



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106925771 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201710148338.5

H01M 4/92(2006.01)

(22)申请日 2017.03.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106925771 A

CN 101607202 A, 2009.12.23, 权利要求1.

CN 106378153 A, 2017.02.08, 全文.

CN 101734614 A, 2010.06.16, 全文.

CN 102151528 A, 2011.08.17, 全文.

CN 1674329 A, 2005.09.28, 全文.

JP 2003213311 A, 2003.07.30, 全文.

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 中国科学技术大学先进技术研究院

地址 230088 安徽省合肥市望江西路5089号

Qiang Yuan 等.Seed Displacement, Epitaxial Synthesis of Rh/Pt Bimetallic Ultrathin Nanowires for Highly Selective Oxidizing Ethanol to CO₂.《Chem.Mater》.2010,第2395-2402页.

(72)发明人 叶春苗 李衍 黄宏文 曾杰

Qiang Yuan 等.Seed Displacement, Epitaxial Synthesis of Rh/Pt Bimetallic Ultrathin Nanowires for Highly Selective Oxidizing Ethanol to CO₂.《Chem.Mater》.2010,第2395-2402页.

(74)专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所(普通合伙) 34119

代理人 崇鑫 刘希慧

审查员 肖芳辉

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

B01J 23/656(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

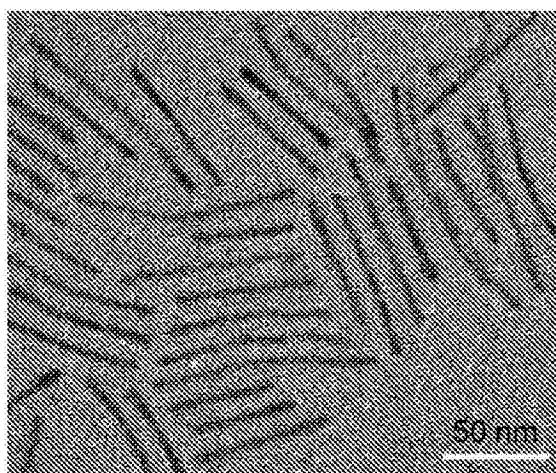
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

超细PtRh纳米线及其催化剂制备方法、应用

(57)摘要

本发明公开了超细PtRh纳米线,Rh原子均匀地掺杂在Pt超细纳米线中.本发明还公开了上述超细PtRh纳米线的制备方法.本发明还公开了一种PtRh/C金属纳米催化剂.本发明还公开了上述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法.本发明还公开了上述PtRh/C金属纳米催化剂在燃料电池阴极氧还原反应过程中作为催化剂的应用.本发明所得纳米晶体尺寸均一,分散性好,稳定性好,并且具有较高的催化反应活性。



1. 一种超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,依次将乙酰丙酮铂、乙酰丙酮铑和双十二烷基二甲基溴化铵加入油胺中进行超声处理得到混合溶液;向混合液中加入羰基钨,升温进行高温反应,冷却至室温,清洗,干燥得到超细PtRh纳米线;

高温反应的温度为175~185℃,高温反应的时间为1.5h~2.5h。

2. 根据权利要求1所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,所述超细PtRh纳米线中Rh原子均匀地掺杂在Pt超细纳米线中。

3. 根据权利要求2所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,Rh元素与Pt元素的质量比为0.7~0.9:14~15。

4. 根据权利要求1所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,乙酰丙酮铂和油胺的质量体积比以mg/mL计为28~30:4.8~5.2,乙酰丙酮铑和油胺的质量体积比以mg/mL计为2.7~3.5:4.8~5.2,双十二烷基二甲基溴化铵和油胺的质量体积比以mg/mL计为85~95:4.8~5.2,羰基钨和油胺的质量体积比以mg/mL计为9~11:4.8~5.2。

5. 根据权利要求4所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,超声处理的时间为0.4~0.6h。

