

# Surface Segregation of Binary Pd-X and Ternary Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) Alloys

Pan Wang, Xinliang Yan, Songyou Lian, Congkang Xu\*, Jiangyong Wang\*

Department of Physics, Shantou University, Shantou Guangdong  
Email: \*ckxu@stu.edu.cn, \*wangjy@stu.edu.cn

Received: May 5<sup>th</sup>, 2020; accepted: May 19<sup>th</sup>, 2020; published: May 26<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

In this paper, the modified Darken model is used to study the equilibrium and kinetic surface segregation of binary Pd-X and ternary Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) alloys. The segregation energy and interaction parameter are evaluated by the Miedema model. The effect of PdO phase on the surface segregation of Pd-X-PdO alloys is predicted by simulating the competitive segregation between the PdO and the two alloy elements. The results provide guidance for determining the change of surface concentration in Pd-based alloys.

## Keywords

Surface Segregation, Modified Darken Model, Miedema Model, Pd-X Alloy, PdO

# 二元Pd-X与三元Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)合金表面偏析的研究

王盼, 颜心良, 连松友, 徐从康\*, 王江涌\*

汕头大学物理系, 广东 汕头  
Email: \*ckxu@stu.edu.cn, \*wangjy@stu.edu.cn

收稿日期: 2020年5月5日; 录用日期: 2020年5月19日; 发布日期: 2020年5月26日

\*通讯作者。

文章引用: 王盼, 颜心良, 连松友, 徐从康, 王江涌. 二元 Pd-X 与三元 Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)合金表面偏析的研究[J]. 材料科学, 2020, 10(5): 399-411. DOI: 10.12677/ms.2020.105050

## 摘要

本文利用修正的Darken模型研究了二元Pd-X和三元Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)合金平衡及动态的表面偏析, 利用Miedema模型计算了合金体系的偏析能和相互作用系数。通过模拟氧化物PdO与合金元素表面偏析的竞争, 预测了氧化物PdO对Pd-X合金表面偏析的影响。这些结果为研究由偏析引起Pd基合金表面成分的变化提供了指导。

## 关键词

表面偏析, 修正的Darken模型, Miedema模型, Pd-X合金, PdO

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

合金是由两种金属元素混合形成, 可以在一定程度上调整所得材料的热、机械和电子性能。合金的表面偏析具有重要的意义, 因为表面偏析可以增强或抑制理想和理想的表面化学反应[1], 而合金催化剂的催化活性也几乎完全由表面性质所决定[2]。

合金的表面反应性, 通常是由与大气接触形成的氧化层来调节的, 可能会发生化学反应与它不同组分的反应性有本质的不同。这是由于合金元素在表面附近的选择性偏析过程所产生的特殊的表面电子性质。例如, 与纯元素相比, 双金属合金可能具有更好的催化性能[3] [4] [5] [6] [7]。特别是铂和钯的混合物广泛应用于氢气反应[8] [9]和氧化[10] [11], 以及电化学氧还原反应[6] [7]。此外, 易于腐蚀的金属表面可以通过选择性地形成稳定的元素合金化来钝化氧化层, 如用于生物医学应用的 FeCr 或 CoCr 合金[12]。无论是用于催化的贵金属合金, 还是用于承受氧化环境腐蚀侵蚀的非贵金属合金, 都需要对其表面成分和反应活性有详细的了解, 以使合金性能合理化和最优化。在这两种情况下, 裸露表面与氧气的反应都会严重影响其表面性质。然而, 当合金膜被保存在气体环境中时, 其氧化及表面偏析是一个必须要考虑的问题[13] [14]。表面偏析的驱动力一般被认为是: i) 表面自由能的降低; ii) 由于溶剂和溶质原子尺寸的不同而引起的表面应力的降低; iii) 根据所考虑的元素键强度, 在断键方法中反映的元素汽化热的减少。全面了解表面偏析对进一步改进钯合金膜、催化剂或传感器至关重要。

自从表面偏析现象被 Gibbs 预言后, 已有许多理论方法(模型)用来描述表面偏析现象, 如第一性原理[15]和密度泛函理论[16]的计算方法太过复杂且耗时长; Langmuir-Mclean 模型[17], 虽然能定量的描述部分简单合金体系的表面偏析现象, 但是没有考虑原子间的相互作用; Monte Carlo 方法[18], 需要确定正确的原子间相互作用势; 在热力学框架下导出的修正 Darken 模型, 计算简便, 且能够描述体块材料和薄膜材料平衡态和动态的表面偏析[19] [20] [21]。表面偏析通过改变体系表面成分和结构直接影响材料的性能, 氧化物的存在会影响合金的偏析能, 从而影响合金偏析元素的偏析。

本文以修正 Darken 模型为基础, 分别模拟了二元合金 Pd-X 和三元合金 Pd-X-PdO (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)的表面偏析。通过模拟预测了 PdO 对 Pd-X 二元合金表面偏析的影响, 为研究氧化物对 Pd 基合金表面浓度的改变提供了一种有效的研究方法。

## 2. 理论部分

### 2.1. 修正的 Darken 模型

在修正的 Darken 模型中, 晶体被划分为  $N + 1$  层(1 个表面层和  $N$  个体层), 二元体系的表面偏析动力学过程可用一组耦合速率方程描述如下[22]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X^S}{\partial t} &= \frac{DX^{B_1}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_1,S} \\ \frac{\partial X^{B_1}}{\partial t} &= \frac{DX^{B_2}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_2,B_1} - \frac{DX^{B_1}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_1,S} \\ &\dots \\ \frac{\partial X^{(j)}}{\partial t} &= \frac{DX^{(j+1)}}{RTd^2} \Delta\mu^{(j+1,j)} - \frac{DX^{(j)}}{RTd^2} \Delta\mu^{(j,j-1)} \\ &\dots \\ \frac{\partial X^N}{\partial t} &= -\frac{DX^{B_N}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_N,B_{N-1}} \end{aligned} \quad (1)$$

其中,  $X^S$  和  $X^{B_1}$  分别为偏析原子的表面浓度和第 1 个体层的浓度,  $D$  为扩散系数,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $d$  是薄膜厚度。  $\Delta\mu^{(j+1,j)}$  是相邻两层的化学势差,  $\Delta\mu^{(j+1,j)} = \mu_1^{(j+1)} - \mu_1^{(j)} - \mu_2^{(j+1)} + \mu_2^{(j)}$ 。根据规则固溶体理论模型, 对二元系统, 组元  $i$  在相  $j$  的化学势  $\mu_i^{(j)}$  与表面浓度  $X_i^S$  和相互作用系数  $\Omega$  的关系表示为:

$$\mu_1^{(j)} = \mu_1^{0(j)} + \Omega(1 - X^{(j)})^2 + RT \ln X^{(j)} \quad (2)$$

$$\mu_2^{(j)} = \mu_2^{0(j)} + \Omega(1 - X^{(j)})^2 + RT \ln X^{(j)} \quad (3)$$

