



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106935871 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511021445. 9

(22) 申请日 2015. 12. 31

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2
号

(72) 发明人 江龙 王海飞 鲁闻生 张建平

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

H01M 4/92(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种空心球状介孔 PtAu 纳米材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种空心球状介孔 PtAu 双金属甲醇燃料电池催化剂及其制备方法。该空心球状纳米材料,为由壳层形成的中空球体;所述壳层的内表面由金构成,所述壳层的外表面由铂构成;且所述壳层具有连续多孔结构。所述壳层的厚度为 5nm-200nm;所述孔的直径为 1nm-15nm;所述空心球状纳米材料的粒径为 50nm-2000nm;所述壳层的金和铂的原子比均为 0.1-9.9:1。本发明利用模板法通过种子生长法在模板上形成双金属壳层制备核壳结构,再利用溶剂去除模板形成空心双金属壳层。本发明提供的方法通过控制每一步的制备条件可以实现催化剂结构,形貌和组成上的精确调控,操作上简单易行。

1. 一种空心球状纳米材料, 为由壳层形成的中空球体;
所述壳层的内表面由金构成,
所述壳层的外表面由铂构成;
且所述壳层具有连续多孔结构。
2. 根据权利要求1所述的空心球状纳米材料, 其特征在于: 所述壳层的厚度为5nm-200nm;
所述孔的直径为1nm-15nm;
所述空心球状纳米材料的粒径为50nm-2000nm;
所述壳层的金和铂的原子比为0.1-9.9:1。
3. 一种制备权利要求1或2任一所述空心球状纳米材料的方法, 包括如下步骤:
 - 1) 将PEI修饰的微球模板剂和纳米金溶胶混合, 搅拌后, 离心, 得到纳米金溶胶修饰的模板分散液;
 - 2) 在还原剂存在的条件下, 将步骤1) 所得金溶胶修饰的模板分散液依次与含有金源的生长液和含有铂源的生长液进行反应, 反应完毕后在脱模剂中加热脱模, 得到所述空心球状纳米材料。
4. 根据权利要求3所述的方法, 其特征在于: 所述步骤1) 中, 所述微球模板剂选自聚苯乙烯球、酚醛树脂微球、二氧化硅微球、二氧化钛微球、碳酸钙微球和氧化镁微球中的任意一种;
所述模板剂微球的粒径为50nm-2000nm;
所述纳米金溶胶中, 纳米金的粒径为3nm-5nm;
所述PEI修饰的微球模板剂与纳米金溶胶的体积比为1:1-10;
所述搅拌步骤中, 搅拌的时间为5-30min;
所述离心步骤中, 离心转速为2000-8000rpm; 离心的时间为5-20min, 具体为10min; 离心的次数为2-5次。
5. 根据权利要求3或4所述的方法, 其特征在于: 所述步骤1) 中, PEI修饰的微球模板剂是按照包括如下步骤的方法制备而得:
将微球模板剂的水溶液与PEI的水溶液混合进行搅拌, 再离心, 得到所述PEI修饰的微球模板剂;
其中, 所述微球模板剂的水溶液的浓度为1-10mM;
所述PEI的水溶液的质量百分浓度为0.1-1%;
所述微球模板剂的水溶液与PEI的水溶液的体积比为1:1-10;
所述搅拌步骤中, 时间为30-90min;
所述离心步骤中, 离心转速为5000-11000rpm; 离心时间为20-30min; 离心的次数为3-5次。
6. 根据权利要求3-5中任一所述的方法, 其特征在于: 所述步骤2) 中, 还原剂选自甲醛、抗坏血酸和水合肼中的至少一种;
所述含有金源的生长液中, 金源选自氯金酸、氯化金和乙酸金中的至少一种;
所述含有铂源的生长液中, 铂源选自氯铂酸、氯铂酸钠和氯铂酸钾中的至少一种;
所述含有金源的生长液中, 金源的浓度为0.1-10mM;

所述含有铂源的生长液中,铂源的浓度为0.1-10mM;

所述脱模剂选自DMF、氢氟酸、NaOH的水溶液、盐酸和EDTA的水溶液中的至少一种;