6. 根据权利要求4所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,干燥的温度为75~85℃。

7. 根据权利要求1或4所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,清洗的具体操作如下:将冷却至室温后物料进行离心分离,将离心所得产物用非极性溶剂进行超声洗涤,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次。

8. 根据权利要求7所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,离心分离的转速为15000~16000转/min,离心分离的时间为5~7min。

9. 根据权利要求7所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,超声洗涤时间为1~2min。

10. 根据权利要求7所述超细PtRh纳米线的制备方法,其特征在于,非极性溶剂为己烷。

11. 一种PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,将含权利要求1-10任一项所述超细PtRh纳米线的制备方法制得的超细PtRh纳米线己烷溶液缓慢注入炭黑的己烷溶液中得到溶液A,超声处理,清洗,干燥得到PtRh/C金属纳米催化剂。

12. 根据权利要求11所述的PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,所述PtRh/C金属纳米催化剂中,Pt的质量分数为20%。

13. 根据权利要求11所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,所述超细PtRh纳米线的己烷溶液中,Pt元素的浓度为0.5~1.5mg/mL。

14. 根据权利要求11所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,炭黑的己烷溶液的浓度为0.5~1.5mg/mL。

15. 根据权利要求11所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,溶液A中,Pt元素与炭黑的质量比为0.195~0.204:0.8。

16. 根据权利要求11所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,超声时间为2~4h。

17. 根据权利要求11所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,其特征在于,干燥温度为70~90℃。

18. 根据权利要求11-17任一项所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法, 其特征在于, 清洗的具体操作如下: 将超声处理后物料进行离心分离, 将离心所得产物用极性溶剂进行超声洗涤, 重复上述离心分离和超声洗涤3次。

19. 根据权利要求18所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法, 其特征在于, 离心转速为15000~16000转/min, 离心的时间为7~10min。

20. 根据权利要求18所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法, 其特征在于, 超声洗涤时间为1~2min。

21. 根据权利要求18所述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法, 其特征在于, 极性溶剂为乙醇。

超细PtRh纳米线及其催化剂制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及贵金属纳米催化剂技术领域,尤其涉及超细PtRh纳米线及其制备方法,和PtRh/C金属纳米催化剂及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 随着全球经济的发展,人类对能源的需求与日俱增。化石能源是人类目前主要的能源来源,而大量化石能源的使用,造成了能源短缺问题及一系列的环境问题。因此,开发清洁能源刻不容缓。近年来,质子交换膜燃料电池受到各国科学家们的广泛关注。它是一种可以直接将化学能转化为电能的发电装置,具有功率密度大、能量转化效率高、绿色环保、结构简单等优点。其常用的阴极氧还原催化剂为碳载铂,其中金属铂的催化活性相对较高,但是碳载铂的稳定性有待提高,因此在限制了质子交换膜燃料电池的发展。经对现有相关材料的检索发现,设计催化剂结构及金属参杂能显著提高催化剂的稳定性和催化性能。例如,《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society,132,14364,2010)报道了在AuNi_{0.5}Fe核上生长少量原子层Pt的方法,成功地提高了催化剂的催化性能和稳定性。《德国应用化学杂志》(Angewandte chemie-international edition,46,4060,2007)报道了生长Pt纳米管和PtPd纳米管的方法,显著提高了催化剂的稳定性。到目前为止,尚未有人报导出快速制备Pt超细纳米线参杂少量Rh的方法。

发明内容

[0003] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了超细PtRh纳米线及其制备方法、PtRh/C金属纳米催化剂及其制备方法、应用,其在阴极氧还原反应中具有高活性和高稳定性,从而发挥其在质子交换膜燃料电池阴极氧还原反应中的催化优势并发掘出更广阔的应用潜能。

