

原子层沉积技术制备高性能低铂载量 燃料电池膜电极

舒 婷¹, 廖世军^{1*}, 谢建德², 蘇 艾³

(1. 华南理工大学化学化工学院, 广东 广州 510641; 2. 元智大学 化学工程和材料科学学系,
燃料电池中心, 台湾 32003; 3. 元智大学机械工程学系, 燃料电池中心, 台湾 32003)

摘要: 应用原子层沉积技术在碳材料复合电极基体上制备了低铂载量的高性能膜电极. 将碳载体 (XC-72R) 与聚四氟乙烯乳液均匀混合后涂布在碳纸上, 在马弗炉中 350 °C 烧结, 构成复合电极的基底. 然后采用原子层沉积技术将铂活性组分沉积在电极基底上制得膜电极的阳极, 将该阳极与经过预处理的质子交换膜及阴极压合即得膜电极. 由扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 和循环伏安 (CV) 等分别表征该电极, 单电池测试膜电极的性能. 结果表明, 活性组分在阳极中高度分散, 膜电极具有良好的稳定性. 膜电极的最大功率密度可达 $3.34 \text{ kW} \cdot (\text{gPt})^{-1}$, 是商业催化剂常规方式下制备的膜电极的 1.76 倍. 以本文方法制得的膜电极具有铂载量低、单位质量铂的能量密度高等特点, 有望在燃料电池领域应用.

关键词: 原子层沉积; 膜电极; 低铂载量

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池因能量转换效率高、环境友好和不依赖矿物燃料等重要优点而受到世界各国的高度重视^[1-5]. 然而, 这项技术目前也存在一些制约其发展的技术和经济方面的难题, 如大量使用贵金属催化剂导致成本过高、使用寿命不够长等^[6].

开发新技术制备铂载量低的膜电极近年来受到了广泛的关注, 研究工作包括制备低铂含量的催化剂^[7-12]以及成本更低的非铂催化剂^[13], 乃至直接将活性组分沉积在基底上制备低铂载量膜电极等^[14-15], 如 Hsieh 等^[16]应用微波法将活性组分 PtCo 直接沉积在碳纸基底上制得的膜电极, 铂载量可低至 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 是近年来新发展的一种薄膜沉积技术, 其原理是将一个二元反应拆分为两个半反应, 交替通入两种不同气相前驱物. 此制备方法可以得到厚度极小、均匀的金属薄膜层. 同时, 利用连续通入两种前驱物和两个半反应之间的自催化作用, 也可以精确控制被沉积金属膜的厚度和组分比例^[17]. ALD 技术在金属薄层制备方面的应用已得到广泛的研究^[18-24], 并

已有少量关于应用该技术制备燃料电池催化剂及膜电极的报道, 但研究工作尚处于起始阶段.

作者应用 ALD 技术将铂直接沉积在涂布有 XC-72R 碳黑的碳纸基体上制得阳极, 然后与质子交换膜及阴极压合在一起, 制得一种铂载量低的膜电极, 并对该膜电极的活性进行评价及表征.

1 实 验

1.1 电极的制备

电极基体的制备: 将经过氧化处理的 XC-72R 炭黑 (Cabot, 美国) 与聚四氟乙烯 (PTFE) 加入 4 mL 异丙醇中, 超声波振荡 30 min 得到浆料. 然后将浆料均匀涂布在面积为 $3.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$ 的碳纸 (SGL 10BC, E-TEK) 上, 干燥后, 在马弗炉中 350 °C 烧结 30 min, 制得电极基体. 其 XC-72R 含量约 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, PTFE 含量为 15% (by mass).

ALD 膜电极的制备: 将电极基体置于原子沉积设备 (ITRC-IMAD-2K10J, 台湾) 的反应腔中进行原子沉积制成阳极电极, 其铂载量为 $0.26 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 以 (三甲基) 甲基环戊二烯合铂 (MeCpPtMe_3 , 99%)

和纯氧(99.9995%)作为 ALD 法制备铂催化剂的前驱物,高纯氮(99.9995%)作为载气和吹扫气体.前驱物温度保持在 60 ℃,铂纳米颗粒的生成温度(即反应腔体温度)为 250 ℃.一个典型完整的 ALD 单圈循环操作包括:通入 MeCpPtMe₃ 1 s,氮气吹扫 20 s,系统抽真空 5 s,通入氧气 2.5 s,氮气吹扫 20 s,再系统抽真空 5 s.实验操作循环圈数为 100 个完整的 ALD 单圈.

