(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910907 B
(45)授权公告日 2021.02.23

(21)申请号 201710244262.6
(22)申请日 2017.04.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106910907 A
(43)申请公布日 2017.06.30
(73)专利权人 中国科学院深圳先进技术研究院
地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号
(72)发明人 符显珠 盛国庆 孙蓉
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 巩克栋
(51)Int.Cl.
H01M 4/92(2006.01)
B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件
CN 102781576 A,2012.11.14
CN 102781576 A,2012.11.14
CN 1872417 A,2006.12.06
CN 102380400 A,2012.03.21
CN 101656313 A,2010.02.24
CN 102646840 A,2012.08.22

审查员 冯婷

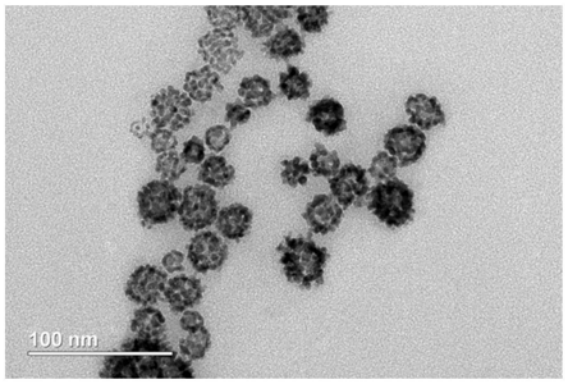
权利要求书3页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种核壳结构催化剂、其制备方法及用途

(57)摘要

本发明公开了一种核壳结构催化剂、其制备方法及用途。本发明的核壳结构催化剂呈新型的“蛋黄-蛋壳”结构，具体包括空心微孔贵金属壳，以及位于所述空心微孔贵金属壳的空心腔内的过渡金属核，其中，所述空心微孔贵金属壳是由贵金属纳米颗粒组装而成的。本发明核壳结构催化剂的独特结构使得其比表面积大，且空心微孔贵金属壳和过渡金属核之间发生协同作用，大大提高催化性能。本发明的制备方法简单，可有效节约材料、降低成本，同时生产步骤简单，环境污染小，符合当今时代的发展潮流。



CN 106910907 B

1.一种比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述核壳结构催化剂包括空心微孔贵金属壳,以及位于所述空心微孔贵金属壳的空心腔内的至少2个过渡金属核,所述过渡金属核的直径为2nm～6nm,所述核壳结构催化剂的直径为20nm～30nm;

其中,所述空心微孔贵金属壳是由贵金属纳米颗粒组装而成的,空心微孔贵金属壳的厚度为2nm～3nm;

所述核壳结构催化剂通过如下方法制备,所述方法包括以下步骤:

(1)'将稳定剂和水混合,然后在通有保护性气体的条件下加入还原剂,搅匀;

(2)'向步骤(1)'得到的溶液中滴加过渡金属盐溶液,进行氧化还原反应,得到过渡金属纳米颗粒;

(3)'向步骤(2)'得到的分散液中加入贵金属盐溶液,进行氧化还原反应,得到核壳结构催化剂;

其中,步骤(2)'所述过渡金属盐溶液的摩尔浓度为0.2mol/L～0.4mol/L,步骤(3)'所述氧化还原反应之后有过渡金属纳米颗粒剩余;

所述稳定剂为柠檬酸,所述保护性气体包括氮气、氩气、氦气、氖气、氪气或氙气中的任意一种或至少两种的组合。

2.根据权利要求1所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述贵金属纳米颗粒的粒径为2nm～3nm。

3.根据权利要求1所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述空心微孔贵金属壳的化学组成为贵金属。

4.根据权利要求3所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述贵金属包括钯、铂、金或银中的任意一种或至少两种的组合。

5.根据权利要求3所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述贵金属为钯。

6.根据权利要求1所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述过渡金属核的化学组成为过渡金属。

7.根据权利要求5所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述过渡金属包括钴、锰、镍、铜或铁中的任意一种或至少两种的组合。

8.根据权利要求6所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂,其特征在于,所述过渡金属为钴。

9.如权利要求1-8任一项所述的比表面积为100m^2/g～400m^2/g的核壳结构催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)'将稳定剂和水混合,然后在通有保护性气体的条件下加入还原剂,搅匀;

(2)'向步骤(1)'得到的溶液中滴加过渡金属盐溶液,进行氧化还原反应,得到过渡金属纳米颗粒;

(3)'向步骤(2)'得到的分散液中加入贵金属盐溶液,进行氧化还原反应,得到核壳结构催化剂;

其中,步骤(2)'所述过渡金属盐溶液的摩尔浓度为0.2mol/L～0.4mol/L,步骤(3)'所述氧化还原反应之后有过渡金属纳米颗粒剩余;

所述稳定剂为柠檬酸,所述保护性气体包括氮气、氩气、氦气、氖气、氪气或氙气中的任

意一种或至少两种的组合。

10.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(1)’所述还原剂包括硼氢化钠、抗坏血酸或水合肼中的任意一种或至少两种的组合。

11.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(2)’所述过渡金属盐溶液中的过渡金属盐包括钴盐、锰盐、镍盐或铁盐中的任意一种或至少两种的组合。

12.根据权利要求11所述的方法，其特征在于，所述钴盐包括氯化钴、硝酸钴、硫酸钴或乙酰丙酮钴中的任意一种或至少两种的组合。

13.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(2)’加入过渡金属盐溶液之后得到的反应体系中，稳定剂与还原剂的总量和过渡金属盐的摩尔比为1～50。

14.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述贵金属盐溶液的摩尔浓度为5mM～15mM。

15.根据权利要求14所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述贵金属盐溶液的摩尔浓度为10mM。

16.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述贵金属盐溶液中的贵金属盐包括钯盐、铂盐、金盐或银盐中的任意一种或至少两种的组合。

17.根据权利要求16所述的方法，其特征在于，所述钯盐包括氯钯酸钠、氯钯酸钾或氯钯酸中的任意一种或至少两种的组合。

18.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属纳米颗粒的摩尔浓度为0.02mmol～0.2mmol。

19.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属纳米颗粒和贵金属盐的摩尔比为1.5～10。

20.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述氧化还原反应的过程中伴有搅拌。

21.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述氧化还原反应的时间为40min～70min。

22.根据权利要求21所述的方法，其特征在于，步骤(3)’所述氧化还原反应的时间为50min。

23.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在步骤(3)’氧化还原反应之后进行分离和洗涤的步骤。

