

PtRu 合金薄膜结构及其催化性能

杨喜昆^{1,*} 李 旻² 衡根华¹¹昆明理工大学分析测试研究中心, 昆明 650091; ²昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘要: 采用离子束溅射技术(IBS)在碳纤维布基底上制备 PtRu/C 合金薄膜作为燃料电池电极催化材料. 应用 XPS、XRD、GIXD、AFM 等分析手段研究了 PtRu 薄膜表面的成分、化学状态、表面形貌以及 PtRu 薄膜的表层、次表层和体相的结构. 结果表明, 在双束离子沉积过程中, 由于溅射产生的 Pt⁺和 Ru⁺之间的相互作用, 使薄膜表面的化学状态和薄膜表层(15–40 nm 范围内)结构发生了变化, 并影响 PtRu 薄膜的催化性能. 当 $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=0.64$ 时, PtRu 薄膜出现 Ru 固溶体在表层富集, 并在表层诱发形成 Pt₃₉Ru₆₁ 非晶相.

关键词: 离子束溅射; PtRu 合金薄膜; 表层结构; 择优取向; 催化活性
中图分类号: O646; O484

Structure and Catalytic Properties of PtRu Alloy Thin-film

YANG Xi-Kun^{1,*} LI Yang² HENG Gen-Hua¹¹Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650091, P. R. China; ²Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China)

Abstract: A PtRu alloy thin-film used for catalytic electrodes of fuel cells was fabricated by ion beam sputtering (IBS). The structure, surface layer structure, chemical composition, surface chemical state, and morphology of the PtRu alloy thin-film were characterized using X-ray diffraction (XRD), grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). It was shown that the surface chemical state and structure in the top layer (from 15–40 nm) of PtRu alloy thin-film were changed due to the strong interaction between Pt⁺ and Ru⁺ during the ion beam sputtering deposition process, which also affected the catalytic activity of the PtRu alloy thin-film. In particular, when the atomic ratio of $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}$ was 0.64, enrichment of the Ru solid solution and amorphous phase Pt₃₉Ru₆₁ were observed on the surface layer of PtRu alloy thin-film.

Key Words: Ion beam sputtering; PtRu alloy thin-film; Surface layer structure; Preferred orientation; Catalytic activity

近年来, PtRu 合金薄膜作为燃料电池的高效催化电极, 受到了高度的重视, 为得到高性能的电极催化材料, 各国科学家做了大量的研究工作^[1-6]. 研究表明, 应用离子束溅射沉积技术(IBS)在碳纤维布基底上制备 PtRu/C 合金薄膜催化材料, 具有 Pt 载量小、粒子团簇直径为纳米级、粒子分散性好、比表面积大等优点, 其催化活性和稳定性比纯 Pt 及其它 Pt 合金催化材料好^[7,8]. PtRu 薄膜的催化活性与其表面的

化学组成、结构及粒度分布有关^[9-11]. 已有的实验研究多侧重于 PtRu 合金薄膜的工艺过程、电极催化性能以及 Ru 提高合金薄膜性能的作用. 而对 PtRu 合金薄膜表面化学状态及表层结构的变化作过仔细研究的报道不多, 这一点却是影响 PtRu 薄膜催化性能的物理基础. 本文重点是应用 XPS、XRD、GIXD、AFM 等分析手段, 研究 PtRu 合金薄膜表面化学状态和表层结构的变化对催化性能的影响.

Received: July 17, 2006; Revised: November 9, 2006.

*Corresponding author. Email: yxk630@public.km.yn.cn; Tel: +86871-3138975.

