

# 磁控溅射法制备直接甲醇燃料电池阴极

遇鑫遥\* 蒋仲庆 孟月东

(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

## Cathode Fabrication for Direct Methanol Fuel Cell with Magnetron Sputtered Pt Films

Yu Xinyao\*, Jiang Zhongqing, Meng Yuecong

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract** The Pt catalyst was deposited on substrates of the un-catalyzed gas diffusion layers by magnetron sputtering in fabricating the cathodes of direct methanol fuel cells. The four cathodes with the same Pt loading of  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ , were fabricated at different sputtering powers and pressures. Its microstructures and catalytic activities were characterized with X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and cyclic voltammetry. The Pt nanoparticles and Pt nanoclusters were observed on the cathode surfaces. The prototyped, custom-made membrane electrode assemblies were assembled with the lab sputtered cathode and a commercial anode to evaluate the electrical performance of the single cell. The results show that the cathode with Pt deposited at 110 W and 5.3 Pa displays the best performance possibly because of reduction of Pt grains and because of formation of porous catalyst layer.

**Keywords** Direct methanol fuel cell, Cathodes, Magnetron sputtering, Pt, Membrane electrode assemblies

**摘要** 等离子体溅射沉积是制备直接甲醇燃料电池电极的非常好的方法。采用磁控溅射, Pt 被成功溅射在气体扩散层上。在不同的溅射功率和气压下制备了具有相同 Pt 负载量( $0.1 \text{ mg/cm}^2$ )的电极。X 射线衍射测试显示 Pt 以面心立方结构存在。X 射线光电子能谱证明了电极中的 Pt 以 Pt(0) 态的形式存在。扫描电镜观测显示 Pt 催化剂以纳米粒子和纳米团簇的形式存在。溅射电极的循环伏安曲线都具有 Pt 金属的典型性质。将用溅射方法制备的阴极与商用催化剂制备的阳极组装成膜电极一体化, 并测试了单电池的性能。结果显示, 在 5.3 Pa, 110 W 条件下制备的阴极相比其他溅射参数下制备的电极具有较好的电性能, 这主要是由于 Pt 粒径的降低以及多孔催化剂层的形成。

**关键词** 直接甲醇燃料电池 阴极 磁控溅射 Pt 膜电极一体化

中图分类号: O539

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2010.04.16

质子交换膜燃料电池的应用能够有效的减轻环境污染以及温室效应。质子交换膜燃料电池具有如下优点: ①在相对较低的温度下具有高的能量转换效率; ②通过供给氢气作为燃料达到污染物的零排放<sup>[1]</sup>。直接甲醇燃料电池(DMFC)是质子交换膜燃料电池的一种, 有望成为第二代电池的替代产品, 它用甲醇作为燃料并具有极大的电化学当量<sup>[2]</sup>。传统的化学方法制备的电极存在 Pt 利用率低的问题。近年来发展了许多新的催化剂沉积方法, 例如喷涂、电化学沉积、溅射等来提高 Pt 的利用率。其中, 等离子体

溅射方法通过降低催化剂层的厚度以及控制 Pt 的用量能够有效的提高 Pt 的利用率<sup>[3]</sup>。近来, 一些研究人员正研究将溅射沉积作为达到极低 Pt 催化剂负载量的一种手段<sup>[3-12]</sup>。磁控溅射技术已经广泛的应用于材料制备<sup>[13-14]</sup>。本研究工作尝试用磁控溅射的方法制备 DMFC 阴极, 对 Pt 电极的物理化学以及电化学性质进行研究, 并将溅射法制备的电极作为阴极, 商用催化剂作为阳极, 组装成膜电极, 测试电池的单电池性能, 得出最佳的溅射参数。