24.如权利要求9所述的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1)’将稳定剂溶于去离子水中，超声实现均匀混合，然后在通有N_2的条件下加入还原剂，搅拌10min；

(2)’向步骤(1)’得到的溶液中滴加0.4mol/L的氯化钴溶液，搅拌10min使充分发生氧化还原反应，得到钴纳米颗粒；

(3)’向步骤(2)’得到的分散液中滴加10mM的氯钯酸钠溶液，搅拌50min使充分发生氧化还原反应，分离并洗涤，得到核壳结构催化剂；

其中，步骤(2)’所述过渡金属盐溶液的摩尔浓度为0.2mol/L～0.4mol/L，步骤(3)’中，钴纳米颗粒与加入的氯钯酸钠溶液中的氯钯酸钠的摩尔比大于1:1；

所述稳定剂为柠檬酸，所述保护性气体包括氮气、氩气、氦气、氖气、氪气或氙气中的任

意一种或至少两种的组合。

25.一种燃料电池，其特征在于，所述燃料电池包括权利要求1-8任一项所述的核壳结构催化剂作为电催化剂。

一种核壳结构催化剂、其制备方法及用途

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域，涉及一种催化剂、其制备方法及用途，尤其涉及一种新型的核壳结构催化剂、其制备方法及作为电催化剂在燃料电池中的用途。

背景技术

[0002] 燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。燃料和空气分别送进燃料电池，然后产出电能将其应用到现有的设备上，如军事、空间、发电厂以及机动车、移动设备、居民家庭等领域，其中推动这种燃料电池转化出电能最重要的一个环节就是催化剂，催化剂可以使原料快速高效的产出电能。

[0003] 过去几十年，市场上使用的主要是铂碳、钯碳等催化剂，但这种催化剂催化性能低、成本高以及循环寿命低等问题。由于这些问题的存在，目前市场上也相应的推出新型的催化剂，比如双金属合金以及核壳结构的催化剂，此种催化剂对于以上问题都有了诸多改善，比如催化性能大大提高、循环寿命也得到很大改善，但仍然无法避免催化剂中贵金属铂钯的无法充分利用，从而使得单位质量催化性能得不到相对的提高，也相应的增加了一定的成本。基于这些问题，在未来的催化剂制造过程中势必会制备出具有新型结构的催化剂，成为电催化剂中的主流。

[0004] 目前市场上运用在燃料电池中的催化剂主要以贵金属铂、钯负载在碳上为主，这种催化剂成本高、催化性能低、循环次数少等严重问题。而且，现有技术制备催化剂的方法存在材料消耗高、成本高、生产工序多、废液排放大、环保压力重等诸多缺点。

发明内容

[0005] 针对目前燃料电池中使用的催化剂成本高、催化性能低、循环寿命短的问题，本发明的目的在于提供一种核壳结构催化剂、其制备方法及用途。本发明的核壳结构催化剂是一种新型的催化剂，其结构有别于市场上其他的催化剂，本发明的核壳结构催化剂的结构为新型“蛋黄-蛋壳”结构，其中的“蛋壳”是由贵金属的一次颗粒组装而成的，“蛋黄”为过渡金属颗粒，且“蛋黄”的个数是一个或多个。本发明的核壳结构催化剂具有较高的比表面积，且催化性能优异，应用前景广阔。

[0006] 为达上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0007] 第一方面，本发明提供一种核壳结构催化剂，所述核壳结构催化剂包括空心微孔贵金属壳，以及位于所述空心微孔贵金属壳的空心腔内的过渡金属核，其中，所述空心微孔贵金属壳是由贵金属纳米颗粒组装而成的。

[0008] 本发明中，所述“空心微孔贵金属壳”指：该壳的化学组成为贵金属，该壳具有空心腔，且该壳上具有微孔。

[0009] 本发明中，所述“微孔”指：孔径小于2nm的孔。

[0010] 作为本发明所述核壳结构催化剂的优选技术方案，所述过渡金属核的个数为至少2个，例如为2个、4个、5个、7个、8个、10个、11个、12个、14个、15个、16个、17个、18个、20个或

22个等。

[0011] 优选地，所述过渡金属核的直径为2nm～6nm，例如为2nm、2.5nm、3nm、4nm、4.5nm、5nm或6nm等。

[0012] 优选地，所述贵金属纳米颗粒的粒径为2nm～3nm，例如为2nm、2.2nm、2.4nm、2.5nm、2.7nm、2.8nm或3nm等。

[0013] 优选地，由贵金属纳米颗粒组装而成的空心微孔贵金属壳的厚度为2nm～3nm，例如为2nm、2.2nm、2.5nm、2.7nm或3nm等。

[0014] 优选地，所述核壳结构催化剂的直径为20nm～30nm，例如为20nm、21nm、22nm、22.5nm、23nm、24nm、24.5nm、25nm、26nm、26.5nm、27nm、28nm、29nm或30nm等。

[0015] 优选地，所述核壳结构催化剂的比表面积为100m^2/g～400m^2/g，例如为100m^2/g、120m^2/g、150m^2/g、175m^2/g、200m^2/g、210m^2/g、220m^2/g、240m^2/g、260m^2/g、285m^2/g、300m^2/g、320m^2/g、340m^2/g、360m^2/g、380m^2/g或400m^2/g等。

[0016] 本发明中，所述空心微孔贵金属壳的化学组成为贵金属，优选包括钯、铂、金或银中的任意一种或至少两种的组合，进一步优选为钯，但并不限于上述列举的贵金属，其他本领域常用的贵金属也可用于本发明。

[0017] 本发明中，所述过渡金属核的化学组成为过渡金属，优选包括钴、锰、镍、铜或铁中的任意一种或至少两种的组合，进一步优选为钴，但并不限于上述列举的过渡金属，其他本领域常用的过渡金属也可用于本发明。