云锡集团科技计划(2006-17A)和云南省教育厅科学研究基金(540038A)资助项目

1 实验部分

1.1 PtRu 薄膜的制备及电化学性能测定

采用离子束溅射沉积技术(IBS),以碳纤维布、载玻片为基体,通过调整 Pt 靶和 Ru 靶的溅射强度和溅射时间等工艺条件,控制沉积过程中 Pt⁺和 Ru⁺的束流强度,得到不同 Pt/Ru 原子比的 PtRu 薄膜样品.薄膜厚度用 3.0 型三级差自动台阶仪测定. PtRu 薄膜的催化活性用双电极电解体系测定电极的极化曲线来表征.阳极采用碳纤维布电极,面积为 15.2 cm².阴极采用 PtRu/C 薄膜,面积为 0.95 cm².阳极电解液为 0.7 mol·L⁻¹ 硫酸亚铁(分析纯)溶液,阴极电解液为 4 mol·L⁻¹ 硫酸(分析纯)溶液,极间用 Nafion117 离子交换膜隔离,用 CHI650A 电化学工作站进行线性扫描和恒电位电解,扫描速率为 5 mV·s⁻¹.

1.2 PtRu 薄膜样品的表征

用 PHI5500 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 PtRu 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_α 射线(1253.6 eV)激发, X 射线源功率为 200 W,本底真空优于 10⁻⁷ Pa,用污染碳 C 1s (284.8 eV)的结合能(E_B)对能量标尺进行校正; PtRu 薄膜的结构及表层结构在 Rigaku D/max-2200 型衍射仪上进行测试,体相结构采用常规 $\theta/2\theta$ 扫描方式(XRD),表层结构采用掠入射扫描方式(GIXD), Cu K_α 辐射,管电压 36 kV,管电流 30 mA; PtRu 薄膜表面形貌采用 SPA-400 SPMUNIT 扫描探针显微镜(AFM)在空气气氛下进行观察和分析.

2 结果与讨论

2.1 PtRu 薄膜表面化学状态和形貌的分析

PtRu 薄膜样品表面的 Pt 4f 和 Ru 3d 的 XPS 高分辨谱图和测试数据见图 1 和表 1. 由表 1 可知在沉积过程中随着 Ru 含量的增加, x_{Pt}/x_{Ru} 原子浓度比降低, Pt 4f_{7/2} 和 Ru 3d_{5/2} 的结合能逐渐增加,产生了微小的化学位移,说明 PtRu 薄膜表面的化学状态发生了变化. 化学位移的产生不仅来自价电子转移引起的势能变化,同时还来自晶格场的贡献^[2],价电子的转移与相应元素的电负性密切相关. 在 PtRu 薄膜溅射沉积过程中,由于 Pt、Ru 元素的电负性相似, Pt 和 Ru 之间没有价电子的转移,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的化学位移(约 0.2 eV),其结果是使 PtRu 合金薄膜表面 Pt 4f 和 Ru 3d 的结合能增加,提高了 PtRu 薄膜的表面能,改变了薄膜表面的化学结构.

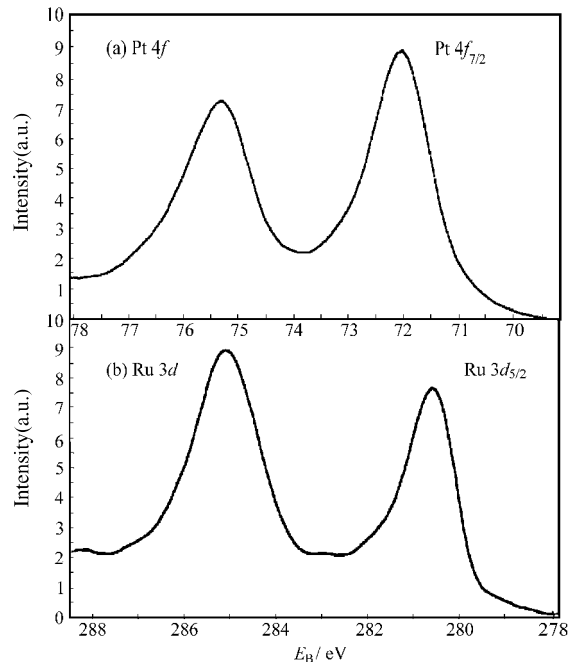


图 1 PtRu 薄膜 Pt 4f 和 Ru 3d 的高分辨 XPS 谱图

Fig.1 XPS spectra of (a) Pt 4f and (b) Ru 3d in PtRu alloy thin-film with $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$

用 AFM 测得 4 个 PtRu 薄膜样品表面形貌的平面图像(图2). 可知离子束溅射制备的 PtRu 合金薄膜,表面平整,颗粒细小均匀. 随着 Ru 含量的增加, PtRu 薄膜样品表面颗粒尺寸变化不大,平均为 20 nm 左右. 但是当 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$ 时,表面颗粒变大,平均为 35 nm 左右. 其中有一些颗粒边界模糊,这可能是薄膜中的合金原子团簇呈现团聚所致.

