

阳离子修饰纳米 Pt 的合成及其在 Nafion 膜上的自组装行为研究

唐浩林 潘 牧* 木士春 袁润章*
(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘要 以季铵阳离子聚合物为修饰离子、乙醇为还原剂,在水溶液中合成了具有稳定电位的阳离子修饰纳米 Pt 颗粒,还原过程采用 UV-vis 光谱监控,粒子形貌采用 TEM 表征.结果表明,合成体系在 45 min 左右还原完毕,颗粒粒径约为 4.5 nm,呈多晶态结构,粒径分布狭窄,具有良好的分散性.采用 Zeta 电位测定仪分析了不同 pH 条件下粒子的电位,选择了合适的组装 pH 值并运用静电自组装的方法把 Pt 颗粒成功地组装到 Nafion 膜表面.同时对该自组装体系的影响因素进行了一些理论分析,并以此对组装过程的动力学性质和组装膜电化学特性进行了解释.

关键词 季铵阳离子,修饰,纳米 Pt,静电自组装

Synthesis of Pt Nano-particles Modified with Cation Ions and Its Self-assembly on Nafion Membrane

TANG, Hao-Lin PAN, Mu* MU, Shi-Chun YUAN, Ruir-Zhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Pt Nano-particles modified with quaternary ammonium cation were synthesized by chemical reduction. Crystalline Pt nano-particles with average diameter of ~ 4.5 nm, mono-dispersed in the solution, were obtained in the study. The Zeta potential of the Pt particles under different pH values were determined, and then the Pt solution with pH value of 11.8 was selected to assemble. As a result, Pt particles were successfully self-assembled on Nafion membrane surface. Furthermore, a reasonable mathematic model was put forward to ascertain the influence factors and the calculated results were used to explain the experiment results. The Pt particles coated Nafion membrane, which was fabricated without any mechanical operations and had specific structures, will reasonably have potential application in micro-PEMFC (proton exchange membrane fuel cell).

Keywords quaternary ammonium cation, modify, Pt nano-particle, electrostatic self-assembly

自组装技术是纳米器件开发非常有效的手段,相关领域已成为材料科学研究的前沿之一.运用静电力、共价键、氢键以及毛细管力作为驱动力,人们在纳米结构材料和功能材料合成、纳米材料图案化等方面取得了丰硕的成果^[1].

膜电极(MEA)是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心部分,由质子交换膜(PEM,如 Nafion 膜)和涂覆于膜两边的电催化层(一般为 Pt 或 Pt 合金)组成.有催化活性的 Pt 颗粒对电池运行的贡献能力与催化层的结构密切相关,颗粒表面必须同时具有气体、质子和电子三相通道才能实现有效催化.传统 Pt/C 结构的催化层由于 Pt 颗粒大量沉积在多孔碳黑的微孔中,不具有三相通道而效率低下,其利用率仅为

10%~20%左右^[2].另一方面,PEM 的欧姆极化是导致电池电压降的主要原因之一,减小膜的厚度是 PEMFC 发展的必然趋势.然而,现有的机械组装技术必然对极薄的膜具有破坏作用,而且操作也比较困难.因此,更多催化剂颗粒表面具有三相通道、而且不需要机械组装手段的 MEA 的合成研究是一项具有前瞻和现实意义的课题.

采用没有机械操作的静电自组装技术在 PEM 膜表面形成单层的纳米 Pt 催化层,使 Pt 颗粒与 PEM(质子通道)、扩散层(电子和气体通道)紧密接触,是本研究的指导思想.在 PEMFC 燃料电池中,PEM 的质子交换能力由磺酸负离子基

* E-mail: panmu@mail.whut.edu.cn

Received April 30, 2003; revised July 9, 2003; accepted August 29, 2003.

教育部博士点基金(No. 20020497001)和材料复合技术国家重点实验室开放基金资助项目.

