

基底温度对氧化铂薄膜结构与催化性能的影响

沈月¹, 李思懿¹, 唐玲², 王传军¹, 许彦亭¹, 闻明¹

(1. 贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650000)

摘要: 氧化铂电极是安全壳内置氢浓度监测传感器的重要元件, 因其力学和电催化性不足而使氢传感器处于瓶颈, 限制了我国 AP1000 技术的全面国产化。采用反应磁控溅射法在铂基材上成功制备出氧化铂薄膜电极, 并探究了不同基底温度对薄膜组成、形貌及电催化性能的影响。结果表明, 在 Ar/50%O₂ 溅射气氛下可获得由 PtO 和 PtO₂ 组成的氧化铂薄膜。随着温度由室温 (RT) 升至 200 °C 时, 非晶态薄膜中氧空位逐渐被修复并转化为晶态, 形成具有三维纳米枝晶状、分布均匀、无裂纹的薄膜, 其 PtO₂ 占比提高, 电化学活性面积 (ECSA) 增加, 稳定性及氢还原性提高; 而随着温度升至 400 °C 时, 薄膜中氧空位浓度大幅降低, 平均晶粒尺寸进一步增加, PtO₂ 逐步分解为 PtO 和 Pt, ECSA 减小, 稳定性及氧还原活性降低。

关键词: 磁控溅射; 氧化铂; 微观结构; 电催化性能

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3466-07

在日本福岛核电站事故后, 我国国家安全局在《福岛核事故后核电站改进行动通用技术要求》中明确要求“严重事故下, 应能全程监测安全壳内氢气浓度并设置相应的报警, 以便确定核电站状态和为事故管理期间决策提供尽可能实际的信息”。同时, 结合我国核安全法规的规定和核电厂的设计要求, 以 AP1000 堆型核电站为代表的核安全壳内置氢浓度监测传感器需承受高温、高湿、高辐照等极端条件, 具备灵敏度高、响应时间快、使用维护方便、寿命长, 甚至在严重事故发生时仍能正常工作等^[1-3], 这就对氢浓度监测传感器用铂电极的性能提出了更高要求。核电站用氢传感器的气体渗透电离式铂电极属于原电池^[4], 其主要包含铂黑电极、氧化铂电极及浓硫酸电解质。具体发生的反应为: 阳极: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$; 阴极: $2H^+ + 2e^- + PtO_2 \rightarrow PtO + H_2O$ 。

二氧化铂作为阴极催化剂, 其制备尤为关键。制备原电池电催化剂的方法可分为化学法与物理法。根据相关文献报道, 目前制备 PtO₂ 催化剂的方法多为化学法^[5-8]。例如, Nichols 等^[9]通过对 C₃N₄ 和 PtCl₂ 或 PtCl₄ 在水中进行热回流, 在 C₃N₄ 纳米碳片上沉积直径约为 2 nm 的氧化铂纳米颗粒, 该纳米粒子对酸中的析氢反应 (HER) 具有明显的电催化活性, 且 HER 活性随着 Pt⁴⁺ 纳米颗粒浓度的增加而增加。Cheng 等^[10]采用 TiCl₃ 和饱和 NaCl 制备 TiO₂ 前驱悬浮液, 再加入 H₂PtCl₆·6H₂O 水溶液, 经

搅拌、洗涤、冷冻及加热等处理最终制得氧化铂团簇 (PtO_x/TiO₂ 催化剂), 且该催化剂在析氢反应 (HER) 中的活性是商业 Pt/C 的 8.42 倍。与化学法相比, 物理法因其可控性和重复性较好、制备简单易行、环境友好等特点被广泛研究。例如, 谢眺等^[11]通过在 PPh₃ 修饰的 Pt 纳米簇于空气中自发地在玻璃表面生长出均匀透光的 Pt 纳米簇薄膜, 经空气中加热处理后可制备得透光导电的氧化铂半导体薄膜。笔者所在团队^[11,12]采用 PtO₂ 粉末与高分子浆料混合充分研磨后涂覆于 Pt 基材上, 并经多次烧结后制备得氧化铂涂层。

