



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106953104 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710164798.7

(22)申请日 2017.03.20

(71)申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 孙克宁 王芳 王珺 乔金硕

(74)专利代理机构 北京理工正阳知识产权代理
事务所(普通合伙) 11639

代理人 毛燕

(51)Int.Cl.

H01M 4/92(2006.01)

B01J 23/89(2006.01)

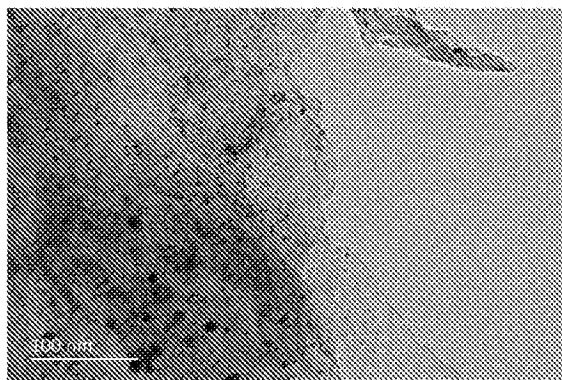
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd
三层核壳结构的电催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂及其制备方法,属于复合材料领域。本发明采用Hummers法制备还原氧化石墨烯。将NiCl₂与GO制成混合溶液,使用NaBH₄还原Ni²⁺,得到Ni原子。再加入HAuCl₄溶液,利用Ni与Au³⁺的置换反应得到Au。Au包覆于Ni表面,形成Ni@Au双层核壳。再加入H₂PdCl₄溶液,还原Pd²⁺,得到Pd原子。Pd包覆于Ni@Au表面,形成Ni@Au@Pd三层核壳结构并负载于还原氧化石墨烯上。该制备方法具有步骤简单,充分利用原料。该产物具有鲜明且独特的核壳结构形貌特征,且对乙醇氧化和氧还原反应有较好的催化性能。



1. 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂,其特征在于:所述电催化剂以还原氧化石墨烯为载体,在非贵金属核Ni表面用贵金属薄壳Au和Pd进行组装,制备出平均金属纳米粒径为7.4nm,具有“核-中间层-壳”三层特殊结构,均匀的分散于还原氧化石墨烯(rGO)的多功能三层核壳结构电催化剂Ni@Au@Pd-rGO。

2. 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

步骤一、采用Hummers法制备氧化石墨烯;

步骤二、将步骤一中制得的氧化石墨烯均匀分散于去离子水中,得到氧化石墨烯水溶液;将Ni的前驱体加入氧化石墨烯水溶液中,超声分散,得到混合溶液;将过量的还原剂溶液逐滴加入到混合溶液中,搅拌至得到Ni单质和还原氧化石墨烯;用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中性,再将黑色沉淀分散于去离子水中,得到还原氧化石墨烯负载的单质Ni的水溶液;

步骤三、将 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中制成 HAuCl_4 溶液;将 HAuCl_4 溶液逐滴滴加到步骤二制得的单质Ni的水溶液中,超声分散,搅拌反应直至 Au^{3+} 、Ni置换完全;用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中性,再将黑色沉淀分散于去离子水中,得到Ni@Au-rGO的水溶液;

步骤四、将 PdCl_2 溶于盐酸溶液中制成 H_2PdCl_4 溶液;将 H_2PdCl_4 溶液逐滴滴加到步骤三制得的Ni@Au-rGO的水溶液中;在搅拌下逐滴滴加还原剂溶液,还原出Pd,超声分散,搅拌反应直至 Pd^{2+} 完全被还原,得到Ni@Au@Pd-rGO的水溶液;将Ni@Au@Pd-rGO的水溶液过滤洗涤至中性,冷冻干燥,即得到具有三层核壳结构的纳米粒子催化剂Ni@Au@Pd-rGO;

其中,Ni的质量分数为所得电催化剂的18%—25%;Au质量分数为所得电催化剂的9%—15%;Pd质量分数为所得电催化剂的9%—15%。

3. 如权利要求2所述的一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二中Ni的前驱体包括 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。

4. 如权利要求2所述的一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂的制备方法,其特征在于:步骤二或步骤四所述的还原剂包括 NaBH_4 或抗坏血酸。