商业催化剂膜电极的制备:按催化剂与干 Nafion 质量配比 2:1 称取适量商业 Pt/C 催化剂(40%铂,by mass,Johnson Matthey Hispec 4100)及 5% Nafion 溶液(by mass, Dupont, 美国),加入适量异丙醇中,超声振荡 20 min 后得催化剂浆料.将浆料均匀涂布在预处理好的 3.5 cm × 3.5 cm 的碳纸上,在空气中晾干后得商业催化剂制备的阳极,其铂载量为 0.50 mg·cm⁻².

1.2 电极和膜电极的表征

使用 JSM-5600 扫描电镜(JEOL,日本)和 JEM-2100 透射电镜(JEOL,日本)观测电极的表面铂纳米颗粒的形貌和分布状态.D/MAX2500X 射线衍射仪(Rigaku,日本)表征电极的结构,铜靶,35 kV,30 mA,扫描速率 4°·min⁻¹,扫描范围 10°~70°.

采用 Perkin Elmer TA7 热重分析仪分析样品中铂载量.将样品裁成 1 cm × 1 cm 尺寸,置于热重分析仪中,空气氛围下加热到 1000 ℃,升温速率为 10 ℃·min⁻¹.

应用循环伏安法(CHI608 电化学工作站,CH Instrument Inc.,美国)考察铂催化剂的电催化活性,以铂丝电极作辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 为电解液.

1.3 膜电极组装及单电池测试

膜电极组装:以由 ALD 技术制备的电极和商业催化剂制备的电极作阳极.阴极为商业气体扩散电极(LT 140E-W/SI, Pt/C, 0.50 mg·cm⁻², E-TEK),工作面积均为 5 cm²,Nafion 117 膜(Dupont, 美国)作固体电解质,130 ℃下热压 2 min,压力 30 kg·cm⁻².分别制得 ALD 膜电极和商业催化剂膜电极.

单电池测试:首先在阳极室和阴极室分别通入 100%加湿的氢气(99.999%)和氧气(99.999%),流量均为 200 cm³·min⁻¹,使膜电极在 60 ℃下活化 6 h.然后分别在 40 ℃、60 ℃和 80 ℃下作极化曲线测试.为考察电池催化剂的抗老化性能,将上述电池于 60 ℃下在 400 mA·cm⁻² 恒电流密度下运行

100 h,并以商业催化剂制成的膜电极作对比研究.

2 结果与讨论

2.1 ALD 技术制备铂活性组分机理

图 1 给出 ALD 技术制备铂活性组分原理示意,其过程操作包括 4 个关键步骤:1)通入前驱物 MeCpPtMe₃; 2)系统氮气吹扫; 3)通入氧气; 4)系统氮气吹扫.该电极基体上含有氧化官能团,是本法制备薄膜技术的一个要点.经过氧化处理,XC-72R 碳载体的表面含有大量官能基团(如羧基),这些基团成为了 ALD 制备过程中前驱物 MeCpPtMe₃ 吸附在电极表面的活性点.吸附在碳载体表面的 MeCpPtMe₃ 在 ALD 系统的特殊环境下,与氧气发生反应,生成铂金属颗粒.

