

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 二维多层 PtRu/PtNd 纳米薄膜的结构效应及电催化氧化活性

张洪卫<sup>1</sup> 张正富<sup>1</sup> 李 旻<sup>2</sup> 杨喜昆<sup>1,\*</sup> 刘 硕<sup>1</sup><sup>1</sup>昆明理工大学分析测试研究中心, 昆明 650093; <sup>2</sup>昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

**摘要:** 采用离子束多靶溅射技术控制膜层结构制备出二维多层 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜作为微型直接甲醇燃料电池(DMFCs)阳极催化电极材料. 应用 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、掠入射 X 射线衍射(GIXD)研究了薄膜表面的化学状态、形貌以及薄膜表层、次表层和体相的结构, 并用 CO-stripping 伏安法、循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)、计时电流法(CA)等电化学方法测试薄膜催化剂的电化学活性比表面积及其对甲醇的电催化氧化. 结果表明, 多次交替沉积制备的 PtRu/PtNd 薄膜, 由于溅射产生的 Pt<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup>和 Pt<sup>+</sup>、Nd<sup>+</sup>之间的相互作用, 使薄膜表面的化学状态和膜层结构发生变化, 其衍射谱峰呈现异常宽化, Pt 与 Nd 之间产生电子转移, 证实了 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜是一种具有特殊膜层结构和电子结构的二维多层 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜, 电化学活性比表面积高达 115.00 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 在酸性溶液中电催化氧化甲醇的活性显著提高.

**关键词:** 离子束多靶溅射; PtRu/PtNd 合金薄膜; 结构效应; 电催化氧化

**中图分类号:** O646; O484

## Structural Effects and Electrooxidation Activity of a Two-Dimensional Multilayer PtRu/PtNd Alloy Nanostructure Thin Film

ZHANG Hong-Wei<sup>1</sup> ZHANG Zheng-Fu<sup>1</sup> LI Yang<sup>2</sup> YANG Xi-Kun<sup>1,\*</sup> LIU Shuo<sup>1</sup><sup>1</sup>Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China;<sup>2</sup>Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China)

**Abstract:** The two-dimensional multilayer PtRu/PtNd alloy nanostructure thin film used for anode electrodes of micro-direct methanol fuel cells (DMFCs) was fabricated by multi-target ion beam sputtering (IBS). The surface chemical state, structure, surface layer structure, and morphology of the PtRu/PtNd thin-film were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), and atomic force microscope (AFM). Electrochemical properties were examined by CO-stripping voltammetry, cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), and chronoamperometry (CA). The structure and surface chemical state of the PtRu/PtNd thin film were found to have changed due to a strong interaction between Pt<sup>+</sup>, Ru<sup>+</sup> and Pt<sup>+</sup>, Nd<sup>+</sup> during the ion beam alternate sputtering deposition process. Abnormal peak widths in the XRD spectra as well as electron transfer between Pt and Nd have also been observed. The PtRu/PtNd thin-film is shown to have a special multiphase structure and electronic structure. The electrochemical activity-specific surface area of PtRu/PtNd thin-film was 115.00 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, and therefor PtRu/PtNd thin-film catalysts exhibited higher catalytic activity for methanol electrooxidation in an acidic environment.

**Key Words:** Multi-target ion beam sputtering; PtRu/PtNd alloy thin-film; Structural effect; Electrooxidation

微型直接甲醇燃料电池(DMFCs)由于体积小、带方便、安全性高等特点, 作为小型电子产品的微重量轻、结构简单、工作温度低、能量密度高、储存携型电源具有广阔的应用前景, 已成为电化学和能源

Received: July 21, 2008; Revised: September 9, 2008; Published on Web: October 29, 2008.

\*Corresponding author. Email: yxk630@public.km.yn.cn; Tel: +86871-5110975.

国家自然科学基金(20863003)、云锡集团科技计划(2006-17A)和云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目(2007PY01-9)资助

科学研究领域的热点之一<sup>[1-4]</sup>. 对于微型燃料电池(DMFCs)而言,高活性的Pt基薄膜催化电极是关键材料<sup>[5]</sup>.Pt是电催化氧化甲醇最有效的催化剂,但在甲醇氧化过程中产生的CO会导致Pt中毒<sup>[6,7]</sup>,为了提高催化剂抗CO中毒的能力,添加一种或几种亲氧合金元素,如Pt-Ru、Pt-Sn、Pt-Ni等二元合金,PtRuW、PtNiW、PtRuNb等三元合金<sup>[8]</sup>,可减少贵金属Pt的用量,降低催化剂的成本.