所述加热脱模步骤中,温度为50-150℃,时间为0.5-12h。

7. 权利要求1或2任一所述空心球状纳米材料在电催化有机小分子氧化中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于:所述有机小分子选自甲醇、乙醇和甲酸中的至少一种。

一种空心球状介孔PtAu纳米材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,涉及一种空心球状介孔PtAu纳米材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 甲醇燃料电池是一种直接把甲醇作为燃料转化为电能的发电装置。相对于传统的化石燃料为基础内燃机设备,甲醇燃料电池有更高的能量效率和更加清洁环保,因而受到广泛的关注。甲醇燃料电池应用发展面临的问题就是甲醇在阳极催化剂上氧化速度缓慢,这严重限制了甲醇燃料电池的发展,因此解决阳极催化剂问题吸引广泛的研究关注。Pt具有很高的甲醇催化氧化活性而被广泛研究,但如何提高Pt催化剂效率,稳定性及耐久性是目前研究的热点。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种空心球状介孔PtAu双金属甲醇燃料电池催化剂及其制备方法。

[0004] 本发明提供的空心球状纳米材料,为由壳层形成的中空球体;

[0005] 所述壳层的内表面由金构成,

[0006] 所述壳层的外表面由铂构成;

[0007] 且所述壳层具有连续多孔结构。

[0008] 上述空心球状纳米材料中,所述壳层的厚度为5nm-200nm,具体为20nm;

[0009] 所述孔的直径为1nm-15nm;

[0010] 所述空心球状纳米材料的粒径为50nm-2000nm,具体为280nm;

[0011] 所述壳层的金和铂的原子比为0.1-9.9:1,具体为1:1。

[0012] 本发明提供的制备所述空心球状纳米材料的方法,包括如下步骤:

[0013] 1)将PEI修饰的模板剂微球和纳米金溶胶混合,搅拌后,离心,得到金溶胶修饰的模板分散液;

[0014] 2)在还原剂存在的条件下,将步骤1)所得金溶胶修饰的模板分散液依次与含有金源的生长液和含有铂源的生长液进行反应,反应完毕后在脱模剂中加热脱模,得到所述空心球状纳米材料。

[0015] 上述方法的步骤1)中,所述模板剂微球选自聚苯乙烯球、酚醛树脂微球、二氧化硅微球、二氧化钛微球、碳酸钙微球和氧化镁微球中的任意一种;

[0016] 所述模板剂微球的粒径为50nm-2000nm,具体为260nm;

[0017] 所述纳米金溶胶中,纳米金溶胶种子的粒径为3nm-5nm;

[0018] 所述PEI修饰的模板剂微球与金溶胶的用量比为1:1-10,具体为1:5;

[0019] 所述搅拌步骤中,搅拌的时间为5-30min,具体为20min;

[0020] 所述离心步骤中,离心转速为2000-8000rpm,具体为4000rpm;离心的时间为5-

20min,具体为10min;离心的次数为2-5次,具体为3次。

[0021] 所述PEI修饰的模板剂微球是按照包括如下步骤的方法制备而得:

[0022] 将模板剂微球的水溶液与PEI的水溶液混合进行搅拌,再离心,得到所述PEI修饰的模板剂微球;

[0023] 其中,所述模板剂微球的水溶液的浓度为1-10mM,具体为2mM;

[0024] 所述PEI的水溶液的质量百分浓度为0.1-1%,具体为0.5%;

[0025] 所述模板剂微球的水溶液与PEI的水溶液的用量比为1:4-10;

[0026] 所述搅拌步骤中,时间为30-90min,具体为50min;

[0027] 所述离心步骤中,离心转速为5000-11000rpm,具体为9000rpm;离心时间为20-30min,具体为25min;离心的次数为3-5次。

[0028] 所述步骤2)中,还原剂选自甲醛、抗坏血酸和水合肼中的至少一种;

[0029] 所述含有金源的生长液中,金源选自氯金酸、氯化金和乙酸金中的至少一种;

[0030] 所述含有铂源的生长液中,铂源选自氯铂酸、氯铂酸钠和氯铂酸钾中的至少一种;

[0031] 所述含有金源的生长液中,金源的浓度为0.1-10mM;