目前, 采用浆料涂覆烧结法制备的氧化铂电极在附着力、比表面积、电催化性等方面存在不足, 直接导致其使用寿命受到影响, 这一直是氢传感器处于瓶颈的关键问题。因此, 提供满足要求、性能优异的氧化铂电极已成为当前核工业领域用氢传感器制备亟待解决的技术问题。尽管上述有研究采用 Pt 直接氧化法制备氧化铂薄膜, 但氧化铂主要以 PtO 形式存在。然而, 氢传感器用氧化铂电极要求以 PtO₂ 为主, 但 PtO₂ 极不稳定, 加热到 550 °C 以上开始逐渐分解成 PtO 和 Pt; 铂的化学性能又十分稳定, 极不容易发生氧化反应, 虽然在一定氧分压下, 铂氧化物生成速率在 150~200 °C 和 350~450 °C 最为迅速, 但其氧化速率仍非常缓慢^[13]。因此, 采用铂基材或多孔铂薄膜直接氧化法制备氧化铂电极的方法也

收稿日期: 2021-09-09

基金项目: 昆明市科技计划重点项目(2019-1-G-2531800003405); 云南省创新团队项目(2019HC024); 昆明市稀贵金属溅射靶材科技创新团队项目(13020169)

作者简介: 沈月, 女, 1988 年生, 硕士, 高级工程师, 贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328950, E-mail: sy@ipm.com.cn

很难实施。近年来，溅射镀膜技术因其具有制膜范围较宽，薄膜附着性好，膜厚可控性强等优点，且可用于制备金属、导体及氧化物等薄膜而备受关注。因此，本研究采用射频反应磁控溅射法在 Ar/50%O₂ 溅射气氛下成功制备出氧化铂薄膜，重点研究不同基底温度对薄膜组成、形貌及电催化性能的影响。为磁控溅射制备氧化铂薄膜提供更多实验数据和支持。

1 实 验

实验选用纯度为 99.99% 的 Pt 靶材作为溅射靶源，利用磁控溅射沉积系统 (JGP-450B)，采用射频反应磁控溅射法在清洗后的铂网 (纯度 ≥99.95%) 基材上沉积制备氧化铂薄膜。首先，将溅射腔室背底真空抽至 ≤2 × 10⁻³ Pa，充入 Ar 气后进行 5 min 的预溅射；随后再抽背底真空 ≤2 × 10⁻³ Pa，再充入 Ar 和 O₂ 作为溅射气体，溅射过程采用气体流量计动态监控 Ar 和 O₂ 的流量，流量占比为 Ar/50%O₂；溅射过程中基底温度从室温 (RT) 到 400 °C 不等，工作气压为 4.8 Pa，溅射功率为 200 W，经 30 min 溅射后制备一系列氧化铂溅射薄膜。后续通过 Φ1 mm 的铂丝引出氧化铂溅射薄膜作为氧化铂电极。

采用 X 射线衍射仪 (Panalytical X'pert MRI) 在 1.5° 掠射角条件下对薄膜样品的物相、晶体结构和取向进行分析；并通过高分辨场发射扫描电子显微镜 (Versa 3D) 和透射电子显微镜 (FEI TecnaiG2-TF30) 观察薄膜样品的形貌和微观结构；随后，利用多功能扫描成像光电子能谱仪 (PHI5000 Versaprobe-II) 获得薄膜样品的氧化价态及化学组成；最后，通过电化学工作站 (Autolab 302N) 测试薄膜样品的电催化性能。测试均在室温下进行，选用三电极体系，工作电极为氧化铂电极，对电极为 Pt 电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。测试前向电解液中通入 10 min 的饱和 N₂，以保证电解液中不存在空气。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的组成及相结构分析

图 1 为 4 个不同基底温度 (RT、200、300、400 °C) 下溅射薄膜的 XRD 图谱。由图可知，薄膜样品均出现 Pt 和 PtO、PtO₂ 的衍射峰，通过与 Pt 的标准 PDF 卡片 (编号: 04-0802) 对比, Pt 为面心立方结构 Fm-3m(225)，其衍射峰较尖锐，为基材物相；通过与 PtO 的标准 PDF 卡片 (编号: 42-0866) 和 PtO₂ 的标准 PDF 卡片 (编号: 38-1355) 对比，图中氧化铂的最强峰由正方晶系 PtO (002) 和六方晶系 PtO₂ (100) 共同构成，且很宽泛，呈现从 RT 条件的非晶态逐渐转化为 200 °C 条件的纳米晶态；从 200 °C 条件的细小纳米晶到 400 °C