其中  $\mu^0$  为标准化学势, 相互作用参数  $\Omega$  表示为:

$$\Omega = Z \left[ \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) \right] \quad (4)$$

其中  $\varepsilon_{ii}$  和  $\varepsilon_{ij}$  分别为原子  $i$  之间的相互作用能与原子  $i$  和原子  $j$  之间的相互作用能,  $Z$  为晶体中原子的配位数。结合方程(2)和(3), 方程组(1)中第一个方程可以改写为:

$$\frac{\partial X^S}{\partial t} = \frac{DX^{B_1}}{RTd^2} \left[ \Delta G + RT \ln \frac{X^{B_1}(1 - X^S)}{X^S(1 - X^{B_1})} - 2\Omega(X^{B_1} - X^S) \right] \quad (5)$$

其中表面偏析能  $\Delta G$  是表面层和体块第 1 层间的标准化学势差,  $\Delta G = \mu_1^{0B_1} - \mu_1^{0S} - \mu_2^{0B_1} + \mu_2^{0S}$ , 它与浓度和温度无关。对于块体合金材料, 速率方程组的总层数  $N$  由速率方程组的解收敛性决定, 即当  $N$  进一步增加时, 速率方程的解不变。

当达到平衡态时, 速率方程组(1)都应该等于零, 由方程组(1)中第一个方程(即方程(5))可得到:

$$\frac{X^S}{1 - X^S} = \frac{X^B}{1 - X^B} \exp \left[ \frac{\Delta G + 2\Omega(X^S - X^B)}{RT} \right] \quad (6)$$

$$X^{B_1} = X^{B_2} = X^{B_3} = \dots = X^{B_N} = X^B \quad (7)$$

其中  $X^S$  和  $X^B$  分别为平衡态的表面浓度和体块浓度。(6)式是描述平衡态表面偏析的著名 Bragg-Williams 表达式。因此, 平衡态表面偏析是速率方程组(1)的自然结果。(7)式表明在体系达到偏析平衡态时, 体层中所有的体浓度值都等于体系初始浓度值  $X^B$ 。

对于三元体系, 平衡态的表面偏析满足下面条件[23]:

$$\begin{aligned}\mu_1^S - \mu_1^B - \mu_3^S + \mu_3^B &= 0 \\ \mu_2^S - \mu_2^B - \mu_3^S + \mu_3^B &= 0\end{aligned}\quad (8)$$

根据规则固溶体理论模型, 得到了平衡时的溶质 1 和 2 的表面偏析浓度为:

$$X_1^S = \frac{X_1^B \exp(\Delta G_1/RT)}{1 - X_1^B + X_1^B \exp(\Delta G_1/RT) - X_2^B + X_2^B \exp(\Delta G_2/RT)}\quad (9)$$

$$X_2^S = \frac{X_2^B \exp(\Delta G_2/RT)}{1 - X_1^B + X_1^B \exp(\Delta G_1/RT) - X_2^B + X_2^B \exp(\Delta G_2/RT)}\quad (10)$$

其中

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\Omega_{13}(X_1^B - X_1^S) + \Omega'(X_2^S - X_2^B)\quad (11)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2\Omega_{23}(X_2^B - X_2^S) + \Omega'(X_1^S - X_1^B)\quad (12)$$

由式(13)和(14)的右边表达式可知, 如果  $\Delta G_i > 0$ , 则原子  $i$  偏析到表面。原子  $i$  的偏析能  $\Delta G_i$  受三个因素影响: 第一项  $\Delta G_i^0$  是表面和体块间的标准化学势差; 第二项  $\Omega_{i3}$  是溶质原子  $i$  和溶剂原子 3 的相互作用能; 第三项  $\Omega' = \Omega_{12} - \Omega_{13} - \Omega_{23}$  是溶质原子之间的相互作用。因此,  $\Omega_{i3} < 0, \Omega' > 0$ , 偏析能  $\Delta G_i$  为正。

## 2.2. 表面偏析能和相互作用系数的计算

根据上面偏析理论模型可知, 如果已知表面偏析能  $\Delta G$  和相互作用系数  $\Omega$ , 就可以定量地描述表面偏析现象。Miedema 模型是被广泛应用于计算表面偏析能和相互作用系数的模型之一[24] [25] [26], 它是基于大量实验数据基础上总结出来的半经验模型。实际上, 对于复杂多晶系统的界面能而言, 从实验及第一性原理计算都是非常困难的, Miedema 模型基于基本热力学参量/热力学实验参数可以计算出表面和界面能、二元合金的生成焓等热力学参数, 其预测准确性较好。

根据 Miedema 模型, 单位摩尔原子的 Gibbs 表面能  $G_{\langle A \rangle}^s$  (J/mol) 可表示为单位面积的表面能  $r_{\langle A \rangle}^s$  (J/mol) 与摩尔原子的表面积  $O_{\langle A \rangle}$  的关系[27]:

$$r_{\langle A \rangle}^s = \frac{G_{\langle A \rangle}^s}{O_{\langle A \rangle}}\quad (13)$$

$$O_{\langle A \rangle} = f_{\langle A \rangle}^{vapour} CV_{\langle A \rangle}^{2/3}\quad (14)$$

其中,  $f^{vapour}$  为每个表面原子与真空接触的平均分数, 其值为  $f^{vapour} = 0.35$ ,  $CV_{\langle A \rangle}^{2/3}$  为  $\langle A \rangle$  的单位摩尔的总表面积,  $V_{\langle A \rangle}$  为  $\langle A \rangle$  的摩尔体积,  $C$  为一个常数, 其平均值为:  $C = 5.42N_{AV}^{1/3} = 4.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1/3}$ 。根据(13)式和(14)式, Gibbs 表面能可表示为:

$$G_{\langle A \rangle}^s = f_{\langle A \rangle}^{vapour} CV_{\langle A \rangle}^{2/3} \times \gamma_{\langle A \rangle}^s\quad (15)$$

那么根据上面 2.1 表面偏析理论可知表面偏析能可表示为:

$$\Delta G^{seg} = G_{\langle A \rangle}^0 - G_{\langle A \rangle}^{0,S} - G_{\langle B \rangle}^0 + G_{\langle B \rangle}^{0,S} \quad (16)$$

若  $\Delta G^{seg} > 0$ ，溶质  $\langle A \rangle$  往表面偏析，反之  $\langle B \rangle$  往表面偏析。 $G_{\langle i \rangle}^S$  和  $G_{\langle i \rangle}^B$  为纯元素  $\langle i \rangle$  体材料和表面区域的标准化学势，也相当于纯元素  $\langle i \rangle$  在室温的吉布斯能和表面吉布斯能。其中表 1 给出了 Miedema 模型计算合金系统的表面偏析能所需的热力学参数。

