

и аппаратов в целом, эксплуатировавшихся в водородосодержащих атмосферах при входном давлении 1,2 МПа и рабочей температуре 610°С.

Эффективность промышленных аппаратов была ниже расчетной для идеального аппарата на 10 – 15%, что обусловлено неучитывавшимися эффектами, связанными с газодинамическими процессами в аппарате.

Водородные мембранные аппараты с диффузионными элементами трубчатого типа. Основой мембранного аппарата этого типа являются капилляры диаметром 2,5 – 1,2 мм с толщиной стенки 0,1 мм, что позволяет использовать исходное сырье высоких параметров.

В аппаратах применялось исходное сырье (75% H₂ + 25% N₂) под давлением 10,0 МПа. Выходное давление особо чистого водорода равнялось 0,4 МПа, рабочая температура – 400 – 450°С.

Время эксплуатации этих водородных мембранных аппаратов составило более 6 тыс. ч. После 3,6 тыс. ч работы аппаратов наблюдались случаи разгерметизации капиллярных трубок в месте их крепления в трубчатой решетке и в теле диффузионных элементов, что, по правилу, было обусловлено неконтролируемыми изменениями режимов эксплуатации. Длительная эксплуатация аппаратов позволила накопить опыт текущего ремонта мембранных аппаратов с диффузионными элементами трубчатого типа.

Для надежной эксплуатации сплавов типа В, как показал опыт эксплуатации, решающее значение имеют режимы нагрева и охлаждения диффузионных элементов до рабочей температуры и отклонения от штатного режима.

Таким образом, опыт промышленной эксплуатации водородных мембранных аппаратов с диффузионными элементами флажкового и трубчатого типа подтвердил техническую и экономическую целесообразность широкого внедрения водородной мембранной технологии в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в металлургии, для производства особо чистого водорода, используемого при отжиге электротехнических и нержавеющей сталей.

Л и т е р а т у р а

1. Гольцов В.А. Водород в металлах. — В кн.: Вопросы атомно-водородной энергетики и технологии. — М.: Атомиздат, 1978, вып. 1, с. 193.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Атомно-водородная энергетика
и технология, 1987, вып. 1, с. 36 – 37.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ КАТОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В.В. Поплавский, Э.В. Ратников, Б.А. Бутылин, Г.И. Новиков

Перспективным направлением модификации электрокаталитических свойств поверхности электродных материалов является применение метода ионной имплантации, отличающегося неравновесностью, универсальностью, специфичностью и другими особенностями взаимодействия ускоренных ионов с веществом. Изменение поверхностных свойств является следствием структурных и фазовых превращений, индуцируемых имплантацией [1].

В данной работе изучается влияние имплантации ионов титана, ванадия, хрома, железа, кобальта, никеля, циркония, молибдена, серебра, вольфрама, иридия и платины на каталитическую активность поликристаллического графита МПГ-6 и стеклоуглерода СУ-20 в процессе электрохимического выделения водорода. В силу высокой химической стойкости, достаточно хоро-

шей электропроводности и сравнительно низкой стоимости углеродные материалы являются перспективными для использования в качестве электродов в топливных элементах и электролизерах, а также широко применяются как носители металлических катализаторов. С другой стороны, такая система представляет собой своеобразную модель для изучения эффектов ионной имплантации, поскольку в равновесных условиях d-переходные металлы совершенно нерастворимы в углероде и в области низких концентраций металла не вступают в химическое взаимодействие с углеродом в твердой фазе [2].

Имплантация ионов проведена при ускоряющем напряжении 10 кВ в интервале доз $6 \cdot 10^{12} - 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Модифицированные поверхностные слои исследовались с применением методов вольтамперометрии в 1 М