Sung等<sup>[9-11]</sup>采用射频磁控溅射方法成功制备了PtRu合金薄膜和PtRu-WO<sub>3</sub>复合纳米合金薄膜作为催化电极,特别是PtRu-WO<sub>3</sub>复合纳米合金薄膜显示了较高的催化氧化甲醇的活性.杨喜昆等<sup>[12]</sup>研究了离子束溅射制备的PtRu合金薄膜结构及其催化性能,发现PtRu合金薄膜中晶面择优取向对催化活性产生影响.

甲醇的电催化氧化是表面结构敏感反应,催化剂表面结构的控制对催化活性的提高具有重要作用<sup>[13,14]</sup>.稀土元素具有特殊的物理和化学性质以及合金中细化晶粒的作用,常作为助催化剂改善催化剂的催化活性<sup>[15,16]</sup>.利用多靶离子束溅射技术结合控制膜层结构方法,在Pt基金属薄膜沉积过程中掺入稀土元素Nd,调控薄膜的生长过程,改变表面结构,制备高性能的薄膜催化剂,研究其结构特征及电催化活性具有重要意义.

本文采用离子束多靶溅射法技术(IFS)控制膜层结构制备PtRuNd薄膜,运用XPS、XRD、AFM等分析手段对薄膜催化剂的化学组成、化学状态、结构及形貌进行了表征,用CO-stripping伏安法测试电催化活性表面积,以及用循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)、计时电流法(CA)等电化学方法测试薄膜催化剂对甲醇的电催化氧化.

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜催化剂的制备

采用离子束多靶溅射技术,以碳纤维布或载玻片为基体,通过调整Pt靶、Ru靶及Nd靶的溅射束流强度、溅射时间等工艺条件,控制薄膜中Pt/Ru/Nd之间的化学组成、成分含量及薄膜厚度.控制Pt靶、Ru靶及Nd靶溅射沉积的先后次序及组合等工艺条件,从而控制薄膜的结构.本研究主要制备了如下三种薄膜催化剂:(i)直接在基体上双束Pt<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup>共沉积PtRu薄膜;(ii)首先在基体上溅射沉积一层Nd薄膜,再双束Pt<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup>共沉积,得到PtRu/Nd薄膜;

(iii)通过溅射靶源间的组合,多次交替双束Pt<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup>以及Pt<sup>+</sup>、Nd<sup>+</sup>共沉积,在最外表面沉积PtRu薄层,得到二维多层PtRu/PtNd薄膜;另外在最外表面沉积PtNd得到多层PtNd/PtRu薄膜作为XPS的分析样品.多次交替沉积膜方式具有单层膜厚度薄、界面多、晶界强化效应高、晶粒细化等优点<sup>[17]</sup>.为便于比较电催化测试结果,调整Pt靶、Ru靶、Nd靶溅射束流强度、溅射时间等工艺条件,控制PtRu、PtRu/Nd及PtRu/PtNd薄膜表面的Pt和Ru原子浓度及薄膜厚度基本相同,薄膜的厚度在3.0型三级差自动台阶仪测试,PtRu、PtRu/Nd和PtRu/PtNd薄膜的厚度分别为89.6、94.5及97.3 nm.

### 1.2 薄膜催化剂的电化学测试

电化学测试采用三电极体系,工作电极为制备的碳纤维布薄膜催化剂,以纯Pt丝为对电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液用硫酸(分析纯)、甲醇(分析纯)及去离子水配制成0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH溶液.运用上海辰华CHI660a电化学 workstation在室温下进行电化学测试.测试前,在电解液中通高纯氮气(99.9%)15 min,除去溶液中的溶解氧.测试时,在电解液表面通氮气形成惰性环境,防止氧气渗入干扰测试结果.循环伏安测试的范围为-0.3 - 1.2 V,电位的扫描速率为20 mV·s<sup>-1</sup>;LSV的电位为0-1.5 V或0-1.8 V,电位的扫描速率为25 mV·s<sup>-1</sup>;计时电流是在0.6 V电位下,扫描30 min.CO剥离(CO-stripping)伏安法测试时,先用高纯氮气伏安法除溶液中氧,以50 mV·s<sup>-1</sup>对电极表面反复扫描清洗使电极表面达到稳定,然后通入高纯CO(99.99%)30 min,使薄膜电极表面CO吸附达到饱和,最后再通入高纯氮气除去溶液中的CO.CO剥离伏安测试电位为-0.3 - 0.8 V,扫描速率为25 mV·s<sup>-1</sup>.