收稿日期: 2009-07-09

\* 联系人: E-mail: yuxinyao@mail.ustc.edu.cn

## 1 实验

### 1.1 气体扩散层制备

将 Vulcan XC72 炭黑颗粒与 30% (质量比) 的聚四氟乙烯乳液溶解在异丙醇中,在 60 °C 下超声 5 h 后,刷涂在碳纸上。

### 1.2 Pt 催化剂的制备

用自建的射频磁控溅射系统,将 Pt 薄膜于室温下溅射在气体扩散层和 Si 片上。靶材选用纯度为 99.95% 的金属 Pt 靶。靶与衬底的距离固定为 5 cm,溅射前本底真空控制在  $5 \times 10^{-3}$  Pa,用氩气溅射。Pt 薄膜的制备过程中,氩气的工作气压采用 0.53 Pa 和 5.3 Pa,射频功率采用 70 W 和 110 W,通过溅射时间来控制获得 0.1 mg/cm<sup>2</sup> Pt 的负载量,并分别标定为 Elec0.53,70, Elec0.53,110, Elec5.3,70 和 Elec5.3,110。

### 1.3 Pt 薄膜的物理化学性质表征

利用 D/MaX-III A 型 X 射线衍射(XRD)仪(Cu 靶, 3.5 kV, 20 mA, 扫描速度 5 nm/min) 研究溅射在 Si 片上的 Pt 薄膜的物相;利用 VG ESCALAB MKII 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪(1253.6 eV, 120 W) 测试溅射在 Si 片上的 Pt 薄膜表面组成和化学态。利用扫描电子显微镜(SEM)观测溅射在 Si 片上的膜厚以及电极的表面形貌,同时用 EDS 能谱测试了溅射在扩散层上的 Pt 薄膜的表面化学组成。

### 1.4 电极的电化学性能测试

电化学测试是在 IM6e 型电化学工作站上进行的,采用三电极(工作电极 WE、参考电极 RE、对电极 CE)测试系统。Pt 丝作为对电极,饱和甘汞电极作为参考电极。在测试前,用氮气对电解液鼓泡 30 min。所有的测试中,循环伏安曲线都是在扫描 5 个循环后的稳态曲线。在测量氢的吸附脱附曲线时,电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,以 50 mV s<sup>-1</sup> 的速度在 +0.3 V 和 +1.3 V 之间扫描。在测量甲醇氧化的循环伏安曲线时,电解液为 2 mol/L CH<sub>3</sub>OH 和 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液。所有的测试都是在室温(25 °C)下进行的。

### 1.5 膜电极的制备与单电池性能测试

#### 1.5.1 Nafion 膜的预处理

(1) 将 Nafion 212 膜裁剪成所需尺寸置于 30% 的双氧水中在 60 °C 下煮沸 1 h,去除有机污染物。

(2) 取出 Nafion 212 膜,置于去离子水中在 60 °C 煮沸 1 h。

(3) 取出 Nafion 212 膜,置于 1 mol/L 硫酸中在 60 °C 煮沸 1 h,置换成 H<sup>+</sup> 型。

(4) 取出 Nafion 212 膜,置于去离子水中在 60 °C 煮沸 1 h。

#### 1.5.2 薄膜电极一体化的制备与单电池性能测试

将 Nafion 212 膜与两个电极(溅射法制备的阴极和商用催化剂制备的阳极) 组装成薄膜电极一体化(MEAs)(MEAs 的制备均未经过热压处理)。将膜电极固定在两块带有点状流场的不锈钢极板之间组装成单电池,用实验室自建的简易 DMFC 测试平台评价电池的性能,探讨在相同的测试条件下,不同溅射参数下制备的膜电极对电池性能的影响。单电池的测试环境为:空气自吸、甲醇被动进料,温度为环境温度,湿度为环境湿度。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

对溅射在 Si 片上的 Pt 薄膜进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。由于溅射功率分别为 70 W 和 110 W 薄膜的 XRD 图谱极为相似,这里只给出 5.3 Pa, 110 W 下溅射的 Pt 薄膜的结果。从检测结果可以看出,在角度为 39.6°, 46.4°, 67.4° 和 81.5° 时分别出现了 Pt(111), Pt(200), Pt(220) 和 Pt(311) 的衍射峰,说明溅射的 Pt 薄膜中 Pt 纳米粒子以面心立方的结构存在。