2.2 PtRu 薄膜体相结构和表层结构的分析

图3为 PtRu 薄膜样品的常规 XRD 谱图. 可知 4 个样品的衍射谱线主要是 Pt 的(111)和(222)衍射峰. 且都呈现(111)择优取向,同时随 Ru 含量的增加, Pt 的(111)晶面间距 d 值逐渐减小,说明 Ru 已渗入 Pt 的晶格之中,发生了合金化,形成了以 Pt 为主的合金固溶体. 图 3 在 $2\theta=20^\circ-30^\circ$ 之间出现基材碳布的

表 1 PtRu 薄膜表面 Pt 和 Ru 的原子浓度及结合能

Table 1 Atomic concentration and binding energy of Pt and Ru in PtRu alloy thin-film

Sample	$x_{Pt}(\%)$	$x_{Ru}(\%)$	$E_B(\text{Pt } 4f)/\text{eV}$	$E_B(\text{Ru } 3d)/\text{eV}$	x_{Pt}/x_{Ru}
1	73.98	26.02	71.73	280.17	2.84
2	51.86	48.14	72.02	280.34	1.08
3	38.82	61.18	72.10	280.43	0.64
4	37.30	62.70	72.18	280.50	0.60

*The binding energy of Pt 4f_{7/2} for pure Pt is 71.30 eV, the binding energy of Ru 3d_{5/2} for pure Ru is 280.11 eV.

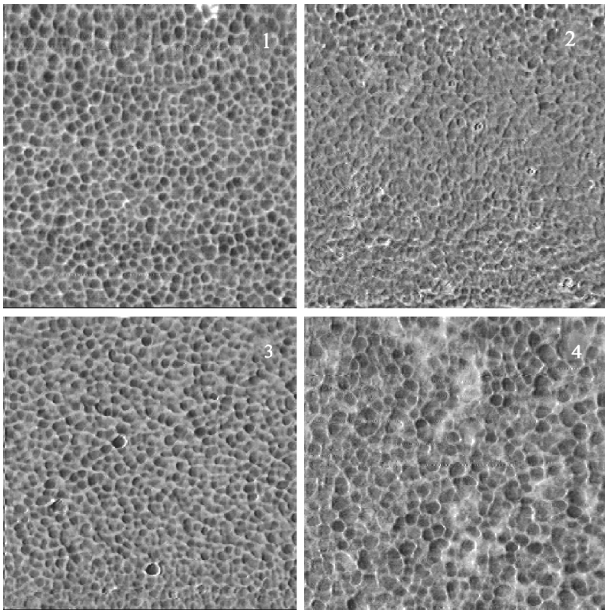


图2 PtRu 薄膜的 AFM 图像

Fig.2 AFM images of PtRu alloy thin-film

(1) $x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$, (2) $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$, (3) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$, (4) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$

非晶衍射峰,说明X射线已穿透整个膜层(平均厚度约为 85.0 nm). 从而表明 Pt 的衍射峰是整个膜层体相的衍射峰. $x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$ 样品的衍射强度 $I_{(111)}$ 最大, 其衍射强度 $I_{(111)}$ 是 $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$ 样品 $I_{(111)}$ 的 6 倍, 呈现最强的择优取向, $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$ 样品的 $I_{(111)}$ 与 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$ 和 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$ 样品的 $I_{(111)}$ 相比略高一点. 随 Ru 含量的增加, Pt(111)晶面的衍射强度降低, 择优取向减弱, Pt(111)峰形宽化. PtRu 薄膜中 Pt(111) 择优取向是在离子溅射过程中, Pt^+ 和 Ru^+ 以气态凝聚时形成的择优取向. 当以 Pt 为主溅射时($x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$), 形成 Pt(111)择优取向较强. 但随着 Ru 增加($x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$), 可视为 Ru^+ 离子对 Pt 沉积层的轰击作用增强,