一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂及其制备方法,属于复合材料领域。

背景技术

[0002] 阳极催化反应作为直接乙醇燃料电池 (DEFC) 的重要电化学反应,对于提高电池效率有至关重要的作用。目前催化性能最好的阳极催化剂主要为Pt基等贵金属催化剂。由于Pt价格昂贵,成本较高,且在催化乙醇氧化 (EOR) 过程中易发生催化剂中毒现象,因此制约了阳极催化剂和DEFC性能的提高和发展。催化阴极氧还原反应的阴极催化剂也以商业化Pt/C为主。

[0003] 核壳结构作为特殊结构纳米粒子,展现出独特的物理化学性质,广泛应用于电催化领域。还原氧化石墨烯 (rGO) 具有优良的机械性能、高导电性、高比表面积和热稳定性,使其可以作为催化剂的负载基底广泛应用于复合材料领域。如Gyoung Hwa Jeong等制备的Au@Pd/GO纳米复合材料,在乙醇氧化 (EOR) 中的峰值电流能够达到11.6A/mg; Zheng JieNing等制备出的AuPd@Pd-GO催化剂对ORR有优异的催化性能。核壳结构Pd基催化剂虽然在催化性能上有所提高,但催化剂稳定性较差,从而影响其在直接乙醇燃料电池阳极催化及其阴极氧还原反应中的电催化性能。

[0004] 能够同时催化DEFC乙醇氧化 (EOR) 阳极过程和阴极氧还原反应的非Pt电催化剂鲜有报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术存在的贵金属催化剂成本过高、易中毒、稳定性差且不能同时催化乙醇氧化 (EOR) 阳极过程和阴极氧还原反应的问题,提供一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0007] 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂,以还原氧化石墨烯为载体,在非贵金属核Ni表面用贵金属薄壳Au和Pd进行组装,制备出平均金属纳米粒径为7.4nm,具有“核-中间层-壳”三层特殊结构,均匀的分散于还原氧化石墨烯 (rGO) 的多功能三层核壳结构电催化剂Ni@Au@Pd-rGO。

[0008] 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0009] 步骤一、采用Hummers法制备氧化石墨烯 (GO)。

[0010] 步骤二、将步骤一中制得的GO均匀分散于去离子水中,得到GO水溶液。将Ni的前驱体加入GO水溶液中,超声分散,得到混合溶液。将过量的还原剂溶液逐滴加入到混合溶液中,搅拌至得到Ni单质和还原氧化石墨烯 (rGO)。用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中

性,再将黑色沉淀分散于去离子水中,得到还原氧化石墨烯负载的单质Ni的水溶液(Ni-rGO);

[0011] 步骤三、将 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中制成 HAuCl_4 溶液。将 HAuCl_4 溶液逐滴滴加到步骤二制得的单质Ni的水溶液中,超声分散,搅拌反应直至 Au^{3+} 、Ni置换完全;用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中性,再将黑色沉淀分散于去离子水中,得到 Ni@Au-rGO 的水溶液。

[0012] 步骤四、将 PdCl_2 溶于盐酸溶液中制成 H_2PdCl_4 溶液。将 H_2PdCl_4 溶液逐滴滴加到步骤三制得的 Ni@Au-rGO 的水溶液中。在搅拌下逐滴滴加还原剂溶液,还原出Pd,超声分散,搅拌反应直至 Pd^{2+} 完全被还原,得到 Ni@Au@Pd-rGO 的水溶液。将 Ni@Au@Pd-rGO 的水溶液过滤洗涤至中性,冷冻干燥,即得到具有三层核壳结构的纳米粒子催化剂 Ni@Au@Pd-rGO 。

[0013] 其中,Ni的质量分数为所得电催化剂的18%—25%;Au质量分数为所得电催化剂的9%—15%;Pd质量分数为所得电催化剂的9%—15%;

[0014] 步骤二中Ni的前驱体包括 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0015] 步骤二或四所述的还原剂包括 NaBH_4 或抗坏血酸;

[0016] 有益效果

[0017] 1、本发明中得到的三层核壳结构纳米粒子电催化剂 Ni@Au@Pd-rGO ,具有鲜明的形貌特征,形成以Ni为核,Au为中层壳,Pd为外层壳的金属纳米颗粒,均匀分散于rGO载体上。