**Table 1.** Thermodynamic parameters for the Miedema calculations

**表 1.** 用于 Miedema 模型计算的热力学参数

元素	$\gamma_{\langle A \rangle}^s$ (J/m)	$V_{\langle A \rangle}^{2/3}$ (m <sup>2</sup> )	$\phi_{\langle A \rangle}^*$ (eV) <sup>c</sup>	$n_{ws}^{1/3}$ ((d.u.) <sup>1/3</sup> ) <sup>c</sup>	$G_{\langle i \rangle}^0$ (kJ/mol)	$G_{\langle i \rangle}^s$ (kJ/mol)
Ag	1.24 [28]	0.000473396	4.45	1.39	-12.68 [29]	92.45
Au	1.5 [28]	0.000470327	5.15	1.57	-14.15 [29]	110.97
Cu	1.79 [28]	0.000369407	4.55	1.47	-9.88 [29]	104.15
Ni	2.38 [28]	0.000351854	5.2	1.75	-8.09 [29]	131.89
Pt	2.48 [28]	0.000435874	5.65	1.78	-12.41 [29]	170.3
Pd	2 [28]	0.000429464	5.45	1.67	-11.27 [29]	135

室温下 ( $T = 298$  K)，表面能由文献[28]给出，吉布斯自由能由文献[29]给出

对于由两种过渡金属、两种非过渡金属及一种过渡金属和一种碱土金属或贵金属形成的二元合金系统，按 Miedema 模型金属 A 溶于 B 中的形成焓为：

$$\Delta \bar{H}_{AinB}^0 = \frac{2PV_A^{2/3}}{\left(n_{ws}^{1/3}\right)_A + \left(n_{ws}^{1/3}\right)_B} \left[ -(\Delta\Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} \left( \Delta n_{ws}^{1/3} \right)^2 \right] \quad (17)$$

其中， $\Delta\phi^* = \phi_A^* - \phi_B^*$ ， $\phi_A^*$  和  $\phi_B^*$  分别为 A 和 B 的电子化学势，单位 eV， $\Delta n_{ws}^{1/3} = \left(n_{ws}^{1/3}\right)_A - \left(n_{ws}^{1/3}\right)_B$ ， $\left(n_{ws}^{1/3}\right)_A$  和  $\left(n_{ws}^{1/3}\right)_B$  分别为纯金属 A 和 B 的 Wigner-Seitz 原胞边界上的电子浓度，单位 density units (d.u)，由此可以看出，Miedema 模型所考虑的合金化效应及用以描述这种效应所使用的两个半经验参数  $\phi_A^*$  和  $n_{ws}^{1/3}$  均属于电子因素； $V_A$  和  $V_B$  分别为纯元素 A 和 B 的摩尔体积； $P$ 、 $Q$ 、 $R$  为经验常数。其中  $P$  的值有下面三种情况[30]：

$P = 14.1$ ，两种过渡族金属元素形成的二元合金体系；

$P = 10.6$ ，两种非过渡金属元素形成的二元合金体系；

$P = 12.3$ ，一种过渡金属和一种非过渡金属元素形成的二元合金体系；

经验值  $Q/P = 9.4 \text{ eV}^2 / (\text{d.u})^{2/3}$ ；

按照 Miedema 模型，合金形成焓是与不同元胞接触的表面积大小成比例的，因此，该合金的形成焓关系式应为：

$$\Delta H_{\langle AB \rangle} = \frac{f(c_A c_B) (\Delta \bar{H}_{AinB}^0 + \Delta \bar{H}_{BinA}^0)}{2} \quad (18)$$

其中  $f(c_A c_B)$  表示 A 原子与 B 原子相接触的比例，依赖于晶体的有序度。 $c_A$  和  $c_B$  分别是 A 原子和 B 原子的浓度分数 ( $c_A + c_B = 1$ )。对于随机无序原子(液体和非晶态)： $f(c_A c_B) = c_A c_B$ ；对于高度有序原子： $f(c_A c_B) = c_A c_B [1 + 8(c_A c_B)^2]$ ；对于规则固溶体，相互作用能可表示为[31]：

$$\Omega_{AB} = \frac{\Delta H_{(AB)}}{c_A c_B} \quad (19)$$

根据上述的 Miedema 理论模型和分析, 结合单位表面能数据和热力学参数数据(SGTE) (见表 1), 计算了 Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu, Pd-Ni 和 Pd-Pt 多个二元合金系统的表面能和形成焓, 结果见表 2。其中表 2 (最右一列)也给出了二元合金在氧环境下生成的最稳定的氧化物, 是根据金属与气体的吸附能的大小决定的[32]。

**Table 2.** Segregation parameters calculated by the Miedema model

**表 2.** Miedema 理论模型计算得到偏析参数

合金系统	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Omega_{PdX}$ (kJ/mol)	偏析元素	稳定氧化物
Pd(Ag)	41.14	-25	Ag	PdO
Pd(Au)	21.15	0.82	Au	PdO
Pd(Pt)	-36.44	15.59	Pd	PdO
Pd(Ni)	-5.476	-0.22	Ni	PdO
Pd(Cu)	32.24	-38.27	Cu	PdO

此外, 根据文献[33]的计算可知 PdO 的吉布斯自由能改变值  $G_{(PdO)} = 174.92$  kJ/mol, 而根据(16)式可知 Pd 和 PdO 的偏析能  $\Delta G_{(Pd-PdO)}^{seg} = 16.95$  kJ/mol, 因此, 对于 Pd-X-PdO 三元合金, 就 Pd 与 PdO 偏析竞争而言, PdO 偏析到三元合金表面。在以下的计算中, 取 PdO 与 X (X = Pd, Ag, Au, Cu, Ni, Pt)的相互作用系数  $\Omega_{XPdO} = 0$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. Pd-X 二元合金的表面偏析

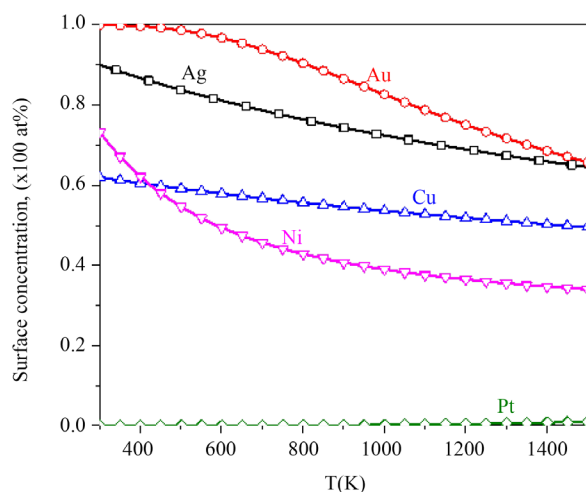
通过方程(6), 计算了 Pd-25 at% X (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)二元合金中, 平衡态表面偏析原子的表面浓度随温度的变化, 如图 1 所示。图 1 显示随着温度的升高, 偏析原子(Ag, Au, Cu, Ni)的表面浓度下降, 而 Pt 的表面浓度近似为 0, 这证实了在 PdAg、PdAu、PdCu 和 PdNi 二元合金中偏析原子是溶质原子(Ag, Au, Cu, Ni), 而在 PdPt 合金中偏析原子是 Pd。另外, 从图 1 中可知, 随着温度的增加, Ni 的平衡态表面偏析浓度下降的最快, Cu 的平衡态表面偏析浓度下降的最缓慢, 这是由于 Ni 和 Pd 的相互作用系数较小, 可以忽略; 而 Cu 和 Pd 的相互作用较大(见表 2)。