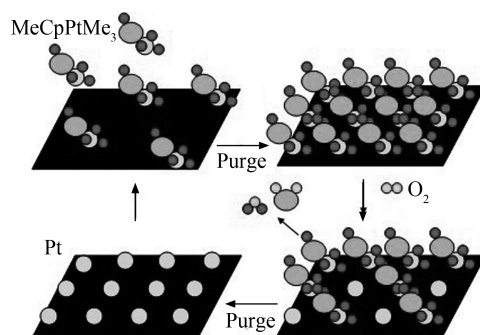


图 1 ALD 技术制备铂活性组分原理示意

Fig. 1 Illustration of ALD process for preparing Pt active component

2.2 电极及活性组分的形貌和结构

图 2A 示出 ALD 技术制备的电极 SEM 照片.可见该电极表面呈多孔疏松状,说明具有较高的比表面积,有利于 ALD 沉积过程活性组分的高度分散.而其多孔疏松状也有利于气体的顺利进出,减小电池中气体扩散阻力.电极中添加的 PTFE 也有助于形成三相界面并保持稳定.从 TEM 照片(图 2B、2C)可以看到,铂纳米颗粒均匀地分布在电极表面,铂纳米颗粒粒径约为 4~6 nm,由其选区电子衍射图可观察到明亮的衍射环,显示 ALD 沉积过程生成的铂颗粒是由铂纳米微晶组成的.从 TEM 照片(图 2D)中可以看到,商业催化剂中铂颗粒大小约为 2~3 nm.

ALD 电极以及商业催化剂电极表面催化剂层的 XRD 图谱如图 3 所示.在 2θ 为 40.3°、46.4°和 67.8°处出现了 3 个衍射峰,分别表征铂的(111)、(200)和(220)晶面衍射,说明 ALD 法生成的铂纳米

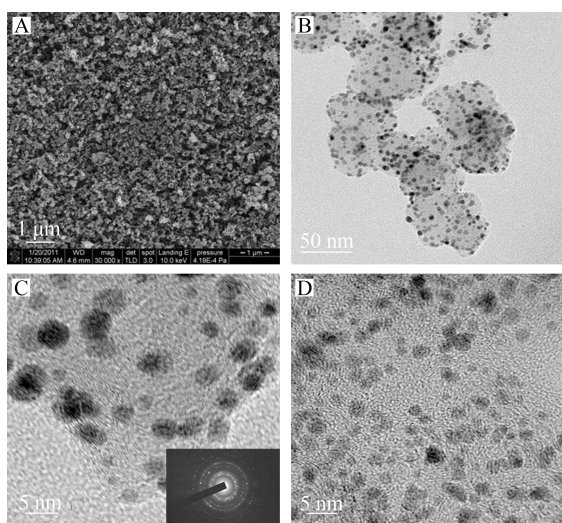


图 2 ALD 膜电极的 SEM 照片(A)、低倍率(B)和高倍率(C)TEM 照片以及商业催化剂的 TEM 照片(D)

Fig. 2 SEM image(A) and TEM images of the ALD film electrode(B, C) and the commercial catalyst electrode (D)

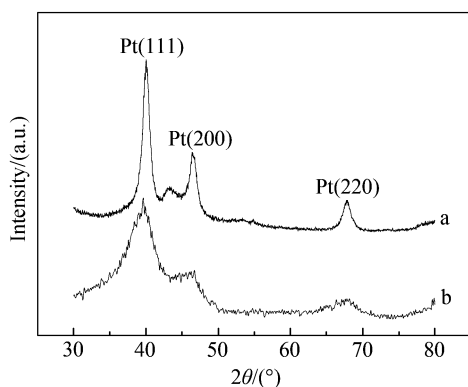


图 3 ALD 膜电极(a)和商业催化剂电极(b)的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the ALD film electrode(a) and commercial catalyst electrode (b)