[0018] 第二方面，本发明提供一种如第一方面所述的核壳结构催化剂的制备方法，所述方法包括以下步骤：

[0019] (1)配制包含稳定剂和过渡金属颗粒的混合液；

[0020] (2)向步骤(1)得到的混合液中加入贵金属盐溶液，进行置换反应，得到核壳结构催化剂；

[0021] 其中，步骤(2)中，所述过渡金属颗粒和加入的贵金属盐溶液中的贵金属盐的摩尔比大于置换反应中过渡金属颗粒和贵金属盐的化学计量比。

[0022] 此方法中，必须限定步骤(2)中，过渡金属颗粒和加入的贵金属盐溶液中的贵金属盐的摩尔比大于置换反应中过渡金属颗粒和贵金属盐的化学计量比，因为，在此条件下，过渡金属颗粒过量，置换反应完成后，反应剩余的过渡金属颗粒作为核，且核位于置换反应生成的贵金属纳米颗粒构成的外壳内部，也即外壳的空心腔中。

[0023] 优选地，步骤(1)所述稳定剂包括聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸、柠檬酸三钠、十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基硫酸钠中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的稳定剂，其他本领域常用的可以使步骤(1)中过渡金属颗粒不团聚的稳定剂也可用于本发明。

[0024] 优选地，步骤(1)所述过渡金属颗粒的粒径为2nm～7nm，例如为2nm、2.5nm、3nm、3.5nm、4nm、4.3nm、4.5nm、5nm、5.5nm、6nm、6.5nm或7nm等。

[0025] 本发明中，步骤(1)所述过渡金属颗粒的化学组成为过渡金属，优选包括钴、锰、镍、铜或铁中的任意一种或至少两种的组合，进一步优选为钴，但并不限于上述列举的过渡金属颗粒，其他本领域常用的过渡金属颗粒也可用于本发明。

[0026] 优选地，步骤(1)得到的混合液中，稳定剂和过渡金属颗粒的摩尔比为0.2～10，例

如为0.2、0.5、1、1.5、1.8、2、2.5、3、3.5、4、4.2、4.6、5、5.5、6、6.5、6.75、7、7.5、8、8.5、9、9.5或10等。

[0027] 优选地，步骤(1)所述配制的方法为：将稳定剂、过渡金属颗粒和水在通有保护性气体的条件下混合，搅拌均匀，得到包含稳定剂和过渡金属颗粒的混合液。

[0028] 优选地，所述保护性气体包括氮气、氩气、氦气、氖气、氪气或氙气中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的保护性气体，其他本领域常用的可以保护过渡金属颗粒不被氧化的保护性气体也可用于本发明。

[0029] 优选地，步骤(2)所述贵金属盐溶液中的贵金属元素包括但不限于Pd、Pt、Au或Ag中的任意一种或至少两种的组合，优选为Pd。

[0030] 优选地，步骤(2)所述贵金属盐溶液中的贵金属盐包括氯钯酸钠、氯钯酸、氯铂酸、氯铂酸钾或氯金酸中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的贵金属盐，其他本领域常用的可以与步骤(1)的过渡金属颗粒发生置换反应的贵金属盐也可用于本发明。

[0031] 优选地，步骤(2)所述过渡金属盐溶液的摩尔浓度为0.2mol/L～0.5mol/L，例如为0.2mol/L、0.3mol/L、0.35mol/L、0.38mol/L、0.4mol/L、0.43mol/L、0.45mol/L或0.5mol/L等，优选为0.4mol/L。

[0032] 优选地，步骤(2)加入贵金属盐溶液的方式为滴加。

[0033] 优选地，步骤(2)加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属颗粒的摩尔浓度为0.02mmol～0.2mmol，例如为0.02mmol、0.04mmol、0.05mmol、0.07mmol、0.1mmol、0.12mmol、0.15mmol、0.16mmol、0.18mmol或0.2mmol等。

[0034] 优选地，步骤(2)加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属颗粒和贵金属盐溶液中的贵金属盐的摩尔比为0.25～10，例如为0.25、0.35、0.5、1、1.5、2.5、3、4、4.5、5、5.5、6、7、7.5、8、8.5、9、9.5或10等。

[0035] 优选地，步骤(2)所述置换反应的过程中伴有搅拌。

[0036] 优选地，步骤(2)所述置换反应的时间为40min～70min，例如为40min、45min、48min、50min、55min、60min、63min、66min或70min等，优选为50min；

[0037] 优选地，所述方法还包括在步骤(2)置换反应之后进行分离和洗涤的步骤。

[0038] 第三方面，本发明提供另一种如第一方面所述的核壳结构催化剂的制备方法，所述方法包括以下步骤：

[0039] (1)’将稳定剂和水混合，然后在通有保护性气体的条件下加入还原剂，搅匀；

[0040] (2)’向步骤(1)’得到的溶液中加入过渡金属盐溶液，进行氧化还原反应，得到过渡金属纳米颗粒；

[0041] (3)’向步骤(2)’得到的分散液中加入贵金属盐溶液，进行氧化还原反应，得到核壳结构催化剂；

[0042] 其中，步骤(3)’所述氧化还原反应之后有过渡金属纳米颗粒剩余，该剩余的过渡金属纳米颗粒作为核壳结构催化剂的核，且核位于氧化还原反应生成的贵金属纳米颗粒构成的外壳内部，也即外壳的空心腔中。

[0043] 此优选技术方案中，调整步骤(3)’所述氧化还原反应之后有过渡金属纳米颗粒剩余的方式是公知的，本领域技术人员可以根据需要进行调整，比如，若步骤(2)’反应中过渡

金属盐过量或者过渡金属盐和还原剂恰好完全反应，则步骤(3)’的氧化还原反应为置换反应，从而需要调整步骤(3)’中过渡金属纳米颗粒和加入的贵金属盐溶液中的贵金属的摩尔比大于置换反应中过渡金属纳米颗粒和贵金属盐的化学计量比；又比如，若步骤(2)’反应中还原剂过量，则需要考虑步骤(2)’剩余的还原剂和生成的过渡金属纳米颗粒的还原性强弱，适应性地调整步骤(3)’加入的贵金属盐溶液的量，保证经步骤(3)’氧化还原反应之后，过渡金属纳米颗粒有剩余。

[0044] 此技术方案中，还原剂与过渡金属盐发生氧化还原反应，此反应中，可以是还原剂过量，也可以恰好完全反应，还可以是过渡金属盐过量。

[0045] 优选地，步骤(1)’所述稳定剂包括聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸、柠檬酸三钠、十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基硫酸钠中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的稳定剂，其他本领域常用的可以使步骤(2)’氧化还原反应生成的过渡金属纳米颗粒不团聚的稳定剂也可用于本发明。