[0018] 2、本发明中得到的三层核壳结构纳米粒子电催化剂 Ni@Au@Pd-rGO ,用相对廉价的Pd金属代替贵金属Pt,降低了催化剂成本,并具有优异的电化学性能。其在乙醇氧化(EOR)中表现出优异的催化性能。经测试,具有核壳结构纳米粒子催化剂 Ni@Au@Pd-rGO 在催化EOR时的起始位点在 -0.5V vs. Hg/HgO ,峰值电流为 $33.31\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0019] 3、本发明中得到的三层核壳结构纳米粒子催化剂 Ni@Au@Pd-rGO ,对DEFC乙醇氧化(EOR)的阳极过程和阴极氧还原反应均有优异的催化性能。经测试,在 80°C 时,催化DEFC阳极反应时,碱性介质中DEFC的开路电压为 0.61V ,峰值功率密度为 $126.46\text{mW}/\text{cm}^2$ 。在催化阴极氧还原反应(ORR)时,经测试,具有三层核壳结构纳米粒子催化剂 Ni@Au@Pd-rGO 在催化ORR时的起始位点在 0.013V vs. Hg/HgO ,极限电流为 $0.46\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0020] 4、本发明中得到的三层核壳结构纳米粒子催化剂 Ni@Au@Pd-rGO ,制备过程简单,实验条件温和,易实现,且具有良好的电催化性能,可用于DEFC阳极催化和氧还原(ORR)催化中。

附图说明

[0021] 图1、实施例5中,以还原氧化石墨烯为载体的 Ni@Au@Pd 三层核壳结构催化剂的TEM(扫描电子透射)图;

[0022] 图2、实施例5中,以还原氧化石墨烯为载体的 Ni@Au@Pd 三层核壳结构催化剂的XRD图;

[0023] 图3、实施例2中,在 2.0mol/L 的氢氧化钾和 1.0mol/L 的乙醇溶液中以还原氧化石墨烯为载体的 Ni@Au@Pd 三层核壳结构催化剂的循环伏安测试图(CV);

[0024] 图4、实施例2中,在 2.0mol/L 的氢氧化钾和 1.0mol/L 的乙醇溶液中以还原氧化石墨烯为载体的 Ni@Au@Pd 三层核壳结构催化剂的线性扫描伏安测试图(LSV);

[0025] 图5、实施例3中,以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂作为阳极催化剂在80℃时的DEFC电池性能测试图;

[0026] 图6、实施例4中,以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂在氧气饱和的0.1mol/L氢氧化钾溶液中的循环伏安测试图(CV);

[0027] 图7、实施例4中,以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂在氧气饱和的0.1mol/L氢氧化钾溶液中,1600rpm转速下的线性扫描伏安测试图(LSV)。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图与实施例对本发明做进一步说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂,以还原氧化石墨烯为载体,在非贵金属核Ni表面用贵金属薄壳Au和Pd进行组装,制备出平均金属纳米粒径为7.4nm,具有“核-中间层-壳”三层特殊结构,均匀的分散于还原氧化石墨烯(rGO)的多功能三层核壳结构电催化剂Ni@Au@Pd-rGO。

[0031] 本实施例中Ni的质量分数为所得电催化剂的18%;即:

[0032] $m_{Ni}\% = m_{Ni} / (m_{rGO} + m_{Ni} + m_{Au} + m_{Pd}) = 14.3 / (50 + 14.3 + 7.55 + 7.2) = 18\%$

[0033] 本实施例中Au的质量分数为所得电催化剂的9.6%;即:

[0034] $m_{Au}\% = m_{Au} / (m_{rGO} + m_{Ni} + m_{Au} + m_{Pd}) = 7.55 / (50 + 14.3 + 7.55 + 7.2) = 9.6\%$

[0035] 本实施例中Pd的质量分数为所得电催化剂的9.1%;即:

[0036] $m_{Pd}\% = m_{Pd} / (m_{rGO} + m_{Ni} + m_{Au} + m_{Pd}) = 7.2 / (50 + 14.3 + 7.55 + 7.2) = 9.1\%$

[0037] 本实施例中所用Ni前驱体为NiCl₂·6H₂O,还原剂为NaBH₄。

[0038] 一种以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构的电催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0039] 步骤一、采用Hummers法制备氧化石墨烯(GO)。