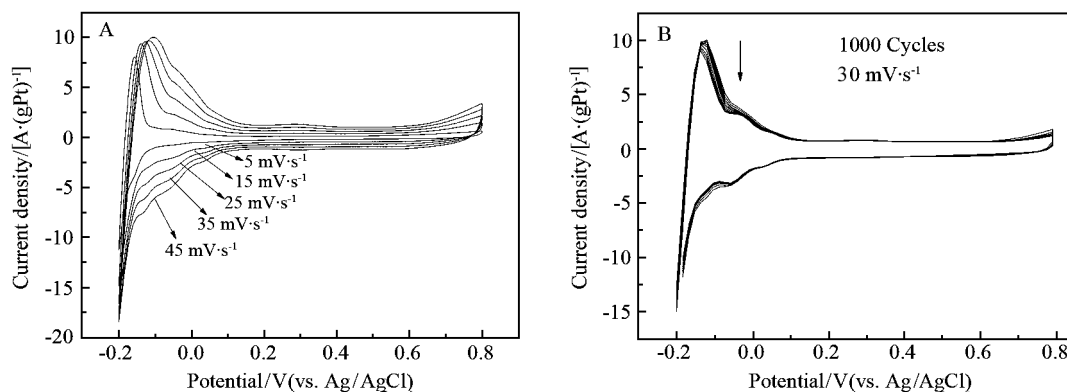


图 4 ALD 膜电极在不同扫速下(A)和 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下 1000 周(B)的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of ALD film electrode at different scan rates(A) and at a scan rate of $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ with 1000 cycles

颗粒结晶为面心结构 (fcc). (111)/(220) 和 (200)/(220) 峰强度比分别为 2.05 和 1.36, 说明在 ALD 过程生成的铂活性组分颗粒中 Pt(111) 晶面含量较高. 按 Scherrer 方程计算 ALD 技术制得的电极中铂的平均颗粒度为 7.1 nm, 商业催化剂中铂的平均颗粒度为 3.2 nm, 与 TEM 观察到的基本相符.

2.3 ALD 电极的循环伏安及其活性比表面积

图 4 给出以 ALD 技术制备的铂催化剂在不同扫描速率和恒定扫速下的循环伏安曲线. 扫描范围 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$, 电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 测试前通氮气 20 min 除氧. 如图 4A, 当扫描速率为 $35 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 可计算该催化剂的电化学比表面积为 $113.5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{mgPt})^{-1}$. 图 4B 考察了该电极的稳定性, $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下经过 1000 周循环伏安扫描 (约 18 h) 后, -0.12 V 处的峰电流值从 $9.98 \text{ A} \cdot (\text{gPt})^{-1}$ (第 1 周) 降至 $8.10 \text{ A} \cdot (\text{gPt})^{-1}$ (第 1000 周), 衰减幅度为 18.84%, 远低于一般催化剂 (衰减幅度 $\sim 40\%$), 表明该电极具有良好的稳定性.

2.4 单电池性能测试

图 5 示出 ALD 技术制备的铂催化剂和商业催化剂组装的膜电极分别在 40°C 、 60°C 和 80°C 的单电池测试结果. 如图可见, 以 ALD 技术制备的电极作为阳极的膜电极, 其最大输出功率随温度变化依次为 2.29 、 2.92 和 $3.34 \text{ kW} \cdot (\text{gPt})^{-1}$, 而商业催化剂膜电极最大输出功率则仅为 1.62 、 1.83 和 $1.90 \text{ kW} \cdot (\text{gPt})^{-1}$. 显然, 前者大大提高了铂的利用率, 可降低铂的用量.