[0032] 所述含有铂源的生长液中,铂源的浓度为0.1-10mM;

[0033] 所述脱模剂选自DMF、氢氟酸、NaOH的水溶液、盐酸和EDTA的水溶液中的至少一种;

[0034] 其中,所述氢氟酸的浓度为2-10%;

[0035] 所述NaOH的水溶液的浓度为1-5M;

[0036] 所述盐酸的水溶液的浓度为1-5M;

[0037] 所述EDTA的水溶液的浓度为0.1-3M;

[0038] 所述加热脱模步骤中,温度为50-150℃,具体为120℃,时间为0.5-12h,具体为2h。

[0039] 所述方法还包括如下步骤:在所述步骤2)加热脱模步骤之后,将所得体系降至室温后,分别用脱模剂如DMF和乙醇分别洗涤3-5次,即可得到更纯净的空心球状纳米材料。

[0040] 上述方法中,调节金生长液和铂生长液的用量可以得到不同金铂原子比的催化剂(Au:Pt=0.1:9.9~9.9:0.1)。

[0041] 调节在DMF中处理的温度可是控制催化剂双金属壳层的孔结构,温度升高壳层上孔尺寸变大。

[0042] 另外,上述本发明提供的空心球状纳米材料在电催化有机小分子氧化中的应用,也属于本发明的保护范围。其中,所述有机小分子选自甲醇、乙醇和甲酸中的至少一种;所述电催化的条件具体可如下所示:将上述本发明提供的空心球状纳米材料的水溶液(浓度可为2mg/mL)滴涂于清洁的玻碳电极表面,再取nafion乙醇溶液(质量百分浓度具体可为0.5%)滴涂于电极表面,得到修饰后的玻碳电极作为工作电极;以铂丝电极作为对电极,饱和KCL银/氯化银电极为参比电极,测试温度为25℃,电解液的组成为0.5M硫酸溶液,甲醇浓度为1M,循环伏安测试的电位范围0-1.2V,扫描速率为100mv/s。

[0043] 本发明提供的空心球状纳米材料是利用在模板上通过种子生长法在模板上形成双金属壳层制备核壳结构,再利用溶剂去除模板形成空心双金属壳层。通过精确控制每次金属生长的环境和用量可以得到的不同原子比的空心双金属壳层。这一催化剂利用贵金属金作载体形成具有纳米粒度分散的介孔双金属组成结构,在充分发挥双金属催化协同效应的同时具有更高的比表面,更优的催化活性和良好的载体稳定性。电催化甲醇氧化研究证实

了本发明所提供的催化剂有极佳的催化性质,说明这种类型的催化剂有利于解决甲醇燃料电池所面对的问题。本发明提供的方法通过控制每一步的制备条件可以实现催化剂结构,形貌和组成上的精确调控,操作上简单易行。因此本方法是一种有效地催化剂制备方法和实现催化剂优化筛选目的。

附图说明

- [0044] 图1为实施例1得到的金核壳结构的扫描电镜图
[0045] 图2是实施例2得到的金铂核壳结构的扫描电镜图
[0046] 图3是实施例3得到的空心球状介孔PtAu双金属催化剂的扫描电镜图
[0047] 图4是实施例3得到的空心球状介孔PtAu双金属催化剂的透射电镜图
[0048] 图5是实施例4中常规铂黑催化剂电催化甲醇氧化的循环伏安图。
[0049] 图6是实施例5中本发明所提供催化剂电催化甲醇氧化的循环伏安图。

具体实施方式

[0050] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0051] 下述实施例所用纳米金溶胶均按照如下方法制备而得:

[0052] 将200 μ L, 2%HAuCl₄搅拌下加入40mL二次水中,称取40mg的聚乙烯吡咯烷酮PVP加入上述溶液中,搅拌溶解,得到溶液1;称取3mg四氢硼钠NaBH₄作为还原剂,溶于2mL的冷水中;将新制的NaBH₄溶液在剧烈搅拌下快速加入上述溶液1中,反应三十分钟,静置3.5h后即得到纳米金溶胶。该纳米金溶胶中,纳米金的粒径为3-5nm。

[0053] 实施例1:

[0054] 1)