[0040] 步骤二、将步骤一中制备好的50mg GO均匀分散于75ml去离子水中,用细胞粉碎机分散1h(功率1100W),得到分散均匀的GO水溶液。将58mg NiCl₂·6H₂O(m_{Ni}=14.3mg)加入GO水溶液中,超声分散10min,得到混合溶液。将44.1ml NaBH₄溶液(C=0.3mol/L)逐滴加入到混合溶液中,搅拌反应24h,还原得到Ni和还原氧化石墨烯(rGO)。用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中性,再将黑色沉淀分散于45ml去离子水中,得到Ni-rGO的水溶液。

[0041] 步骤三、将15mg HAuCl₄·3H₂O(m_{Au}=7.55mg)溶于10ml去离子水中制成HAuCl₄溶液。将HAuCl₄溶液逐滴滴加到步骤二制得的Ni-rGO水溶液中,超声分散10min,搅拌24h,直至Au³⁺、Ni置换完全,用去离子水彻底洗涤下层黑色沉淀至中性,再将黑色沉淀分散于45ml去离子水中,得到Ni@Au-rGO的水溶液。

[0042] 步骤四、将12mg PdCl₂(m_{Pd}=7.2mg)溶于盐酸溶液中制成H₂PdCl₄溶液(C=0.005mol/L)。将H₂PdCl₄溶液逐滴滴加到步骤三制得的Ni@Au-rGO的水溶液中。在搅拌下逐滴滴加配置好的40ml NaBH₄溶液(C=0.1mol/L),超声分散20min,搅拌24h,直至Pd²⁺完全被还原,得到Ni@Au@Pd-rGO的水溶液。将Ni@Au@Pd-rGO的水溶液过滤洗涤至中性,冷冻干燥,即得到具有三层核壳结构的纳米粒子催化剂Ni@Au@Pd-rGO。

[0043] 实施例2

[0044] 1) 配制2.0mol/L的氢氧化钾溶液500ml,配制2.0mol/L的氢氧化钾和1.0mol/L的乙醇溶液500ml。

[0045] 2) 以985 μ l乙醇为溶剂,15 μ l Nafion溶液为粘结剂,将2mg Ni@Au@Pd-rGO催化剂配成2mg/ml的分散液,超声分散。

[0046] 3) 取10 μ l的分散液滴在旋转圆盘电极(圆盘面积为0.25cm²)上,在2.0mol/L的氢氧化钾溶液中,N₂吹扫30min后,进行循环伏安扫描(CV)。待CV曲线稳定后,溶液更换为2.0mol/L的氢氧化钾和1.0mol/L的乙醇溶液,N₂吹扫30min后,用循环线性伏安法测定Ni@Au@Pd-rGO催化剂对乙醇氧化(EOR)的催化性能,扫描范围为-0.9-0.2V vs.Hg/HgO。从图3中可以看出,具有三层核壳结构纳米粒子催化剂Ni@Au@Pd-rGO在催化乙醇氧化时的起始位点在-0.5V vs.Hg/HgO,峰值电流为33.31mA/cm²。图4与图3测试趋势一致。这表明以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂有较好的乙醇氧化(EOR)催化性能。

[0047] 实施例3

[0048] 1) 以正丙醇为溶剂,分散质量分数为3.5%的非贵金属催化剂(催化剂与离子交联聚合物的比例为7:3),超声分散。将分散液均匀喷涂于碳纸上,作为DEFC的阴极。

[0049] 2) 以正丙醇为溶剂,分散具有核壳结构纳米粒子催化剂Ni@Au@Pd-rGO,以5%的聚四氟乙烯(PTFE)为粘结剂(Ni@Au@Pd-rGO与PTFE的质量比为9:1),超声分散。将分散液均匀喷涂于碳布上,质量分数为0.5mg Pd/cm²,作为DEFC的阳极。

[0050] 3) 将石墨流场板,阳极碳布,质子交换膜,阴极碳纸组装成DEFC电池,与燃料电池测试系统(Arbin BT2000)连接,进行对DEFC电池性能测试。阳极燃料为6.0mol/L的氢氧化钾和3.0mol/L的乙醇溶液,阴极气体为氧气。在80℃时对DEFC进行电压电流测试。从图5中可以看出,在80℃时,碱性介质中DEFC的开路电压为0.61V,峰值功率密度为126.46mW/cm²。这表明以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂是较好的DEFC阳极催化剂。