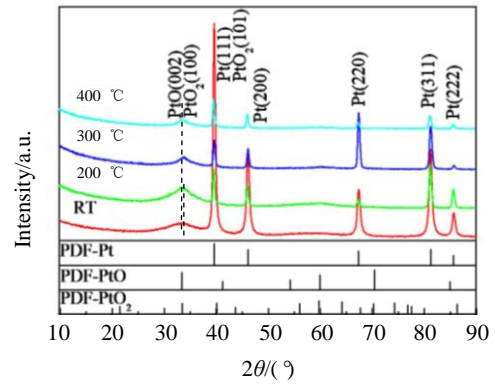


图 1 不同基底温度下获得的薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of films at different substrate temperatures

逐渐长大的趋势；氧化铂最强峰随着温度的升高稍微左移，如图 1 中的虚线所示，据 PtO (002) 的 $2\theta=33.534^\circ$ 、PtO₂ (100) 的 $2\theta=33.613^\circ$ ，可解释为随着温度升高生成的 PtO₂ 逐渐转化为 PtO，PtO 增加导致峰位左移；这与后续薄膜的 XPS 分析相互印证。由谢乐公式，即

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

计算结晶态薄膜样品的平均晶粒尺寸可知：随着基底温度升高，平均晶粒尺寸逐渐增大，即 200、300、400 °C 下获得薄膜平均晶粒尺寸分别为 2.3、3.2、4.1 nm。

为进一步确定薄膜样品的氧化价态及化学组成，对薄膜进行 XPS 分析可知，薄膜随着基底温度的升高，Pt 4f 由 2 对峰组成，即第 1 对峰 (72.3 和 75.6 eV) 归属于 PtO 中的二价铂 Pt(II)；第 2 对峰 (74.4 和 77.7 eV) 归属于 PtO₂ 中的四价铂 Pt(VI)。说明薄膜表面成分主要为 PtO₂ 和 PtO，且 PtO₂ 占比随温度的升高而增加；当温度到达 200 °C 时，PtO₂ 占比达到最大 (70.73%)，如图 2a 和表 1 所示；随着温度到达 300 °C 时，Pt 4f XPS 图谱的波形发生明显变化，即在结合能约为 71.5 eV 处出现新波峰，对应于 Pt 4f 的第 3 对峰 (71.2 和 74.5 eV) 归属于 Pt(0)；说明此时薄膜中出现了 Pt 单质；当温度到达 400 °C 时，新出现的波峰出现负移即结合能降低，根据电子效应可解释为 Pt 与 O₂ 原子间电荷的重排和转移使得 Pt 原子周围的电子持续增加即 Pt 价态逐渐降低，导致 PtO 和 Pt 的成分占比逐渐增加。这可能与 Ar、O₂ 同时轰击靶材使得反应温度异常升高，造成 PtO₂ 逐渐分解所致。因此，在 200~400 °C 区间，PtO₂ 占比随温度的升高呈逐渐降低的趋势，在 200 °C 时，氧化铂薄膜电极中，PtO₂ 成分占比高达 70.73%，如表 1 所示。

随着温度变化，氧空位的变化规律如图 2a 的蓝色箭头所示。室温下，沉积薄膜 PtO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 能级结合能远低于完全配比 PtO₂ 的能级结合能，氧失配率较高，

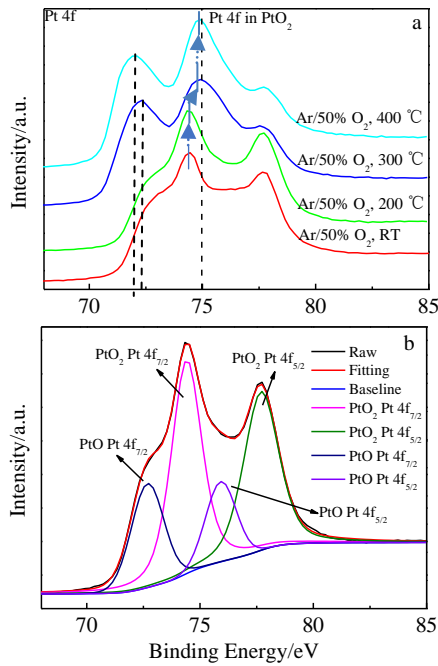


图 2 不同温度下薄膜的高分辨 Pt 4f XPS 图谱

Fig.2 High resolution Pt 4f XPS spectra of films at different substrate temperatures: (a) room temperature and (b) 200 °C