[0004] 本发明提出的超细PtRh纳米线,Rh原子均匀地掺杂在Pt超细纳米线中。

[0005] 优选地,Pt超细纳米线具有一维结构。

[0006] 优选地,Rh元素与Pt元素的质量比为0.7~0.9:14~15。

[0007] 本发明还提出的上述超细PtRh纳米线的制备方法,依次将乙酰丙酮铂、乙酰丙酮铑和双十二烷基二甲基溴化铵加入油胺中进行超声处理得到混合溶液;向混合液中加入羰基钨,升温进行高温反应,冷却至室温,清洗,干燥得到超细PtRh纳米线。

[0008] 优选地,乙酰丙酮铂和油胺的质量体积比(mg/mL)为28~30:4.8~5.2,乙酰丙酮铑和油胺的质量体积比(mg/mL)为2.7~3.5:4.8~5.2,双十二烷基二甲基溴化铵和油胺的质量体积比(mg/mL)为85~95:4.8~5.2,羰基钨和油胺的质量体积比(mg/mL)为9~11:4.8~5.2。

[0009] 优选地,乙酰丙酮铂和油胺的质量体积比(mg/mL)为28.8:5,乙酰丙酮铑和油胺的质量体积比(mg/mL)为3.2:5,双十二烷基二甲基溴化铵和油胺的质量体积比(mg/mL)为90:5,羰基钨和油胺的质量体积比(mg/mL)为10:5。

- [0010] 优选地,超声处理的时间为0.4~0.6h,优选为0.5h。
- [0011] 优选地,高温反应的温度为175~185℃,高温反应的时间为1.5h~2.5h。
- [0012] 优选地,高温反应的温度为180℃,高温反应的时间为2h。
- [0013] 优选地,干燥的温度为75~85℃,优选为80℃。
- [0014] 优选地,清洗的具体操作如下:将冷却至室温后物料进行离心分离,将离心所得产物用非极性溶剂进行超声洗涤,重复上述离心分离和超声洗涤3次。
- [0015] 优选地,离心分离的转速为15000~16000转/min,离心分离的时间为5~7min。
- [0016] 优选地,超声洗涤时间为1~2min。
- [0017] 优选地,非极性溶剂为己烷。
- [0018] 本发明还提出的一种PtRh/C金属纳米催化剂,其为炭黑的表面负载有上述超细PtRh纳米线,其中Pt的质量分数为20%。
- [0019] 本发明还提出的上述PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,将含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液缓慢注入炭黑的己烷溶液中得到溶液A,超声处理,清洗,干燥得到PtRh/C金属纳米催化剂。
- [0020] 优选地,含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液中,Pt元素的浓度为0.5~1.5mg/mL,优选为1mg/mL。
- [0021] 优选地,炭黑的己烷溶液的浓度为0.5~1.5mg/mL,优选为1mg/mL。
- [0022] 优选地,溶液A中,Pt元素与炭黑的质量比为0.195~0.204:0.8,优选为0.2:0.8。
- [0023] 优选地,超声时间为2~4h,优选为3h。
- [0024] 优选地,干燥温度为70~90℃,优选为80℃。
- [0025] 优选地,清洗的具体操作如下:将超声处理后物料进行离心分离,将离心所得产物用极性溶剂进行超声洗涤,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次。
- [0026] 优选地,离心转速为15000~16000转/min,离心的时间为7~10min。
- [0027] 优选地,超声洗涤时间为1~2min。
- [0028] 优选地,极性溶剂为乙醇。
- [0029] 本发明还提出的上述PtRh/C金属纳米催化剂在燃料电池阴极氧还原反应过程中作为催化剂的应用。
- [0030] 上述Pt为铂元素,Rh为铑元素,C为炭黑。
- [0031] 本发明将Rh原子均匀地参杂在一维的Pt超细纳米线中,构建出一种PtRh/C金属纳米催化剂,既成功合成了一维材料,提高了催化剂的原子利用率;又基于Rh原子在Pt纳米线中的高分散性而具有较强的金属相互作用,使所得PtRh/C纳米催化剂在在阴极氧还原反应中具有很高的催化活性和催化稳定性。
- [0032] 将本发明所得PtRh/C金属纳米催化剂与美国JohnsonMattney公司生产的商用催化剂Pt/C进行对比,本发明的PtRh/C金属纳米催化剂的质量活性提高了约8倍,面积活性提高了约5倍,而且稳定性显著提高。因此,在质子交换膜燃料电池催化技术领域具有广阔的应用前景。