### 1.3 薄膜样品的表征

用美国PHI公司PHI5500型X射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜样品进行表面原子浓度和化学状态的分析,样品用Mg K<sub>α</sub>射线(1253.6 eV)激发,X射线源功率为200 W,本底真空优于10<sup>-7</sup> Pa,用污染碳C 1s(284.8 eV)的结合能(E<sub>b</sub>)对能量标尺进行校正;薄膜的结构及表层结构在日本理学公司Rigaku D/max-2200型衍射仪上进行测试,体相结构采用常规θ/2θ扫描方式(XRD),表层结构采用掠入射扫描方式(GIXD),Cu K<sub>α</sub>辐射,管电压36 kV,管电流30 mA,GIXD分析以掠入射角α=0.6°、1.0°、3.0°控制X射

线在样品表面的入射深度,沿薄膜表面纵向深度进行不同层的测试,每一层的分析深度约为 15–30 nm<sup>[18,12]</sup>; PtRu 薄膜表面形貌采用 SPA-400 SPMUNIT 原子力显微镜(AFM)在空气气氛下进行观察和分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜表面化学状态和形貌的分析

PtRu、PtRu/Nd、PtRu/PtNd 及 PtNd/PtRu 薄膜表面化学组成的 XPS 测试结果列于表 1. 由表 1 可知,前三种薄膜表面的 Pt 和 Ru 原子分数基本相同,而 PtNd/PtRu 薄膜表面 Pt 和 Nd 的原子分数为 63.4% 和 36.6%. PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜表面 Pt 4*f* 和 Ru 3*d*<sub>5/2</sub> 高分辨 XPS 谱图经分峰拟合处理, Pt 4*f*<sub>7/2</sub> 和 Ru 3*d*<sub>5/2</sub> 结合能值分别为 71.7 和 280.1 eV 左右,它们的化学状态对应于 Pt 和 Ru 的单质态. 此外 PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜表面的 Pt 4*f*<sub>7/2</sub> 和 Ru 3*d*<sub>5/2</sub> 结合能值相差很小,这是由于在沉积 PtRu 膜层过程中, Pt、Ru 的电负性相同,没有价电子的转移,仅有 Ru 原子和 Pt 原子相互作用,引起晶格畸变造成晶格场变化产生结合能微小的增加<sup>[12]</sup>. PtNd/PtRu 薄膜表面 Pt 4*f* 和 Nd 3*d* 高分辨 XPS 谱图的分峰拟合结果,见图 1 和表 1. 可知表面的 Pt 呈单质态, Nd 呈单质态和氧化态,而且氧化态的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量还较高,这表明 Nd 在空气中很容易被氧化. 由表 1 还可以看出, PtNd/PtRu 薄膜表面 Pt 4*f*<sub>7/2</sub> 和 Nd 3*d*<sub>5/2</sub> 结合能与纯 Pt 和纯 Nd 的结合能相比较, Pt 4*f*<sub>7/2</sub> 减少约 1 eV,而 Nd 3*d*<sub>5/2</sub> 减少约 3 eV,发生了化学位移. 这是

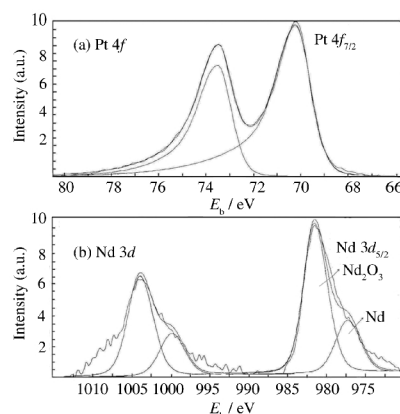


图 1 PtNd/PtRu 薄膜表面 Pt 4*f*(a)和 Nd 3*d*(b)的 XPS 谱图

Fig.1 XPS spectra of Pt 4*f*(a) and Nd 3*d*(b) in PtNd/PtRu thin-film

由于 Nd 的电负性比 Pt 的电负性小, Nd 使 Pt 周围部分电荷发生转移,从而使其周围电子云密度减少,引起结合能明显减少. 由此可知, Nd 与 Pt 的相互作用使 PtRu/PtNd 薄膜中 Nd 与 Pt 的电子结构产生了变化.

PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜的 AFM 图像见图 2. 可看出 PtRu 薄膜表面比较平整,颗粒分布比较均匀,粗糙度  $R_a$  为 0.79 nm. 而 PtRu/Nd 和 PtRu/PtNd 薄膜的表面较粗糙,粗糙度  $R_a$  分别为 2.84 和 2.71 nm,颗粒分布不均匀,有一些大的岛状物出现,在岛状物上还有很多细小的颗粒. PtRu/Nd 薄膜表面粗糙度增加的原因可能是 Nd 的原子半径较大, Nd 膜层本身的粗糙度就比较高,而后沉积到

表 1 薄膜表面的原子分数及结合能

Table 1 Chemical composition and binding energy of thin-film surface

Sample	$x_{Pt}(\%)$	$x_{Ru}(\%)$	$x_{Nd}(\%)$	$E_B(Pt\ 4f)/eV$	$E_B(Ru\ 3d)/eV$	$E_B(Nd\ 3d)/eV$
PtRu	73.1	26.9		71.73	280.17	
PtRu/Nd	73.4	26.6		71.63	280.32	
PtRu/PtNd	72.8	27.2		71.59	280.30	
PtNd/PtRu	63.4		36.6	70.25		977.13

<sup>a</sup>The binding energy of Pt 4*f*<sub>7/2</sub> for pure Pt is 71.30 eV. The binding energy of Ru 3*d*<sub>5/2</sub> for pure Ru is 280.1 eV.