团($-\text{SO}_3^-$)提供,为了在 PEM 表面静电自组装 Pt 催化剂,必须首先合成阳离子修饰的纳米 Pt 粒子.近年来,Bönneman 等^[3]采用一种同时具有有机胺阳离子基团和有机硼负离子基团的表面活性物质作为保护剂和还原剂,对纳米金属颗粒的合成进行了系统的研究,但这种体系含有的负离子基团会影响体系的电位而不适用于静电自组装,因此必须进行改进.本研究采用季铵阳离子聚合物为修饰离子,采用不引入其它杂质的醇类作为还原剂,在水溶液中合成了阳离子修饰的纳米 Pt 颗粒,并初步探索了静电驱动力的作用下这种颗粒在 Nafion 膜表面自组装的行为.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)为 Aldrich 产品,Nafion1135 膜购自 Dupont 公司,其它试剂为分析纯;pH 值用 Orion 酸度计测量;去离子水采用 Barnstead Nanopure 水纯化系统制备,电阻率约为 $18.0 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$;实验所用玻璃仪器用苛性钠-乙醇洗液浸泡,去离子水洗净烘干.

1.2 阳离子修饰纳米 Pt 的合成

典型的阳离子修饰纳米 Pt 的合成过程如下所述,在烧杯中加入 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (单体浓度)的 PDDA 溶液 100 mL,电磁搅拌 10 min 后加入 0.02 mol/L 的 H_2PtCl_6 6 mL,继续搅拌 10 min;加入无水乙醇 60 mL 作为还原剂,搅拌 2 min 后用 NaOH 调节体系 pH 值为 8.5.配置好的溶液转入三口烧瓶中加热回流至溶液变成黑黄色,回流温度约为 84°C ,在实验中去离子水同时起到调节回流温度的作用.

1.3 阳离子修饰纳米 Pt 在 Nafion 膜上的自组装

在自组装实验之前,Nafion 膜按下列过程预处理:(1)在 80°C 的 H_2O_2 中处理 30 min 以清洗表面杂质;(2)在 80°C 的去离子水中清洗 30 min;(3)在 80°C 的 H_2SO_4 (0.1 mol/L)中质子化处理 30 min;(4)在 80°C 的去离子水中清洗 30 min.处理好的 Nafion 膜在 PDDA 修饰的纳米 Pt 溶液(pH 值调节为 11.8)中分别浸泡 6, 8, 12, 24 和 48 h 以组装 Pt 粒子,每片自组装后的膜都用去离子水剧烈冲洗后用 80°C 的 H_2SO_4 (0.1 mol/L)和去离子水各清洗 30 min,然后 N_2 吹干.

1.4 测试

纳米 Pt 的形貌分析在 TEM (CM12, PHILIPS)上进行,紫外-可见吸收光谱采用 UV-1601 型光谱仪,组装前后 Nafion 膜的电导率分析采用电化学工作站(上海辰华仪器公司)分析,Pt 载量采用原子吸收光谱(Varian-Spectraar-30A)分析.

2 结果与讨论

2.1 阳离子修饰纳米 Pt 的合成

一些研究表明, PtCl_6^{2-} , PtCl_4^{2-} 和 Pt^0 分别在 260, 220 和 215 nm 处有特征吸收峰,因此,UV-vis 吸收光谱通常被用于监测还原反应的进行^[4].回流 40 min 后,亮黄色的溶液迅速