氧空位浓度较高；随着温度升至 200 °C 时，薄膜 PtO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 能级结合能缓慢右移，此时氧空位逐渐被修复并转化为晶态；当温度升至 300 °C 时，薄膜 PtO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 能级结合能大幅右移，氧空位浓度明显降低；当

表 1 不同温度下制备的薄膜成分

Table 1 Composition of prepared films at different temperatures (at%)

Temperature/°C	PtO ₂	PtO	Pt
RT	67.43	32.57	0
200	70.73	29.27	0
300	45.22	40.37	14.41
400	39.84	33.63	26.53

温度达到 400 °C 时，薄膜 PtO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 能级结合能稍微右移并接近完全配比 PtO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 能级结合能，此时氧空位浓度相对更低。

2.2 薄膜的表面形貌分析

图 3 为不同基底温度下溅射 30 min 后的薄膜表面形貌。随着温度升高至 200 °C，薄膜由室温的非晶态（图 3a）逐渐转化为晶态（图 3b），呈现三维纳米枝晶状，应用 Image-Pro Plus 图像处理和分析软件，平均颗粒长度约为 62 nm。随着温度继续升高，其平均颗粒长度由 300 °C 下的 108 nm 逐渐增加至 400 °C 时的 200 nm。这种三维纳米枝晶结构薄膜具有高的比表面积，有利于物质传输和电子传输，对小分子具有良好的电催化活性。

结合 XRD 和 SEM 分析可知 200 °C 的条件下制备的薄膜三维纳米枝晶长度相对较小，为进一步确定其是否已结晶且晶粒尺寸大小，对该条件下的薄膜样品进行透射电子显微分析。由图 4a 可知，薄膜样品已形成晶态；应用 Nano Measurer 粒度分析软件，测得该薄膜的粒径

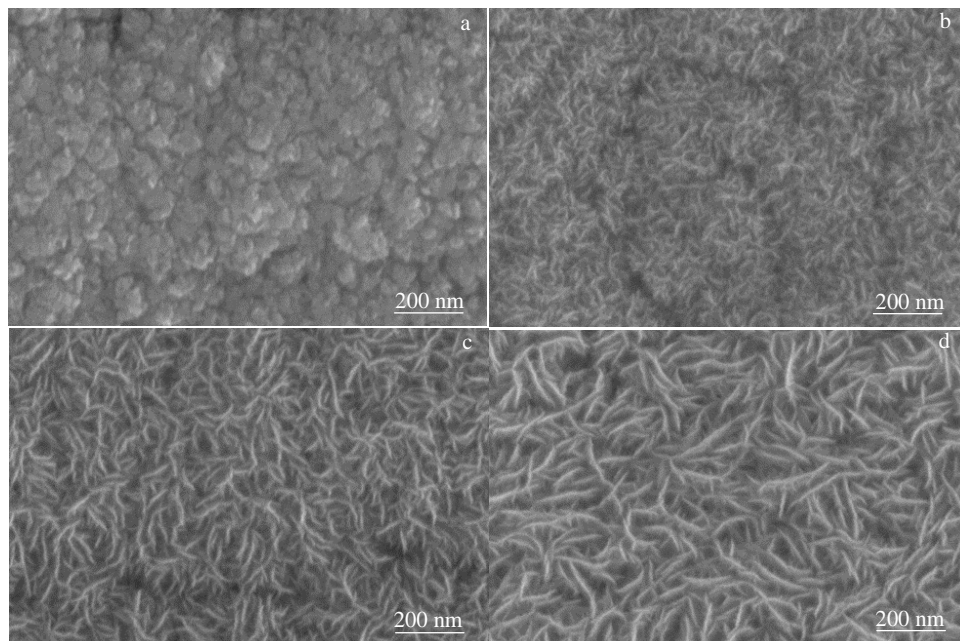


图 3 不同基底温度下薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of films at different substrate temperatures: (a) RT, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C