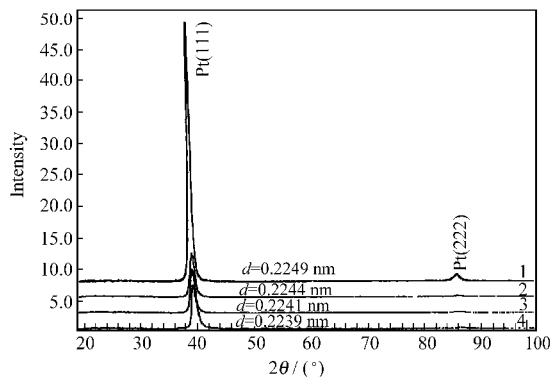


图3 PtRu 薄膜样品的常规 XRD 谱图

Fig.3 Conventional XRD patterns of PtRu alloy thin-film

(1) $x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$, (2) $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$, (3) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$, (4) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$

使 Pt(111)取向减弱, 衍射峰明显宽化.

由于 X 射线穿透能力较强, 常规 XRD 衍射只能获得薄膜样品体相的结构信息, 得不到薄膜表层和次表层(几十 nm 范围)的结构信息. PtRu 薄膜作为催化材料, 表层的结构对其催化性能起主要的作用, 需对 PtRu 薄膜的物相结构随深度的变化进行分析. 由于掠入射 X 射线衍射对于薄膜材料表面几个原子层到几十纳米表层是灵敏的, 为此采用 GIXD 分析薄膜表层结构沿纵向深度的分布, 即以不同的入射角 $\alpha=0.6^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 12^\circ$, 控制 X 射线在样品表面的入射深度, 得到各确定深度处的结构信息. X 射线平均穿透深度采用 $\sin 2\alpha/\mu$, $\sin\alpha/\mu$ 或 $\sin\alpha/2\mu$ 作为深度的标度^[13,14], 其中 α 为入射角, μ 为线吸收系数. 沿薄膜表面纵向深度进行不同层的衍射分析, 大体上是每一层的分析深度约为 15–30 nm, 关于每一层的深度, 本文不再做进一步的计算.

PtRu 薄膜样品的 GIXD 谱图, 见图 4(a–d). 图中不仅出现 Pt 的 (111) 衍射峰, 而且出现 Pt 的(200)、(220)、(311)等衍射峰, 可知表层结构和体相结构有差异. 图4(a)是 $x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$ 样品的结构深度分布, 薄膜表层的主要物相是以 Pt 为主的固溶体, 但在最表层的衍射谱线呈(220)择优取向. 随分析深度加深, 择优取向逐渐从(220)转变到(111). 这是由于薄膜表层存在较高的应力梯度, 造成薄膜表层到内部择优取向的转变. 当 X 射线入射角 $\alpha=12^\circ$ 时, 其衍射谱和体相的衍射谱一样. 图 4(b)是 $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$ 样品的结构深度分布图, 由图 4(b)可知, 在薄膜表层的主要物相还是以 Pt 为主的固溶体, 但在最表层的衍射谱线呈(111)和(220)择优取向. 随分析深度加深, (220)择优取向逐渐减弱, (111)择优取向逐渐增强, 当 X 射线入射角 $\alpha=12^\circ$ 时, 其衍射谱和体相的衍射谱一样. 图 4(c)和4(d)分别是 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$ 和 0.60 时样品的结构深度分布, 可知在薄膜最表层, 虽然 Pt 衍射谱呈(220)和(111)择优取向, 但取向已明显减弱. 此外除 Pt 的衍射谱以外, 还出现了 Ru 的衍射谱, 由表 1 可知, 当 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$ 时, Pt 和 Ru 的含量处于 Pt-Ru 合金相图的 (Pt)+(Ru) 两相区, 在两相区内即可以形成 Pt 固溶体, 又可以形成 Ru 固溶体, 说明薄膜表层存在 Ru 固溶体. 随分析深度加深, 可知 Pt(220)择优取向逐渐减弱, (111)择优取向逐渐增强. 在薄膜表层 Ru 沿(101)和(100)取向择优生长, 但随分析深度加深, Ru 的(101)和(100)衍射强度逐渐降低, 表明 Ru 固溶体在薄膜表层的含量随深度的增加而逐渐减少. 与此相反 Pt 固溶体

