

嵌段共聚物自组装制备低载铂量 PEMFC 电极纳米催化材料*

王志达^{1,2,3}, 甘源^{1,2,3,4}, 侯磊^{1,2,3}, 闫常峰^{1,2,3,4†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 催化电极材料的制备方法是当今能源科学研究的热点之一。其中, 嵌段共聚物自组装技术因操作简单和结构可控而倍受关注。本文以 PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物自组装形成的有机纳米膜结构为模版, 探讨了铂 (Pt) 纳米阵列的制备, 并测试了其催化效率。结果表明, 本方法制备的 Pt 阵列均匀有序, 电化学活性面积为 131.97 m²/g, 而 Pt 消耗仅为商业化标准的 6% 左右, 从而在保持催化活性的同时, 提高了 Pt 的利用率和催化效率。

关键词: 嵌段共聚物; 自组装; 铂纳米粒子; 燃料电池

中图分类号: TK91

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.05.003

Fabrication of Low-Loading Pt Nanomaterials for PEMFC Electrocatalysts from Self-Assembly of Block Copolymer

WANG Zhi-da^{1,2,3}, GAN Yuan^{1,2,3,4}, HOU Lei^{1,2,3}, YAN Chang-feng^{1,2,3,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Recently, researches have been increasingly devoted to the nanomaterials of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) electrocatalysts for their unique nanoscale surface effects. As one of the most important methodologies of material preparations, self-assembly of block copolymers (BCs) stands out with its inherent ability to form complex nanostructures. Herein, a simple but robust fabrication of Pt nanoparticles (NPs) assisted by self-assembly of PS-*b*-P4VP BC template on silicon wafers was introduced. The as-prepared Pt electrocatalyst showed high order and high EASA value of 131.97 m²/g with a low loading of about 6wt% of the standard commercial PEMFC Pt-cost. This work supplied a precise control for the increase of catalytic ability and Pt utilization.

Key words: block copolymer; self-assembly; Platinum nanoparticles; fuel cell

0 前言

随着传统能源储备量的急剧减少, 开发新能源任务迫在眉睫^[1]。氢能作为新的二次能源, 是可再生资源和用户的最好桥梁^[2]。以氢气为能源, 实现零排放的“燃料电池汽车”代表着汽车未来的发展方向, 被公认是解决当今交通能源和环境问题的最

佳方案之一^[3]。由此, 以氢能为燃料的质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 被视为未来电动汽车的主要动力^[4-7]。PEMFC 的核心部件——电极, 是能量转换的多相物质传输和电化学反应场所, 决定着 PEMFC 的性能、寿命以及成本^[8]。铂 (Pt) 具有优良的分子吸附和解离行为, 催化活性高, 电导率好, 始终是燃料电池催化剂的

* 收稿日期: 2017-09-06 修订日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51576201); 广东省自然科学基金项目 (2015A030312007, 2015A030313716); 广州市科技项目 (2013B050800007); 中国科学院可再生能源重点实验室项目 (Y609JK1001)

† 通信作者: 闫常峰, E-mail: yancaf@ms.giec.ac.cn

研究重点^[9]。但 Pt 存在价格昂贵、资源短缺的问题。提高铂催化活性 降低 Pt 载量的研究需不断深入^[10]。

为使材料进一步高效化,自组装方法被引入到纳米材料制备中。自组装是新型结构材料制备中一种有效且重要的方法,主要用于合成各种具有新奇特性的纳米尺度结构材料^[11]。其中,模板合成法是常用的制备金属及无机纳米材料的方法之一^[12]。目前,科研人员已经成功地利用碳纳米管^[13-15]、高分子或表面活性剂等^[16-18]制备了各种纳米线材料;利用静电作用将金纳米颗粒组装到带负电的 DNA 分子骨架上^[19-20]。但是,对于将自组装方法用于膜电极材料,制备直径均匀、独立的金属纳米粒子材料还鲜有报道^[21-25]。