通过方程(1), 可以计算在一定温度下表面偏析原子动态的表面浓度, 由此可以预测出合金达到偏析平衡态的时间。如图 2 给出了, 当温度  $T = 600$  K, 初始浓度均为 25 at%时, 偏析原子 X 表面浓度随时间的变化。由于溶质的扩散系数和元素之间的相互作用系数的不同, 则 PdCu 和 PdAg 最先达到平衡态, 相应的 Cu 和 Ag 平衡态浓度分别为 55 at%和 80 at%, 与图 1 中的结果一致。由于 PdNi 和 PdPt 在 600 K 下达到平衡态偏析的时间较长, 为方便比较, 分别在 800 K 和 700 K 计算了 PdNi 和 PdPt 表面偏析浓度随时间变化的动态偏析。很明显, 图 2 动态偏析给出的平衡态表面浓度与图 1 的计算结果一致。

#### 3.2. Pd-Ag-PdO 三元合金的表面偏析

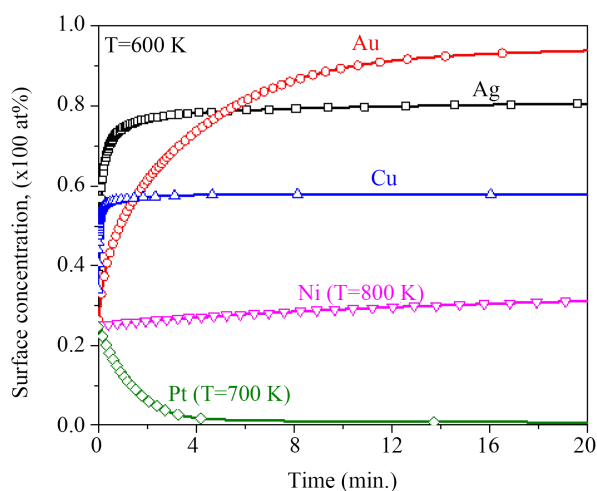
由图 1 可知 Ag 与 Pd 的偏析竞争 Ag 偏析到 PdAg 合金表面, 因此, 在 Pd-Ag-PdO 三元合金中, 是 Ag 和 PdO 偏析到三元合金表面。对于不同 PdO 体浓度的三元 Pd-25 at% Ag-PdO 合金, 图 3(a)给出了 Ag

和 PdO 平衡态表面浓度随温度的变化, 图 3(b)给出了在 800 K 时, Ag 和 PdO 表面浓度随时间的变化, 其中取 Ag 在 PdAg 合金中的扩散系数  $D = 0.27 \exp(-180.5 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  [34]。从图 3(a)中可知, 随着温度的升高, Ag 的表面浓度逐渐下降, 而 PdO 的表面浓度缓慢上升; PdO 的体块浓度越高, Ag 表面浓度下降的速度越慢, PdO 在表面的浓度越大。在相同温度下, 由于 PdO 的存在, Ag 表面浓度比在二元合金 PdAg (图中实心点)中高。由图 3(b)可知, 当温度  $T = 800 \text{ K}$  时, 在 Pd-25 at% Ag 二元合金中, Ag 的平衡态的表面浓度等于 70 at%; 而在 Pd-25 at% Ag-PdO 的三元合金中, Ag 的平衡态的表面浓度高于 70 at%, 并且随着 PdO 体块浓度的增加, Ag 的平衡态的表面浓度增加, 与图 3(a)平衡态的结果一致。由于偏析原子的相互作用, 开始时 PdO 快速偏析到合金表面, 随着 Ag 偏析到表面替代偏析到表面的 PdO, 导致 PdO 的表面浓度出现先增加后降低的现象。综上分析, PdO 的存在促进了 Ag 在 PdAg 合金的表面偏析。



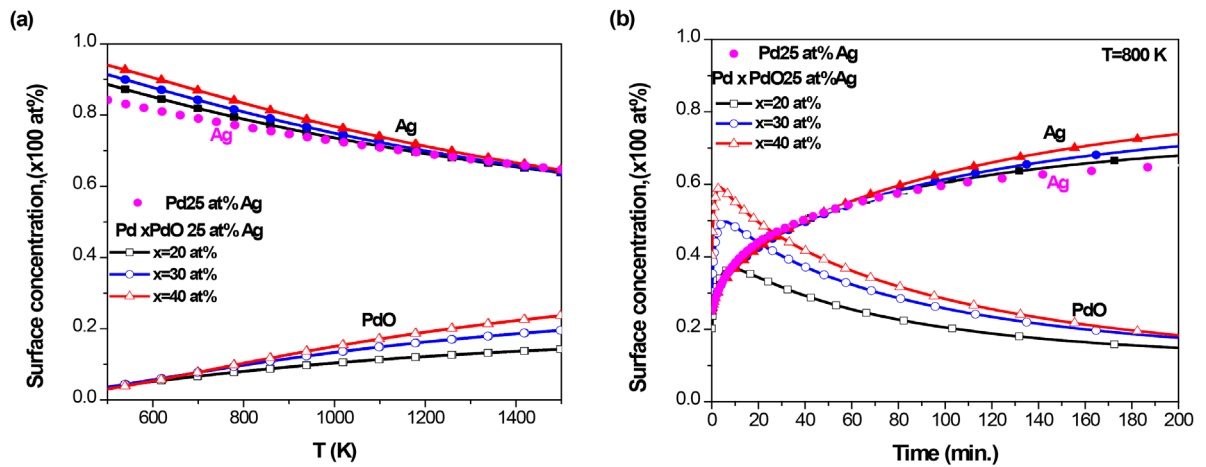
**Figure 1.** Equilibrium surface concentration with temperature in Pd-25 at% X (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) binary alloys

**图 1.** Pd-25 at% X (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)二元合金平衡态表面偏析浓度随温度的变化



**Figure 2.** Kinetic surface segregation concentration with time in Pd-25 at% X (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) binary alloys