转变为黑黄色,这是 Pt 颗粒大量形成的标志,继续回流 5 min,取出溶液.对比反应前后溶液的 UV-vis 光谱可以看出(图 1),在回流 45 min 后,260 nm 处 PtCl_6^{2-} 的特征峰和 PtCl_4^{2-} 的特征峰已完全消失,谱线约 300 nm 处出现 PDDA 修饰离子与 Pt 粒子形成的肩峰;195~220 nm 处原有的两个峰已转化为单峰,且有小幅度的蓝移,表明这是 Pt^0 的吸收峰(约 215 nm),其宽化原因应归结为 PDDA 修饰离子对 Pt 颗粒吸收能力的增强.将还原完毕的 Pt 溶液滴到 Cu 网上, N_2 保护下晾干,制得 TEM 样品,测试结果表明(图 2):合成出的纳米 Pt 平均粒径约为 4.5 nm,粒径分布较为狭窄.电子衍射显示 Pt 为多晶态结构.样品中,Pt 颗粒分散良好,表明 PDDA 对粒子有很强的分散作用.高聚物与纳米粒子的结合机理得到了一些学者的广泛研究,研究表明,在含叔胺基团的高分子聚合物保护的纳米 Pt 颗粒中,N 和 Pt 原子有一定的络合能力^[5].但是对于季铵聚离子来说,N 原子的 4 个 sp^3 杂化轨道都被占据,N 原子不可能与 Pt 相结合,因此 PDDA 对 Pt 颗粒的分散机理可以解释成 PDDA 上的疏水端(烷基链)与 Pt 颗粒相结合,同时吸附在 Pt 颗粒上的 PDDA 聚离子由于分子链的位阻作用和季铵阳离子的静电作用使颗粒相互隔离而排斥.有人采用 XPS 对 PVP 高聚物保护的纳米 Pt 进行了研究,结果表明烷基链和 Pt 颗粒之间确实存在较强的结合作用^[6].

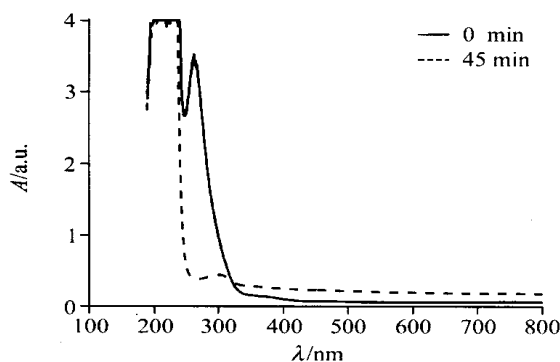


图 1 回流前后反应溶液的 UV-vis 光谱

Figure 1 The UV-vis spectra of solution before and after reflux

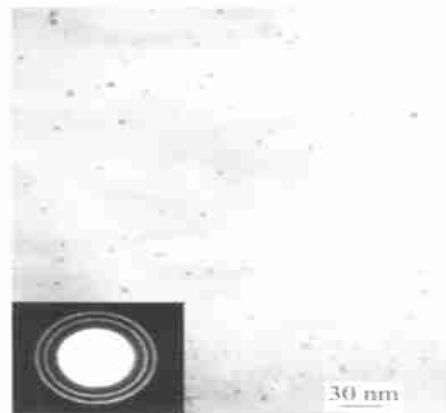


图 2 纳米 Pt 的 TEM 照片

Figure 2 TEM photo of Pt nanoparticles

2.2 纳米 Pt 粒子在 Nafion 膜上的静电自组装

Nafion 膜是 Dupont 公司生产的一种广泛应用于质子交换膜燃料电池的磺化离子交换膜. 在 Nafion 中, 主链为疏水的聚四氟乙烯结构, 功能基团为接在烷基支链上亲水的磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$), 因此, 当这种材料放置于水溶液中时, 亲水的磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$) 会伸入水溶液中, 并在固-液界面形成电场方向向里的双电层, 其电场方向与 PDPA 修饰的纳米 Pt 颗粒形成的电场正好相反. 因此, 当 Pt 粒子在热运动的作用下靠近 Nafion 膜形成的双电层时, 会在静电作用下被 Nafion 膜表面的 $-\text{SO}_3^-$ 俘获, 从而在膜表面形成单层的 Pt 粒子结构. 其示意图描述于图 3.