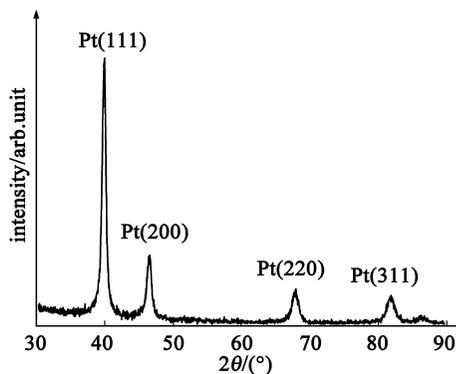


图 1 5.3 Pa, 110 W 溅射的 Pt 薄膜的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of a sputtered Pt layer, 110 W RF power and 5.3 Pa

### 2.2 XPS 分析

图 2 为溅射(5.3 Pa, 110 W) 在 Si 片上的 Pt 薄膜经 Ar 离子轰击 60 s 后测得的在 0 到 550 eV 之间的 XPS 扫描图。由图 2 可以看到 Pt4d 和 Pt4f 峰。C 和 O 峰的存在可能是由于测试前放置在空气中受到污染的缘故。由于电子自旋轨道耦合,使得 Pt4f 能级分

裂为两个峰 Pt 4f 5/2 和 Pt 4f 7/2。Pt 4f 7/2 峰位于 71.2 eV, 4f 5/2 峰位于 74.5 eV, 如图 3 所示。由于这两个峰值与金属 Pt 片的对应峰值极为接近, 所以认为溅射的 Pt 薄膜中的 Pt 主要以 Pt(0) 态的形式存在<sup>[15]</sup>。

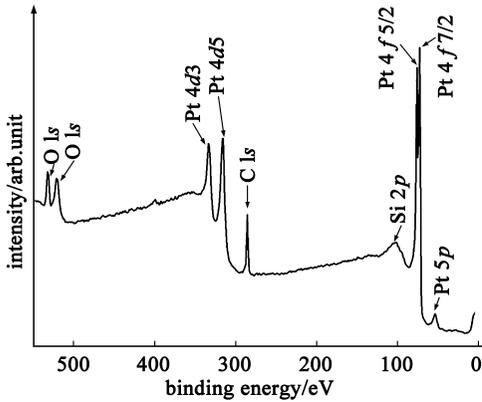


图 2 0 eV 到 550 eV 之间的 XPS

Fig 2 XPS spectrum of Pt film ranging from 0 eV to 550 eV

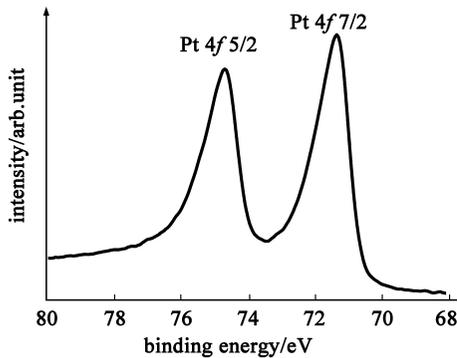


图 3 Pt 4f 的高分辨率 XPS

Fig 3 XPS spectrum of high resolution spectrum of Pt 4f line

### 2.3 SEM 分析

图 4 为溅射在 Si 片上的 Pt 薄膜的 SEM 图片 (射频功率为 110 W, 气压为 5.3 Pa, 溅射时间为 2.5 min)。从图中可以明显的看到一层纳米尺寸的薄膜。表 1 和表 2 给出了溅射参数分别为 70 W, 0.53 Pa, 110W, 0.53 Pa, 70 W, 5.3 Pa 和 110 W, 5.3 Pa 下的溅射沉积速率、溅射率以及溅射负载量为 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 的 Pt 所需的时间。

表 1 溅射功率为 70 W 时溅射 0.1 mg/cm<sup>2</sup> Pt 所需时间

Tab. 1 The need of time with a Pt loading of 0.1 mg/cm<sup>2</sup> at 70 W

|                                  |      |       |
|----------------------------------|------|-------|
| 溅射气压/ Pa                         | 0.53 | 5.3   |
| 沉积率/ nm/min                      | 4.7  | 7.29  |
| 溅射率/ mg/(cm <sup>2</sup> ·min)   | 0.01 | 0.016 |
| 0.1 mg/cm <sup>2</sup> 溅射时间/ min | 10   | 6.25  |

