

低碳钢基体中离子注入镍和钼的电催化活性

吴仲达* 李松栲 林文廉 丁晓纪

(北京师范大学化学系, 北京 100875) (北京师范大学低能核物理研究所)

关键词: 离子注入 电催化 电化学析氢 电极

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, 因而它是实现材料表面改性最有效的方法之一。自 Grenness 等^[1]发现注铂的钨电极, 对 H^+ 还原的电催化性能与纯铂接近之后, Wolf 等^[2-4]将注入的 Pt/RuO₂、Pt/C、Pt/WC 电极用于 H^+ 、O₂ 的电化学还原及甲酸^[5]的电化学氧化, 其催化活性和稳定性均优于光滑的纯铂电极, Thompson 等^[5]在钛基上注铂, 用于催化析氢也得到类似的效果。近期文献报导, 用热处理或电沉积方法制备的 Ni-Mo^[6]、Ni-Mo-V 合金电极有很低的析氢超电势。本工作采用离子注入法, 将镍和钼离子注入低碳钢基体中, 研究此电极在质量分数 $w = 30\%$ 的 KOH 溶液中的析氢电催化行为并将其性能与离子束混合电极进行比较。

1 实验

采用金属蒸汽真空弧 (MEVVA) 源离子注入装置产生强流脉冲金属离子束, 在低碳钢基体上依次注入镍和钼, 注入剂量为 1×10^{16} 离子 $\cdot cm^{-2}$, 注入能量为 46 keV。

用日本 X650 扫描电镜配合电子探针显微分析 (EPMA) 仪做表面成分分析, 用英国 XASM-800 多功能表面分析仪作 X 射线光电子能谱 (XPS)。

电化学测量装置由 HDV-7C 恒电位仪, DCD-1B 低频-超低频函数发生器, LZ3-204 函数记录仪组装而成。用作基体的低碳钢, 除 Fe 外含有 C = 0.06%、Cr = 0.007%、Ni = 0.01%、Mo = 0.008%、Si = 0.06%、Mn = 0.04%、P = 0.002%。试样的表观面积为 1 cm², 注入前经机械抛光和化学处理。参比电极为 Hg/HgO, KOH (1 mol $\cdot L^{-1}$), 辅助电极为铂片, 测量温度 25 ± 1 °C; 溶液由分析纯 KOH 和三次重蒸馏水配制。

2 结果与讨论

2.1 注入元素的表面分布

低碳钢基体上注入镍和钼离子后, 其表面元素的相对含量示于图 1, 根据分析, 镍和钼在电极表面的平均含量为 2~4 at%。但由 XPS 分析的结果表明, 它们在离电极表面不同深度的浓度分布是不均匀的。图 2 表示钼的浓度与注入深度的关系。从图可以看出, 钼在外表面

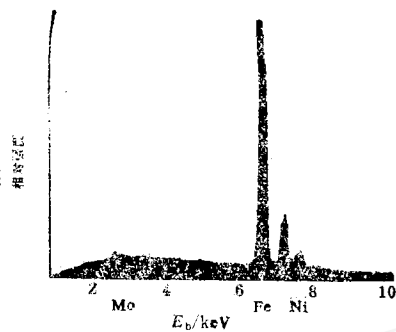


图1 低碳钢基体注入Ni和Mo的EPMA图
Fig.1 EPMA of Ni and Mo implanted mild steel substrate

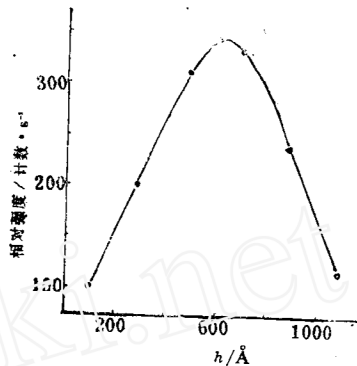


图2 钼在低碳钢中的深度分布
Fig.2 Distribution of implanted Mo in the mild steel
更正: 横轴中600、1000应为400、600