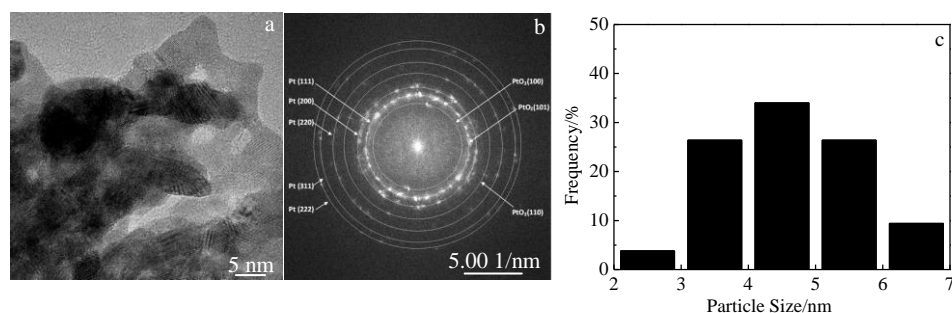


图 4 200 °C 下薄膜的 TEM 照片、选区电子衍射花样及粒径分布

Fig.4 TEM image (a), SAED pattern (b), and particle size distribution (c) of the film at substrate temperature of 200 °C

分布在 2.29~6.81 nm 区间, 如图 4c 所示, 平均晶粒尺寸约为 4.55 nm。由图 4b 选区衍射花样标定可知, 薄膜主要由 Pt 和 PtO₂ 组成。

2.3 薄膜的电催化性能分析

2.3.1 不同基底温度下的循环伏安行为

采用循环伏安特性曲线 (即 CV 曲线) 上氢吸脱附峰的几何面积表征氧化铂电极的电化学活性面积 (ECSA), 结果如表 2 所示。在室温下, 非晶态的氧化铂薄膜电极具有较高的氧空位浓度, 使其电极具有较高的 ECSA; 随着温度的升高, 非晶态薄膜中氧空位逐渐被修复, 并向晶态转变; 当温度由 200 °C 增加至 400 °C, 氧化铂薄膜电极的氧空位浓度逐渐降低, 颗粒尺寸开始逐渐增大, PtO₂ 因分解占比大幅减小, 导致 ECSA 呈现减小的趋势。因此, 200 °C 时, 沉积薄膜拥有相对较高的氧空位浓度、较小的晶粒 (颗粒) 尺寸及较大的活性组分占比, 使其具有较好的电催化性能。

由此可推出, ECSA 受氧空位浓度、晶粒 (颗粒) 尺寸及活性组分 PtO₂ 共同作用。氧空位作为电子捕获位点可调控氧化铂薄膜表面吸附质的配位结构和电子态, 由晶体结构学知识可知, 六方晶系 PtO₂ 中 1 个氧原子周围可能存在 2 个或 3 个 Pt 原子, 在 1 个以氧原子为中心的满足 D_{3d} 对称操作的三配位结构中, 若氧原子位置无原子占据 (即存在氧空位), 周围环绕的 2 个铂原子价电子之间的交换耦合使得分子轨道在 Pt 原子与氧空位的连线轴方向上杂化分裂, 电荷密度发生改变, Pt-O-Pt 界面发生畸变, 导致 Pt 价态和电子结构发生变化^[14], 从而影响反应产物在催化剂活性位点上的吸附能。其二, 由于缺陷位点具有更高的能量, 因此氧空位更容易与原子、分子或团簇等发生相互作用, 将中间产物 O_{ad}、HO_{ad} 或其他杂原子锚定在缺陷位点, 从而增加更多的活性位点。其三, 氧空位在电催化反应过程中会发生结构演变, 结构重组后的缺陷往往会成为催化反应真正的活性位点, 从而使含有氧空位的氧化铂薄膜具有较高的反应活

表 2 氧化铂电极的 ECSA 表征结果

Temperature/°C	RT	200	300	400
ECSA	8.24	8.92	6.52	6.42

性^[15]。因此, 氧空位能够有效提高催化剂的电催化活性。同时, 氧化铂薄膜独特的三维纳米枝晶状结构本身具有较大的比表面积, 且随着晶粒 (颗粒) 尺寸的减小, 其比表面积进一步增大, 分散性提高, 为催化剂反应增加了更多的活性位点; 加之, 活性组分 PtO₂ 占比的增加也可为催化剂反应提供更多的活性位点, 从而使电催化活性得以有效提高。综上所述, 氧空位浓度的增加、晶粒 (颗粒) 尺寸的减小及活性组分 PtO₂ 占比的增加均不同程度地提高了氧化铂薄膜电极的电催化活性。