The binding energy of Nd 3*d*<sub>5/2</sub> for pure Nd is 980.8 eV.

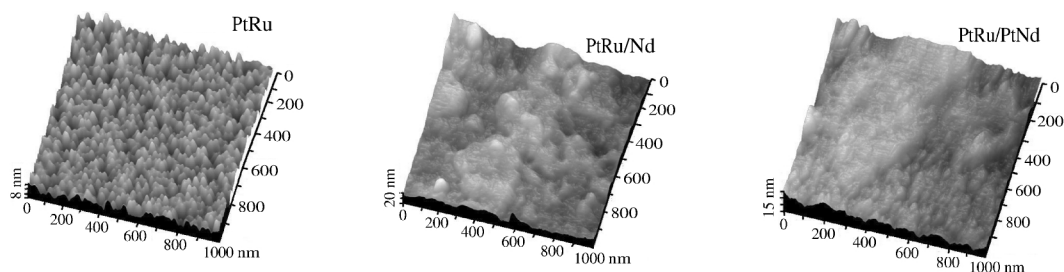


图 2 PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜的 AFM 图像

Fig.2 AFM images of PtRu, PtRu/Nd, and PtRu/PtNd thin-films

Nd 膜层上的 PtRu 膜层显然继承了 Nd 膜层的形貌特征. 同样道理, 交替沉积二维多层 PtRu/PtNd 薄膜, 也会继承一些 Nd 膜层的形貌特征, 使表面变得粗糙, 由此说明稀土 Nd 引起薄膜表面粗化, 使薄膜表面的几何结构发生了变化.

## 2.2 薄膜结构的分析

杨喜昆等<sup>[2]</sup>对 PtRu 薄膜研究表明, 常规 XRD 衍射是薄膜体相的结构信息, PtRu 薄膜体相结构的衍射谱线主要是 Pt 的衍射峰, 且呈现较强的 Pt(111) 择优取向, Ru 渗入 Pt 晶格, 使 Pt 的晶面间距减小, 形成以 Pt 为主的合金固溶体; 应用掠入射 X 射线衍射 GIXD 分析薄膜表层结构沿纵向深度的分布, 发现表层结构与体相结构均有变化. PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜结构深度分布的 GIXD 谱图见图 3. 由图 3(a)可知, PtRu 薄膜的衍射谱线主要是 Pt 的衍射峰, 在最表层呈 Pt(220)择优取向, 随着分析深度加深, 择优取向逐渐从(220)转变到(111). 由图 3(b)可知, PtRu/Nd 薄膜的衍射谱线也是 Pt 的衍射峰, 形成了以 Pt 为主的合金固溶体, 但其衍射强度下降很多, 择优取向不明显. 随分析深度加深, 衍射

峰变化不大, 也未出现 Nd 的特征衍射峰, 推测 Nd 以非晶态的形式存在, 另一方面也表明, PtRu 沉积在 Nd 薄层上, 由于稀土 Nd 的作用, 降低了 PtRu 薄膜的择优生长和细化了晶粒. 由图 3(c)可知, PtRu/PtNd 薄膜的衍射峰虽然较宽, 但出峰位置仍对应于 Pt 的特征衍射峰, 在最表层呈微弱的 Pt(220)择优取向, 随分析深度加深, 择优取向逐渐从(220)转变到(111). 值得注意的是 PtRu/PtNd 薄膜的衍射谱线中, 衍射峰出现异常宽化现象, 其衍射峰不像非晶化引起峰宽化后, 衍射强度会下降, 而是衍射峰较宽, 峰形不弥散, 峰强度较高, 衍射峰峰顶不尖相对较平.