表 2 溅射功率为 110 W 时溅射 0.1 mg/cm<sup>2</sup> Pt 所需时间

Tab. 2 The need of time with a Pt loading of 0.1 mg/cm<sup>2</sup> at 110 W

|                                  |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|
| 溅射气压/ Pa                         | 0.53  | 5.3   |
| 沉积率/ nm/min                      | 10.77 | 16.84 |
| 溅射率/ mg/(cm <sup>2</sup> ·min)   | 0.023 | 0.036 |
| 0.1 mg/cm <sup>2</sup> 溅射时间/ min | 4.35  | 2.78  |

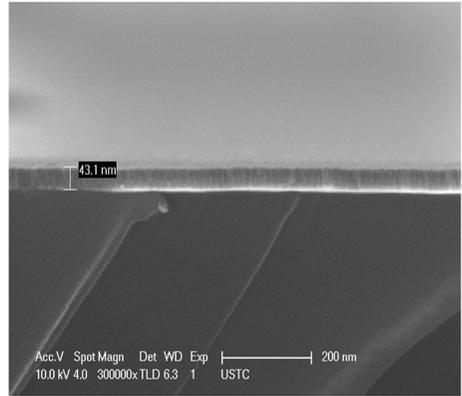


图 4 溅射在 Si 基片上的 Pt 纳米薄膜的 SEM 图片

Fig. 4 SEM picture of a platinum thin layer deposited onto Si substrate

图 5 为溅射在气体扩散层上的 Pt 催化剂层的 SEM 照片 (射频功率为 110 W, 气压为 5.3 Pa, Pt 的负载量为 0.1 mg/cm<sup>2</sup>)。可以看出 Pt 以纳米粒子和纳米团簇的形式存在。同时用 EDS 能谱测试了溅射在扩散层上 Pt 薄膜的表面化学组成, 如图 6 所示, 可以看出存在很明显的 Pt 峰, 而其中的 C 和 F 主要来自气体扩散层中的炭黑和聚四氟乙烯, Fe 元素有可能由于真空室的污染造成的。