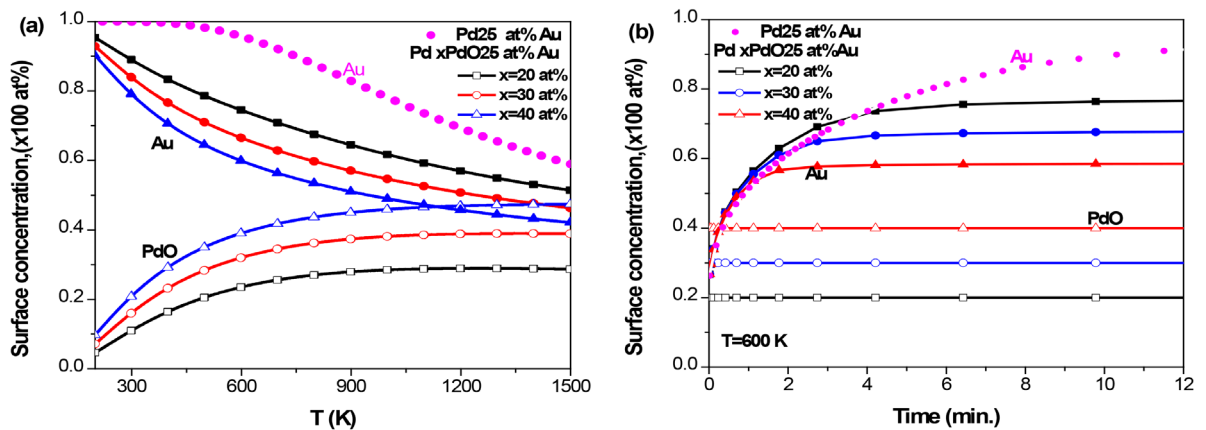
**图 2.** Pd-25 at% X (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt)二元合金动态表面偏析浓度随时间的变化



**Figure 3.** Pd-25 at% Ag-PdO ternary alloy with different initial concentrations of PdO, (a) the equilibrium surface concentration of Ag and PdO with temperature; (b) the kinetic surface concentration of Ag and PdO with time at  $T = 800\text{ K}$   
**图 3.** Pd-25 at% Ag-PdO 三元合金, 在不同 PdO 初始浓度下, (a) Ag 和 PdO 平衡态表面偏析浓度随温度的变化; (b)  $T = 800\text{ K}$  时, Ag 和 PdO 的表面浓度随时间的变化

### 3.3. Pd-Au-PdO 三元合金的表面偏析

对于 PdAu 二元合金, 由图 1 可知 Au 偏析到合金表面, 因此, 在 Pd-Au-PdO 三元合金中, 是 Au 和 PdO 偏析到合金表面。对于不同 PdO 体浓度的三元 Pd-25 at% Au-PdO 合金, 图 4(a)给出了 Au 和 PdO 平衡态表面浓度随温度的变化, 图 4(b)给出了 600 K 时, Au 和 PdO 表面浓度随时间的变化, 其中取 Au 在 PdAu 合金中的扩散系数  $D = 0.26 \exp(-190.3/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  [35]。从图 4(a)中可知, 随着温度的升高, Au 的表面浓度逐渐下降, 而 PdO 的表面浓度缓慢上升; PdO 的体块浓度越高, 则 Au 表面浓度下降的速度越快, PdO 在表面的浓度越大。在相同的温度下, 由于 PdO 的存在, Au 表面浓度比在二元合金 PdAu (图中实心点)中低。由图 4(b)可知,  $T = 600\text{ K}$  时, 在 Pd-25 at% Au 二元合金中, Au 的平衡态的表面浓度等于 90 at%; 而在 Pd-25 at% Au-PdO 的三元合金中, Au 的平衡态的表面浓度低于 80 at%, 并且随着 PdO 体块浓度的增加, Au 的平衡态的表面浓度降低, 与图 4(a)平衡态的结果一致。综上分析, 说明了 PdO 的存在抑制了 Au 在 PdAu 合金的表面偏析。

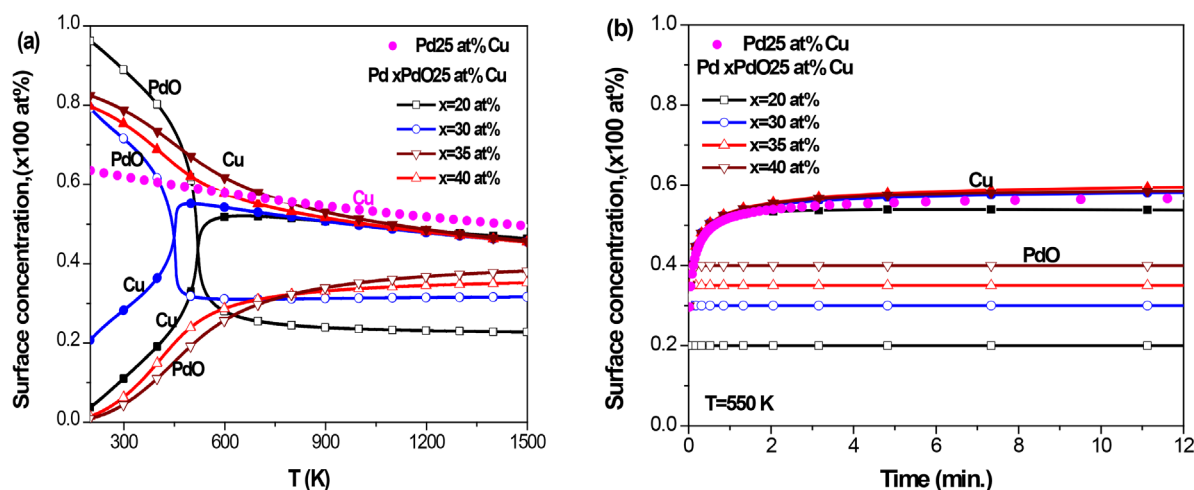


**Figure 4.** Pd-25 at% Au-PdO ternary alloy with different initial concentrations of PdO, (a) the equilibrium surface concentration of Au and PdO with temperature; (b) the kinetic surface concentration of Au and PdO with time at  $T = 600\text{ K}$   
**图 4.** Pd-25 at% Au-PdO 三元合金, 在不同的 PdO 初始浓度下, (a) Au 和 PdO 平衡态表面偏析浓度随温度的变化; (b)  $T = 600\text{ K}$  时, Au 和 PdO 的表面浓度随时间的变化