经过分析研究, 认为衍射峰异常宽化的形成机制是在多次交替沉积 PtRu 或 PtNd 过程中, Ru 能全部渗入 Pt 的晶格之中, 形成以 Pt 的面心立方(fcc)结构为主的 PtRu 合金固溶体. Ru 原子半径比 Pt 原子半径小, 形成固溶体使 Pt 晶格变小, 晶面间距  $d$  值减小. 稀土元素在 Pt 中的固溶度很小, Nd 在 Pt 中的固溶度仅有 0.75%(原子分数)<sup>[9]</sup>, Nd 只能少量渗入 Pt 的晶格之中, 形成以 Pt 的面心立方(fcc)结构为主的 PtNd 合金固溶体, Nd 原子半径比 Pt 原子半径大, 形成固溶体使 Pt 晶格变大, 晶面间距  $d$  值增大. 此外, Nd 在 Pt 中的固溶度很低, 在 PtNd 膜层中还会形成 Pt 单质和 Nd 单质. 这样就使得 PtRu/PtNd 薄膜中有 PtRu 固溶体、Pt 单质、Nd 单质以及 PtNd 固溶体等四种物相结构. PtRu 固溶体、Pt 单质及 PtNd 固溶体的晶体结构相同, 皆为面心立方(fcc)结构, 但是它们之间的晶格常数不相同, 如对于 Pt(111)晶面, PtRu 合金固溶体  $d_{\text{PtRu}}=0.2244$  nm、Pt 单质  $d_{\text{Pt}}=0.2265$  nm、PtNd 合金固溶体  $d_{\text{PtNd}}=0.2294$  nm, 可知晶面间距  $d$  值不相同, 但相差非常小. 这样对于某一衍射晶面, PtRu、Pt 及 PtNd 的晶面间距  $d$  值就呈现  $d_{\text{PtNd}}>d_{\text{Pt}}>d_{\text{PtRu}}$  的连续变化, 使得衍射峰非常靠近, 造成部分重叠, 使整个 XRD 谱峰宽化; 另一方面, 稀土 Nd 细化晶粒、交替形成单层薄膜的界面效应和晶格畸变等也会引起的 XRD 谱峰宽化. 这些综合因素导致 XRD 谱峰出现异常宽化, 见图 4. 同时也表明多次交替双束 Pt<sup>+</sup>、Ru<sup>+</sup>以及 Pt<sup>+</sup>、Nd<sup>+</sup>共沉积得到的薄膜是一种具有多种物相共存的二维多层 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜, 既能体现稀土 Nd 细化晶粒及转移电子的作用, 又能体现交替沉积膜方式具有单层薄膜厚度薄、界面多, 晶界强化效应高、晶粒细化等方面的优点, 能够产生特殊的晶体结构效应和电子结构效应.

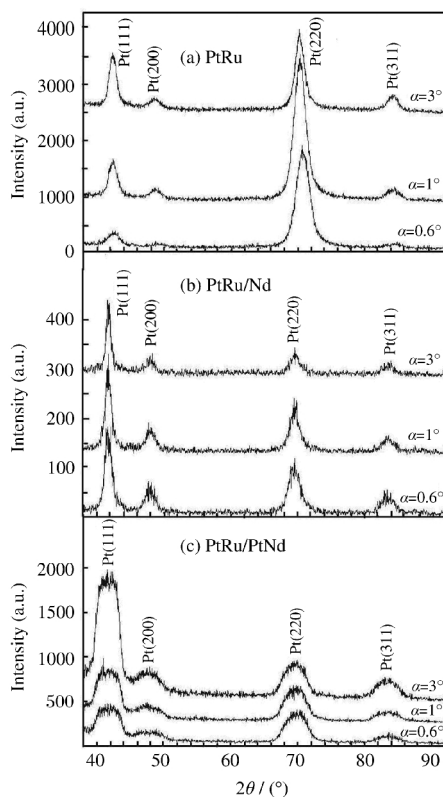


图 3 不同薄膜的结构深度分布的 GIXD 谱图

Fig.3 GIXD patterns of structure depth profiling for different thin-films

GIXD: grazing incidence X-ray diffraction

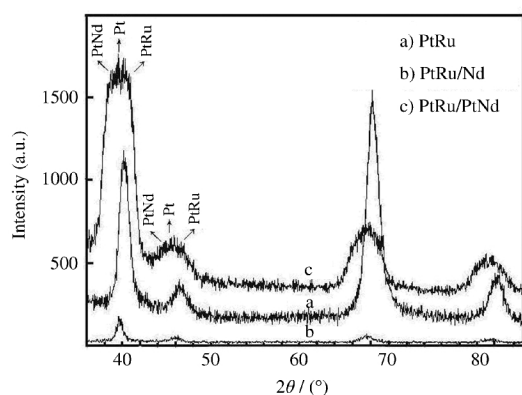


图4 不同薄膜掠入射角  $\alpha=3^\circ$  的 GIXD 衍射图  
Fig.4 GIXD patterns for different thin-films at  $\alpha=3^\circ$