[0051] 实施例4

[0052] 1) 配制0.1mol/L的氢氧化钾溶液500ml。

[0053] 2) 以985 μ l乙醇为溶剂,15 μ l Nafion溶液为粘结剂,将2mg Ni@Au@Pd-rGO催化剂配成2mg/ml的分散液,超声分散。

[0054] 3) 取10 μ l的分散液滴在旋转圆盘电极(圆盘面积为0.25cm²)上,在0.1mol/L的氢氧化钾溶液中,O₂吹扫60min后,进行循环伏安扫描(CV),如图6所示。待CV曲线稳定后,用线性伏安法测定Ni@Au@Pd-rGO催化剂对氧还原反应(ORR)的催化性能,扫描范围为-0.9-0.2V vs.Hg/HgO。从图7中可以看出,具有三层核壳结构纳米粒子催化剂Ni@Au@Pd-rGO在催化氧还原反应(ORR)时的起始位点在0.013V vs.Hg/HgO,极限电流为0.46mA/cm²。这表明以还原氧化石墨烯为载体的Ni@Au@Pd三层核壳结构催化剂有较好的氧还原(ORR)催化性能。

[0055] 实施例5

[0056] 1) 使用JEOLJEM-4000FX型投射电镜进行TEM测试。取一定量的Ni@Au@Pd-rGO溶于乙醇中,配制成适宜浓度的分散液,超声分散30min。取一滴分散液滴于铜栅上,静置24h后,进行TEM测试。图1为TEM测试图。TEM测试可以用来表征样品的形貌及尺寸。