### 3.4. Pd-Cu-PdO 三元合金的表面偏析

对于 PdCu 二元合金, 由图 1 可知 Cu 偏析到 PdCu 合金表面, 因此, 在 Pd-Cu-PdO 三元合金中, 是 Cu 和 PdO 偏析到合金表面。对于不同 PdO 体浓度的三元 Pd-25 at% Cu-PdO 合金, 图 5(a) 给出了 Cu 和 PdO 平衡态表面浓度随温度的变化, 图 5(b) 给出了在 550 K 时, Cu 和 PdO 表面浓度随时间的变化, 其中取 Cu 在 PdCu 合金中的扩散系数  $D = 0.21 \exp(-171 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  [36]。由于 Cu 与 Pd 的相互作用系数较大, 并与偏析能数值相当(见表 2), 因此, 当偏析原子的体浓度低于一定值时, 其表面浓度会经历非连续的变化[19] [20]。由图 5(a) 可知, 当 PdO 的浓度为 20 at% 和 30 at% 时, 随着温度的升高, Cu 的表面浓度快速增加, 并在约 450 K 呈现非连续的变化, 然后再缓慢下降, 而 PdO 的表面浓度先快速下降, 随后呈现非连续变化, 然后再缓慢下降; 当 PdO 的浓度为 35 at% 和 40 at% 时, 随着温度的升高, Cu 的表面浓度呈连续性的缓慢下降, 而 PdO 的表面浓度则逐渐升高。当  $T > 850 \text{ K}$  时, 由于 PdO 的存在, Cu 表面浓度比在二元合金 PdCu (图中实心点) 中低。由图 5(b) 可知, 在  $T = 550 \text{ K}$  时, 无论是 PdCu 二元合金还是 Pd-Cu-PdO 三元合金, Cu 与 PdO 的表面浓度迅速达到平衡态的表面浓度, 与图 5(a) 计算的平衡态的结果一致。综合分析, 当温度  $T < 850 \text{ K}$ ,  $x > 30 \text{ at\%}$  时, PdO 的存在促进了 Cu 在 PdCuPdO 合金的表面偏析, 35 at% PdO 的促进作用最强; 当温度  $T > 850 \text{ K}$ , PdO 的存在抑制了 Cu 在 PdCuPdO 合金的偏析。



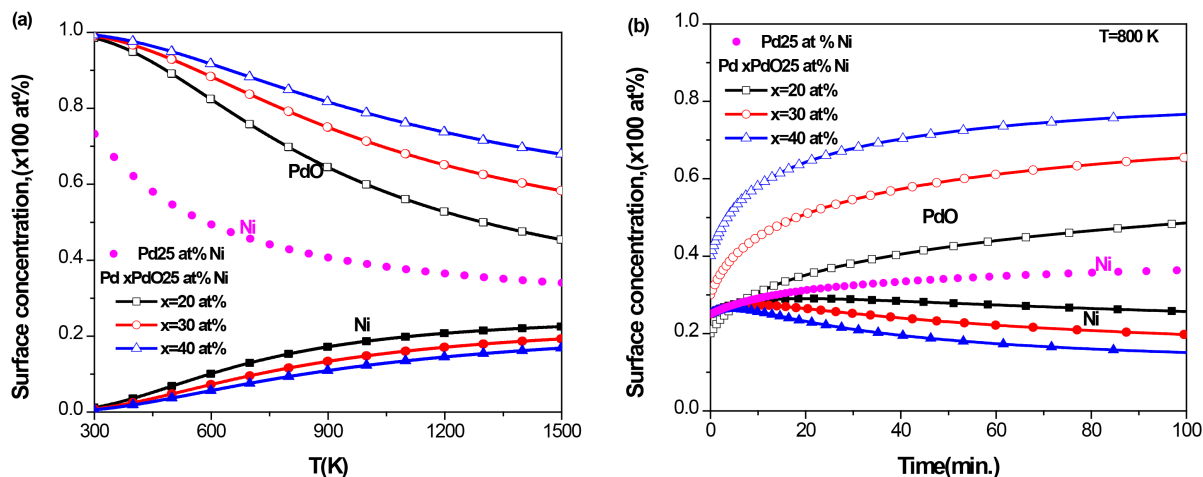
**Figure 5.** Pd-25 at% Cu-PdO ternary alloy with different initial concentrations of PdO, (a) the equilibrium surface concentration of Cu and PdO with temperature; (b) the kinetic surface concentration of Cu and PdO with time at  $T = 550 \text{ K}$

**图 5.** Pd-25 at% Cu-PdO 三元合金, 在不同的 PdO 初始浓度下, (a) Cu 和 PdO 平衡态表面偏析浓度随温度的变化; (b)  $T = 550 \text{ K}$  时, Cu 和 PdO 的表面浓度随时间的变化

### 3.5. Pd-Ni-PdO 三元合金的表面偏析

对于 PdNi 二元合金, 由图 1 可知 Ni 偏析到 PdNi 合金表面, 因此, 在 Pd-Ni-PdO 三元合金中, 是 Ni 和 PdO 偏析到合金表面。对于不同 PdO 体浓度的三元 Pd-25 at% Ni-PdO 合金, 图 6(a) 给出了 Ni 和 PdO 平衡态表面浓度随温度的变化, 图 6(b) 给出了 800 K 时, Ni 和 PdO 表面浓度随时间的变化, 其中取 Ni 在 PdNi 合金中的扩散系数  $D = 4.4 \times 10^{-5} \exp(-283 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  [36]。从图 6(a) 中可知, 随着温度的升高, Ni 的表面浓度缓慢上升, 而 PdO 的表面浓度逐渐下降; PdO 的体块浓度越高, 则 Ni 表面浓度上升的速度越慢, PdO 在表面的浓度越大。在相同温度下, 由于 PdO 的存在, Ni 表面浓度比在二元合金 PdNi (图中实心点) 中低。由图 6(b) 可知, 当温度  $T = 800 \text{ K}$  时, 在 PdNi 二元合金中, 在 25 at% Ni 的初始体块浓度下, Ni 的平衡态的表面浓度等于 30 at%; 而在 Pd-Ni-PdO 的三元合金中, 对于 25 at% Ni 的初始体块

浓度, Ni 的平衡态的表面浓度低于 30 at%, 并且随着 PdO 体块浓度的升高, Ni 的平衡态的表面浓度越低, 与图 6(a)平衡态的结果一致。由于偏析原子的相互作用, PdO 快速偏析到合金表面, 导致 PdO 的表面浓度比 Ni 的表面浓度高。综上分析, 说明了 PdO 的存在抑制了 Ni 在 PdNiPdO 合金的表面偏析。