本文通过自组装方法制备了纳米尺度的 Pt 金属粒子,测定其电化学活性面积达 131.97 m²/g。我们首先将 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物溶解到选择性溶剂中,并通过提拉镀膜方法制备薄膜。由于疏水链段 PS 和亲水链段 P4VP 的不相容性和排斥作用推动体系发生微相分离,在硅片底板上形成以 PS 为连续相、P4VP 为分散相的瘤状纳米结构模版。P4VP 吡啶环中氮原子上的孤对电子可以进一步和氯铂酸 (H₂PtCl₆) 络合,形成稳定的纳米材料。本方法是从下而上 (bottom-up) 材料制备方法中的一种,制备出的 Pt 纳米材料可以提供传统技术不能获得的材料和结构,能够保证纳米 Pt 催化剂阵列高度均匀有序,从而降低 Pt 消耗,保证 Pt 高利用率。

1 实验部分

实验所用的聚合物样品是从加拿大 Polymer Source 购买的 AB 型两亲性两嵌段共聚物 PS(27000)-*b*-P4VP(17000) (数字代表各聚合物嵌段分子量),多分散性系数为 1.09。将嵌段共聚物直接溶解于选择性溶剂四氢呋喃 (THF) 中形成 5 mg/mL 的胶束溶液,然后通过浸渍提拉镀膜机将得到的胶束溶液悬涂到硅片上 (在涂膜之前,将硅片放入 100 mL H₂SO₄、35 mL H₂O₂ 和 15 mL H₂O 的混合溶液中,在 80 °C 下处理 20 min 以清洗硅片,然后用大量去离子水冲洗硅片表面,再用氮气吹干)。将悬涂有胶束的硅片在常温下使溶剂自然挥发干,胶束固定在硅基板上形成稳定的嵌段共聚物纳米薄膜。将涂有薄膜的硅片置于 0.1wt% 的 H₂PtCl₆ 水溶液中

浸渍 15 min,使 P4VP 与 H₂PtCl₆ 络合,之后用大量水冲洗掉未参加络合反应的 H₂PtCl₆。最后在空气等离子清洗机中将有机模板去除,同时还还原前驱体,就可以得到继承了自组装聚合物模板高度均匀有序性的 Pt 纳米颗粒阵列。

嵌段共聚物纳米膜和相应的 Pt 金属粒子形貌结构由扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 进行表征;Pt 金属内层电子结合能由 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行表征;金属粒子电化学活性通过三电极体系下循环伏安扫描进行分析。

2 结果与讨论

本文中采用的浸渍提拉法涂膜是溶胶-凝胶技术的一种。与旋转涂膜法相比较,浸渍拉膜法具有更大的速度可控范围,更大的单次成膜的厚度范围,操作也更简单,使其具有更大的优越性。图 1 是嵌段共聚物自组装制备 Pt 金属纳米粒子材料方法示意图。胶束在硅基板上非常稳定,当溶剂完全挥发并形成共聚物薄膜之后,将硅片浸于 0.1wt% 的 H₂PtCl₆ 溶液中。通常来说,由于聚合物纳米薄膜中亲水部分 P4VP 分散相的多样性,将无机材料组装到有机高分子微区中具有很大的选择性。在比较宽的实验条件范围内,应用该方法使 P4VP 可以选择性地与 H₂PtCl₆ 络合。但实际操作中,浸渍时间不宜超过 2 h,若浸渍时间太长可能会破坏聚合物模版,从而改变后续的金属纳米粒子有序结构。从溶液中取出络合后的金属酸/有机物纳米薄膜,经水洗后在空气中晾干。最后,在空气等离子清洗机中,嵌段共聚物有机模版被洗掉,并且金属 Pt 纳米颗粒可以通过氧化还原反应直接在硅片表面形成。这样制备的纳米结构材料的直径不但依赖于模板的尺寸,而且还可以通过调节反应条件,如反应的金属离子溶液浓度、反应时间等进行控制。

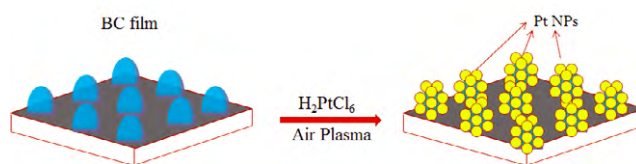


图 1 嵌段共聚物自组装法制备 Pt 金属纳米阵列示意图
Fig. 1 Schematic of the fabrication of Pt nano-pattern from BC film templates

PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物在选择性溶剂 THF 中形成 PS 为核、P4VP 为壳的胶束。胶束溶液经过浸涂法转移到硅片上，通过溶剂挥发诱导在硅片上面发生相分离，形成 PS 为连续相、P4VP 为分散相的近六边形瘤状结构聚合物薄膜^[26]。吡啶环中氮原子上的孤对电子很容易和 Pt 金属离子络合，使氮-铂离子复合物在金属纳米结构材料制备中作为成核点来制备各种稳定的纳米材料。图 2 是通过提拉镀膜法制备的近六边形排布有机聚合物模版(图 2a)及相应的铂金属粒子阵列(图 2b)的 AFM 图片。从图 2b 左上角的插图可以看出，Pt 金属粒子中心距约 52 nm，和图 2a 中模版 P4VP 粒子间距(约 50 nm)非常接近，说明了 Pt 纳米金属粒子是由嵌段共聚物纳米膜模版上 P4VP 瘤状结构而来。通过统计分析，Pt 金属粒子平均直径约 27 nm，平均高度约 6.5 nm，单位面积个数分布约 380 个/ μm^2 。已知 Pt 的密度为

21.45 g/cm^3 ，计算得 Pt 消耗量为 0.0015 mg/cm^2 ，是商业化 PEMFC 电池 Pt 电极成本 (0.25 mg/cm^2) 的 6% 左右。极端情况下，假定 Pt 布满整个模板表面，消耗量也仅为 0.025 mg/cm^2 左右，相当于商业化电极成本的 1/10 左右，大幅度降低了铂的载量。图 2c 为单个 Pt 粒子的高分辨率 TEM 图片，可以看出所制备的 Pt 粒子为多个单晶的无规聚合体。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对得到的纳米金属材料进行了表征。图 3 所示的是 Pt 纳米粒子的光电子能谱图。一般来说，原子所处化学环境的影响会使特征谱线发生小量的化学位移，为原子所处的分子结构提供一定的信息。本文所得到的 Pt 粒子应为纯 Pt 单体，由图 3 可以看出，Pt 纳米粒子的 4f 峰分别分布在 71.3 eV (Pt $4f_{7/2}$) 和 74.7 eV (Pt $4f_{5/2}$) 附近，此结果与文献上给出的纯单体 Pt 的 4f 峰吻合得很好^[27]。

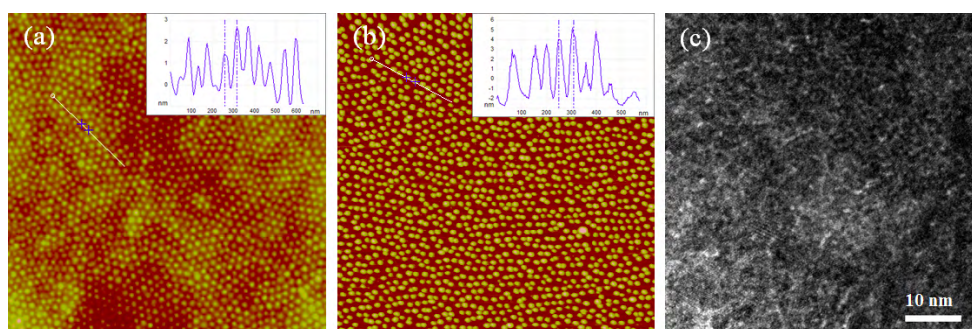


图 2 (a) PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物纳米膜和 (b) Pt 金属纳米粒子结构的 AFM 图片，(c) Pt 金属粒子 HR-TEM 图片 (AFM 标尺为 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

Fig. 2 AFM images of PS-*b*-P4VP film (a) and its corresponding Pt nanoparticles (b), and the HR-TEM image of Pt particles (c) (AFM scale: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

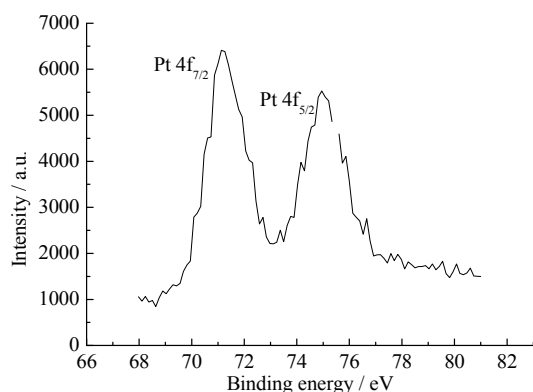


图 3 Pt 金属纳米结构 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectrum of the Pt NPs