[0055] 制备PEI修饰的粒径为260nm的聚苯乙烯球模板:

[0056] 将2mM的聚苯乙烯微球的水溶液1mL加入到0.5%的聚乙烯亚胺(PEI)水溶液中机械搅拌50min后,在转速为9000rpm的条件下离心3次,每次离心的时间均为25min。重新分散在水中备用。

[0057] 制备金溶胶修饰的模板分散液:

[0058] 将PEI修饰的模板剂微球的水溶液溶液与前述所得纳米金溶胶以体积比1:5混合,搅拌20min后,转速为4000rpm的条件下离心3次,每次离心的时间均为10min,即得纳米金溶胶修饰的模板分散液PS@Au seeds。

[0059] 2)

[0060] 与含有金源的生长液氯金酸的水溶液进行反应:

[0061] 把步骤2)所得纳米金溶胶修饰的模板分散液PS@Au seeds 2mL搅拌下加入20mL氯金酸的水溶液(浓度为0.5mM)中,加入50 μ L氨水调节pH在9-10之间,然后加入200 μ L的甲醛作为还原剂,反应12h,即在聚苯乙烯微球外面得到金壳层(PS@Au)。获得的金核壳结构材料的扫描电镜如图1所示。

[0062] 再与含有铂源的生长液水溶液进行反应:

[0063] 再将所得步骤3)所得PS@Au分散液加入20mL的浓度为0.5mM的H₂PtCl₆水溶液中,加

入100 μ L 0.1M的抗坏血酸作为还原剂,反应12h,即在金壳层外面生长得到Pt壳层,该材料的扫描电镜如图2所示。

[0064] 脱模:

[0065] 将步骤4)所得材料在转速为4000rpm的条件下离心3次,每次离心的时间均为10min,收集所得沉淀重新分散在30mL的脱模剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,搅拌下加热DMF溶液至120℃脱模2h,降至室温后再依次用DMF和乙醇洗涤4次,PS被成功除去,即得到本发明提供的空心球状纳米材料PS@AuPt。该材料的扫描电镜和投射电镜如图3和图4所示。

[0066] 由图可知,该材料为由壳层形成的中空球体;壳层的内表面由金构成,壳层的外表面由铂构成;且壳层具有连续多孔结构。壳层的厚度为20nm;孔的直径为1nm-15nm;空心球状纳米材料的粒径为280nm;壳层的金和铂的原子比为1:1。

[0067] 实施例2、电催化甲醇氧化测试

[0068] 用移液器取5 μ L的实施例1所得空心球状纳米材料分散液(2mg/mL)滴涂于清洁的玻碳电极表面,干燥后取5 μ L,nafion乙醇溶液(0.5%)滴涂于电极表面,即得空心球状纳米材料修饰的玻碳电极,干燥后备用。

[0069] 采用常规三电极体系测试实施例1所得空心球状纳米材料的电催化性能,空心球状纳米材料修饰的玻碳电极作为工作电极,铂丝电极作为对电极,饱和KCL银/氯化银电极为参比电极,测试温度为25℃。电解液的组成为0.5M硫酸溶液,甲醇浓度为1M。循环伏安测试的电位范围0-1.2V,扫描速率为100mv/s。