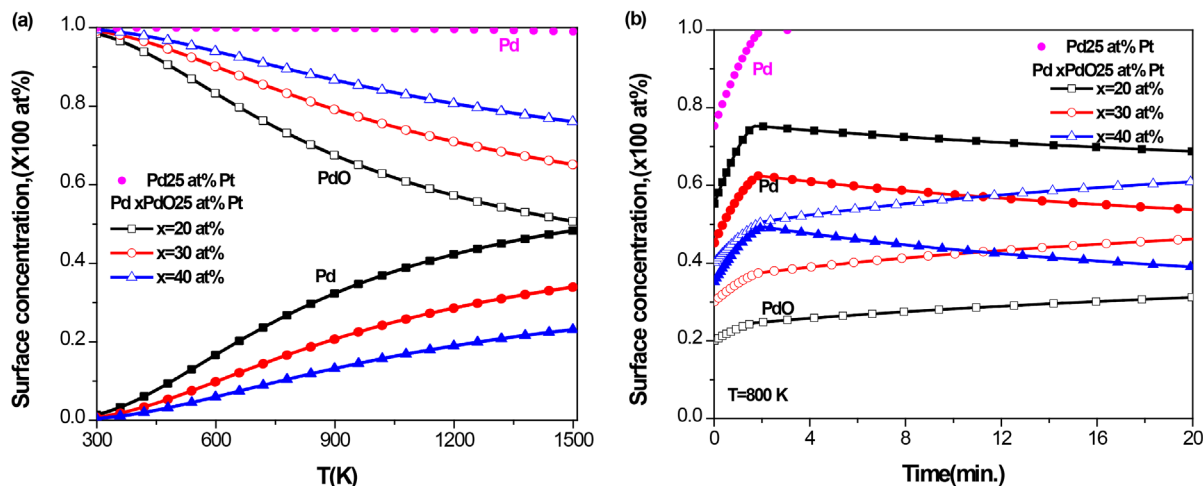


**Figure 6.** Pd-25 at% Ni-PdO ternary alloy with different initial concentrations of PdO, (a) the equilibrium surface concentration of Ni and PdO with temperature; (b) the kinetic surface concentration of Ni and PdO with time at  $T = 800\text{ K}$

**图 6.** Pd-25 at% Ni-PdO 三元合金, 在不同的 PdO 初始浓度下, (a) Ni 和 PdO 平衡态表面偏析浓度随温度的变化; (b)  $T = 800\text{ K}$  时, Ni 和 PdO 的表面浓度随时间的变化

### 3.6. Pd-Pt-PdO 三元合金的表面偏析

对于 PdPt 二元合金, 由图 1 可知 Pd 偏析到 PdPt 合金表面, 因此, 在 Pd-Pt-PdO 三元合金中, 是 Pd 和 PdO 偏析到合金表面。对于不同 PdO 体浓度的三元 Pd-25 at% Pt-PdO 合金, 图 7(a)给出了 Pd 和 PdO 平衡态表面浓度随温度的变化, 图 7(b)给出了 800 K 时, Pd 和 PdO 表面浓度随时间的变化, 其中取 Pd 在 PdPt 合金中的扩散系数  $D = 0.016\exp(-260.8/RT)\text{ cm}^2/\text{s}$  [37]。从图 7(a)中可知, 随着温度的升高, Pd



**Figure 7.** Pd-25 at% Pt-PdO ternary alloy with different initial concentrations of PdO, (a) the equilibrium surface concentration of Pd and PdO with temperature; (b) the kinetic surface concentration of Pd and PdO with time at  $T = 800\text{ K}$

**图 7.** Pd-25 at% Pt-PdO 三元合金, 在不同的 PdO 初始浓度下, (a) Pd 和 PdO 平衡态表面偏析浓度随温度的变化; (b)  $T = 800\text{ K}$  时, Pd 和 PdO 的表面浓度随时间的变化

的表面浓度逐渐上升, 而 PdO 的表面浓度缓慢下降; PdO 的体块浓度越高, 则 Pd 表面浓度上升的速度越慢, PdO 在表面的浓度越大。在相同温度下, 由于 PdO 的表面偏析, Pd 的表面浓度比在二元合金 Pd-25 at% Pt (图中实心点) 中低。由图 7(b) 可知, 当温度  $T = 800$  K 时, 在 PdPt 二元合金中, 在 25 at% Pt 的初始体块浓度下, Pd 的平衡态的表面浓度达到 100 at%; 而在 Pd-25 at% Pt-PdO 的三元合金中, Pd 平衡态的表面浓度低于 80 at%, 并且随着 PdO 浓度的增加, Pd 平衡态的表面浓度降低, 并与图 7(a) 平衡态的结果一致。此外由图 7(b) 可知, 由于偏析原子的相互作用, 开始时 Pd 快速偏析到合金表面, 随后 PdO 偏析到表面, 替代了偏析到表面的 Pd, 导致 Pd 的表面浓度出现先增加后降低。综上分析, PdO 的存在抑制了 Pd 在 PdPtPdO 合金的表面偏析。

#### 4. 总结

本文通过 Darken 模型预测二元 Pd-X ( $X = \text{Ag, Au, Cu, Ni, Pt}$ ) 和 Pd-X-PdO 三元合金平衡态与动态的表面偏析现象, 考虑氧化物对合金表面偏析的影响, 从而更加准确地预测了合金在氧气环境下可能的偏析现象。计算结果表明: 在 PdAg、PdAu、PdCu 和 PdNi 二元合金中偏析原子是溶质原子 (Ag, Au, Cu, Ni), 而在 PdPt 合金中偏析原子是 Pd。对于 PdAg 二元合金, PdO 的存在促进了 Ag 在 PdAgPdO 合金的表面偏析。在 PdCu 二元合金中, 当温度  $T < 850$  K,  $x > 30$  at% 时, PdO 的存在促进了 Cu 在 PdCuPdO 合金的表面偏析, 35 at% PdO 的促进作用最强; 当温度  $T > 850$  K, PdO 的存在抑制了 Cu 在 PdCuPdO 合金的偏析。而其他合金 PdO 的存在会抑制偏析元素 (Au, Ni, Pd) 在 Pd-X (Au, Ni, Pd) 二元合金的表面偏析。该模型提供了一种简便、准确的方法来预测氧化物对合金表面偏析的影响。

#### 基金项目

感谢广东省普通高校青年创新人才项目(2018KQNCX078)的支持。

#### 参考文献

- [1] Ruban, A.V., Skriver, H.L. and NoRskov, J.K. (1999) Surface Segregation Energies in Transition-Metal Alloys. *Physical Review B*, **59**, 15990-16000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.15990>
- [2] Sakurai, T., Hashizume, T., Jimbo, A., Sakai, A. and Hyodo, S. (1985) New Result in Surface Segregation of Ni-Cu Binary Alloys. *Physical Review Letters*, **55**, 514-517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.514>
- [3] Rodriguez, J.A. and Goodman, D.W. (1992) ChemInform Abstract: High-Pressure Catalytic Reactions over Single-Crystal Metal Surfaces. *ChemInform*, **23**, 22-285. <https://doi.org/10.1002/chin.199222285>
- [4] Gross, A. (2006) Reactivity of Bimetallic Systems Studied from First Principles. *Topics in Catalysis*, **37**, 29-39. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0005-x>
- [5] Lopez, N. and Nørskov, J.K. (2001) Synergetic Effects in CO Adsorption on Cu-Pd(111) Alloys. *Surface Science*, **477**, 59-75. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00706-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00706-3)
- [6] Ye, H. and Crooks, R.M. (2007) Effect of Elemental Composition of PtPd Bimetallic Nanoparticles Containing an Average of 180 Atoms on the Kinetics of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 3627-3633. <https://doi.org/10.1021/ja068078o>
- [7] Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., et al. (2007) Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, **315**, 493-497. <https://doi.org/10.1126/science.1135941>
- [8] Deganello, G., Duca, D., Liotta, L.F., et al. (1995) Pumice-Supported Pd-Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Structural Characterization, and Liquid-Phase Hydrogenation of 1,3-Cyclooctadiene. *Journal of Catalysis*, **151**, 125-134. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1015>
- [9] Moysan, I., Paul-Boncour, V., Thiebaut, S., et al. (2001) Pd-Pt Alloys: Correlation between Electronic Structure and Hydrogenation Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **322**, 14-20. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01202-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01202-6)
- [10] Skoglundh, M., Löwendahl, L.O. and Otterated, J.E. (1991) Combinations of Platinum and Palladium on Alumina Supports as Oxidation Catalysts. *Applied Catalysis*, **77**, 9-20. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80019-S](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80019-S)