[0046] 优选地，步骤(1)’所述保护性气体包括氮气、氩气、氦气、氖气、氪气或氙气中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的保护性气体，其他本领域常用的可以保护还原剂不被氧化的保护性气体也可用于本发明。

[0047] 优选地，步骤(1)’所述还原剂包括硼氢化钠、抗坏血酸或水合肼中的任意一种或至少两种的组合，但并不限于上述列举的还原剂，其他本领域常用的可以与过渡金属盐发生氧化还原反应生成过渡金属纳米颗粒的还原剂也可用于本发明。

[0048] 优选地，步骤(2)’所述过渡金属盐溶液的摩尔浓度为0.2mol/L～0.5mol/L，例如为0.2mol/L、0.3mol/L、0.35mol/L、0.4mol/L、0.42mol/L、0.45mol/L或0.5mol/L等，优选为0.4mol/L。

[0049] 优选地，步骤(2)’所述过渡金属盐溶液中的过渡金属盐包括但不限于钴盐、锰盐、镍盐或铁盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0050] 优选地，所述钴盐包括氯化钴、硝酸钴、硫酸钴或乙酰丙酮钴中的任意一种或至少两种的组合，但不限于上述列举的物质，其他本领域常用的钴盐也可用于本发明。

[0051] 优选地，步骤(2)’加入贵金属盐溶液的方式为滴加。

[0052] 优选地，步骤(2)’加入过渡金属盐溶液之后得到的反应体系中，稳定剂、还原剂和过渡金属盐溶液的摩尔比为1～50，例如为1、2、4、5、7、8、10、12、15、17、20、22、25、28、30、32.5、35、37.5、40、43、46、48或50等。

[0053] 优选地，步骤(3)’所述贵金属盐溶液的摩尔浓度为5mM～15mM，例如为5mM、7mM、8mM、9mM、10mM、10.5mM、11mM、12mM或14mM等，优选为10mM。

[0054] 优选地，步骤(3)’所述贵金属盐溶液中的贵金属盐包括但不限于钯盐、铂盐、金盐或银盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0055] 优选地，所述钯盐包括氯钯酸钠、氯钯酸钾或氯钯酸中的任意一种或至少两种的组合，但不限于上述列举的物质，其他本领域常用的钯盐也可用于本发明。

[0056] 优选地，步骤(3)’加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属纳米颗粒的摩尔浓度为0.02mmol～0.2mmol，例如为0.02mmol、0.05、0.1、0.15、0.16、0.18mmol或0.2mmol等。

[0057] 优选地，步骤(3)’加入贵金属盐溶液之后得到的反应体系中，过渡金属纳米颗粒

和贵金属盐溶液中的贵金属盐的摩尔比为0.25～10，例如为0.25、0.5、1、2、2.5、3、4、4.5、5、6、8、9或10等。

[0058] 优选地，步骤(3)’所述氧化还原反应的过程中伴有搅拌。

[0059] 优选地，步骤(3)’所述氧化还原反应的时间为40min～70min，例如为40min、45min、50min、52min、55min、60min、63min、65min或70min等，优选为50min。

[0060] 优选地，所述方法还包括在步骤(3)’氧化还原反应之后进行分离和洗涤的步骤。

[0061] 本发明所述分离可以采用现有技术常用的分离方式，比如离心或过滤的方式。

[0062] 作为本发明所述制备核壳结构催化剂的优选技术方案，所述方法包括以下步骤：

[0063] (1)’将稳定剂溶于去离子水中，超声实现均匀混合，然后在通有N_2的条件下加入还原剂，搅拌10min；

[0064] (2)’向步骤(1)’得到的溶液中滴加0.4mol/L的氯化钴溶液，搅拌10min使充分发生氧化还原反应，得到钴纳米颗粒；

[0065] (3)’向步骤(2)’得到的分散液中加入10mM的氯钯酸钠溶液，搅拌50min使充分发生氧化还原反应，分离并洗涤，得到核壳结构催化剂；

[0066] 其中，步骤(3)’中，钴纳米颗粒与加入的氯钯酸钠溶液中的氯钯酸钠的摩尔比大于1:1。

[0067] 此优选技术方案中，所述钴纳米颗粒与加入的氯钯酸钠溶液中的氯钯酸钠的摩尔比大于1:1，例如可以是1.5:1、2:1、2.3:1、2.5:1、3:1、3.3:1、3.5:1、4:1或5:1等。

[0068] 第四方面，本发明提供如第一方面所述的核壳结构催化剂的用途，所述核壳结构催化剂作为电催化剂用于燃料电池。

[0069] 第五方面，本发明提供一种燃料电池，所述燃料电池包括第一方面所述的核壳结构催化剂作为电催化剂。

[0070] 本发明还提供了电化学催化性能测试方法，具体为：采用三电极体系测试催化性能，对电极为铂电极，参比电极为Ag/AgCl电极，工作电极为玻碳电极。

[0071] 工作电极的制备：将各实施例制备的新型的核壳结构催化剂与对比例的商业钯碳催化剂分别分散于乙醇中，配成4mg/ml溶液，取10微升的溶液滴在玻碳电极上，放在60℃的烘箱烘干，再取10微升的0.1wt％的膜溶液滴在玻碳电极上，再在60℃的烘箱烘干。

[0072] 将此三电极体系置于100ml氮气饱和的含有1.0mol/L KOH溶液和1.0mol/LCH_3OH溶液中，在室温下利用循环伏安法比较本发明的核壳结构催化剂与商业钯碳催化剂对甲醇氧化的电催化活性。

[0073] 与已有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0074] (1)本发明提供了一种核壳结构催化剂，所述核壳结构催化剂为新型“蛋黄-蛋壳”结构，其中的“蛋壳”是由贵金属的一次颗粒组装而成的，“蛋黄”为过渡金属颗粒，且“蛋黄”的个数是一个或多个。本发明的核壳结构催化剂具有较高的比表面积，在100m^2/g～400m^2/g，且作为“蛋壳”的空心微孔贵金属壳和作为“蛋黄”的过渡金属核之间发生协同作用，大大提高催化性能，采用本发明的核壳结构催化剂在室温下利用循环伏安法测试对甲醇氧化的电催化活性，结果表明，甲醇的电氧化峰电流可达2090mAh/mg。