Pt 金属粒子的电催化活性通过三电极体系下循环伏安扫描进行分析，扫描速度为 100 mV/s 。测

试所用电解质为 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，饱和汞/硫酸汞 (Hg/HgSO_4 , -0.7 V vs. RHE) 为参比电极。在电化学测试前先向电解质中通入 15 min 高纯氮气以去除溶液中的氧气，在测试过程中持续通入氮气，在分析讨论中所有电极电势均转化为相对于可逆氢电极的电极电势 V (vs. RHE)。从图 4 可以看出所制备的 Pt 纳米粒子结构的电催化活性面积为 $131.97 \text{ m}^2/\text{g}$ 。目前所能查到的文献中，纯 Pt 最大电催化活性面积为 $141 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[28]。本文结果与该数据差别不是很大。而本文采用的嵌段共聚物自组方法所消耗的 Pt 仅为 0.0015 mg/cm^2 ，为商业化标准的 6%，在保持催化活性的同时，大幅度降低了成本。

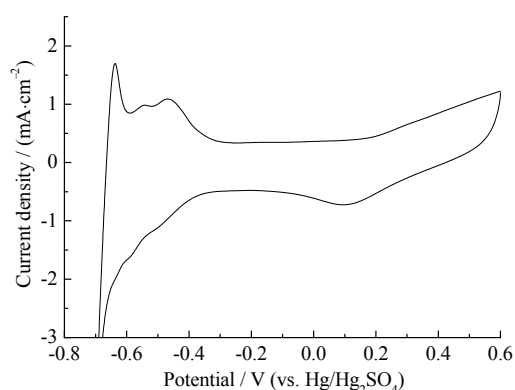


图 4 Pt 金属粒子 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of the as-prepared Pt NPs

3 结 论

本文通过浸渍提拉法制备了嵌段共聚物自组装形成的纳米膜，以此结构为模板制备了 Pt 纳米金属粒子结构，并通过 AFM、TEM、XPS 等对其进行了形貌结构表征，通过 CV 曲线测试其催化效率。结果表明，自组装方法制备的纳米 Pt 催化剂阵列均匀有序，其电化学活性面积为 $131.97 \text{ m}^2/\text{g}$ ，Pt 消耗量为 $0.0015 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ，仅为商业化标准的 6%，在保持催化活性的同时，提高了 Pt 的利用率和催化效率。本方法对消除燃料电池成本势垒，使其进一步走入广泛平民应用有着重要意义。