的浓度很低, 随深度增加, 浓度增大, 并出现最大值, 然后钼的浓度又随深度增加而减小, 近似高斯分布。镍的浓度分布也有类似规律。

2.2 电催化性能

低碳钢基体注入镍、钼后, 其阴极析氢超电势明显降低。在30 wt% KOH溶液中测量, 电流密度为 $20 \sim 60 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时, 氢超电势为 $130 \sim 160 \text{ mV}$ 。此值大大低于低碳钢基体的相应值(见图3)。且电极的稳定性好, 经反复电解, 氢超电势基本恒定。

2.3 与离子束混合电极比较

据Wolf等报导^[2], 在C基体上溅射Pt, 再用 Ar^+ 离子束轰击的电极, 其催化性能优于离子注入的Pt/C电极, 而在WC基体上溅射Pt, 再用 Kr^+ 离子束轰击的电极, 其催化性能较离子注入的Pt/WC电极差。我们采用瑞士UTT400高真空镀膜设备, 在相同表现面积的低碳钢基体上进行真空镀膜。先镀一层 100 \AA 的镍, 再镀一层 100 \AA 的钼, 并将制得的电极, 用剂量为 1×10^{16} 离子 $\cdot \text{cm}^{-2}$, 能量为 100 keV 的 Ar^+ 离子束轰击, 然后在30wt%KOH溶液中测量其电催化性能。结果表明, 用离子束混合的电极其催化性能优于低碳钢基体, 但较离子注入镍、钼的电极差(见图3), 就电化学稳定性而言, 离子束混合电极和离子注入电极一样, 均优于真空镀膜电极。

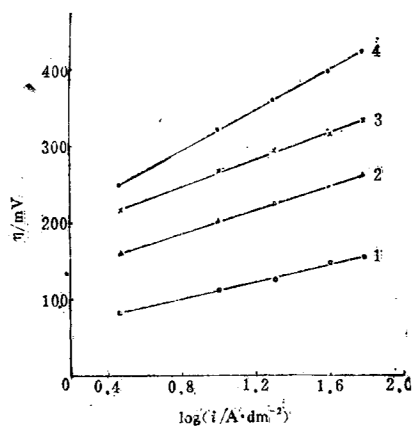


图3 阴极极化曲线 (30 wt% KOH, $25 \pm 1^\circ \text{C}$)
Fig.3 Polarization curves of the cathode in 30 wt% KOH at $25 \pm 1^\circ \text{C}$
1. Ni and Mo implanted mild steel
2. Ni implanted mild steel
3. Ar^+ ion beam mixed sample
4. mild steel.

2.4 XPS 谱

关于离子注入电极和离子束混合电极催化性能的差别, Wolf 等对 Pt/WC 电极曾作解释。他们认为通过离子束混合一层 Pt 到 WC 基体中去, 将引起较大的 Pt 原子簇的形成, 故其催化性能与金属 Pt 接近。但离子注入 Pt, 可产生非常小的 Pt 原子簇, 它们能和基体相互作用, 从而提高其催化活性。

本工作在离子注入电极表面分别测量了 Ni 原子的 $2p$ 和钼原子的 $3d$ XPS 谱(图 4 和 5)。Ni $_{2p_{3/2}}$ 实测的电子结合能(B.E.)为 854.9 eV。此值与标准谱对比, 其 B.E. 值发生了位移。观测的表现氧化数为 2。实测的 Mo $_{3d_{5/2}}$ XPS 谱为两个宽峰, 用计算机拟合得到其中 1G 和 3G 的结合能分别为 227.25eV 和 231.5eV。Mo 原子的表现氧化数分别为 0 和 3。但 Fe $_{2p_{3/2}}$ 的 B.E. 值, 离子注入前后基本相同。