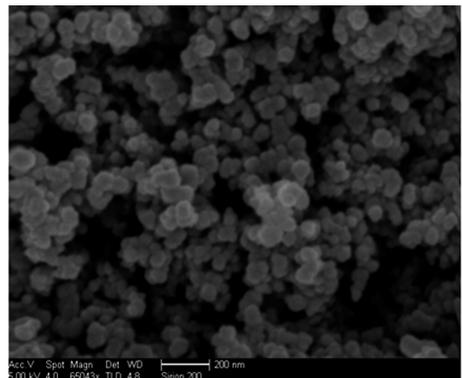


图 5 溅射在气体扩散层上的 Pt SEM 图片

Fig. 5 SEM image of the deposited Pt surface on the GDLs

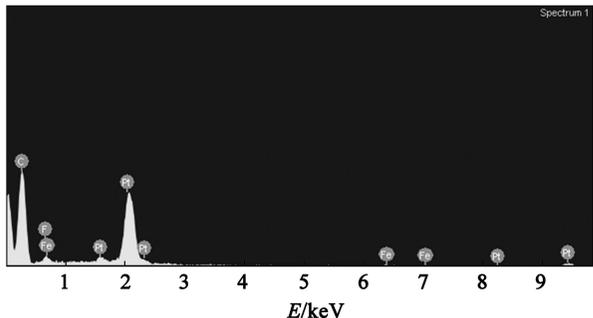


图 6 溅射电极的 EDS 能谱

Fig 6 EDS spectrum of the sputtered electrode

### 2.4 电极的电化学性能

溅射在气体扩散层上的 Pt 催化剂层的电化学特性是通过循环伏安曲线来表征的。图 7 为 Elec<sub>5,3,70</sub> 和 Elec<sub>5,3,110</sub> 在氮气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线, 其中的电流根据 Pt 的负载量进行了归一化处理。两个溅射电极的循环伏安曲线都具有 Pt 金属的典型性质<sup>[16]</sup>, 在大约 + 0.58 V 和 + 1.2 V 范围内形成 Pt 的氧化物, 在 + 0.2 V 和 + 0.5 V 范围内 Pt 的氧化物被还原, 氢的吸附和脱附峰在 - 0.1 V 和 - 0.3 V 之间出现。从图中可以看出 Elec<sub>5,3,70</sub> 的氢的吸附和脱附峰要高于 Elec<sub>5,3,110</sub> 的氢的吸附脱附峰。溅射在气体扩散层上的 Pt 纳米粒子的电化学活性可以通过氢的脱附峰的面积来获得, 从氢的脱附峰的面积可以明显的看出 Elec<sub>5,3,70</sub> 的电化学活性面积要高于 Elec<sub>5,3,110</sub>。

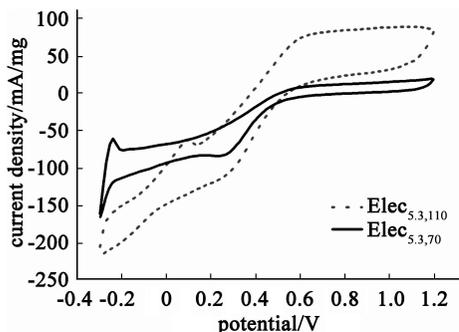


图 7 溅射电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 7 CVs of the deposited electrodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

图 8 为 Elec<sub>5,3,70</sub> 和 Elec<sub>5,3,110</sub> 在氮气饱和的 2 mol/L MeOH 和 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出, 在阳极侧的扫描过程中大约在 0.8 V 时出现了 Pt 催化剂的甲醇氧化电流峰, 而在反向扫描的过程中这个峰大概出现在 0.5 V 左右<sup>[16]</sup>。Pt 催化剂对甲醇氧化的质量活性定义为在循环伏安曲线中单位 Pt 负载量的甲醇氧化的电流峰值。将 Elec<sub>5,3,70</sub> 和 Elec<sub>5,3,110</sub> 的甲醇氧化反应的循环伏安曲线

进行比较, 可以看出 Elec<sub>5,3,70</sub> 的质量活性为 65 mA/mg Pt, Elec<sub>5,3,110</sub> 的质量活性大概是 Elec<sub>5,3,70</sub> 的 2 倍, 达到了 130 mA/mg Pt。Elec<sub>5,3,70</sub> 和 Elec<sub>5,3,110</sub> 的 Pt 的负载量是相同的, 但却具有不同的电化学性质, 可见, 等离子体溅射工艺的参数, 如射频功率和气压等需要进一步进行优化研究。

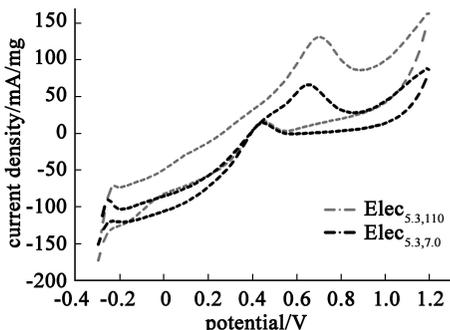


图 8 溅射电极在 2 mol/L MeOH 和 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液中的循环伏安曲线

Fig 8 CVs of the deposited electrodes in 2 mol/L MeOH + 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 2.5 单电池性能测试

为了进一步研究磁控溅射参数对制备电极性能的影响, 将溅射法制备的电极作为阴极, 商用催化剂作为阳极, 组装成膜电极, 测试电池的单电池性能。氩气的工作气压采用 0.53 Pa 和 5.3 Pa, 射频功率采用 70 W 和 110 W。

图 9 为不同磁控溅射参数下制备的电极组装成的单电池的极化曲线, 图 10 为功率密度 电流密度

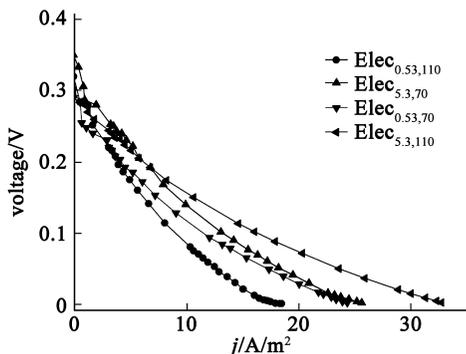


图 9 不同溅射参数下制备的 MEAs 极化曲线

Fig 9 Potential current density curves for the MEAs with cathodes prepared at different RF powers and different sputtering gas pressures