[0070] 所得结果如图6所示。

[0071] 另将实施例1所得空心球状纳米材料分散液替换为铂黑催化剂,得到铂黑催化剂修饰的玻碳电极进行如上测试,所得结果如图5所示。

[0072] 由图可知,本发明提供的空心球状纳米材料具有极佳的催化性质,说明该材料可用于解决甲醇燃料电池中甲醇在阳极催化剂上氧化速率缓慢的问题。

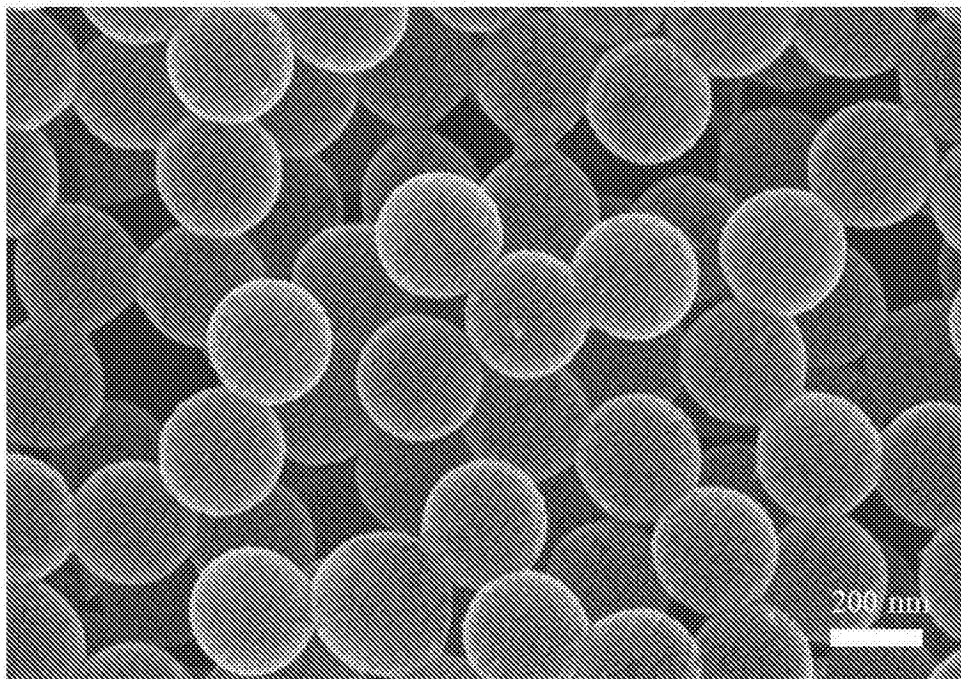


图1

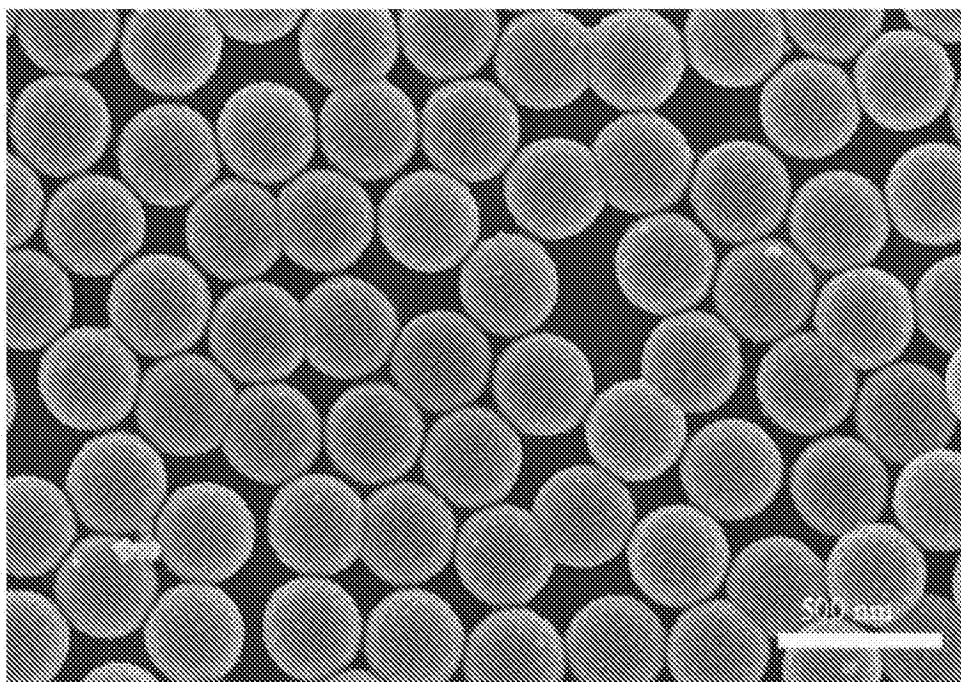


图2

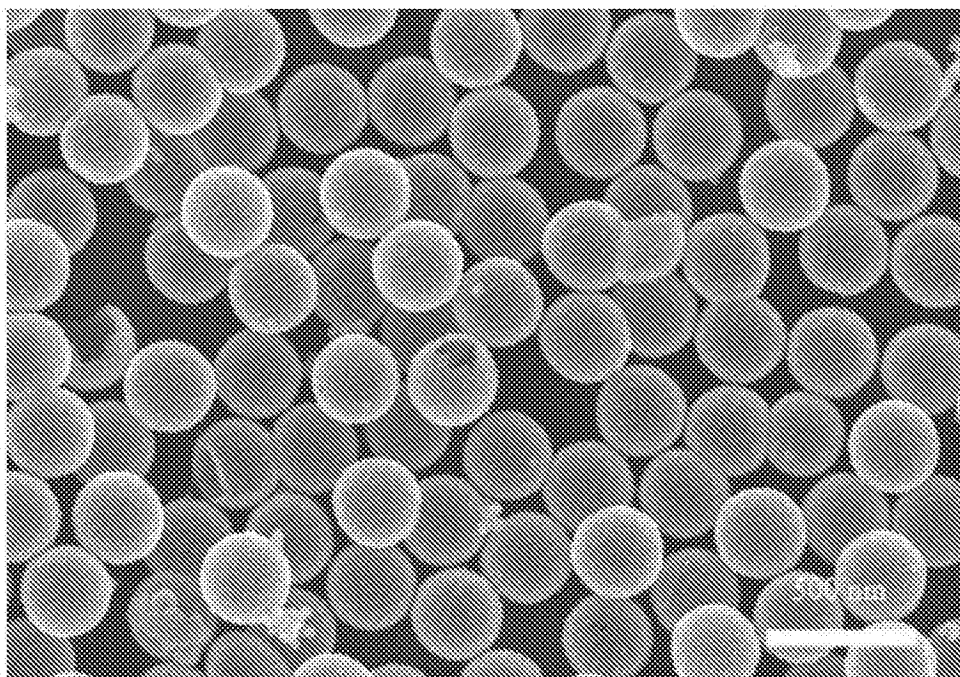