本工作重点研究 PtO₂ 的电催化活性强弱, 主要考察氧区内的氧化还原峰电位和峰电流的大小。氧化还原峰电位 (E_p) 是表征催化剂电催化活性的有效参数。在 N₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 在 0.4~0.6 V 区间均出现了明显的氧化还原峰 E_p (如图 5 所示), 表明氧化铂电极具有氧化还原活性^[16]。当温度由 200 °C 升高至 400 °C 时, 颗粒尺寸逐渐增大, 氧化还原峰电位 (E_p) 逐渐正移 (依次为 0.42、0.48、0.50 V, 如图 5 所示), 该峰对应于氧化铂表面的氧化物脱附, 说明含氧化物在小尺寸上的吸/脱附强于大颗粒。氧化还原峰电位 (E_p) 对应的交换电流密度随温度升高逐渐减小 (依次为 5.95、4.45、4.37 mA cm⁻², 如图 5 所示), 说明氧还原的电催化性能逐渐减弱, 这与电极中单位质量催化剂的晶粒尺寸增大引起的利用率降低和反应活性位点数量 (活性组分 PtO₂ 占比) 的减少有直接关系。因催化剂颗粒尺寸减小, 可提高其分散度, 从而大幅度提高表面原子相对于体相原子的比例来提高催化剂的利用率, 进而提高氧化铂薄膜电极的比质量活性。本研究制备的氧化铂催化剂氧化还原峰电位 (E_p) 对应的交换电流密度均高于同等条件下商用 Pt/C 催化剂

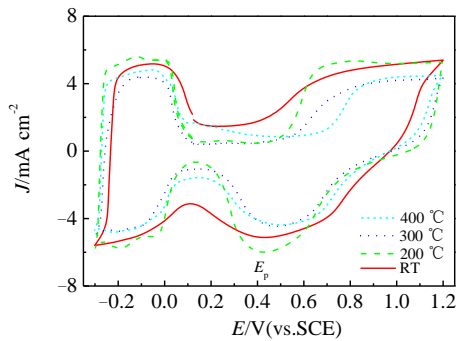


图 5 薄膜在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of films at different substrate temperatures in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

的交换电流密度 (约为 2.3 mA cm⁻²)^[17]; 200 °C 下获得的氧化铂催化剂氧还原峰电位 (E_p) 对应的交换电流密度高于同等条件下 Pt 黑催化剂的交换电流密度 (约为 5 mA cm⁻²)^[17]。由此说明氧化铂具有比 Pt 更高的氧还原电催化活性。

氧化铂催化剂的氧还原活性机制可解释为其结构与组成变化导致的电子效应所致^[17], 受配体效应、应力效应及几何效应共同作用。由上述 XRD 结果获得氧化铂电极表面物质的晶格参数可知, PtO₂ 晶胞体积小于 PtO 和 Pt。随着温度由 200 °C 升高至 400 °C 时, PtO₂ 含量逐渐减少, PtO 和 Pt 含量逐渐增加, Pt 不同价态的邻近原子之间电荷转移作用引起了配体效应 (一般认为其仅在 1~3 个原子层内起作用); 原子间距小于初始本体使其表面产生了压缩应力; 原子的排列与初始本体不同引起了几何效应 (作用范围可达 7 个原子层)^[17-19]。将导致 Pt 的 d 能带中心下移, 使得表层 O_{ad}、HO_{ad} 的表面吸附能比初始本体 Pt 上弱; 同时由于 PtO₂、PtO 及 Pt 的表面吸附存在强烈的竞争关系, 导致在 PtO₂ 和 PtO 表面活性位点上 O_{ad}、HO_{ad} 的吸附作用有所增强, 由于中间产物 O_{ad}、HO_{ad} 吸附强度的增加会占用氧化铂活性位点, 影响氧还原反应的持续进行, 从而使氧化铂电极催化剂的氧还原活性随温度的升高反而下降。

200 °C 下获得的氧化铂薄膜电极, 在不同扫描速度对于硫酸溶液电催化氧化的循环伏安曲线, 如图 6 所示。从图中 CV 曲线的变化趋势可以看出, 随着扫描速度的降低, 其双电层充电电流逐渐减小, 表面效应造成的影响也越来越弱。在 N₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 在 0.4~0.6 V 区间出现了明显的氧还原峰, 峰值电位越大, 催化反应的过电位越低, 对应的气体扩散电极性能越好^[14]。根据图 6 可知, 在 10 mA/s 条件下氧化铂电极的 E_p 值最高, 达到 0.52 V, 随着扫描速度的增加, 电极的 E_p 值逐渐负移, 表明在 10 mA/s 条件下获得的氧化铂

