

Pd⁴²/Mm(富铈稀土)薄膜电极在 KOH 溶液中的电化学行为*

张文魁¹ 杨晓光² 王云刚¹ 余厉阳² 马淳安¹⁽¹ 浙江工业大学应用化学系, 杭州 310014; ² 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘要 利用磁控溅射法制备了 Pd/Mm(Mischmetal)混合稀土薄膜, 采用 X 射线衍射、AFM 及循环伏安和交流阻抗谱等电化学测试技术研究了 Pd/Mm 稀土薄膜的晶体结构、表面形貌及其在 KOH 溶液中的电化学反应。结果表明, Pd/Mm 薄膜表面的 Pd 层由纳米级的孤岛状颗粒构成, 颗粒大小为 100 ~ 200 nm。循环伏安法研究表明, 氢的电化学氧化和还原均通过表面 Pd 金属层进行。Pd/Mm 稀土薄膜电极的交流阻抗图由两个容抗弧组成, 低频区的容抗弧对应氢在电极中的固态扩散过程, 而高频段的容抗弧对应氢在电极表面的电化学反应过程, 其中氢在薄膜电极内部的扩散是速率控制步骤。

关键词: 稀土薄膜, 电化学反应, 循环伏安, 交流阻抗, 富铈稀土(Mm)

中图分类号: O646

稀土金属薄膜与氢间的作用, 因其可转换光学性能及磁性密切相关而成为氢与金属系统基础性研究领域的热点之一, 近年来研究发现^[1-3], 钇或镧等稀土金属吸氢后生成的氢化物 YH₃ 或 LaH₃ 呈透明态(1 eV ≤ hω ≤ 3.2 eV, hω 为光子能量), 在此过程中伴随着显著的光学特性变化, 且其光学特性可通过吸放氢或电化学方法进行可逆地变换, 与常规电致变色材料(WO₃、V₂O₅ 等)相比, 透光率调制幅度更大, 因此引起了人们的研究兴趣。国内对稀土薄膜的研究尚未开展, 对稀土薄膜的电化学性能研究更少, 尤其是采用交流阻抗技术对稀土薄膜电极进行研究尚未见报道。本文采用磁控溅射法制备了钯/富铈稀土(Mm)薄膜, 并研究了该薄膜的晶体结构、表面形貌及电化学特性。

1 实验方法

Pd/富铈稀土(mischmetal, 简写作 Mm)薄膜采用 Cook Vacuum 三靶磁控溅射仪制备, 基体材料为载玻片, 溅射前经过除油和化学粗化预处理。钯(云南贵金属所)的纯度为 99.9%, 富铈稀土(上海跃龙有色金属公司)的成分为: w(%), La 23.09, Ce 50.53, Pr 5.89, Nd 17.68, 其它 2.8。

制备薄膜前磁控溅射仪先抽真空至 2.0 × 10⁻⁴ Pa, 充 Ar 至 2.5 × 10⁻¹ Pa, 再抽真空至 2.0 × 10⁻⁴

Pa, 再充纯 Ar 至 2.5 × 10⁻¹ Pa, 然后开始溅射薄膜。先在玻璃基体上溅射富 Ce 稀土薄膜, 溅射电流为 0.4 A, 电压为 500 V, 溅射时间为 5 min。稀土薄膜制备完成后, 在表面溅射一层 5 ~ 20 nm 厚的 Pd 层, 溅射电流为 0.4 A, 电压为 600 V, 溅射时间少于 1 min。溅射结束后测得 Pd/Mm 薄膜的总厚度约为 85 nm。

电化学测试采用三电极电解池, 测试仪器采用 EG&G 273A 综合电化学测试系统和 5210 锁相放大器, 电解液为 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液, 参比电极为 Hg/HgO/KOH(6 mol · L⁻¹)电极, 辅助电极为大面积 NiOOH 电极。交流阻抗的测量频率范围为 10⁻² ~ 10⁵ Hz, 所加交流电幅值为 10 mV。

样品的 XRD 分析在 Rigaku D/max-III B 衍射仪上进行, Cu K_α 辐射, 采用连续扫描方式采样, 扫描速度为 4°/min, 2θ 范围为 20 ~ 90°。Pd/Mm 稀土薄膜的表面形貌采用 AFM 进行分析, 扫描时间为 2 s, 亮度阈值 0.71, 扫描范围为 2.0 μm × 2.0 μm, 图像大小为 400 × 400 像素, 三维图像显示范围为 1.0 μm × 1.0 μm。