参考文献：

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-4.
- [2] CHO A. Renewable energy. Hydrogen from ethanol goes portable[J]. Science, 2004, 303(5660): 942-943. DOI: 10.1126/science.303.5660.942b.
- [3] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G H, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, 347(6217): 1246501. DOI: 10.1126/science.1246501.
- [4] MATSUZAKI Y, TACHIKAWA Y, SOMEKAWA T, et al. Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells[J]. Scientific reports, 2015, 5: 12640. DOI: 10.1038/srep12640.
- [5] STAMENKOVIC V R, FOWLER B, MUN B S, et al. Improved oxygen reduction activity on $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ via increased surface site availability[J]. Science, 2007, 315(5811): 493-497. DOI: 10.1126/science.1135941.
- [6] YANG Z H, NAKASHIMA N. A simple preparation of very high methanol tolerant cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell based on polymer-coated carbon nanotube/platinum[J]. Scientific reports, 2015, 5: 12236. DOI: 10.1038/srep12236.
- [7] 张敏, 李经建, 潘牧, 等. Pt 纳米线阵列的氧还原催化性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(7): 1685-1688.
- [8] 孙世刚, 陈胜利. 电催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 1-5.
- [9] HOLTON O T, STEVENSON J W. The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells[J]. Platinum metals review, 2013, 57(4): 259-271. DOI: 10.1595/147106713X671222.
- [10] WANG Y J, ZHAO N N, FANG B Z, et al. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity[J]. Chemical reviews, 2015, 115(9): 3433-3467. DOI: 10.1021/cr500519c.
- [11] RUBENSTEIN M, CORNEJO A, NAGPAL R. Programmable self-assembly in a thousand-robot swarm[J]. Science, 2014, 345(6198): 795-799. DOI: 10.1126/science.1254295.
- [12] 刘锋, 王诚, 张剑波, 等. 质子交换膜燃料电池有序化膜电极[J]. 化学进展, 2014, 26(11): 1763-1771.
- [13] HOSHINO H, ITO T, DONKAI N, et al. Lyotropic mesophase formation in PVA/imagolite mixture[J]. Polymer bulletin, 1992, 29(3/4): 453-460. DOI: 10.1007/BF00944844.
- [14] FULLAM S, COTTEL D, RENSMO H, et al. Carbon nanotube templated self-assembly and thermal processing of gold nanowires[J]. Advanced materials, 2000, 12(19): 1430-1432. DOI: 10.1002/1521-4095(200010)12:19<1430::AID-ADMA1430>3.0.CO;2-8.
- [15] CHOI H C, SHIM M, BANGSARUNTIP S, et al. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes[J]. Journal of American chemical society, 2002, 124(31): 9058-9059. DOI: 10.1021/ja026824t.
- [16] MINKO S, KIRIY A, GORODYSKA G, et al. Mineralization of single flexible polyelectrolyte molecules[J]. Journal of American chemical society, 2002, 124(34): 10192-10197. DOI: 10.1021/ja026784t.
- [17] ULRICH R, CHESNE A, TEMPLIN M, et al. Nano-objects with controlled shape, size, and composition from block copolymer mesophases[J]. Advances materials, 1999, 11(2): 141-146. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<141::AID-ADMA141>3.0.CO;2-R.
- [18] AJAYAN P M, STAPHAN O, COLLIEX C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite[J]. Science, 1994, 265(5176): 1212-1214. DOI: 10.1126/science.265.5176.1212.
- [19] BRAUN E, EICHEN Y, SIVAN U, et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire[J]. Nature, 1998, 391(6669): 775-778. DOI: 10.1038/35826.
- [20] HUANG M H, CHOUDREY A, YANG P D. Ag nanowire formation within mesoporous silica[J]. Chemical communications, 2000(12): 1063-1064. DOI: 10.1039/B002549F.
- [21] WANG Z D, GAN Y, YAN C F, et al. Mechanism study of reversible transition between self-assembly and disassembly of ABC triblock copolymer micelles[J]. Polymer, 2016, 90: 276-281. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.03.036.
- [22] FAHMI A M, BRAUN H G, STAMM M. Fabrication of metallized nanowires from self-assembled diblock copolymer templates[J]. Advanced materials, 2003, 15(14): 1201-1204. DOI: 10.1002/adma.200304995.
- [23] MASSEY J A, WINNIK M A, MANNERS I, et al. Fabrication of oriented nanoscopic ceramic lines from cylindrical micelles of an organometallic polyferrocene

- block copolymer[J]. Journal of American chemical society, 2001, 123(13): 3147-3148. DOI: 10.1021/ja003174p.
- [24] FÖRSTER S, KONRAD M. From self-organizing polymers to Nano- and biomaterials[J]. Journal of materials chemistry, 2003, 13(11): 2671-2688. DOI: 10.1039/B307512P.
- [25] WANG Z D, GUO C Q, GAN Y, et al. Patterning of Au nanoparticles via secondary phase-separation of large-sized compound micelles of amphiphilic block copolymer[J]. Materials letters, 2017, 194, 135-137. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.02.036.
- [26] MIKKELSEN K, CASSIDY B, HOFSTETTER N, et al. Block copolymer templated synthesis of core-shell PtAu bimetallic nanocatalysts for the methanol oxidation reaction[J]. Chemistry of materials, 2014, 26(24): 6928-6940. DOI: 10.1021/cm5026798.
- [27] ZHU Z W, TAO F, ZHENG F, et al. Formation of nanometer-sized surface platinum oxide clusters on a stepped Pt(557) single crystal surface induced by oxygen: a high-pressure STM and ambient-pressure xps study[J]. Nano letters, 2012, 12(3): 1491-1497. DOI: 10.1021/nl204242s.
- [28] QIU J D, WANG G C, LIANG R P, et al. Controllable deposition of platinum nanoparticles on graphene as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. The journal of physical chemistry C, 2011, 115(31): 15639-15645. DOI: 10.1021/jp200580u.

作者简介：

王志达 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事纳米材料研发和燃料电池系统设计。

甘源 (1989-) 男, 博士研究生, 主要从事燃料电池纳米催化材料研究。

侯磊 (1993-) 男, 硕士研究生, 主要从事燃料电池纳米催化材料等研究。

闫常峰 (1969-), 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米材料、氢能制氢和利用等研究。