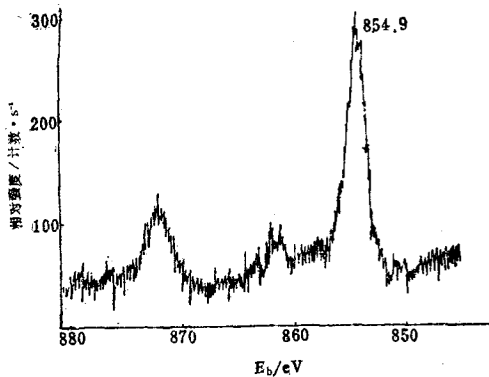


图 4 Ni $_{2p}$ 的 XPS 谱

Fig. 4 The XPS spectrum of Ni $_{2p}$

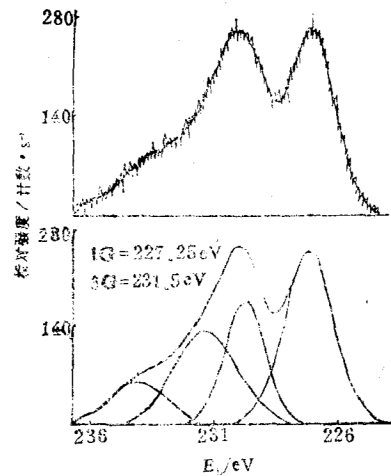


图 5 Mo $_{3d}$ 的 XPS 谱

Fig. 5 The XPS spectrum of Mo $_{3d}$

从以上结果可以认为, 在低碳钢表面注入镍和钼之后, 注入离子和基体金属之间及被注入的金属离子之间可能发生某种程度的相互作用, 从而使离子注入电极具有电催化性质。又由于基体中与注入离子发生相互作用的原子仅为一小部分, 故测得的 B.E. 值未显示明显变化也是可能的。

参 考 文 献

- 1 Grenness M, *et al.* *J. Appl. Electrochem.*, 1974, 4: 211
- 2 Wolf G K, *et al.* *Nucl. Instr. Meth.*, 1983, 209/210: 835; 1987, B19/20: 1030
- 3 Takahashi K, *et al.* *Nucl. Instr. Meth.*, 1981, 182/183: 1009
- 4 Kasten H, *et al.* *Electrochim. Acta*, 1980, 25: 1581
- 5 Thompson N G, *et al.* *Ion Implantation Metallurgy*. Preece C.M. and Hirvonen J. K. Editors, Metallurgical Society of AIME, New York, 1980.181
- 6 Brown D E, *et al.* *Electrochim. Acta*, 1984, 29: 1551

THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL AND MOLYBDENUM IMPLANTED IN MILD STEEL SUBSTRATES

Wu Zhongda* Li Songmei

(Department of Chemistry Beijing Normal University, Beijing 100875)

Lin Wenlian Ding Xiaojie

(Institute of Low Energy Nuclear Physics Beijing Normal University, Beijing)

ABSTRACT

Ion implantation method was used for the doping of mild steel substrates with Ni and Mo. The mild steel was bombarded with 1×10^{16} ions $\cdot \text{cm}^{-2}$ of Ni and Mo. The resulting catalysts were tested with respect to their activity for the electrochemical H^+ -reduction. The results indicate that implanted mild steel exhibit low hydrogen overvoltage (130~160mV, 20~60A $\cdot \text{dm}^{-2}$ in 30 wt% KOH at 25°C) and excellent stability. The Ni and Mo bombardments lead to a much more active in comparison with untreated mild steel. Ion beam mixing is less effective than ion implantation in this case. By XPS the shifts of electron bonding energies for Ni_{2p} and Mo_{3d} were observed for implanted mild steel with respect to the corresponding Ni and Mo. The electrocatalytic activity of implanted substrates was explained provisionally by an interaction between implanted metals in mild steel.

Keywords: Ion implantation, Electrocatalysis, Electrochemical hydrogen evolution, Electrode