电极的氧还原电催化活性较好。这可归因于扫描速率越快, 暂态扩散层的厚度越薄, 扩散速率越快, 因而氧化峰电流越大^[17,19,20]。

2.3.2 薄膜的电催化稳定性

采用循环伏安法分别比较不同基底温度下氧化铂薄膜电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中扫描 1 个周期 (1st) 和连续扫描 100 个周期 (100th) 后的电化学活性面积来表征氧化铂电极电催化稳定性, 即

$$\text{衰减率} = \frac{(\text{ECSA}_{1\text{st}} - \text{ECSA}_{100\text{th}})}{\text{ECSA}_{1\text{st}}} \times 100\% \quad (2)$$

表征结果如表 3 所示。随着薄膜由非晶态向晶态转变, 氧化铂电极的衰减率开始减小; 当温度由 200 °C 升高至 400 °C 时, 氧化铂电极的衰减率又开始逐渐增大。氧

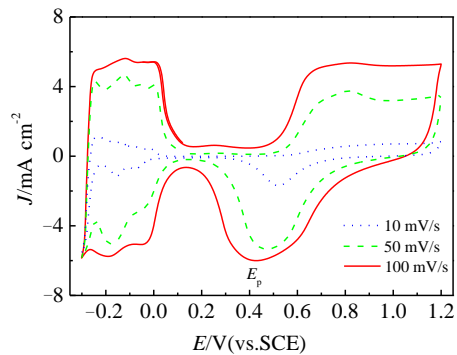


图 6 200 °C 条件下的薄膜在不同扫描速度下的循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammograms of films at substrate temperature of 200 °C at different scanning rates

表 3 氧化铂电极连续扫描 100 个周期后的衰减率表征结果

Table 3 Attenuation rate of platinum oxide electrodes after 100 cycles of continuous scanning (%)

Temperature/°C	RT	200	300	400
Attenuation rate	19.81	14.37	20.17	31.91

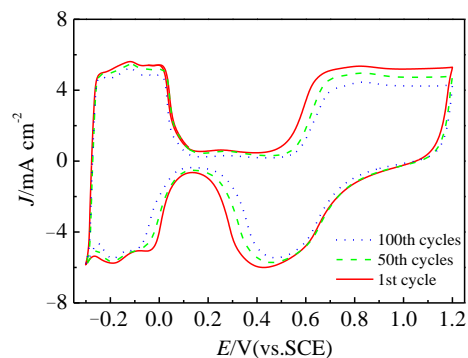


图 7 200 °C 条件下的薄膜在不同扫描周期下的循环伏安曲线
Fig.7 Cyclic voltammograms of films at substrate temperature of 200 °C at different scanning cycles

化铂催化剂的老化行为可能与晶粒尺寸增大、活性组分 PtO₂ 流失和迁移、表面组成变化、缺陷浓度变化等有直接关系^[15,16]。对比上述结晶态氧化铂薄膜的表面组成和微观形貌可知, 随着温度升高, 氧化铂薄膜电极活性组分 PtO₂ 越来越少, 平均晶粒尺寸越来越大, 氧空位浓度越来越低(即缺陷越来越少)。可解释为对于本实验制备的氧化铂薄膜电极, 其活性组分 PtO₂ 和平均晶粒尺寸引起的老化行为强于氧空位浓度变化引起的老化行为, 使得其衰减率均呈现出随温度升高而增加的现象。由表 3 可知, 200 °C 下获得的氧化铂电极衰减率最低, 具体的 CV 曲线如图 7 所示。

3 结 论

1) 在 Ar/50%O₂ 溅射气氛下, 采用射频反应磁控溅射法在铂基材上成功制备出由 PtO 和 PtO₂ 组成的氧化铂薄膜。

2) 随着温度由室温升至 200 °C 时, 非晶态薄膜中氧空位逐渐被修复并转化为晶态, 形成具有三维纳米枝晶状、分布均匀、无裂纹的薄膜, 其 PtO₂ 占比提高, ECSA 增加, 稳定性及氧还原活性增加; 随着温度升高至 400 °C 时, 薄膜中氧空位浓度大幅降低, 平均晶粒尺寸进一步增大, PtO₂ 逐步分解为 PtO 和 Pt, ECSA 减小, 稳定性及氧还原活性降低。

3) 200 °C 下制备的氧化铂薄膜电极, 其 PtO₂ 成分占比高达 70.73%, 平均晶粒尺寸约为 4.55 nm; 具有较大的 ECSA, 较好稳定性及氧还原电催化活性。