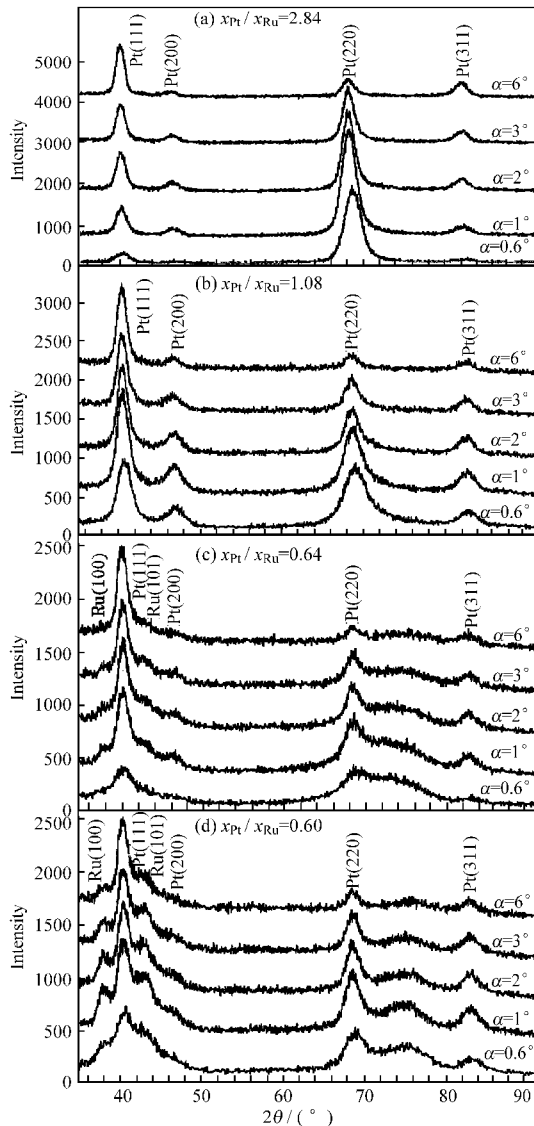


图4 不同 Pt/Ru 原子比的 PtRu 薄膜样品的结构深度分布图

Fig.4 Results of structure depth profiling for PtRu alloy thin-film with different atomic ratio of Pt and Ru

的含量逐渐增加。比较图 4(c)和图 4(d)可知,图 4(d)中 Ru 的 (101)和(100) 衍射峰较明显,薄膜最表层 Pt 的(111)衍射强度和 Ru 的(101)衍射强度相差一倍左右,可知 Pt、Ru 固溶体的含量相差也不大,说明 Ru 固溶体在表层富集。当 X 射线入射角 $\alpha=12^\circ$ 时,其衍射谱和体相的衍射谱一样。由图 4(c)、4(d)还可以看到 Pt、Ru 的衍射峰出现宽化,特别是在 $2\theta=70^\circ-80^\circ$ 之间还出现了一个弥散的非晶衍射峰,随分析深度加深,非晶相的衍射强度逐渐降低。PtRu 薄膜表层出现非晶相,说明表层中含有大量的缺陷、畸变等。非晶相形成原因是由于在制备 PtRu 薄膜时,双束离

子 Pt^+ 、 Ru^+ 在相互轰击、扩散、溶入的沉积过程中,将能量和动量传递给近邻原子,引起近邻原子振动,产生所谓能量和温度尖峰效应(spike effect),而能量尖峰效应是在一瞬间完成的,相当于一个激冷过程,可在薄膜的表层形成非晶态合金原子团簇^[15]。PtRu 薄膜表面形成非晶相时,Pt 和 Ru 的原子浓度分别为 39% 和 61%,故用 $Pt_{39}Ru_{61}$ 来表示非晶相。