[0075] (2)本发明提供了一种简单的制备核壳结构催化剂的方法，所述方法的基本流程是采用过量的过渡金属的颗粒与贵金属盐溶液在一定量分散剂存在的条件下进行置换反

应,就可以制备得到本发明新型的“蛋黄-蛋壳”结构的核壳结构催化剂。本发明的方法具有普适性,可以采用在分散剂存在条件下制备过渡金属颗粒并继续加入贵金属盐反应的方式进行制备,也可以采用在分散剂存在的条件下直接使用过渡金属颗粒和贵金属盐反应的方式进行制备。

[0076] (3)本发明的核壳结构催化剂的新型“蛋黄-蛋壳”结构,可以十分有效的节约材料,降低成本,同时生产步骤简单,环境污染小,符合当今时代的发展潮流。

附图说明

[0077] 图1A和图1B是实施例1制得的新型钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的TEM图;

[0078] 图2是实施例1制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的SEM图;

[0079] 图3是实施例1制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的及对比例1的商业钯碳催化剂在1mol/L KOH+1mol/L CH_3OH溶液中的循环伏安测试曲线对比图;

[0080] 图4是实施例2制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的SEM图;

[0081] 图5是实施例2制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂和对比例1的商业钯碳催化剂在1mol/L KOH+1mol/L CH_3OH溶液中的循环伏安测试曲线对比图;

[0082] 图6是实施例3制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的SEM图

[0083] 图7是实施例3制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂和对比例1的商业钯碳催化剂在1mol/L KOH+1mol/L CH_3OH溶液中的循环伏安测试曲线对比图。

具体实施方式

[0084] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0085] 实施例1

[0086] 量取0.0168g柠檬酸置于三口烧瓶中,加入100ml的去离子水超声溶解,分散均匀。再称取0.03g的硼氢化钠加入此溶液中,并且通入氮气,机械搅拌,10min,往上述溶液中缓慢滴加100微升的0.4mol/L的氯化钴溶液,机械搅拌,充分反应10min。量取3ml的10mM的氯钯酸钠,迅速加入其中,继续保持机械搅拌,充分反应50min,然后离心洗涤,制备出新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂,即核壳结构催化剂。

[0087] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征,结果如图1A-图1B和图2所示,制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构,且内部含有钴核,分散均匀、大小均一,新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的尺寸在25nm左右,壁厚在4nm左右,内部的钴核尺寸在4nm左右。

[0088] 电化学催化性能测试:采用三电极体系测试催化性能,对电极为铂电极,参比电极为Ag/AgCl电极,工作电极为玻碳电极。工作电极的制备:将上述制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂分散于乙醇中,配成4mg/ml溶液,取10微升的溶液滴在玻碳电极上,放在60℃的烘箱烘干,再取10微升的0.1wt%的膜溶液滴在玻碳电极上,再在60℃的烘箱烘干。然后将此三电极体系置于100ml氮气饱和的含有1.0mol/L KOH溶液和1.0mol/L CH_3OH溶液中。在室温下利用循环伏安法比较此种催化剂与对比例1的商业钯碳催化剂对甲醇氧化的电催化活性,如图3,发现甲醇的电氧化峰电流分别为2090mAh/mg和489mAh/mg,说明实施例1制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂比商业的钯碳催化剂的对甲醇的电催化氧化

具有更好的催化性能。

[0089] 实施例2

[0090] 量取0.0168g柠檬酸置于三口烧瓶中，加入100ml的去离子水超声溶解，分散均匀。再称取0.03g的硼氢化钠加入此溶液中，并且通入氮气，机械搅拌，10min，往上述溶液中缓慢滴加100微升的0.4mol/L的氯化钴溶液，机械搅拌，充分反应10min。量取2ml的10mM的氯钯酸钠，迅速加入其中，继续保持机械搅拌，充分反应50min，然后离心洗涤，制备出新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂，即核壳结构催化剂。

[0091] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)表征，结果如图4所示，制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构，且内部含有钴核，分散均匀、大小均一，新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂的尺寸在25nm左右。

[0092] 电化学催化性能测试：采用三电极体系测试催化性能，对电极为铂电极，参比电极为Ag/AgCl电极，工作电极为玻碳电极。工作电极的制备：将上述制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂分散于乙醇中，配成4mg/ml溶液，取10微升的溶液滴在玻碳电极上，放在60℃的烘箱烘干，再取10微升的0.1wt％的膜溶液滴在玻碳电极上，再在60℃的烘箱烘干。然后将此三电极体系置于100ml氮气饱和的含有1.0mol/L KOH溶液和1.0mol/L CH_3OH溶液中。在室温下利用循环伏安法比较此种催化剂与对比例1的商业钯碳催化剂对甲醇氧化的电催化活性，如图5，发现甲醇的电氧化峰电流分别为1230mAh/mg和489mAh/mg，说明实施例2制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂比商业的钯碳催化剂的对甲醇的电催化氧化具有更好的催化性能。

[0093] 实施例3

[0094] 量取0.0168g柠檬酸置于三口烧瓶中，加入100ml的去离子水超声溶解，分散均匀。再称取0.03g的硼氢化钠加入此溶液中，并且通入氮气，机械搅拌，10min，往上述溶液中缓慢滴加100微升的0.4mol/L的氯化钴溶液，机械搅拌，充分反应10min。量取4ml的10mM的氯钯酸钠，迅速加入其中，继续保持机械搅拌，充分反应50min，然后离心洗涤，制备出新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂，即核壳结构催化剂。

[0095] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)表征，结果如图6所示，制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构，且内部含有钴核，分散均匀、大小均一，新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂的尺寸在25nm左右。

[0096] 电化学催化性能测试：采用三电极体系测试催化性能，对电极为铂电极，参比电极为Ag/AgCl电极，工作电极为玻碳电极。工作电极的制备：将上述制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂分散于乙醇中，配成4mg/ml溶液，取10微升的溶液滴在玻碳电极上，放在60℃的烘箱烘干，再取10微升的0.1wt％的膜溶液滴在玻碳电极上，再在60℃的烘箱烘干。然后将此三电极体系置于100ml氮气饱和的含有1.0mol/L KOH溶液和1.0mol/L CH_3OH溶液中。在室温下利用循环伏安法比较此种催化剂与对比例1的商业钯碳催化剂对甲醇氧化的电催化活性，如图7，发现甲醇的电氧化峰电流分别为819mAh/mg和489mAh/mg，说明实施例3制得的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂比商业的钯碳催化剂的对甲醇的电催化氧化具有更好的催化性能。