以上结果显示, 尽管 ALD 电极表面铂的颗粒度并不比商业催化剂的小, 甚至大得多, 但其单位

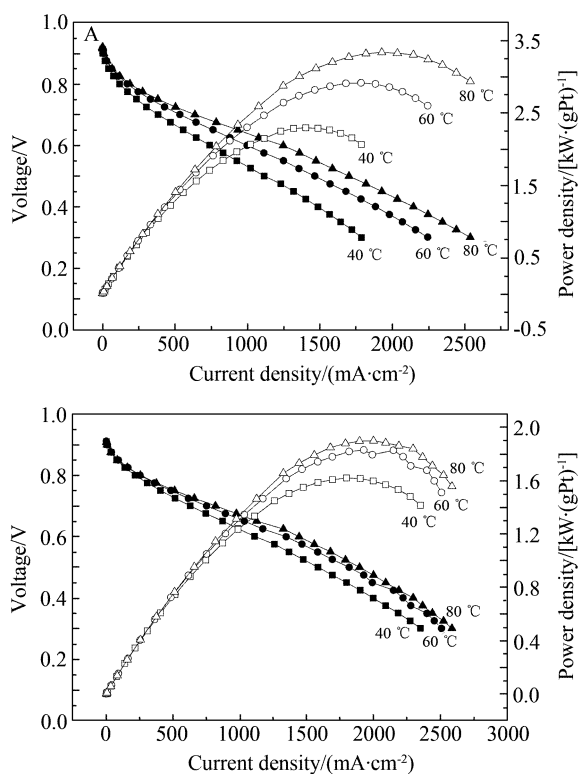


图5 不同温度下不同阳极的单电池测试结果

A. ALD 膜电极; B. 商业催化剂电极

Fig. 5 Single cell test results at 40 °C, 60 °C and 80 °C for different anodes in MEAs

A. ALD film electrode; B. commercial catalyst

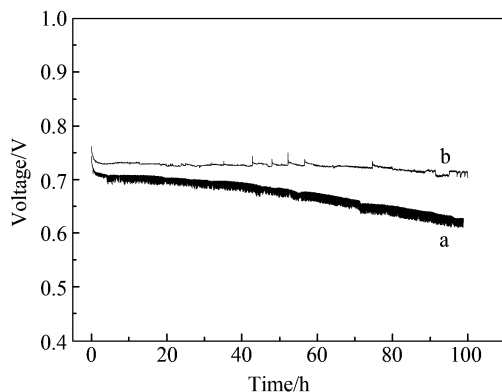


图6 ALD 膜电极(a)和商业催化剂膜电极(b)在 60 °C、400 mA·cm⁻² 下的恒电流放电曲线

Fig. 6 Chronopotentiometric curves of ALD film electrode (a) and commercial catalyst electrode (b)
Cell temperature: 60 °C; current density: 400 mA·cm⁻²

质量铂的催化活性却比以商业催化剂制得的膜电极的高得多. 作者认为, 根本原因在于, 在 ALD 膜电极中活性组分铂能够均匀地分布在电极表层, 而

由商业催化剂制备的电极, 大部分的铂都被包裹在电极的内层, 影响了其催化性能的发挥.

图 6 给出 ALD 膜电极和商业催化剂膜电极分别在 60 °C, 400 mA·cm⁻² 下恒电流放电 100 h 的长时间放电曲线. 如图, 连续放电 100 h 后, 二者电压分别为 0.62 V 和 0.70 V, 衰减分别为 10% 和 3% 左右. 商业催化剂膜电极的衰减小于 ALD 膜电极. 但需要指出的是, ALD 电极的铂载量仅为商业催化剂膜电极的一半, 因此作者认为 ALD 膜电极亦具有较好的稳定性.

3 结 论

采用 ALD 技术在碳材料复合电极基体上制备的膜电极具有高性能和低铂载量的优点, 铂活性组分的颗粒尺寸为 8 ~ 10 nm. 经 1000 周 CV 扫描后, 该电极峰电流的衰减幅度仅为 18.84%. 单电池性能测试显示, 该膜电极的最大输出功率密度可达 3.34 kW·g⁻¹, 并具有较好的长时间放电性能. 进一步优化 ALD 技术方案, 有望继续提高其性能.

参考文献(References):

- [1] Fu Q, Li W X, Yao Y X, et al. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation[J]. Science, 2010, 328 (5982): 1141-1144.
- [2] Thungpraserta S, Sarakonsria T, Klysubunc W, et al. Preparation of Pt-based ternary catalyst as cathode material for proton exchange membrane fuel cell by solution route method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509 (24): 6812-6815.
- [3] Suzuki A, Sen U, Hattori T, et al. Ionomer content in the catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC): Effects on diffusion and performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (3): 2221-2229.
- [4] Ohma A, Fushinobu K, Okazaki K. Influence of Nafion® film on oxygen reduction reaction and hydrogen peroxide formation on Pt electrode for proton exchange membrane fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2011, 55 (28): 8829-8838.
- [5] Wesselmark M, Wickman B, Lagergren C, et al. Hydrogen oxidation reaction on thin platinum electrodes in the polymer electrolyte fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(11): 1585-1588.
- [6] Peighambardoust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy,