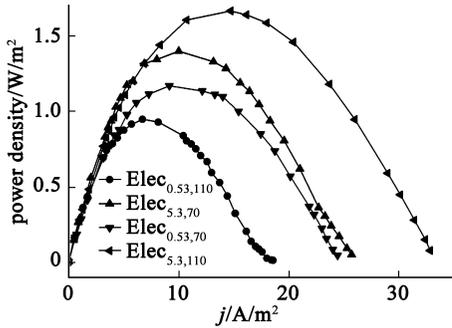
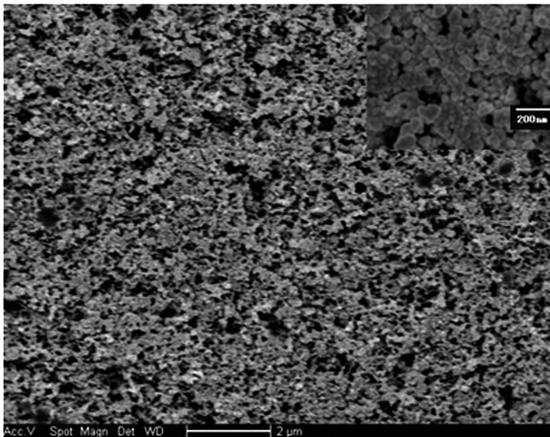


图 10 不同溅射参数下制备的 MEAs 功率密度-电流密度曲线

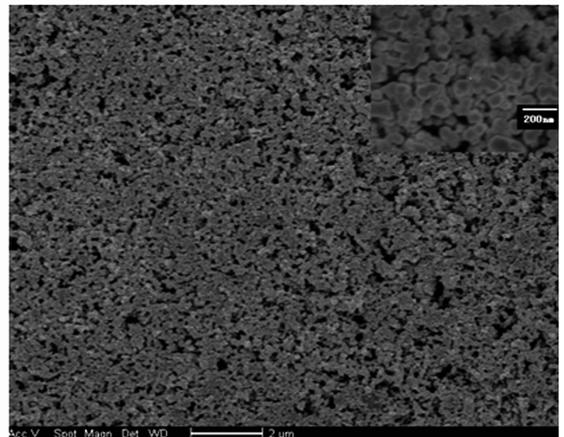
Fig 10 Power density-current density curves for the MEAs with cathodes prepared at different RF powers and different sputtering gas pressures

曲线。从图中可以看出,由电极 Elec<sub>5.3,110</sub>作为阴极组装的单电池具有最佳的单电池性能,并在同一电流密

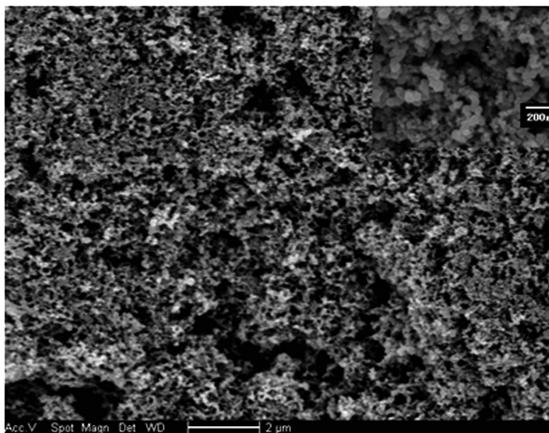
度下具有最大的功率密度。这可以从 Pt 催化剂薄膜的结构以及 Pt 纳米粒子的大小和粒径分布来加以解释。图 11 为电极 Elec<sub>0.53,70</sub>, Elec<sub>0.53,110</sub>, Elec<sub>5.3,70</sub>和 Elec<sub>5.3,110</sub>的 SEM 照片。从图 11(a)和图 11(b)可以看出,0.53 Pa 下制备的催化剂薄膜较为致密,这样不利于氧气的传质,会产生传质阻抗,且阴极反应产生的水也不能有效的排出,产生水的泛滥,这些都会降低电极和电池的性能。而 5.3 Pa 下制备的催化剂薄膜有大量的微孔,如图 11(c)和图 11(d)所示,利于氧气的传质和水的排出。另外,由图 11(a)-(d)的右上角的高倍数 SEM 图片可以看出,0.53 Pa 下制备的电极的 Pt 纳米粒子较大且形成了纳米团簇,而电极 Elec<sub>5.3,110</sub>的 Pt 纳米粒子最小,且具有最佳的粒径分布,因而具有最佳的电极性能。