2 结果与讨论

2.1 Pd/Mm 薄膜的 XRD 和 AFM 研究

对 Pd/Mm 稀土薄膜的 XRD 分析发现, 由于薄

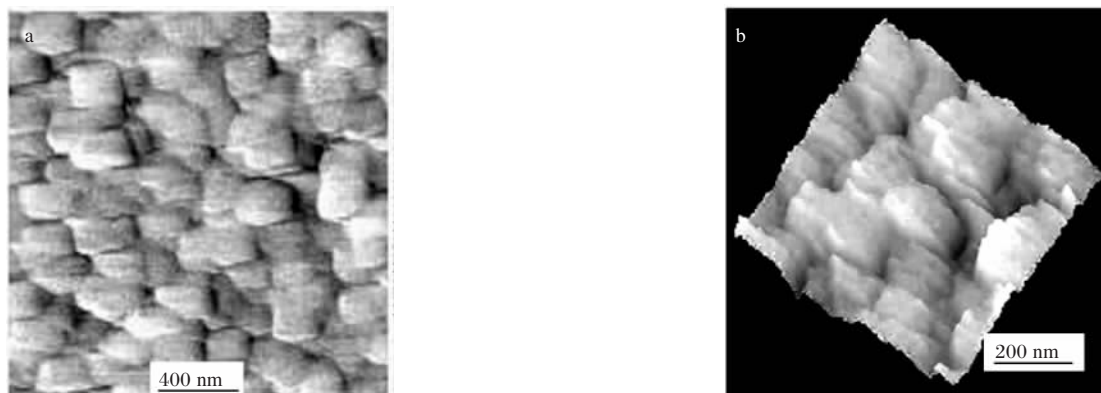


图1 Pd/Mm 稀土薄膜电极表面形貌的 AFM 图

Fig. 1 AFM photograph of the Pd/Mm (mischmetal) film electrodes

(a) as-prepared ($2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$), (b) 3D image after electrochemical test ($1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$)

膜的厚度很薄, 因此稀土和 Pd 的衍射峰强度较弱, 只在衍射图上出现了 Ce 和 Pd 的最强衍射峰. 图 1a 是 Pd/Mm 薄膜表面形貌的 AFM 图象, 薄膜表面的 Pd 颗粒呈孤岛状结构, 彼此重叠, Pd 颗粒的大小约为 100 ~ 200 nm. 磁控溅射生长过程中, Pd 颗粒沿薄膜水平方向择优生长, 因此 Pd 颗粒的最终形状为薄片状, 厚度较薄, 与 Notten 等^[4]的结果类似. 图 1b 是经过电化学测试后的 Pd/Mm 薄膜的表面三维 AFM 图象, 从图中可以明显看到孤岛状 Pd 颗粒之间因稀土腐蚀而留下的凹坑. Pd 仍保持初始的孤岛状结构, 而且各 Pd 颗粒之间的界面更加清晰. 由于稀土元素比较活泼, 在 KOH 溶液中容易腐蚀, 因此, Pd 颗粒之间的稀土受到不同程度的腐蚀, 使得 Pd 颗粒之间的界面更加清晰.

2.2 Pd/Mm 稀土薄膜电极的循环伏安特性

图 2 为 Pd/Mm 稀土薄膜电极的循环伏安曲线. 如图所示, 第一次扫描时, 在 -0.94 V 左右出现一个还原峰, 一个氧化峰. 第二次扫描时, 循环伏安

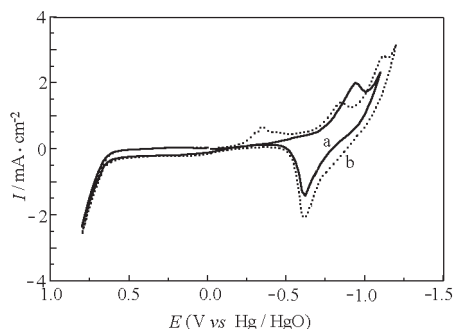


图2 Pd/Mm 稀土薄膜电极的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograph of Pd/Mm film electrode

scan rate: 10 mV/s; curve a: first scan; curve b: second scan

图上出现了 -0.40 V、-0.86 V 两个还原峰. 结合 Pd 在 KOH 溶液中的还原电位^[5], -0.40 V 为 Pd 自身的还原峰, 第二次扫描时, 由于电极第一次正扫时表面形成了 Pd 氧化物, 因此负扫时出现了 Pd 还原峰, -0.94 V 则对应于氢在 Pd 表面的还原. 电位正扫时, 均只出现一个氧化峰, 表明氢的电化学阳极氧化反应只能在 Pd 表面进行, 稀土表面无法直接进行电化学反应. 同时氧化峰电流明显比还原峰大, 表明氢的阳极氧化反应与 Pd 的氧化反应可能重合在一起.