2.3 PtRu 薄膜化学状态和结构变化对催化性能的影响

图 5 是基于伏安曲线的 PtRu 薄膜催化电极的析氢性能曲线。图 6 是槽电压恒定时,电流密度随时间的变化曲线。从图 5 和图 6 可以看出,随着 Ru 含量的增加,PtRu 催化电极的析氢性能和催化活性不断提高,但是当 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$ 时,PtRu 催化电极的析氢性能和催化活性出现下降,说明 PtRu 薄膜的 x_{Pt}/x_{Ru} 存在一个最佳值,这和文献[11]报道的结果较吻合。 $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$ 的催化电极的析氢性能和催化活性最好。由图 6 可知电极的催化活性随时间处长没有出现下降,表明 PtRu 催化电极均比较稳定。

通过上述分析可知,PtRu 薄膜的催化性能与 x_{Pt}/x_{Ru} 原子比有关,并与 PtRu 薄膜表面化学状态和结构有关。PtRu 薄膜表面化学状态变化对催化性能的主要影响是,离子束溅射沉积 (IBS) 制备的 PtRu 薄膜,随着 Ru 含量的增加,Ru 或 Pt 原子渗入对方晶格的数量增加,导致 PtRu 合金薄膜表面 Pt 和 Ru 的结合能增加,提高了 PtRu 合金薄膜的表面能,使 PtRu 合金获得较好的催化活性。PtRu 薄膜结构变化对催化性能的主要影响是,(1) 当 $x_{Pt}/x_{Ru}=2.08$ 时,Ru 含量较低,形成的 Pt 固溶体有强烈的(111)择优取向。由图 4(a)可知最表层 Pt 的衍射峰呈(220)择优取向,其催化性能较差,说明强烈的择优取向使 PtRu 合金

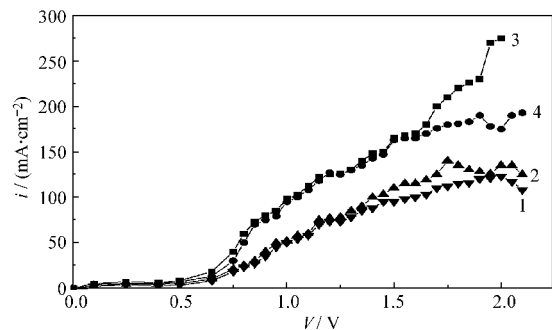


图5 PtRu 合金薄膜电极的 electrochemical 活性

Fig.5 The electrochemical activities of PtRu alloy thin-film catalytic electrodes

(1) $x_{Pt}/x_{Ru}=2.84$, (2) $x_{Pt}/x_{Ru}=1.08$, (3) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.64$, (4) $x_{Pt}/x_{Ru}=0.60$

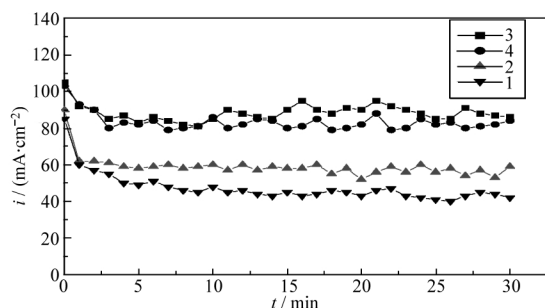


图6 槽电压恒定时电流密度随时间的变化曲线

Fig.6 The curves of current density versus time under the constant cell voltage

(1) $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=2.84$, (2) $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=1.08$, (3) $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=0.64$, (4) $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=0.60$