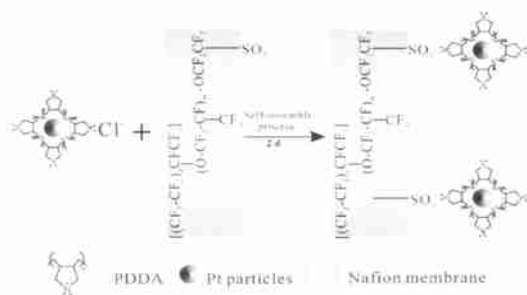


图3 PDPA 修饰 Pt 粒子在 Nafion 膜上的组装模型

Figure 3 Model of PDPA modified Pt particles self-assembled on Nafion membrane

假定粒子为球形, 而且在电场中沿直线前进, 可以对 PDPA 修饰的 Pt 粒子在 Nafion 形成的电场中 (膜附近) 的受力状况进行分析:

$$F = Q_{\text{particle}} E(x) - 6 \quad (1)$$

式中 Q_{particle} 为 Pt 颗粒所带电荷, $E(x)$ 为粒子所处电场的电场强度 (由于作为基体的膜的体积相对于粒子为无穷大, 粒子形成的电场可以忽略), η 为溶剂的粘度, r 为颗粒粒径, v 为粒子运动的速度.

为了统计地研究自组装过程中的影响因素, 颗粒电荷用电场的函数表示. 根据电中和原理, 颗粒所带电荷为外部电荷 (除颗粒外的整个体系) 的相反数, 即:

$$Q_{\text{particle}} = - \int_0^r 4 \pi r^2 \rho_e dr \quad (2)$$

式中 ρ_e 为电荷密度, 其数值可以表示为:

$$\rho_e = - \frac{Q}{4 \pi r^2} \quad (3)$$

式中 ϵ 为溶剂化常数, ϕ 为该处电位, ϵ_0 为溶剂的介电常数, 其中 ϵ 和 ϕ 只与溶剂的本身相关. 将 (2) 和 (1) 代入式 (3) 可以得到粒子受力情况的函数:

$$F = E(x) - 4 \pi r^2 \rho_e - 6 \quad (4)$$

F 随 $E(x)$ 的增大而减小, 由于 $E(x)$ 不能直接测量, 研究中我们选用 Pt 颗粒 Zeta 电位较大的情况进行组装. Pt 颗粒的 Zeta 电位与溶液体系 pH 值的变化关系如图 4 所示, 由于合成过程中生成的乙酸使 pH 下降, 合成后溶液的 pH 值为 7.45, 此时体系的 Zeta 电位为 11.8 mV, 通过 pH 的调节, 可以获得更高的电位, 最高可以达到 27.6 mV (此时 pH 值为 11.82), 这种高电位对静电自组装具有很积极意义, 因此在组装实验中, Pt 粒子溶液的 pH 值采用 NaOH 调节为 11.8.