H_2SO_4 и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Установлено, что отличительной особенностью ионно-легированных поверхностей является аномально высокая адсорбционная способность по отношению к водороду. К примеру, на циклических потенциодинамических кривых углеродных материалов, легированных ионами серебра, имеют место пики тока, обусловленные адсорбцией и десорбцией водорода, хотя само серебро водород не хемосорбирует. Вследствие высокой адсорбционной способности облегчается процесс разряда ионов водорода на поверхности электрода, что приводит к снижению водородного перенапряжения. Наглядно это представлено на катодных поляризационных кривых (рис. 1), снятых в области высоких плотностей тока j , представляющих интерес для целей промышленного электролиза. Электрокаталитическая активность поверхности для $j \leq 3 \text{ кА/м}^2$ существенно превышает активность немодифицированной углеродной поверхности и зачастую гладкой поверхности переходных металлов. По мере повышения плотности тока идет постепенное накопление адсорбированного водорода на поверхности материала, препятствующее доступу ионов водорода из раствора к катоду, что ведет к возрастанию перенапряжения. Особенно сильно проявляются оба эффекта на стеклогуглероде, легированном ионами железа, а эффект накопления водорода — на стеклогуглероде, легированном ионами титана. Адсорбционная способность возрастает с увеличением содержания имплантированного металла. Анализ поляризационных кривых в области $j \leq 100 \text{ А/м}^2$ показывает, что величина предлогарифмического множителя в тафельской зависимости для реакции выделения водорода на модифицированных имплантацией материалах близка к 0,03. Это может указывать на то, что реакция идет без замедления стадии разряда ионов водорода, а одной из наиболее вероятных лимитирующих стадий реакции является рекомбинация водородных атомов либо диффузия [3].

Обнаружено, что выдержка образцов в течение длительного времени при комнатной температуре приводит к постепенному изменению их свойств. Активность поверхности исследуемых материалов после старения коррелирует с активностью переходных металлов и в большинстве случаев остается также высокой. Причем она существенно повышается для области высоких плотностей тока в электролизере (рис. 1, б).

Изучение электронной структуры поверхности образцов показало, что имплантированные атомы переходных металлов находятся в метастабильных состояниях, отличающихся аномально высокой степенью незаполненности валентных электронных уровней. В спектрах фотоэлектронов, возбужденных с остовных уровней имплантированных атомов металлов, наряду со спектральными линиями, соответствующими металлическому состоянию, имеются линии сравнимой интенсивности с более высо-

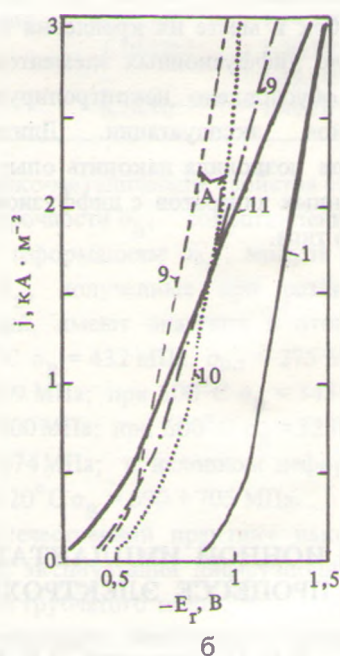
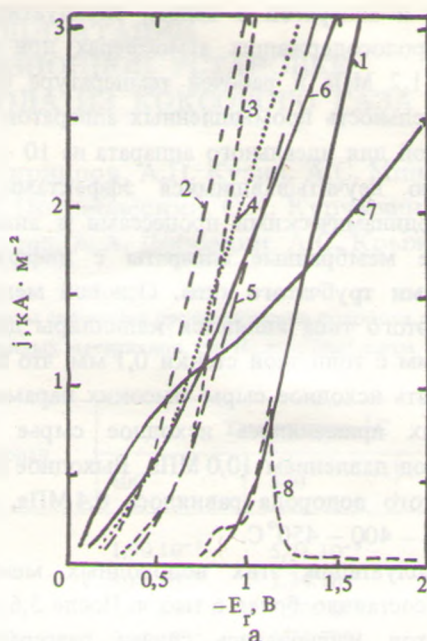


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые выделения водорода из 1 М H_2SO_4 при 25°С на электродах из стеклогуглерода (а) и графита (б), не подвергнутых (1) и подвергнутых ионной имплантации (А — кривые сняты после старения образцов при комнатной температуре). Скорость развертки потенциала 0,4 мВ/с

Кривая	Имплантация	
	ион	доза $\times 10^{15}, \text{ см}^{-2}$
2	Серебро	1,8
3	Ванадий	1,2
4	Платина	2,1
5	Вольфрам	1,3
6	Никель	11,0
7	Железо	7,9
8	Титан	16,0
9	Платина	1,5
10	Ванадий	1,6
11	Иридий	0,8

ной энергией связи E , свидетельствующие о незаполненности валентных электронных состояний у части атомов (рис. 2). Энергетический сдвиг ΔE значителен. Его величина составляет, к примеру, для Fe2p-уровня 4,8 эВ, для Ni2p-уровня — 5,6 эВ, для Pt4d-уровня — 4,0 эВ. В экспериментах по анодному окислению поверхности ионно-легированного стеклоглуглера обнаружено значительное (~ 1 В) увеличение потенциала окисления внедренных металлов (рис. 3), которое свидетельствует об окислении имплантированных атомов в виде ионов высокой валентности.