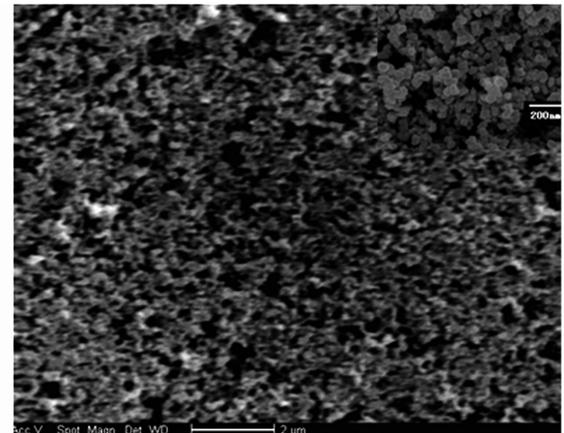
(a) Elec<sub>0.53,70</sub>



(b) Elec<sub>0.53,110</sub>



(c) Elec<sub>5.3,70</sub>



(d) Elec<sub>5.3,110</sub>

图 11 电极 Elec<sub>0.53,70</sub>, Elec<sub>0.53,110</sub>, Elec<sub>5.3,70</sub>和 Elec<sub>5.3,110</sub>的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of sputtered electrodes

### 3 结论

用磁控溅射的方法制备了DMFC电极。XRD测试显示Pt的主要取向为Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)和Pt(311)。SEM检测表明溅射在气体扩散层上的Pt以纳米粒子和纳米团簇的形式存在。在不同磁控溅射参数下溅射的Pt电极均具有Pt金属的典型电化学特性。电极 $\text{Elec}_{5.3,110}$ 作为阴极组装的单电池具有最佳的单电池性能和最大的功率密度。溅射功率和气压是电极性能的主要影响因素,随着溅射的气压升高,制备的Pt纳米粒子减小,而随着功率的增加,Pt纳米粒子的分布变得更均匀。

#### 参 考 文 献

- [1] Hirano S, Kim J, Srinivasan S. *Electrochimica Acta*[J], 1997, 42(10): 1587–1593
- [2] Makino K, Furukawa K, Okajima K, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 51: 961–965
- [3] Caillard A, Charles C, Ramdutt D, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2009, 42: 045207(9pp)
- [4] Mehta V, Cooper J S. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 114: 32–53
- [5] Gruber D, Ponath N, Müller J, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2005, 150: 67–72
- [6] Huang K L, Lai Y C, Tsai C H. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 156: 224–231
- [7] Alvisi M, Galtieri G, Giorgi L, et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 200: 1325–1329
- [8] Caillard A, Coutanceau C, Brault P, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 162: 66–73
- [9] Kim H T, Lee J K, Kim J. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 180: 191–194
- [10] Gruber D, Müller J. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 171: 294–301
- [11] Wang C H, Du H Y, Tsai Y T, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 171: 55–62
- [12] 望咏林, 颜悦, 温培刚, 等. *真空科学与技术学报*[J], 2008, 28(z1): 1–4
- [13] 陈省区, 王德苗, 赵欢畅, 等. *真空科学与技术学报*[J], 2008, 28(z1): 98–101
- [14] You T Y, Osamu N, Tsutomu H, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2002, 14: 4796–4799
- [15] Saha M S, Li R Y, Sun X L. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 177: 314–322