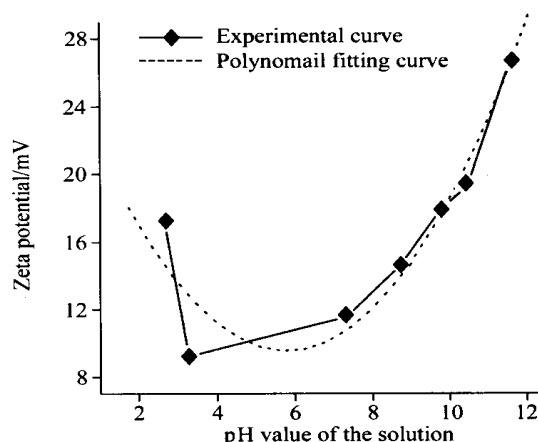


图4 不同 pH 条件下纳米 Pt 的 Zeta 电位

Figure 4 Zeta potential of Pt nanoparticles with different pH value

图 5 为组装不同时间后 Nafion 膜的 UV-vis 光谱, 随着时间的增加, 215 nm 处附近纳米 Pt 的吸收峰明显增强, 表明 Pt 粒子的组装量在不断增加. 吸光度与时间的对应关系在图 6 中有很清楚的描述, 在 0~6 h 之间, 膜在 215 nm 处的吸光度有了很大的增加; 在 6~24 h 之间, 吸光度迅速增强, 其速率大大高于 0~6 h 之间; 12 h 之后, 吸光度增幅较小, 几乎出现一个平台. 原子吸收光谱分析表明此时的 Pt 载量为 $3.2 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$. Nafion 膜的质子传导能力由 $-\text{SO}_3^-$ 提供, 当其它离子占据 $-\text{SO}_3^-$ 的离子键后, 其导电能力必然受到影响, 因此, 电导率也能从一个侧面反映自组装的效果. 组装不同时间后 Nafion 膜的电导率如图 6 所示, 很明显的是, 与吸光度相对应, 膜的电导率也迅速改变, 并经历一个先较快地减小, 接着迅速减小直至形成一个平台的过程. 这种现象可以用上述的自组装动力学模型解释: 在组装实验开始的时候, 大量的小阳离子如 H^+ , Na^+ 等由于具有较小的质量, 以很快的速度占据了 Nafion 表面的 $-\text{SO}_3^-$ 空位, 此时 PDPA 修饰的 Pt 粒子也有一些吸附, 但相对较弱. 在接下来的阶段, 小阳离子由于 Brown 运动等热运动的影响从膜表面脱落, 但阳离子修饰的 Pt 由于具有较大的质量得以在表面吸附并不断组装, 直至占据所有空位, 最终达到一个平衡.

为了减小自组装对 Nafion 膜电导率的影响, 研究中我们把组装后的膜在 80 的 H_2SO_4 (0.1 mol/L) 和去离子水中浸

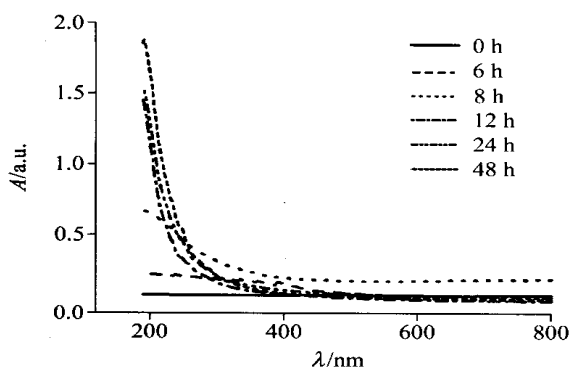


图5 组装不同时间后 Nafion 膜的 UV-vis 光谱

Figure 5 UV-vis spectra of self-assembled Nafion membranes with different self-assembly time

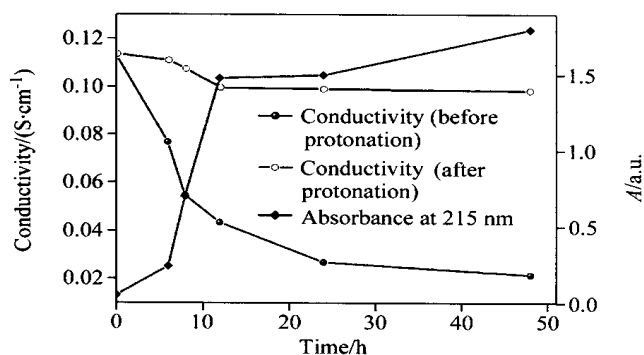


图6 组装时间与光谱强度、电导率的关系

Figure 6 Relations between assembly time and absorbance (UV-vis) and conductivity