薄膜的电催化性能降低。(2) 当 $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=1.08$ 时, Pt 和 Ru 的含量接近, Pt (111)的择优取向降低, 抑制了晶粒沿(111)方向的生长和长大。此外由图 4(b)可知, 最表层的衍射峰呈 Pt (111)、Pt (220)择优取向, 而且 Pt 的(200)、(311)衍射相对强度也较高, PtRu 薄膜的催化性能有所提高。这可能与织构生长的各向异性导致某些晶面具有较高电催化活性有关, 高指数晶面的电催化性能优于基础晶面^[16], 薄膜中 Pt(311)衍射强度的增加会提高电催化性能。从而说明减弱择优取向、细化晶粒、增加表面晶粒中高指数晶面取向的数量, 有利于提高催化性能。(3)当 $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=0.64$ 或 0.60 时, Ru 含量超过 Pt, 择优取向进一步减弱, 薄膜中存在 Pt 固溶体和 Ru 固溶体。特别是薄膜表层出现 Ru 固溶体和非晶相, 说明 Ru 固溶体在薄膜表层的富集突出了 Ru 的性质, 减小 CO 在 Pt 上的覆盖度, 从而改进了 PtRu 催化薄膜的 CO 容许量, 使氢在阳极的电催化活性增加。而非晶相含有大量的缺陷、畸变等, 这些缺陷可以成为催化的活性中心, 提高 PtRu 薄膜的催化性能。但是当 Ru 的原子分数超过 61%, 即 $x_{\text{Pt}}/x_{\text{Ru}}=0.60$ 时, 比较图 4(c)和图 4(d)可知, 薄膜表层 Ru 固溶体含量较高, 弥散的非晶衍射峰更加明显, AFM 分析结果也表明 PtRu 薄膜表面的颗粒增大, 这些因素可能导致 PtRu 薄膜的催化性能下降。

3 结论

通过改变 PtRu 合金薄膜的结构和表面化学状

态, 可调节 PtRu 合金薄膜的催化性能; Pt 与 Ru 的合金化过程, 提高了 PtRu 合金薄膜的表面能, 使 PtRu 合金薄膜获得较好的催化活性; PtRu 合金薄膜中晶面择优取向的变化对催化性能产生影响, 强烈的择优取向降低了薄膜的催化性能; PtRu 合金薄膜表层的 Ru 固溶体和非晶相有利于提高薄膜材料的催化活性。

References

- Ralph, T. R.; Hogarth, M. P. *Platinum Metals Review*, **2002**, **46** (1): 3
- Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T. A. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, **1997**, **5**: 219
- Iwase, M.; Kawatsu, S. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **95**: 12
- Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Cliffler, D. E.; Lukehart, C. M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(34): 8097
- Vijayaraghavan, G.; Gao, L.; Korzeniewski, C. *Langmuir*, **2003**, **19**: 2333
- Gao, L.; Huang, H. L.; Korzeniewski, C. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 1281
- Li, Y.; Yang, B.; Zan, L. H. *Precious Metals*, **2004**, **25**(4): 40 [李 旸, 杨 滨, 咎林寒. 贵金属, **2004**, **25**(4): 40]
- Zan, L. H.; Yang, B.; Li, Y. *Precious Metals*, **2005**, **26**(1): 26 [咎林寒, 杨 滨, 李 旸. 贵金属, **2005**, **26**(1): 26]
- Zheng, M. S.; Sun, S. G.; Chen, S. P. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**: 747
- Wu, G.; Li, L.; Li, J. H.; Xu, B. Q. *Carbon*, **2005**, **43**: 2579
- Park, K. W.; Choi, J. H.; Ahn, K. S.; Sung, Y. E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 5989
- Wang, J. Q.; Wu, W. H.; Feng, D. M. XPS/XAES/UPS. Beijing: National Defence Industry Press, 1992: 53 [王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社, 1992: 53]
- Luo, J.; Yin, H.; Tao, K. *Acta Phys. Sin.*, **1995**, **44**(11): 1788 [骆 建, 殷 红, 陶 琨. 物理学报, **1995**, **44**(11): 1788]
- Luo, J.; Tao, K. *Thin Solid Films*, **1996**, **279**(1): 53
- Jiang, H.; Wang, G. B.; Tao, K.; Li, H. D. *Vacuum Science and Technology*, **1993**, **13**(6): 424 [江 海, 王广兵, 陶 琨, 李横德. 真空科学与技术, **1993**, **13**(6): 424]
- Sun, S. G.; Chen, S. P. *Journal of Xiamen University*, **2001**, **40**(2): 399 [孙世刚, 陈声培. 厦门大学学报, **2001**, **40**(2): 399]