[0097] 实施例4

[0098] 量取0.030g十六烷基三甲基溴化铵置于三口烧瓶中，加入100ml的去离子水超声

溶解，分散均匀。再称取0.1409g的抗坏血酸加入此溶液中，并且通入氩气，机械搅拌，10min，往上述溶液中缓慢滴加50微升的0.5mol/L的硝酸钴溶液，机械搅拌，充分反应10min。量取4ml的5mM的氯铂酸，迅速加入其中，继续保持机械搅拌，充分反应70min，然后离心洗涤，制备出新型的铂钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂，即核壳结构催化剂。

[0099] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)表征，结果显示，制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构，且内部含有钴核，分散均匀、大小均一，新型的铂钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂的尺寸在20nm左右。

[0100] 实施例5

[0101] 量取0.0176g聚乙烯吡咯烷酮置于三口烧瓶中，加入200ml的去离子水超声溶解，分散均匀。再称取500微升的水合肼(85％)加入此溶液中，并且通入氮气，机械搅拌，10min，往上述溶液中缓慢滴加150微升的0.3mol/L的硝酸钴溶液，机械搅拌，充分反应10min。量取2.5ml的15mM的氯金酸，迅速加入其中，继续保持机械搅拌，充分反应45min，然后离心洗涤，制备出新型的金钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂，即核壳结构催化剂。

[0102] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)表征，结果显示，制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构，且内部含有钴核，分散均匀、大小均一，新型的金钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂的尺寸在20nm左右。

[0103] 实施例6

[0104] 配制100ml的0.2mM的胶体钴(30nm左右)溶液。量取2.5ml的10mM的氯钯酸钠，迅速加入其中，继续保持机械搅拌，充分反应45min，然后离心洗涤，制备出新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂，即核壳结构催化剂。

[0105] 催化剂经过扫描隧道显微镜(SEM)表征，结果显示，制备的新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构催化剂为空心多孔结构，且内部含有钴核，分散均匀、大小均一，新型的钯钴“蛋黄-蛋壳”结构的催化剂的尺寸在38nm左右。

[0106] 对比例1

[0107] 对比例1为商业钯碳催化剂。

[0108] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法，但本发明并不局限于上述详细方法，即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