[0057] 2) 使用日本理学电机公司生产的D/max- γ B型X射线衍射仪进行XRD测试。图2为XRD测试图。XRD测试可以用来分析样品的组成和结构。

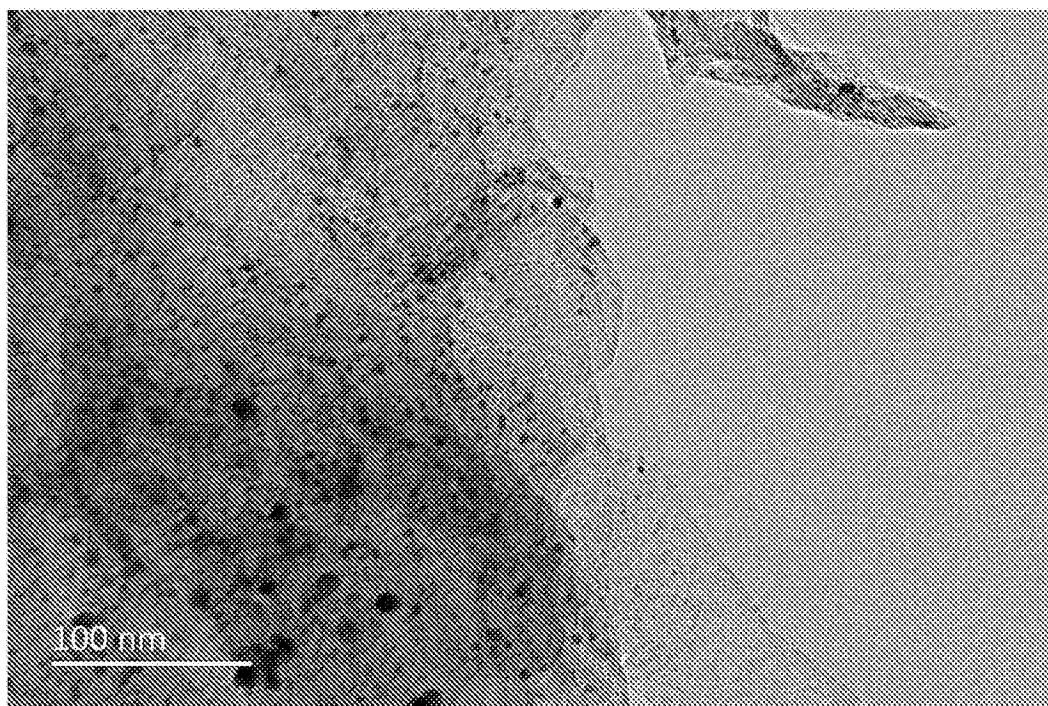


图1

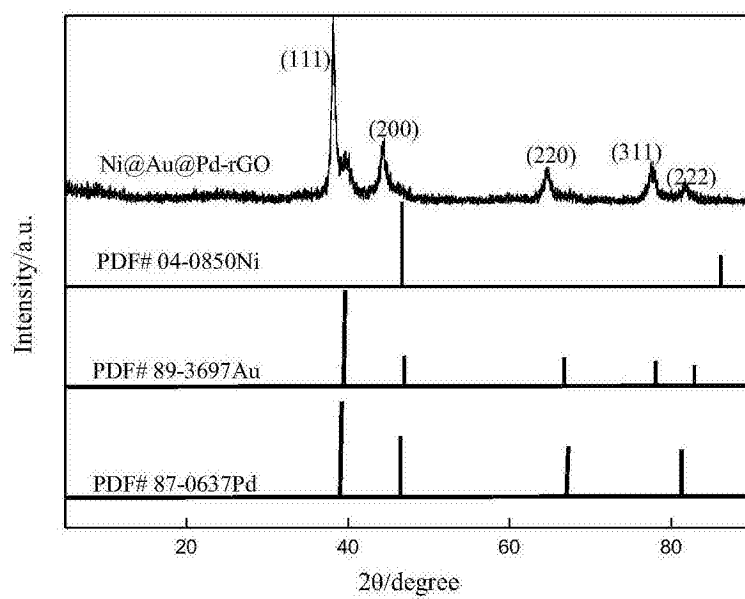


图2

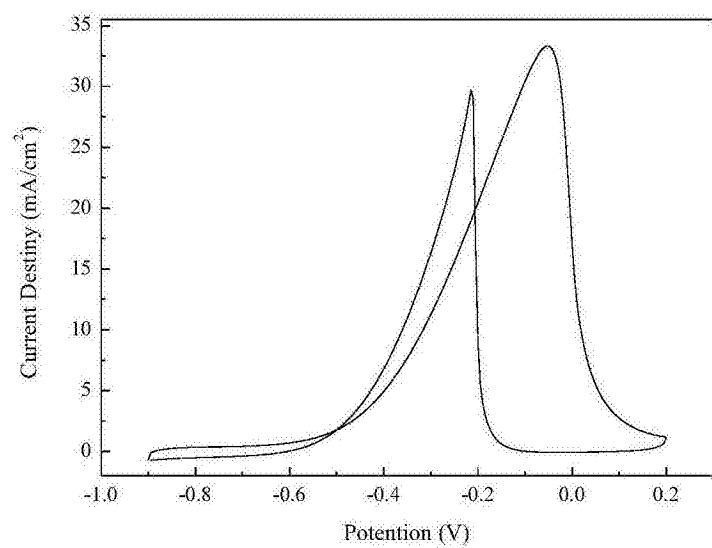