2.3 富 Ce 稀土薄膜电极的交流阻抗行为

图 3 是活化后的薄膜电极在不同偏置下的交流阻抗谱. 如图所示, 交流阻抗图由两个容抗弧组成, 随着电极所加偏置的增加, 低频区的容抗弧随之增大, 高频段的容抗弧变化不明显. 稀土薄膜电极在充电过程中可先后形成溶解氢, 导电的二氢化物和

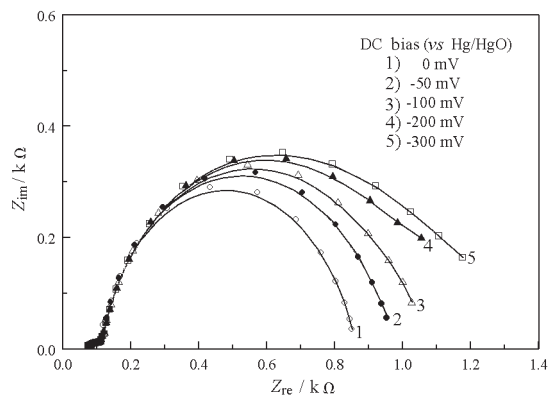


图3 Pd/Mm 稀土薄膜电极在不同直流偏置时的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance spectrum of Pd/Mm film electrode under various DC bias

表 1 拟合的动力学参数
Table 1 Fitted kinetic parameters

DC bias (mV)	R_s	R_r	$10^4 \cdot (CPE_r - T)$	$CPE_r - P$	R_m	$10^4 \cdot (CPE_m - T)$	$CPE_m - P$
0	75.76	40.75	1.1081	0.64985	749.7	5.1816	0.86321
-50	73.91	48.80	2.2254	0.56430	861.3	4.7888	0.88960
-100	72.40	50.51	2.8933	0.52425	958.3	5.0765	0.87846
-200	69.27	56.57	4.3869	0.46370	1119	5.2418	0.88446
-300	67.72	59.13	4.7901	0.44797	1217	5.3003	0.88483

三氢化物半导体(二氢化物非常稳定,因此可推断活化的薄膜电极由二氢化物组成). Huiberts 等^[1]研究表明,稀土薄膜在由二氢化物向三氢化物转变的过程中,伴随着电阻的剧烈增加.因此偏置直流电压越大,越容易形成三氢化物,电极成为半导体,使电极表面的电化学反应越难进行,氢在稀土金属晶格中的扩散速度降低,因此图 3 中低频段的容抗弧也逐渐变大.

根据多孔电极极化理论^[6],频率较低时出现的传质阻抗若为半圆,说明扩散路程是有限的,即反映了质子在固相中的有限层扩散.因此图 3 低频段的容抗弧对应于氢在薄膜电极内部的扩散.低频段的阻抗比高频段大得多,表明充电过程中氢在薄膜电极内部的扩散是控制步骤.

根据交流阻抗图分析,其等效电路图至少包括以下五部分:溶液电阻 R_s 、电化学反应电阻 R_r 、表示电极双电层的恒相位元 CPE_r 、扩散电阻 R_m 和表示扩散的恒相位元 CPE_m ,其等效电路如图 4 所示,高频区容抗弧对应于其中电极法拉第阻抗的时间常数 R_r-CPE_r ,低频区容抗弧对应于扩散阻抗的时间常数 R_m-CPE_m .