Рис. 2. Спектр фотоэлектронов, возбужденных с 2p-уровня атомов железа, имплантированных в стеклоглуглерод. Доза ионов $3,0 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Спектрометр ЭС2401; $h\nu = 1253,6$ эВ; $P = 10^{-7}$ Па

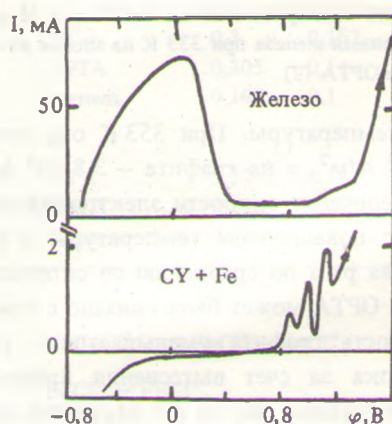
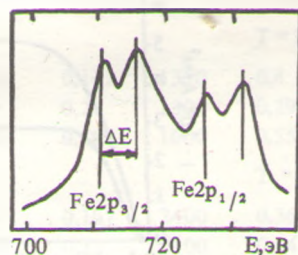


Рис. 3. Изменение потенциала анодного окисления атомов железа, имплантированных в стеклоглуглерод. Доза ионов $7,9 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$; 1 М H_2SO_4 ; $t = 25^\circ C$; скорость развертки потенциала 40 мВ/с. ϕ — потенциал относительно хлорсеребряного электрода сравнения

Сравнение полученных результатов с литературными данными [4 — 6] позволяет заключить, что эффективная валентность имплантированных в углеродную матрицу атомов переходных металлов выше, чем в карбидах и других известных системах, включающих переходный металл и углерод. Постепенный переход имплантационной системы в равновесное состояние осуществляется путем диффузии атомов металла и слияния в преципитаты в результате старения при комнатной температуре. Процесс преципитатообразования может быть активирован термическим отжигом. Например, отжиг при $T = 300^\circ C$ в течение 2 ч приводит к существенному уменьшению интенсивности спектральных линий, соответствующих имплантированным в стеклоглуглерод атомам платины с высокой степенью незаполненности электронных состояний.

Таким образом, в результате имплантации формируются метастабильные состояния внедренных в углеродную матрицу атомов переходных металлов, которые характеризуются аномально высокой степенью незаполненности валентных электронных уровней. При внедрении атомов нерастворимой примеси создаются сильные локальные кристаллические поля, что приводит не только к наблюдаемым ранее [6, 7] изменениям конфигурации электронных уровней атомов переходных металлов, но и к делокализации их валентных электронов. С имплантированными атомами металла, имеющими высокую степень незаполненности d-электронных состояний, связаны координационно-ненасыщенные центры электронного обмена в поверхностном слое материала. Это является причиной повышения адсорбционной способности и приводит к наблюдаемым особенностям в процессе электрокаталитического выделения водорода. После перехода системы в равновесное состояние активные центры хемосорбции оказываются связанными с преципитатами металла и поверхностные свойства углеродных материалов коррелируют со свойствами модифицирующих металлов. Несмотря на различия в характере катодных процессов, в обоих случаях сохраняется высокая каталитическая активность модифицированных электродов. Поскольку установлено, что имплантация ионов большинства переходных металлов сходным образом влияет на процесс выделения водорода, то для активации поверхности не является предпочтительным внедрение ионов металлов платиновой группы.

Авторы выражают благодарность А.А.Ивко и П.Д.Жуку за помощь в проведении экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Список литературы

1. Поплавский В.В., Новиков Г.И., Ратников Э.В. Влияние имплантации ионов на каталитические свойства поверхности. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 5, с. 995.
2. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Прякина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. — М.: Наука, 1966.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1984.
4. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1976.
5. Hecq A. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of sputtered platinum thin films containing large amounts of carbon. — Vacuum, 1981, vol. 31, № 10 — 12, p. 527.
6. Kim K.S., Winograd N. X-ray photoelectron spectroscopic binding energy shifts due to matrix in alloys and small supported metal particles. — Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 30, № 1, p. 91.
7. Gibbs R.A., Winograd N., Young V.Y. X-ray photo-