图3

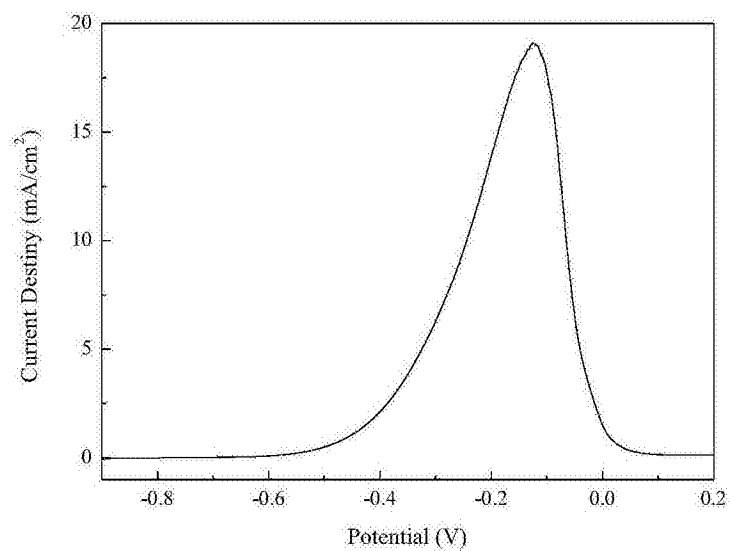


图4

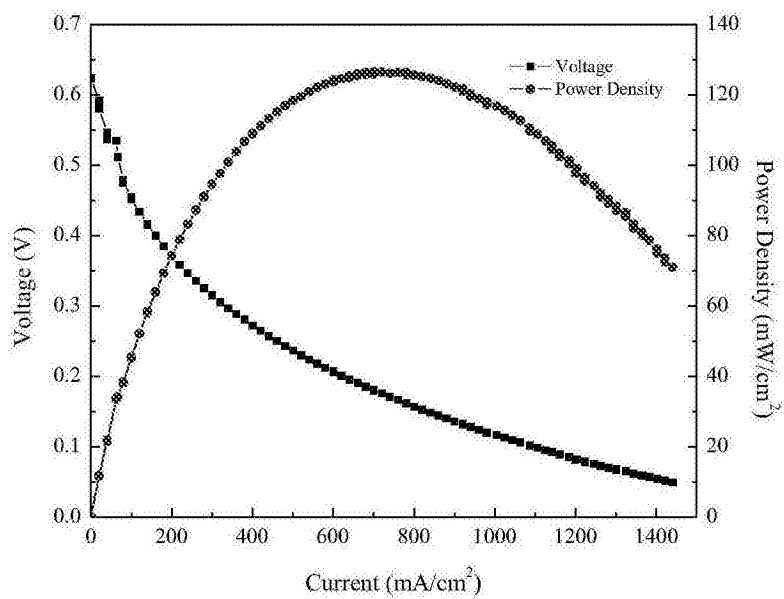


图5

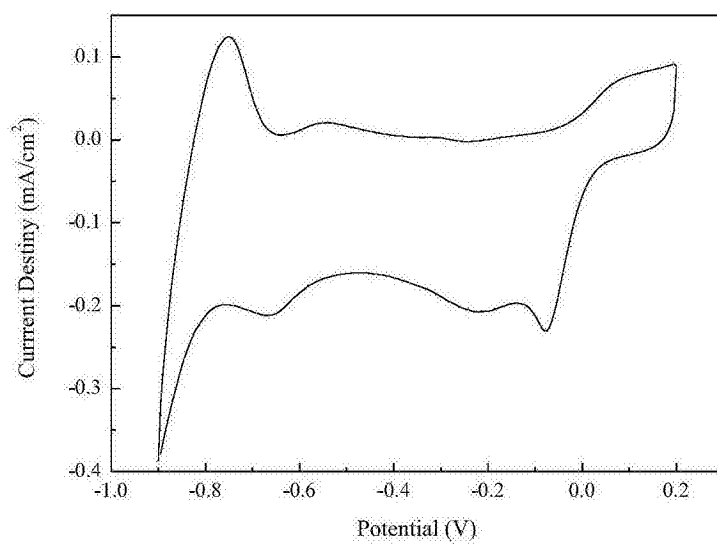


图6

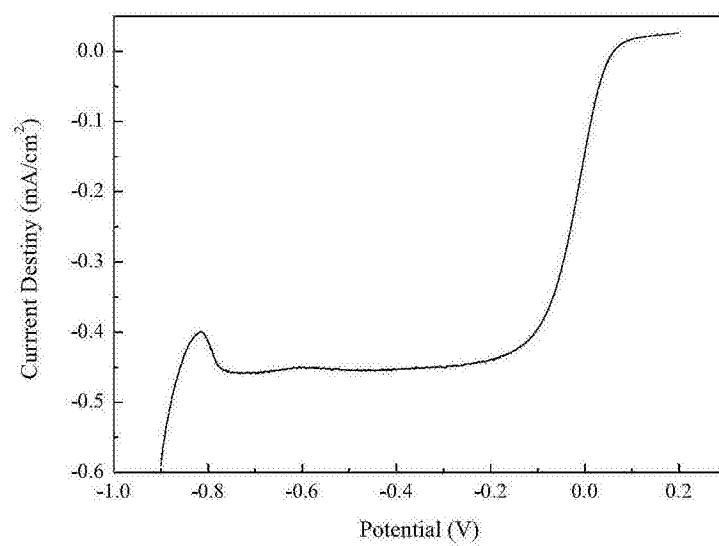


图7