидный слой составлял 30—50 нм. При повторных электрохимических испытаниях слой оксида заметно не утолщается. Сдвиг пика серебра в сторону меньших номеров каналов, что соответствует выходу сигнала от примеси с большей глубины образца (рис. 1, кривая 2), указывает на то, что слой оксида формируется преимущественно за счет диффузии атомов никеля наружу сквозь оксидный слой аналогично механизму термического окисления [9]. «Хвост» сигнала от серебра в области каналов 390—408 свидетельствует

о том, что легирующая примесь частично входит в состав оксида с переменной по его толщине концентрацией, ее значение на поверхности оценивается в 2%. Небольшие пики на спектрах ОР в области номеров каналов >400 отражают осаждение на поверхность электродов в процессе электрохимических испытаний малых количеств ($<10^{14}$ см $^{-2}$) тяжелых металлов, предположительно сурьмы и ртути, которые входят в состав электролита в качестве сопутствующих примесей.

Электрокаталитические свойства электродов, имплантированных ионами платины, практически не отличались от свойств исходных никелевых анодов. Энергетические спектры ОР (рис. 2) позволяют объяснить полученный результат. Вследствие нарастания при анодной поляризации слоя гидроксида никеля на никеле путем диффузии его атомов наружу имплантированная платина оказывается захороненной под оксидным слоем и не входит в его состав. Об этом свидетельствует сдвиг сигнала от платины в область меньших номеров каналов (рис. 2, кривая 2).

Толщина слоя гидроксида составляет 15—20 нм. Замечено, что потери серебра в электролит для различных образцов составляли 5÷30%, а содержание платины в имплантированных образцах остается после испытаний неизменным.

Установленное различие в поведении серебра и платины, введенных в никель ионной имплантацией, при анодном оксидировании является причиной различной электрокаталитической активности модифицированного никеля в анодной реакции выделения кислорода.

Авторы выражают благодарность В. В. Поплавскому и Е. В. Котову за содействие в проведении опытов.

Summary

The surface composition of anodically polarized silver and platinum ion-implanted nickel electrodes were studied by means of Rutherford backscattering spectroscopy. It was found that the anodic oxide consisted of $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 1$). Anodic oxidation of nickel occurs due to outdiffusion of Ni atoms through the hydroxide layer. Implanted silver partly penetrates into the anodic oxide whereas platinum is completely buried beneath the oxide layer.

Литература

1. Asano U., Davies J. A., Smeltzer W. W. et al. // Nuclear Instruments and Methods. 1981. Vol. 182-183. P. 986—990.
2. Thompson D. A., Asano U., Davies J. A., Smeltzer W. W. // Ion Implantation into Metals. Oxford, New York, 1981. P. 46—54.
3. Дэвис Д. А., Ташлыков И. С., Томпсон Д. А. // Труды XI Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 1982. С. 417—421.
4. Дасоян М. А. Химические источники тока. Л., 1969. 587 с.
5. Благородные металлы / Справочник под ред. Е. М. Савицкого. М., 1984. 592 с.
6. Wang P., Thompson D. A., Smeltzer W. W. // Nuclear Instruments and Methods. B. 1985. Vol. 7-8. P. 97—102.
7. Graham M. J., Cohen M. J. // J. Electrochem. Soc. 1972. Vol. 119. P. 879—882.
8. Иванова А. М., Сальников Л. А., Тимофеева Л. П., Фаворская Л. О. // Электрохимия. 1985. Т. 21, вып. 10. С. 1287—1292.
9. Kofstad P. // Proc. JIMIS-3 (1983): High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement. Tokyo. 1983. P. 1—11.

НИИ прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко

Поступило 17.09.86