### 2.3 薄膜催化剂的电化学表面积

催化剂的电化学活性表面积( $S_{EL}$ )是影响其活性的重要因素,在 PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜催化剂中,由于有 Ru 和 Nd 的干扰,用循环伏安中氢吸附峰的峰面积电量  $Q_H$  计算 Pt 催化剂的电化学表面积方法<sup>[20]</sup>不能准确表征合金薄膜的电化学表面积.故采用 CO 饱和吸附电量  $Q_{CO}$  来计算电化学活性表面积<sup>[21,22]</sup>,  $S_{EL}=Q_{CO}/Q_{ad}$ , 式中  $Q_{ad}$  为单位面积吸附 CO 的电荷量,  $Q_{ad}=420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜催化剂的 CO-stripping 伏安曲线,见图 5,根据扫描速度对峰面积进行积分求出吸附电量  $Q_{CO}$ ,计算出薄膜催化剂的电化学活性表面积,见表 2.可知 PtRu/Nd 薄膜的电化学表面积比 PtRu 薄膜的电化学表面积高,特别是 PtRu/PtNd 薄膜,其电化学比表面积( $A_{EL}$ )高达  $115.00 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,超过了化学法制备 PtRu/C 催化剂的电化学比表面积  $25\text{--}100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[23]</sup>. Sung 等<sup>[1]</sup>采用射频磁控

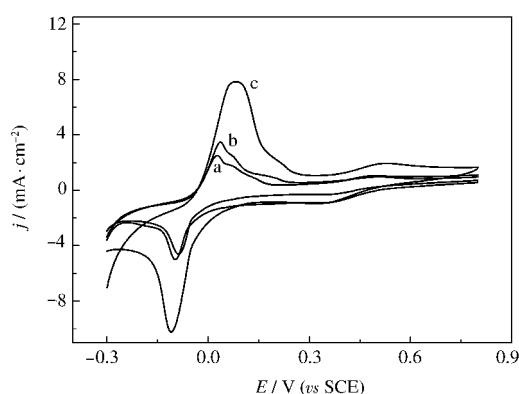


图5 薄膜催化剂在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中 CO 剥离伏安曲线  
Fig.5 CO-stripping voltammery of different thin-film catalyst electrode in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution  
(a) PtRu, (b) PtRu/Nd, (c) PtRu/PtNd

表 2 不同薄膜催化剂的电化学活性比表面积  
Table 2 Elecetrochemically active specific surface area of different thin-film electrocatalyst

Sample	$m/\text{mg}$	$Q_{CO}/\text{mC}$	$S_{EL}/\text{cm}^2$	$A_{EL}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
PtRu	0.241	23.19	55.22	22.91
PtRu/Nd	0.241	34.30	81.68	33.89
PtRu/PtNd	0.240	115.92	276.01	115.00

\* $Q_{CO}$ : charge exchanged during electroadsorption of CO on electrocatalyst,  $S_{EL}$ : electrocatalyst electrochemically active surface area,  $A_{EL}$ : specific surface area of thin-film electrocatalyst

溅射制备的高活性 PtRu- $\text{WO}_3$  复合纳米合金薄膜电化学比表面积为  $57.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 大于 PtRu 及 PtRu/Nd 薄膜的电化学比表面积, 但小于 PtRu/PtNd 薄膜的电化学比表面积. PtRu/Nd 薄膜的电化学比表面积高于 PtRu 薄膜, 可能源于稀土 Nd 引起薄膜表面粗化的几何结构效应, 但更多源于 Nd 降低 PtRu 薄膜的择优取向和细化晶粒引起的结构效应. PtRu/PtNd 薄膜具有较高的电化学比表面积, 同样取决于其界面多、晶格畸变、晶粒细化等因素造成的结构效应.

### 2.4 薄膜催化剂的甲醇电催化氧化

PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜电极催化剂在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安(CV)曲线见图 6. 可以看出, PtRu/PtNd 薄膜催化剂的正扫甲醇氧化峰的起始电位为  $0.20 \text{ V}$ , 与 PtRu/Nd 的  $0.25 \text{ V}$  和 PtRu 的  $0.35 \text{ V}$  相比较, 正扫甲醇氧化峰的起始电位分别负移了  $50$  和  $150 \text{ mV}$ , 而氧化峰的结束电位与 PtRu/Nd 和 PtRu 相比较, 又分别正移  $70$  和  $60 \text{ mV}$ , 整个甲醇氧化峰的区域变得很宽. 从图 6 还可看出, 在相同扫描电位下, PtRu/PtNd 薄膜催化剂的电流密度值明显高于 PtRu

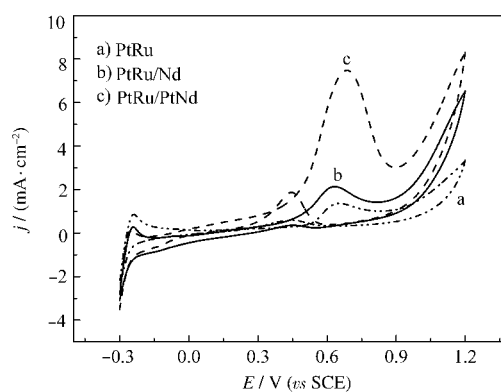


图6 薄膜催化剂在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中循环伏安曲线  
Fig.6 CV curves of methanol oxidation on thin-film catalyst electrode in  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution

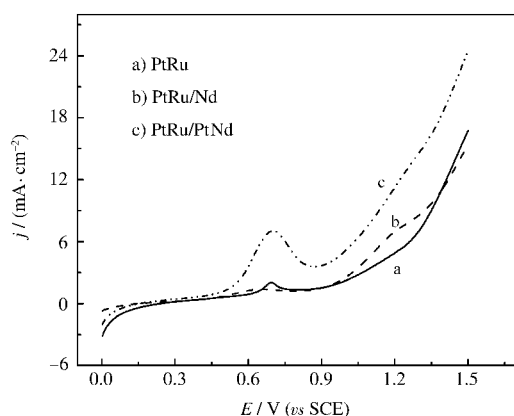


图7 不同薄膜催化剂极化曲线

Fig.7 LSV curves of methanol oxidation on thin-film catalyst electrode

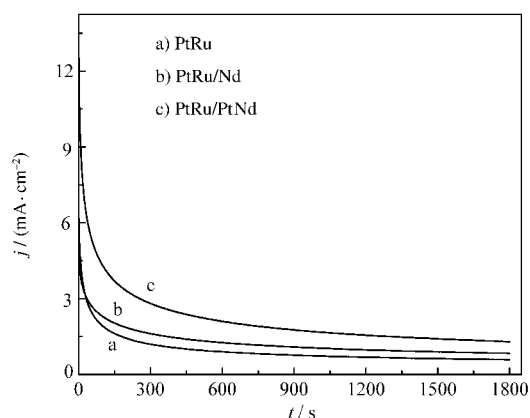
solution:  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 

图8 不同薄膜催化剂时间电流曲线

Fig.8 CA curves of methanol oxidation on thin-film catalyst electrode

solution:  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 

和 PtRu/Nd 薄膜的电流密度值. 由此表明甲醇在 PtRu/PtNd 薄膜催化剂表面反应的超电势被降低, 使其能在更低的电位下催化更多的甲醇发生电化学反应, 表现出较高的催化活性. 此外, PtRu/Nd 甲醇氧化峰明显高于 PtRu, PtRu/PtNd 的甲醇氧化峰又显著高于 PtRu/Nd 和 PtRu, 而且其甲醇氧化峰的电流密度值达到  $7.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 已接近 Chen 等<sup>[24]</sup>用 MPECVD 方法在碳布上生长的含氮碳纳米管, 再磁控溅射 PtRu 制备的 PtRu/CNXNTS 催化剂甲醇氧化峰的电流密度值.

极化曲线反映催化剂的活性高低, 计时电流法评价催化剂的活性和稳定性<sup>[25,26]</sup>. PtRu、PtRu/Nd 及 PtRu/PtNd 薄膜催化电极在  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的线性扫描极化曲线和计时电流曲线见图 7、8. 由图 7 可以看出, PtRu/PtNd 的极化曲线从 0.3 V 开始迅速升高, 明显高于 PtRu/Nd 和 PtRu 的极化曲线, 表现出对甲醇较高的电催化活性. 从图 8 中的计时电流曲线可知, PtRu/PtNd 的电流密度值从开始就高于 PtRu、PtRu/Nd 的电流密度值, 并且在长时间工作状态下电流密度值始终位于上方, 体现了较高的活性和稳定性.

综上所述可知, PtRu/PtNd 纳米合金薄膜催化剂具有较高的电化学表面积和电催化活性, 主要归因于其膜层结构和电子结构. 交替沉积的 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜形成了 PtRu 合金固溶体、Pt 单质、Nd 单质以及 PtNd 合金固溶体等四种物相共存的混晶结构, 由于每一种物相对催化反应的作用不同, 可能会产生多功能的协同催化作用. 此外, 在 PtRu 或 PtNd 薄层生长过程中, 由于 Nd 原子半径比

Pt 和 Ru 原子半径大, 很容易填补在晶粒缺陷中, 可抑制晶粒长大和择优生长, 造成更多的晶格畸变和缺陷, 促使薄膜产生较多的原子台阶、弯结及悬挂键, 这些可以作为电催化反应的活性位, 有助于增加电化学表面积和提高电催化活性.

对于 PtRu/PtNd 薄膜催化剂而言, PtRu 膜层在电催化反应过程中起主要的催化作用, 而次表层 PtNd 发挥协同催化作用. 这是由于 PtNd 膜层的 Pt 与 Nd 之间产生电子转移效应, 改变了双方的电子结构, 使 Pt 的 5d 未充满轨道、稀土 Nd 的 4f 未充满轨道和 5d 空轨道能产生更多的电子能级, 加快了 PtRu 与 PtNd 膜层之间的电荷转移速率, 阻止 Pt 因 CO 中毒导致的过电位增大, 使甲醇氧化峰的起始电位负移, 从而显著提高对甲醇的电催化氧化的活性.