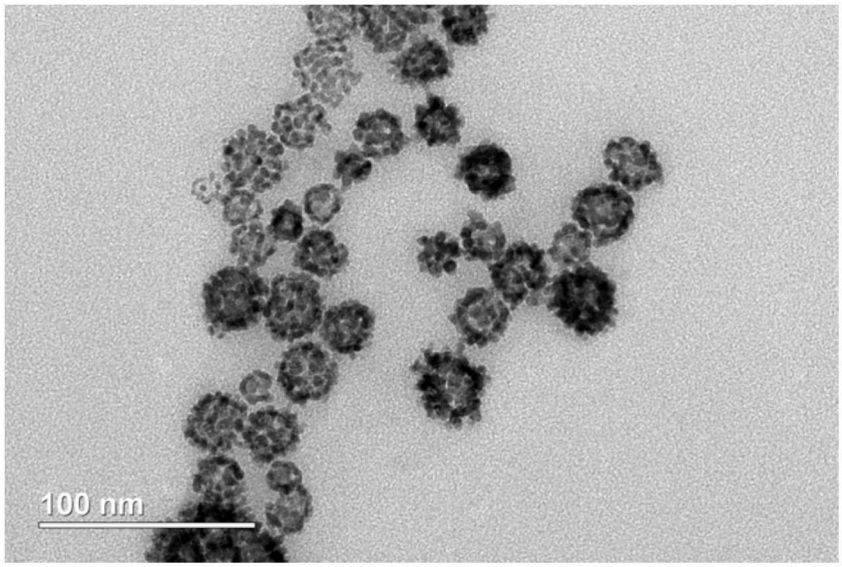


图1A

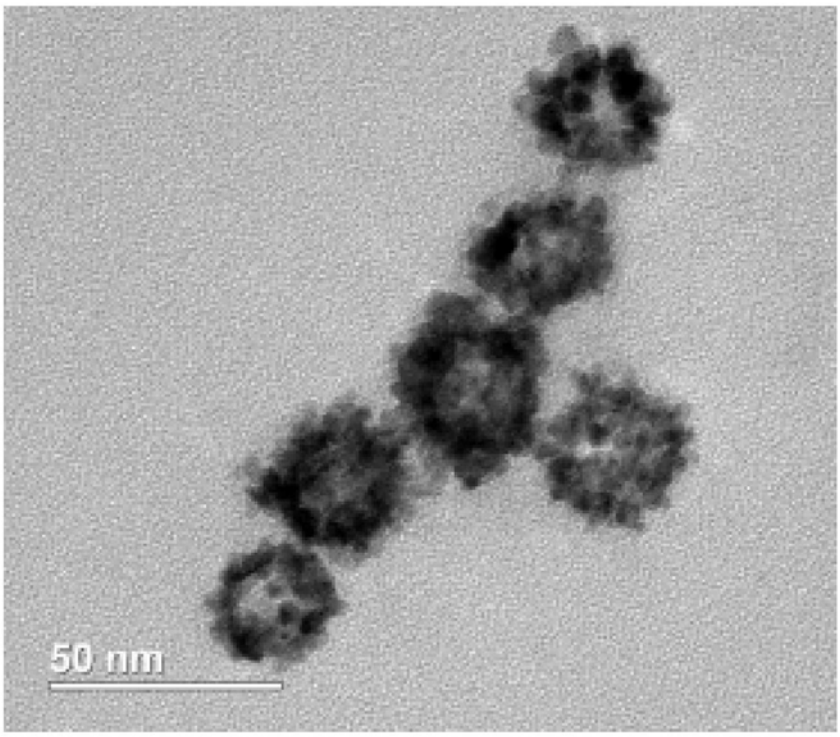


图1B

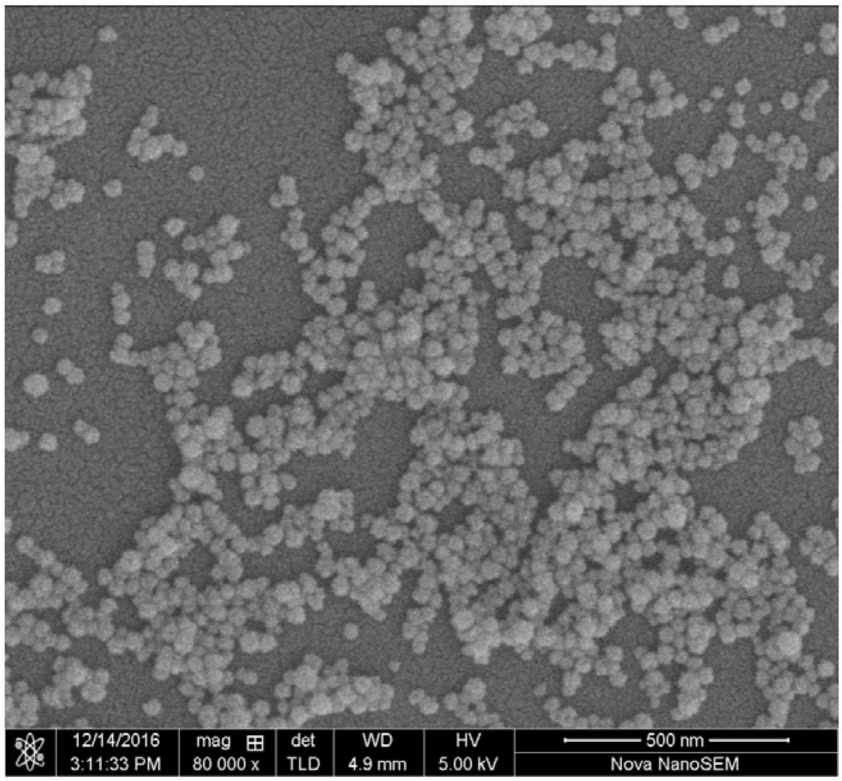

12/14/2016
3:11:33 PM
mag
80 000 x
det
TLD
WD
4.9 mm
HV
5.00 kV
500 nm
Nova NanoSEM

图2

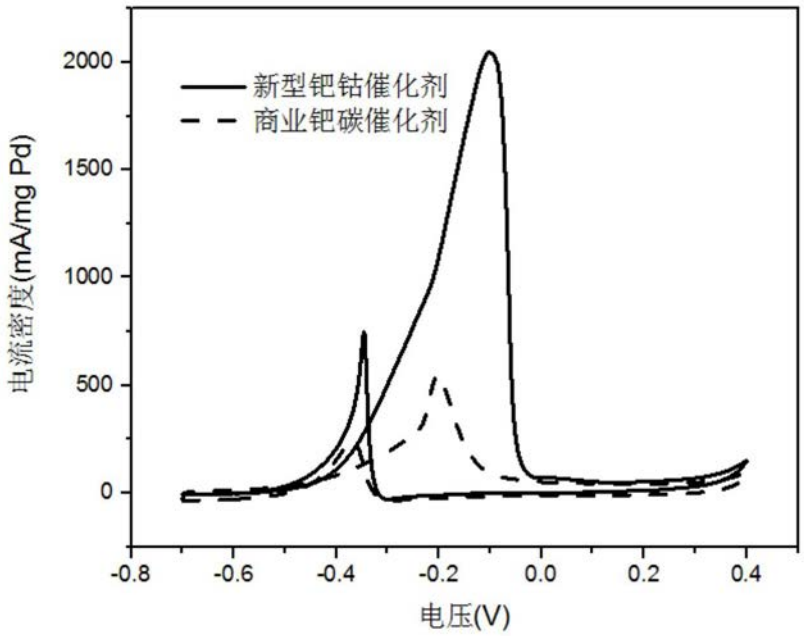

新型钯钴催化剂
商业钯碳催化剂
电流密度(mA/mg Pd)
电压(V)
2000
1500
1000
500
0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4

图3

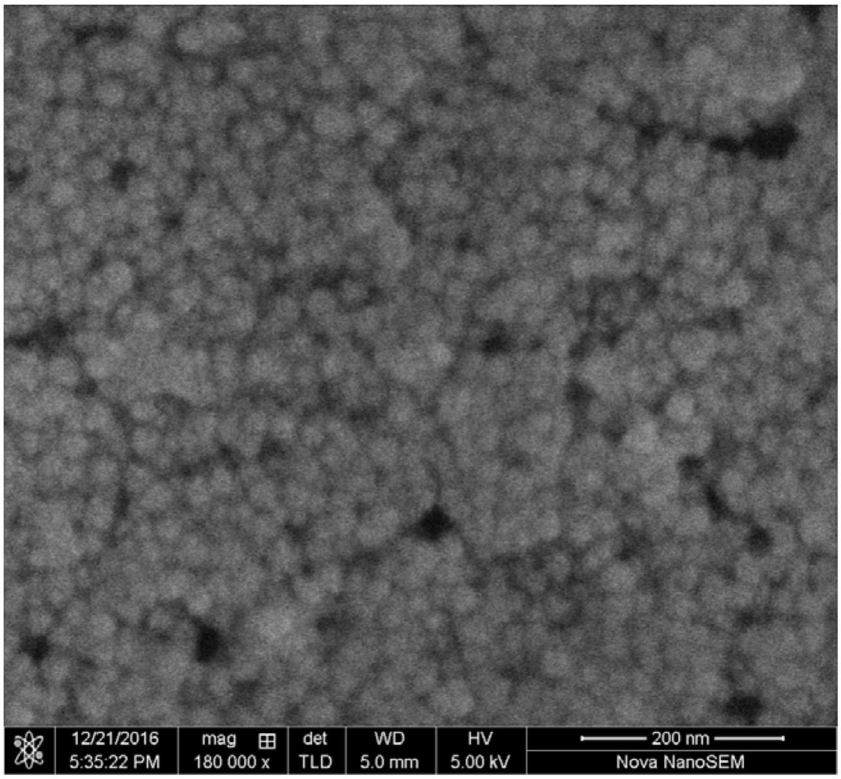

12/21/2016
5:35:22 PM
mag
180 000 x
det
TLD
WD
5.0 mm
HV
5.00 kV
200 nm
Nova NanoSEM