- [11] Vigneron, S., Deprelle, P. and Hermia, J. (1996) Comparison of Precious Metals and Base Metal Oxides for Catalytic Deep Oxidation of Volatile Organic Compounds from Coating Plants: Test Results on an Industrial Pilot Scale Incinerator. *Catalysis Today*, **27**, 229-236. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00192-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00192-1)
- [12] Dearnley, P.A. (1999) A Review of Metallic, Ceramic and Surface-Treated Metals Used for Bearing Surfaces in Human Joint Replacements. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, **213**, 107-135. <https://doi.org/10.1243/0954411991534843>
- [13] Shu, J., Bongondo, B.E.W., Grandjean, B.P.A., Adnot, A. and Kaliaguine, S. (1993) Surface Segregation of Pd-Ag Membranes upon Hydrogen Permeation. *Surface Science*, **291**, 129-138. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)91484-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)91484-7)
- [14] Lai, T.M. and Lind, M.L. (2015) Heat Treatment Driven Surface Segregation in Pd77Ag23 Membranes and the Effect on Hydrogen Permeability. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 373-382. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.017>
- [15] Liu, X.G., Wang, X.W. and Zhang, J.Y. (2005) First-Principle Investigation of Mg Segregation at Grain Boundaries in Al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, 4301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/27/006>
- [16] Bhattacharya, S.K., Kohyama, M., Tanaka, S. and Shihara, Y. (2014) Si Segregation at Fe Grain Boundaries Analyzed by *ab Initio* Local Energy and Local Stress. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**, Article ID: 355005. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/35/355005>
- [17] Sakurai, T., Hashizume, T., Kobayashi, A., Sakai, A., Hyodo, S., Kuk, Y. and Pickering, H.W. (1986) Surface Segregation of Ni-Cu Binary Alloys Studied by an Atom-Probe. *Physical Review B*, **34**, 8379-8390. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.8379>
- [18] Ouannasser, S., Wille, L.T. and Dreysse, H. (1997) Cluster Expansions at Alloy Surfaces: Formalism and Application to Segregation in Ni-Cu. *Physical Review B*, **55**, 14245-14256. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14245>
- [19] Wang, J.Y., du Plessis, J., Terblans, J.J. and van Wyk, G.N. (1999) The Discontinuous Surface Transition in the Cu(111)(Ag) Binary Segregating System. *Surface Science*, **419**, 197-206. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00790-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00790-0)
- [20] Wang, J.Y., du Plessis, J., Terblans, J.J. and van Wyk, G.N. (1999) Kinetics near the Discontinuous Surface Transition in the Cu(Ag)(111) Binary Segregating System. *Surface Science*, **423**, 12-18. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00819-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00819-X)
- [21] Wang, J.Y., du Plessis, J., Terblans, J.J. and van Wyk, G.N. (1999) Equilibrium Surface Segregation of Silver to the Low-Index Surfaces of a Copper Single Crystal. *Surface and Interface Analysis*, **28**, 73-76. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199908\)28:1<73::AID-SIA621>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<73::AID-SIA621>3.0.CO;2-E)
- [22] Wang, J.Y. (2006) Equilibrium and Kinetic Surface Segregation in Binary Alloy Thin Films. *Applied Surface Science*, **252**, 5347-5350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.039>
- [23] Swart, H.C., Roos, W.D. and Terblans, J.J. (2004) Surface Segregating Kinetics in a Ternary System. *Surface and Interface Analysis*, **36**, 285. <https://doi.org/10.1002/sia.1646>
- [24] Yan, X.L. and Wang, J.Y. (2013) Size Effects on Surface Segregation in Ni-Cu Alloy Thin Films. *Thin Solid Films*, **529**, 483-487. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.061>
- [25] Yan, X.L., Lin, M. and Wang, J.Y. (2013) Equilibrium and Kinetic Surface Segregations in Cu-Sn Thin Films. *Applied Physics A*, **113**, 423-430. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7570-1>
- [26] Yan, X.L., Wang, J.Y., Swart, H.C. and Terblans, J.J. (2018) AES Study of Cu and S Surface Segregation in a Ternary Ni-Cu(S) Alloy in Combination with a Linear Heating Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **768**, 875-882. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.259>
- [27] Miedema, A.R., Chatel, P.F.D. and Boer, F.R.D. (1980) Cohesion in Alloys: Fundamentals of a Semi-Empirical Model. *Physica B & C*, **100**, 1-28. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)
- [28] Ning, T., Yu, Q. and Ye, Y. (1988) Multilayer Relaxation at the Surface of FCC Metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al. *Surface Science*, **206**, L857-L863. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90008-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90008-8)
- [29] Dinsdale, A.T. (1991) SGTE Date for Pure Elements. *Calphad*, **15**, 317-425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
- [30] 汤振雷, 王为. 计算合金系统热力学性质的 Miedema 模型的发展[J]. 材料导报, 2008, 22(3): 120-123.
- [31] 郝士明. 材料热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [32] Zhao, M., Sloof, W.G. and Böttger, A.J. (2018) Modelling of Surface Segregation for Palladium Alloys in Vacuum and Gas Environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, S036031991734675X. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.039>

- 
- [33] Stuart Warner, J. (1967) The Free Energy of Formation of Palladium Oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, **114**, 68-71. <https://doi.org/10.1149/1.2426509>
- [34] Nachtrieb, N.H. and Petit, W.J. (1957) Self-Diffusion of Silver in Silver-Palladium Alloys. *The Journal of Chemical Physics*, **26**, 106. <https://doi.org/10.1063/1.1743232>
- [35] Mortensen, J.J., Hammer, B., Nielsen, O.H., Jacobsen, K.W. and Nørskov, J.K. (1996) Density Functional Theory Study of Self-Diffusion on the (111) Surfaces of Ni, Pd, Pt, Cu, Ag and Au. *Springer Series on Solid State Physics*, **121**, 173. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-61185-8\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61185-8_18)
- [36] Griesche, A., Macht, M.P., Suzuki, S., Kraatz, K.H. and Frohberg, G. (2007) Self-Diffusion of Pd, Cu and Ni in Pd-Based Equilibrium Melts. *Scripta Materialia*, **57**, 477-480. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.05.027>
- [37] Weast, R.C. (1997) CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, Inc., Boca Raton.