泡 30 min 以使 Nafion 膜质子化,相应的电导率变化如图 6 所示.随组装量的增加,由于吸附在 Pt 粒子表面的季铵阳离子占据了膜表面的 $-\text{SO}_3^-$ 空位,使 Nafion 膜的质子导电能力有一定的下降.质子化处理后,Nafion 膜具有 0.099 S/cm 的最终电导率,原子吸收光谱分析表明此时的 Pt 载量为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$. Pt 粒子在 Nafion 膜表面的分布情况如图 7 所示,可以看出,Pt 粒子均匀分布在 Nafion 膜表面,图片显示粒子有一些长大,其粒径在 $60 \sim 80 \text{ nm}$ 左右,但一般认为,由于

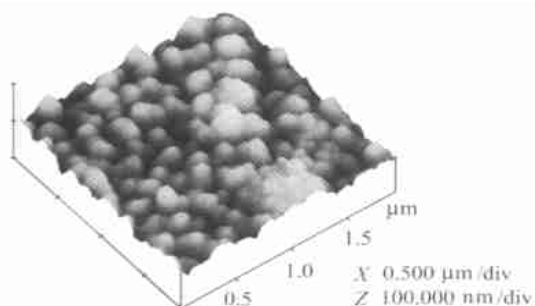


图7 自组装膜的 AFM 照片

Figure 7 Tapping mode AFM image of self-assembled Nafion membrane

探针的退卷积效应的影响,AFM 照片只能反映样品的分布情况,并不能准确反映截面上的尺度^[7],因此 Pt 颗粒在组装后是否有团聚还需要进一步研究.

3 结论

(1) 以季铵阳离子聚合物为修饰离子、乙醇为还原剂,在水溶液中合成了具有稳定电位的阳离子修饰的纳米 Pt 颗粒,UV-vis 表明还原时间为 $40 \sim 45 \text{ min}$,合成的 Pt 粒子平均粒径约为 4.5 nm .

(2) 采用静电自组装的方法成功地将 Pt 粒子组装到 Nafion 膜表面,结合实验数据,在定性计算静电自组装过程中带电粒子受力状况的数学模型的基础上,对静电自组装过程进行了分析,认为静电自组装是一个先由大量的小阳离子占据空位,然后由离子修饰的大颗粒(纳米 Pt)取代的过程.

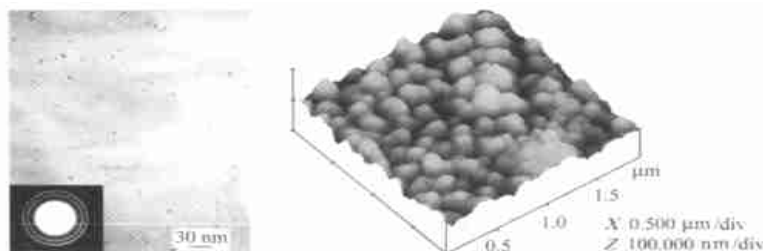
(3) 组装过程与颗粒的电位、溶剂选择以及颗粒本身的一些性质有关,在实验中,Pt 溶液的 zeta 电位被调节到 27.6 mV ,组装所需时间为 12 h ;质子化处理后,膜的电导率为 0.099 S/cm ,Pt 载量为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$,使这种 Pt 粒子修饰的 Nafion 膜在 PEM 燃料电池,特别是不要很高输出功率的微型燃料电池中(Micro-PEMFC)有着良好的应用前景.

References

- (a) Hua, F.; Lvov, Y.; Cui, T. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, 2, 357.
(b) Ye, Y.; Badilescu, S.; Truong, V.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 872.
(c) Sastry, M. *Curr. Sci.* **2000**, 78, 1089.
(d) Janos, H. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1616.
- Scott, T.; Larry, J.; Maria, F. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 1657.
- (a) Bönneman, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 143.
(b) Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12090.
- (a) Chen, C.; Tano, D.; Akashi, M. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 488.
(b) Fu, X.; Wang, Y.; Wu, N.; Gui, L.; Tang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1324.
(符小艺,王远,吴念祖,桂琳琳,唐有祺,化学学报, **2002**, 60, 1324.)
- Chen, C.; Tano, D.; Akashi, M. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 225, 349.
- Fu, X.; Wang, Y.; Wu, N.; Gui, L.; Tang, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 243, 326.
- Yu, H.; Jiang, D. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci.* **2002**, 17, 38.