根据等效电路,采用 Zview 程序对 Pd/Mm 薄膜电极的电化学阻抗进行拟合,拟合结果与实验数据非常吻合,说明该等效电路很好地反映了 Pd/Mm 薄膜电极的过程,等效电路各参数的拟合结果见表 1.随着偏置直流电压的增大,电化学反应电阻 R_r 和扩散电阻 R_m 也增大,表明电化学反应活性降低了,而且氢在稀土金属晶格中的扩散速度越来越慢,这是由于电极随着偏置电位的增大逐步成为半导体的结果.扩散电阻 R_m 比电化学反应电阻 R_r 大得多,说明氢在薄膜内的扩散是控制步骤. Kuriyama^[7]认为恒相位元的导纳 $CPE_r - T$ 与电极的比表面有关, $CPE_r - T$ 越大说明比表面越大.由图 1b 可知,随着电化学反应的进行,电极受腐蚀的程

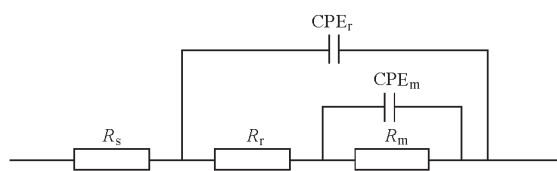


图 4 Pd/Mm 稀土薄膜电极的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit for Pd/Mm film electrodes

度增大,比表面增加,因此表中 $CPE_r - T$ 也越来越大.

3 结论

(1)采用磁控溅射法制备的 Pd/Mm 混合稀土薄膜,表面 Pd 层为纳米级的孤岛状颗粒结构,颗粒大小在 100 ~ 200 nm 左右.经过电化学循环的薄膜,表面 Pd 层的孤岛状颗粒结构更加明显,颗粒之间的稀土受到了一定程度的腐蚀.

(2)循环伏安法研究表明,充电时,氢首先在 Pd 表面电化学还原,随后通过扩散进入到稀土薄膜,形成二氢化物和三氢化物.放电时,稀土薄膜内的氢通过扩散到达 Pd 表面,并发生电化学阳极氧化.氢的电化学氧化和还原均通过表面 Pd 金属层进行.

(3)电化学阻抗研究发现, Pd/Mm 稀土薄膜电极的交流阻抗图由两个容抗弧组成,低频区的容抗弧对应氢在电极中的固态扩散过程,而高频段的容抗弧对应氢在电极表面的电化学还原过程,其中氢在薄膜电极内部的扩散是控制步骤.

References

- Huiberts, J. N.; Griessen, R.; Rector, J. H.; Wijngaarden, R. J.; Dekker, J. P.; Groot, D. G.; Loeman, N. J. *Nature*, **1996**, **231**: 380
- Griessen, R.; Huiberts, J. N.; Kremers, M.; Gogh, A.; Koeman, N. J.; Dekker, J. P.; Notten, P. H. L. *J. Alloys Comp.*, **1997**, **253 ~ 254**: 44
- Sluis, P.; Ouwerkerk, M.; Duine, P. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**,

- 70: 3356
- 4 Notten, P. H. L. ; Kremers, M. ; Griessen, R. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(10): 3348
- 5 Yang, X. Z., Yang W. Potential – pH diagram and its applications. Beijing: Chemical Industry Press. 1990: Appendix 62 [杨熙珍, 杨武. 电位 – pH 图及其应用. 北京: 化学工业出版社, **1990**: 附录 62]
- 6 Tian, Z. W. ; Lin, Z. G. ; You, J. K. *Science in China*, **1981**, **5**: 581 [田昭武, 林祖赓, 尤金跨. 中国科学 (*Zhongguo Kexue*), **1981**, **5**: 581]
- 7 Kuriyama, N. ; Sakai, T. ; Miyamura, H. ; Uehara, I. ; Ishikawa, H. ; Iwasaki, T. *J. Alloys Comp.*, **1993**, **202**: 183

Electrochemical Behaviors of Pd/Mm Rare Earth Film Electrodes in KOH Solution*

Zhang Wen-Kui¹ Yang Xiao-Guang² Wang Yun-Gang¹ Yu Li-Yang² Ma Chun-An¹

(¹ Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014;

² Institute of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Pd/Mm(mischmetal) rare earth films were prepared by magnetron sputtering technology, the crystal structure, morphology and electrochemical behavior of the as-prepared films were investigated by using XRD, AFM and electrochemical measurement techniques including cyclic voltammetry and AC impedance. The results showed that Pd coatings is a kind of island structure with 30 ~ 50 nm in size. The electrochemical reduction or oxidation of hydrogen only occurred on the Pd coatings. The electrochemical impedance spectra of Pd/Mm film electrodes was composed of two semi-circles, of which the low frequency zone is corresponded to the solid diffusion process of H atom in the film, and the high one to the electrochemical reaction on the surface of the electrode. The solid diffusion process of H atom in the inner rare earth layer is the rate-controlled step.

Keywords: Rare-earth films, Electrochemical characteristics, Cyclic voltammetry, AC impedance
Mischmetal (Mm)