### 3 结论

通过调控 Pt 基合金薄膜化学组成和膜层结构, 可提高薄膜的催化性能; PtRu/PtNd 薄膜中, PtRu 固溶体、Pt 单质、Nd 单质及 PtNd 固溶体共存以及 Nd 引起的细化晶粒和晶格畸变等多种因素造成的结构效应, 协同 Pt 与 Nd 之间电子转移产生的电子结构效应, 使多层 PtRu/PtNd 纳米合金薄膜具有较高电催化活性比表面积和电催化活性.

### References

- 1 Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Ho, S. L.; Hasran, U. A. *J. Power Sources*, **2007**, *163*: 747
- 2 Aricò, A. S.; Baglio, V.; Modica, E.; Blasi, A. D.; Antonucci, V. *Electrochemistry Communications*, **2004**, *6*: 164

- 3 Jusys, Z.; Behm, R. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 10874
- 4 Liu, Z. L.; Ling, X. Y.; Su, X. D.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 8234
- 5 Aricò, A. S.; Baglio, V.; Blasi, A. D.; Modica, E.; Antonucci, P. L.; Antonucci, V. *J. Power Sources*, **2001**, **128**: 133
- 6 Hearth, M. P.; Hards, G. A. *Platinum. Met. Rev.*, **1996**, **40**: 150
- 7 Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 16757
- 8 Heinnzel, A.; Barragan, V. M. *J. Power Sources*, **1999**, **84**: 70
- 9 Park, K. W.; Sung, Y. E.; Toney, M. F. *Electrochemistry Communications*, **2006**, **8**: 359
- 10 Park, K. W.; Sung, Y. E.; Park, I. S.; Choi, J. H.; Park, C. R. *Carbon*, **2007**, **45**: 28
- 11 Park, K. W.; Choi, J. H.; Ahn, K. S.; Sung, Y. E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 5989
- 12 Yang, X. K.; Li, Y.; Heng, G. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23** (3): 389 [杨喜昆, 李 旻, 衡根华. 物理化学学报, **2007**, **23**(3): 389]
- 13 Yang, S. X.; Li, X.; Zhu, W. P.; Wang, J. B.; Descorme, C. *Carbon*, **2008**, **46**: 445
- 14 Sun, S. G.; Chen, S. P. *Journal of Xiamen University (Natural Science Edition)*, **2001**, **40**(3): 2 [孙世刚, 陈声培. 厦门大学学报(自然科学版), **2001**, **40**(3): 2]
- 15 Yang, C. W.; Wang, D. L.; Dai, C. S.; Hu, G. X. *Chemistry*, **2006**, **69**: W004 [杨春巍, 王殿龙, 戴长松, 胡国信. 化学通报, **2006**, **69**: W004]
- 16 Chen, L.; Wang, X. D.; Guo, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (2): 141 [陈 玲, 王新东, 郭 敏. 物理化学学报, **2006**, **22**(2): 141]
- 17 Hovsepian, P. E.; Lewis, D. B.; Münz, W. D. *Surface and Coatings Technology*, **2000**, **133-134**: 166
- 18 Luo, J.; Yin, H.; Tao, K. *Acta Physica Sinica*, **1995**, **44**(11): 1788 [路 建, 殷 红, 陶 琨. 物理学报, **1995**, **44**(11): 1788]
- 19 Ning, Y. T. *Precious Metals*, **2000**, **21**(4): 43 [宁远涛. 贵金属, **2000**, **21**(4): 43]
- 20 Xu, H. F.; Lin, Z. Y.; Qiu, Y. L.; Tang, Q. *Chinese Journal of Catalysis*, **2003**, **24**(2): 143 [徐洪峰, 林治银, 邱艳玲, 唐 倩. 催化学报, **2003**, **24**(2): 143]
- 21 Li, L.; Xu, B. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(10): 1132 [李 莉, 徐柏庆. 物理化学学报, **2005**, **21**(10): 1132]
- 22 Chen, K. Y.; Sun, Z.; Tseung, A. C. C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, **3**: 10
- 23 Guo, J. W.; Zhao, T. S.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C. W. *Electrochim. Acta*, **2005**, **51**: 754
- 24 Wang, C. H.; Shih, H. C.; Chen, K. H.; Tsai, Y. T.; Du, H. Y.; Chen, L. Y.; Chen, K. H. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**: 1612
- 25 Ahn, K. S.; Nah, Y. C.; Sung, Y. E. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**: 1268
- 26 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. Trans. Shao, Y. H.; Zhu, G. Y.; Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 431-445 [电化学方法: 原理和应用. 邵元华, 朱果逸译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 431-445]