(A0304307 PAN, B. F.; LU, Z. S.)

Synthesis of Pt Nanoparticles Modified with Cation Ions and Its Self-assembly on Nafion Membrane



Pt particles modified with quaternary ammonium cation were electrostatic self-assembled on the surface of Nafion membrane. A reasonable mathematic model was put forward and the results were used to explain the experiment results.

TANG, Hao-Lin; PAN, Mu; YUAN, Rur-Zhang
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 127

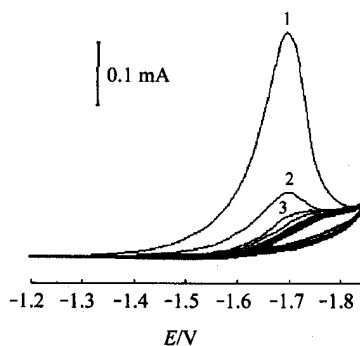
Application in Image Processing of Nonlinear Light-excitable Membrane Containing Ru(bpy)₃Cl₂



The light-excitable membrane containing Ru(bpy)₃Cl₂ as photocatalyst could catalyze the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction by illumination. A fine-definition image processing could be auto-performed when projecting a picture on this medium. The boundary of the image formed in membrane was enhanced evidently.

GU, Qiang; ZOU, Ai-Hua; WANG, Yóng;
YUAN, Chun-Wei
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 131

Study on the Electrochemical Behaviors of Vincristine and the Interaction of Vincristine with Tubulin

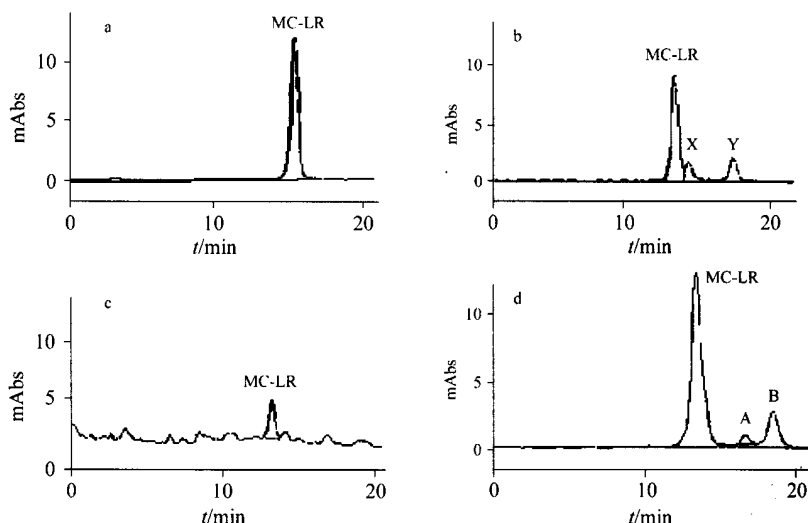


A sensitive reduction peak of vincristine (VCR) is obtained by adsorptive stripping voltammetry in 0.05 mol/L Tris and 0.15 mol/L NaCl buffer solution. The peak potential is -1.68 V (vs. Ag/AgCl). The peak current is directly proportional to the concentration of VCR, with a detection limit of 7.0×10^{-9} mol/L. The electrochemical behavior of this system was studied by the methods of normal pulse polarography, linear sweep and cyclic voltammetry.

YU, Yóng; HU, Jing-Bo; SHANG, Jun; LI, Qi-Long

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 137

Photodegradation Dynamics of Pure Microcystin Variants with Illumination of Fixed Wavelength UV-lights



CHEN, Wei; GAN, Nan-Qin; SONG, Li-Rong
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 142

Chromatograms of MC-LR and MC-RR at different time after lighting with weaker UV irradiation.