参考文献 References

- [1] Wang Hongqing(王宏庆), Ma Weigang(马韦刚), Jiang E(姜 峨) *et al. Chinese Patent* (中国专利), CN10491414A[P]. 2017
- [2] Wang Hongqing(王宏庆), Tang Min(唐 敏), Tang Yueming(唐月明) *et al. Chinese Patent*(中国专利), CN108627555A[P]. 2018
- [3] Tang Min(唐 敏), Wang Hongqing(王宏庆), Ma Weigang(马韦刚) *et al. Chemical Engineering & Equipment*(化学工程与装

- 备)[J], 2020(1): 237
- [4] Wang C, Daimon H, Onodera T *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2008, 47: 3588
- [5] Li Feijie(李飞杰). *Chinese Patent*(中国专利), CN108704640A[P]. 2018
- [6] Jiao Zhugen(焦祝根). *Chinese Patent*(中国专利), CN108607547A[P]. 2018
- [7] Bingwa N, Ndolomingo M J, Noh J H *et al. Molecular Catalysis*[J], 2020, 492: 110 978
- [8] Liu X L, Zhou Y M, Liu J *et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*[J], 2021, 248: 119 280
- [9] Nichols F, Lu J E, Mercado R *et al. Chem Eur J*[J], 2019, 25: 1
- [10] Cheng X, Li Y H, Zheng L R *et al. Energy Environ Sci*[J], 2017, 10: 2450
- [11] Xie Tiao(谢 眺), Wang Yuan(王 远), Jiang Kuiyang(蒋葵阳) *et al. Acta Chimica Sinica* (化学学报)[J], 2000, 58(7): 781
- [12] Zhang Junmin(张俊敏), Shen Yue(沈 月), Wang Chuanjun(王传军) *et al. Chinese Patent* (中国专利), CN104900891B[P]. 2017
- [13] Liu Yalu(牛亚路). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017
- [14] Jiang Z Y, Jing M Z, Feng X B *et al. Appl Catal B-Environ*[J], 2020, 278: 119 304
- [15] Xie C, Yan D F, Li H *et al. ACS Catal*[J], 2020, 10: 11 082
- [16] Yuasa M, Yamaguchi A, Itsuki H *et al. Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(17): 4278
- [17] Sun Shigang(孙世刚), Chen Shengli(陈胜利). *Electro-Catalysis*(电催化)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
- [18] Guinel M J F, Bonakdarpour A, Wang B A *et al. Chem Sus Chem*[J], 2009, 2 (7): 658
- [19] Cheng X, Peng C, You M D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(22): 4620
- [20] Zheng Q M, Cheng X, Jao T C *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 218: 79

Influence of Substrate Temperature on the Structure and Electrocatalytic Property of Platinum Oxide Films

Shen Yue¹, Li Sixie¹, Tang Ling², Wang Chuanjun¹, Xu Yanting¹, Wen Ming¹

(1. Sino-Platinum Metals Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(2. Kunming Guiyan Catalyst Co., Ltd, Kunming 650000, China)

Abstract: Platinum oxide electrode, as an important part of hydrogen concentration monitoring sensor built in containment, makes hydrogen sensor at a bottleneck due to its insufficient mechanical and electrocatalytic properties, which limits the overall localization process of AP1000

technology in China. In the present study, platinum oxide film electrode was successfully prepared on platinum substrate by reactive magnetron sputtering, and the influence of different substrate temperature on the composition, morphology and electrocatalytic property of the film was investigated. The results show that platinum oxide film composed of PtO and PtO₂ can be obtained in Ar/50%O₂ sputtering atmosphere. As the temperature increases from room temperature (RT) to 200 °C, the oxygen vacancies in the amorphous film are gradually repaired and converted to the crystalline state, forming a three-dimensional nano-dendritic and crack-free film with uniform distribution. Ratio of PtO₂ increases, electrochemical active area (ECSA) increases, and stability improves. When the temperature rises to 400 °C, oxygen vacancies concentration decreases, average grain size increases. Since PtO₂ decomposes into PtO and Pt, and thus ECSA decreases, the stability and oxygen reduction activity of the films decreases gradually.

Key words: magnetron sputtering; platinum oxide; microstructure; electrocatalytic property

Corresponding author: Wen Ming, Ph. D., Professor, R&D Center, Sino-Platinum Metals Co., Ltd, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68328950, E-mail: wen@ipm.com.cn