附图说明

- [0033] 图1为本发明实施例4所得超细PtRh纳米线的透射电子显微镜像。

[0034] 图2为本发明实施例4所得超细PtRh纳米线的高倍透射电子显微镜像。

[0035] 图3为本发明实施例4所得超细PtRh纳米线的原子分辨率扫描透射电子显微镜高角环形暗场像。

[0036] 图4为本发明实施例4所得单个超细PtRh纳米线的扫描透射电子显微镜-元素线扫描。

[0037] 图5为本发明实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂的透射电子显微镜像。

[0038] 图6为本发明实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂与对比样品在电位为0.9V时的质量活性图。

[0039] 图7为本发明实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂与对比样品在电位为0.9V时的面积活性图。

[0040] 图8为本发明实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂与对比样品在电位为0.9V时的稳定性图。

具体实施方式

[0041] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0042] 实施例1

[0043] 本发明提出的一种超细PtRh纳米线的制备方法,依次将乙酰丙酮铂、乙酰丙酮铑和双十二烷基二甲基溴化铵加入油胺中进行超声处理得到混合溶液;向混合液中加入羰基钨,升温进行高温反应,冷却至室温,清洗,干燥得到超细PtRh纳米线。

[0044] 本发明提出的一种PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,将含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液缓慢注入炭黑的己烷溶液中得到溶液A,超声处理,清洗,干燥得到PtRh/C金属纳米催化剂。

[0045] 实施例2

[0046] 本发明提出的一种超细PtRh纳米线的制备方法,依次将乙酰丙酮铂、乙酰丙酮铑和双十二烷基二甲基溴化铵加入油胺中超声处理0.4h得到混合溶液,乙酰丙酮铂和油胺的质量体积比(mg/mL)为30:4.8,乙酰丙酮铑和油胺的质量体积比(mg/mL)为3.5:4.8,双十二烷基二甲基溴化铵和油胺的质量体积比(mg/mL)为95:4.8;向混合液中加入羰基钨,羰基钨和油胺的质量体积比(mg/mL)为11:4.8,升温进行高温反应,高温反应的温度为185℃,高温反应的时间为1.5hh,冷却至室温,将冷却至室温后物料进行离心分离,离心分离的转速为16000转/min,离心分离的时间为5min,将离心所得产物用非极性溶剂进行超声洗涤2min,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次,85℃干燥得到超细PtRh纳米线。

[0047] 本发明提出的一种PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,将含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液缓慢注入浓度为0.5mg/mL的炭黑的己烷溶液中得到溶液A,含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液中Pt元素的浓度为1.5mg/mL,溶液A中Pt元素与炭黑的质量比为0.195:0.8,超声处理4h,将超声处理后物料进行离心分离,离心转速为15000转/min,离心的时间为10min,将离心所得产物用极性溶剂进行超声洗涤1min,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次,70℃干燥得到Pt质量分数为20%的PtRh/C金属纳米催化剂。

[0048] 实施例3

[0049] 本发明提出的一种超细PtRh纳米线的制备方法,依次将乙酰丙酮铂、乙酰丙酮铑

和双十二烷基二甲基溴化铵加入油胺中超声处理0.6h得到混合溶液,乙酰丙酮铂和油胺的质量体积比(mg/mL)为28:5.2,乙酰丙酮铑和油胺的质量体积比(mg/mL)为2.7:5.2,双十二烷基二甲基溴化铵和油胺的质量体积比(mg/mL)为85:5.2;向混合液中加入羰基钨,羰基钨和油胺的质量体积比(mg/mL)为9:5.2,升温进行高温反应,高温反应的温度为175℃,高温反应的时间为2.5h,冷却至室温,将冷却至室温后物料进行离心分离,离心分离的转速为15000转/min,离心分离的时间为7min,将离心所得产物用非极性溶剂进行超声洗涤1min,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次,75℃干燥得到超细PtRh纳米线。