- 2010, 35(17): 9349-9384.
- [7] Lim B, Jiang M J, Camargo P H C, et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1302-1305.
- [8] Dubau L, Maillard F, Chateneta M, et al. Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(2): 776-783.
- [9] Liao S J, Holmes K A, Tsaprailis H, et al. High performance PtRuIr catalysts supported on carbon nanotubes for the anodic oxidation of methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3504-3505.
- [10] Choi I, Ahn S H, Kim J J, et al. Preparation of Pt_{shell}-Pd_{core} nanoparticle with electroless deposition of copper for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3/4): 608-613.
- [11] Zhu H, Li X W, Wang F H. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(15): 9151-9154.
- [12] Zhang L, Kim J, Chen H M, et al. A novel CO-tolerant PtRu core-shell structured electrocatalyst with Ru rich in core and Pt rich in shell for hydrogen oxidation reaction and its implication in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9117-9123.
- [13] Wu G, More K L, Johnston C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt [J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [14] Mougnot M, Caillard A, Brault P, et al. High performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8429-8434.
- [15] Gancs L, Kobayashi T, Debe M K, et al. Crystallographic characteristics of nanostructured thin-film fuel cell electrocatalysts: A HRTEM study[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(7): 2444-2454.
- [16] Hsieh C T, Chen W Y, Chen I L, et al. Deposition and activity stability of Pt-Co catalysts on carbon nanotube-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199: 94-102.
- [17] George S M. Atomic layer deposition: An overview[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111-131.
- [18] Aaltonen T, Ritala M, Sammelselg V, et al. Atomic layer deposition of iridium thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(8): 489-492.
- [19] Shim J H, Jiang X, Bent S F, et al. Catalysts with Pt surface coating by atomic layer deposition for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(6): 793-797.
- [20] Feng H, Elam J W, Libera J A, et al. Palladium catalysts synthesized by atomic layer deposition for methanol decomposition[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(10): 3133-3142.
- [21] Chen R, Bent S F. Highly stable monolayer resists for atomic layer deposition on germanium and silicon[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(16): 3733-3741.
- [22] Park S K, Kanjolia R, Anthis J, et al. Atomic layer deposition of Ru/RuO₂ thin films studied by in situ infrared spectroscopy[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(17): 4867-4878.
- [23] Jiang X, Bent S F. Area-selective atomic layer deposition of platinum on YSZ substrates using microcontact printed SAMs[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(12): 648-656.
- [24] Liu C, Wang C C, Kei C C, et al. Atomic layer deposition of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for application in proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Small*, 2009, 5(13): 1535-1538.

High Performance Membrane Electrode Assembly with Low Platinum Loadings Prepared by Atomic Layer Deposition for PEMFC Application

SHU Ting¹, LIAO Shi-jun^{1*}, HSIEH Chien-te², SU Ay³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Yuan Ze Fuel Cell Center, Yuan Ze University, Taiwan 32003, China; 3. Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze Fuel Cell Center, Yuan Ze University, Taiwan 32003, China)

Abstract: A high performance membrane electrode assembly (MEA) with low platinum loading was prepared with atomic layer deposition (ALD) technique successfully. The anode of the MEA was prepared by depositing platinum on the carbon paper substrate, which was prepared by coating the slurry of carbon black (XC-72R) and Teflon, followed by drying and calcining at 350 °C. The MEAs consisted of the ALD anode or commercial catalyst anode, pretreated Nafion membrane (Nafion-117) and commercial cathode. Performances of MEAs were measured by single cell testing, and the anodes and MEAs were characterized by CV, SEM, TEM and XRD. The results revealed that the active component, Pt, was highly dispersed in the ALD anode and MEA with ALD anode showed excellent activity and stability. The mass activity could be high up to 3.34 kW·(gPt)⁻¹, which is 1.76 times higher than that of the MEA with the anode prepared with commercial catalyst and conventional method. The high performance with low platinum loading and high utilization of platinum make the ALD technique promising to be used in PEM fuel cell.

Key words: atomic layer deposition; membrane electrode assembly; low Pt loading