图3

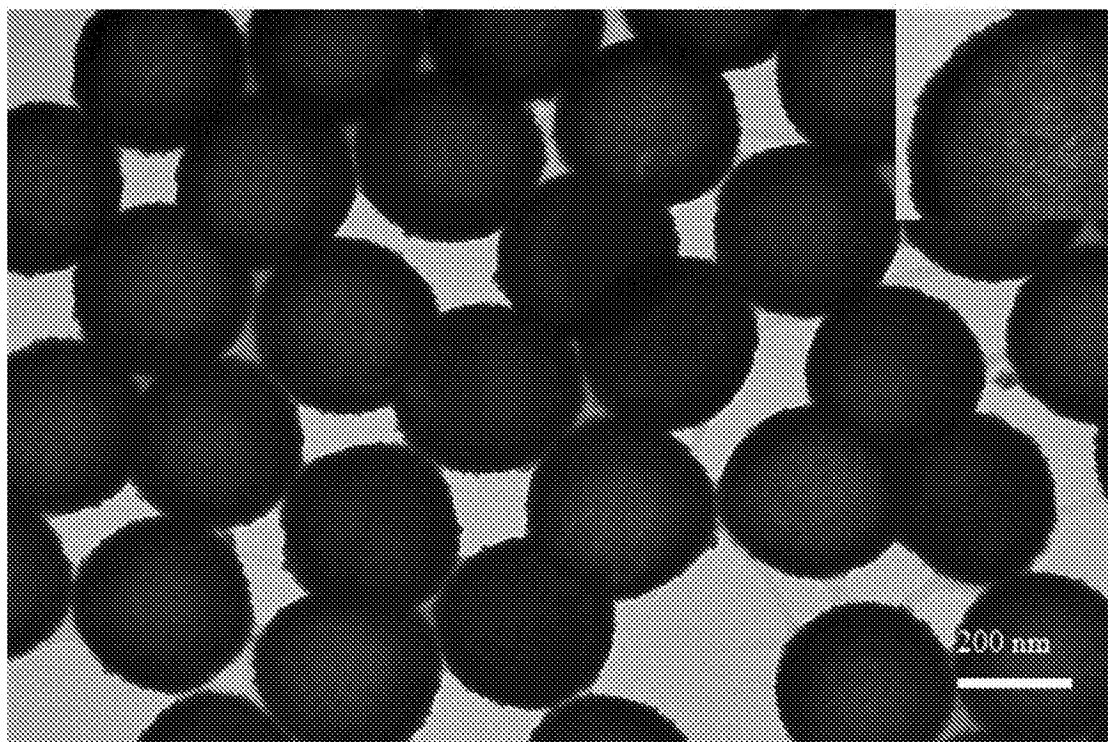


图4

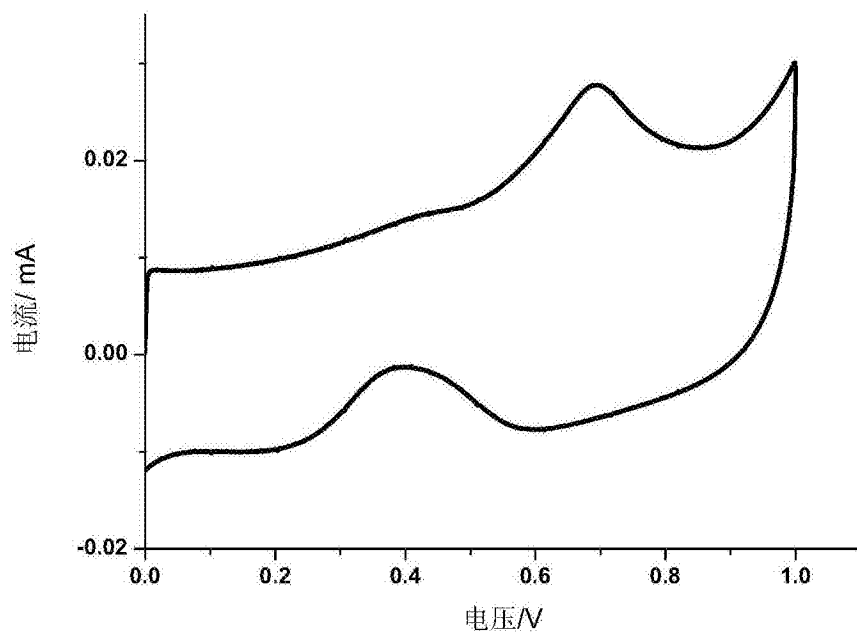


图5

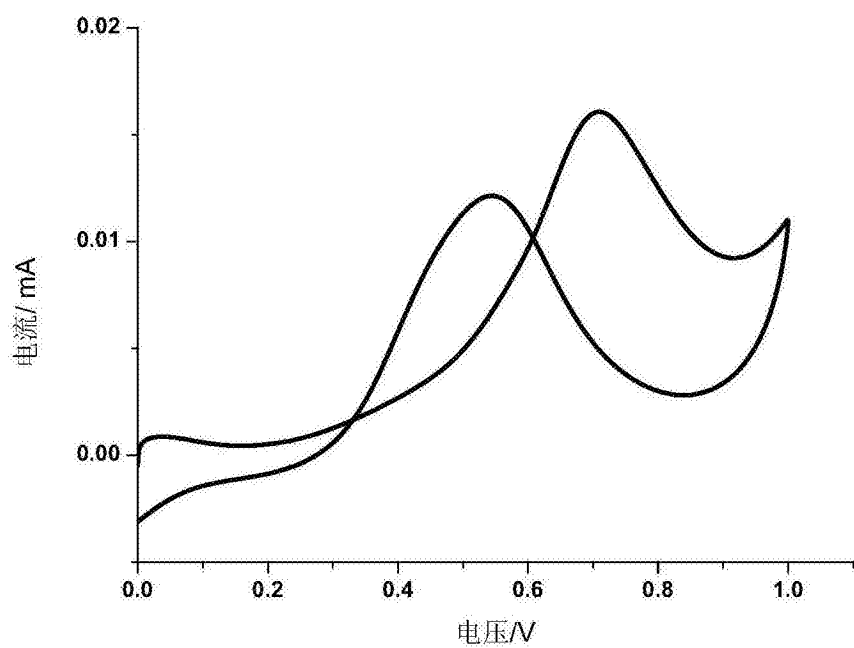


图6