[0050] 本发明提出的一种PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,将含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液缓慢注入浓度为1.5mg/mL的炭黑的己烷溶液中得到溶液A,含上述超细PtRh纳米线的己烷溶液中Pt元素的浓度为0.5mg/mL,溶液A中Pt元素与炭黑的质量比为0.204:0.8,超声处理2h,将超声处理后物料进行离心分离,离心转速为16000转/min,离心的时间为7min,将离心所得产物用极性溶剂进行超声洗涤2min,然后重复上述离心分离和超声洗涤3次,90℃干燥得到Pt质量分数为20%的PtRh/C金属纳米催化剂。

[0051] 实施例4

[0052] 本发明提出的一种超细PtRh纳米线的制备方法,依次将28.8mg乙酰丙酮铂、3.2mg乙酰丙酮铑和90mg双十二烷基二甲基溴化铵加入至5mL油胺中,超声处理0.5h得到混合溶液;向混合溶液中加入10mg羰基钨,升温至180℃进行高温反应2h,冷却至室温,以15000转/min的转速离心分离6min,将固体物料加入己烷中超声洗涤1.5min,再以15000转/min的转速离心分离6min,接着将固体物料加入己烷中,超声洗涤1.5min,然后置于烘箱中,80℃干燥得到超细PtRh纳米线。

[0053] 本发明提出的一种PtRh/C金属纳米催化剂的制备方法,将上述超细PtRh纳米线溶于14.3mL己烷中得到Pt元素浓度为1mg/mL的超细PtRh纳米线的己烷溶液,将超细PtRh纳米线的己烷溶液注入57mL浓度为1mg/mL炭黑己烷溶液中,超声处理3h,接着以15000转/min的转速离心分离6min,将固体物料加入乙醇中超声洗涤1.5min,再以15000转/min的转速离心分离6min,将固体物料加入乙醇中,超声洗涤1.5min,然后置于烘箱中,80℃干燥得到PtRh/C金属纳米催化剂,其中Pt的质量分数为20%。

[0054] 采用实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂对质子交换膜燃料电池阴极氧还原反应的电催化性能进行测试与比较:

[0055] 取5mg实施例4所得PtRh/C金属纳米催化剂溶于1mL水与乙醇混合溶液(水和乙醇的体积比是1:3)中,超声处理1h形成糊状物后,取一定量滴加到玻碳电极表面,晾干后再滴加15μL质量分数为0.05%的Nafion溶液,干燥后做为工作电极,在0.1mol/L的高氯酸溶液中测定它对氧气还原反应的催化活性。

[0056] 在高氯酸溶液中不断通入氧气,扫描速度为10mV/s,电极转速为16000转/min,所得催化数据如图6-8所示。如图6所示,在电位为0.9V时PtRh/C金属纳米催化剂所达到的质量活性为1.41A/mg,而商用Pt/C催化剂的质量活性仅为0.181A/mg。本发明的催化性能相比于商用Pt/C催化剂提升约8倍。