图4

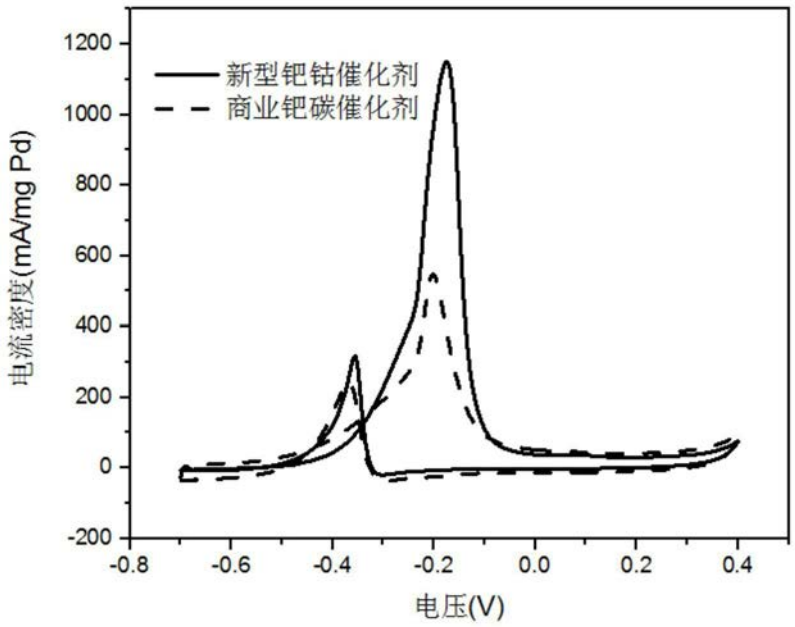

新型钯钴催化剂
商业钯碳催化剂
电流密度(mA/mg Pd)
电压(V)
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4

图5

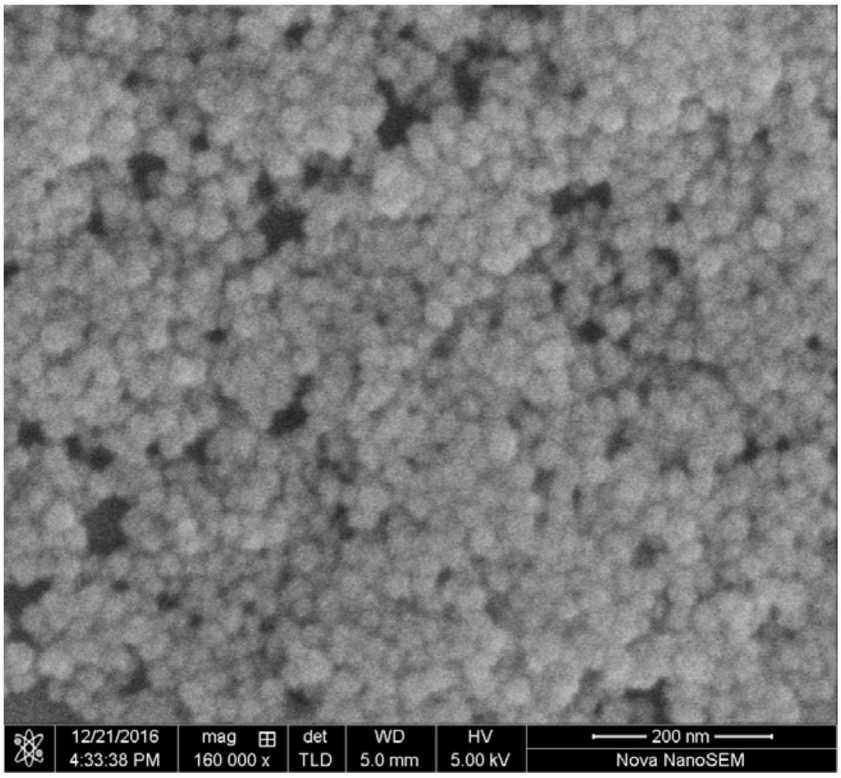

12/21/2016
4:33:38 PM
mag
160 000 x
det
TLD
WD
5.0 mm
HV
5.00 kV
200 nm
Nova NanoSEM

图6

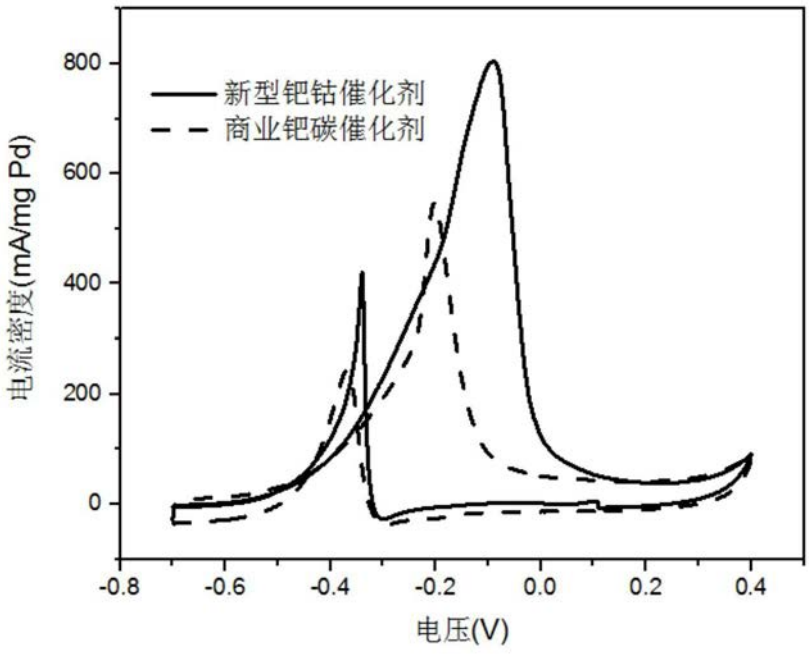

新型钯钴催化剂
商业钯碳催化剂
电流密度(mA/mg Pd)
电压(V)
800
600
400
200
0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4

图7