[0057] 如图7所示,PtRh/C金属纳米催化剂的面积活性比商用Pt/C催化剂提高了约5.5倍。

[0058] 如图8所示,在电位为0.9V时,商用催化剂Pt/C的质量活性在扫描过10000圈后降

低了49%，而本发明的质量活性只降低了8%，稳定性显著提高，充分显示出了PtRh/C金属纳米催化剂在阴极氧还原反应中的优势。

[0059] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

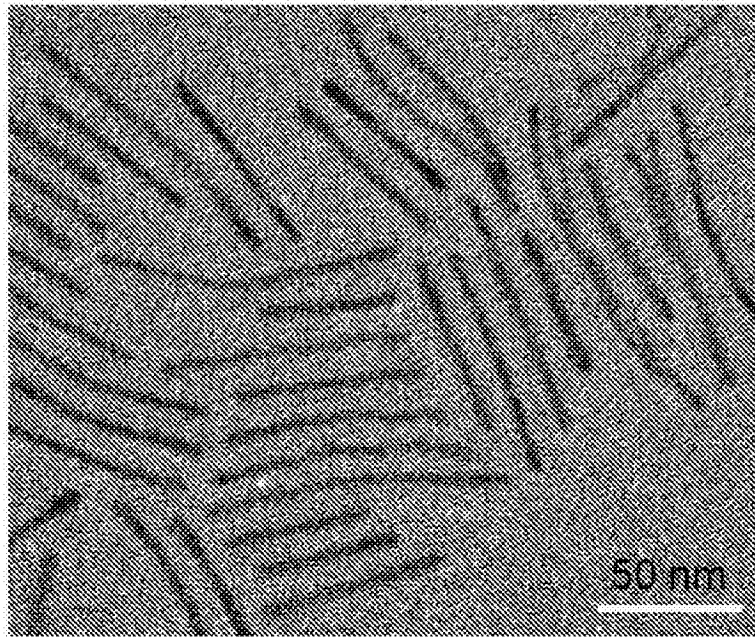


图1

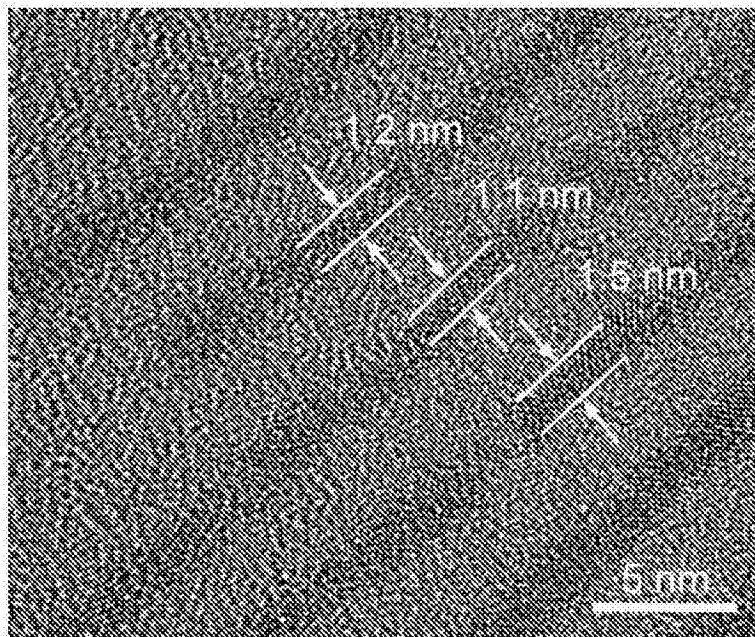


图2

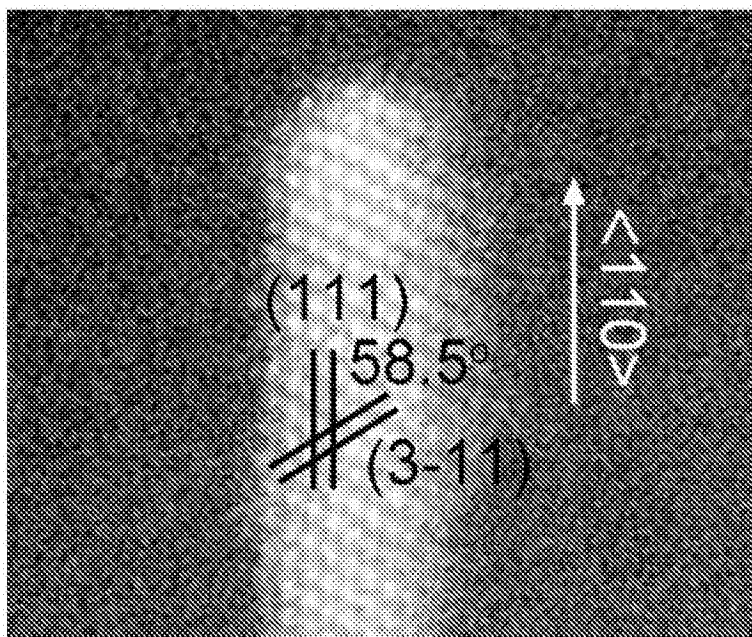


图3

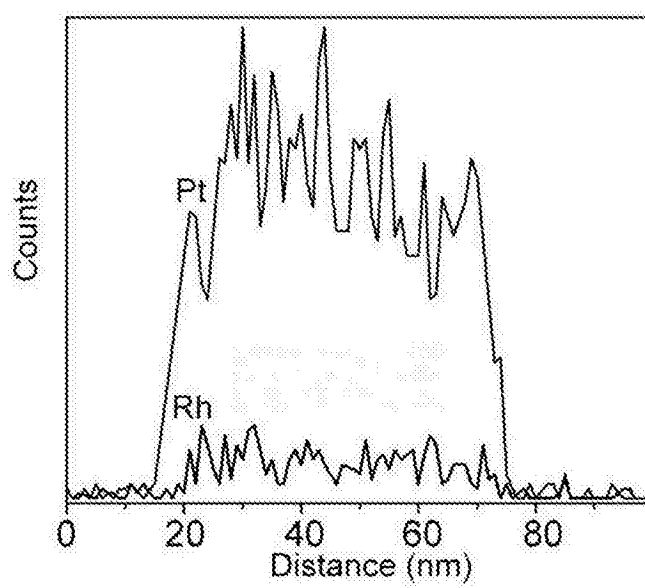


图4

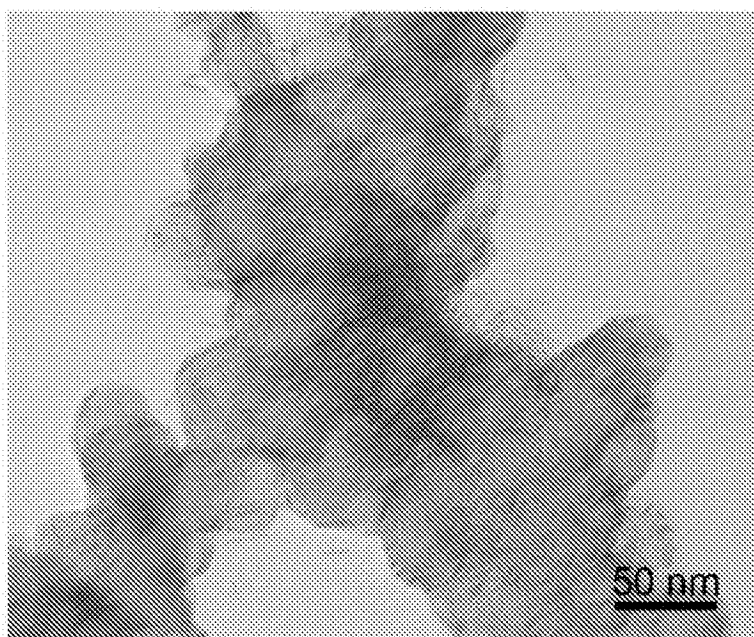


图5

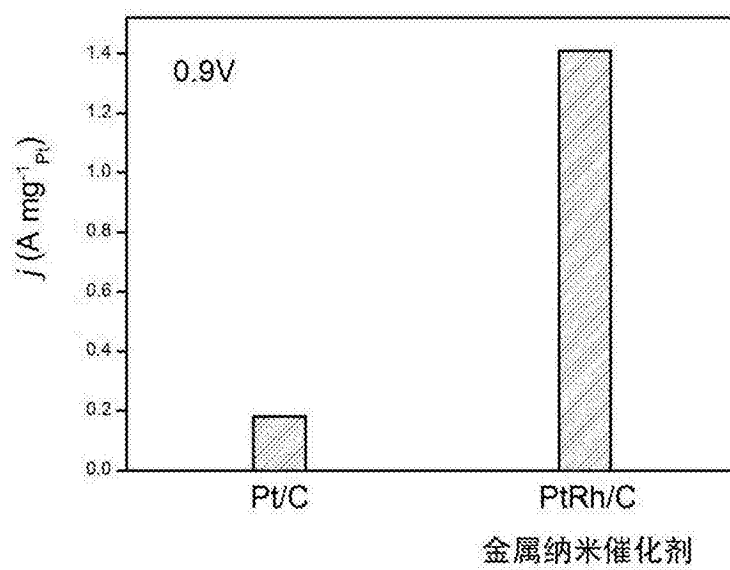


图6

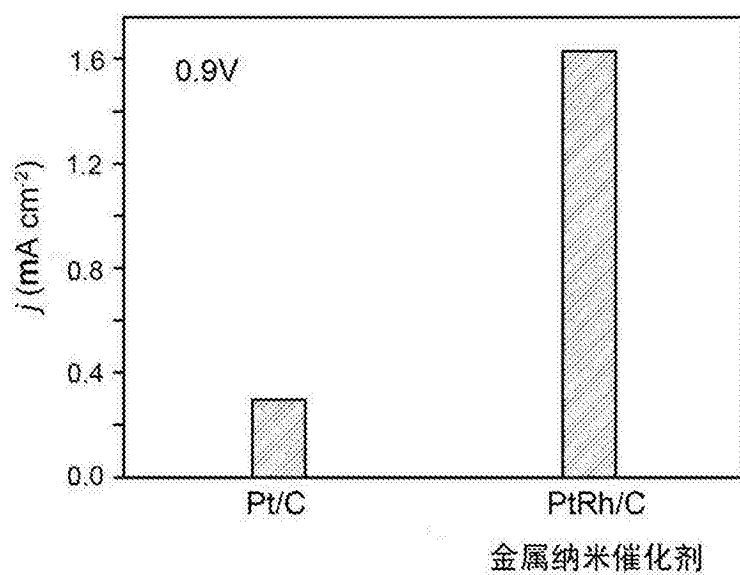


图7

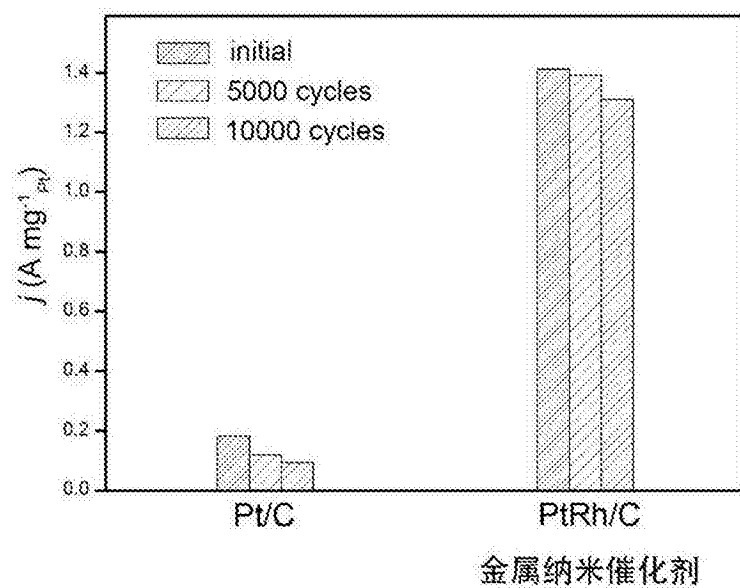


图8