

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101111337 B

(45) 授权公告日 2010. 05. 12

(21) 申请号 200580047463. 2

C22C 28/00(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/019, 734 2004. 12. 22 US

US 5700753 A, 1997. 12. 23, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 07. 30

CN 1274615 A, 2000. 11. 29, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/030010 2005. 08. 23

US 2004/0048467 A1, 2004. 03. 11, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/135396 EN 2006. 12. 21

US 6524736 B1, 2003. 02. 25, 全文.

(73) 专利权人 布鲁克哈文科学协会

US 6497970 B1, 2002. 12. 24, 全文.

地址 美国纽约州

US 6660381 B2, 2003. 12. 09, 全文.

(72) 发明人 王佳 拉多斯拉夫·R·阿季奇

审查员 陈辉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

11240

代理人 章社果 李丙林

(51) Int. Cl.

B22F 9/00(2006. 01)

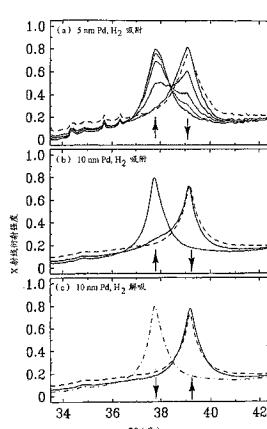
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

B22F 9/06(2006. 01)

B22F 9/16(2006. 01)

(54) 发明名称

钯和钯-合金颗粒上的氢吸附诱导的金属沉积



(57) 摘要

本发明涉及用于生产金属涂敷的钯或钯-合金颗粒的方法。该方法包括使吸附氢的钯或钯-合金颗粒与一种或多种金属盐接触，以在吸附氢的钯或钯-合金颗粒的表面上生成亚-单原子或单原子金属或金属合金涂层。本发明还涉及用于生产催化剂的方法和利用本发明的金属涂敷的钯或钯-合金颗粒来产生电能的方法。

1. 一种用于生产金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒的方法,所述方法包括使吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒与金属盐或金属盐混合物接触,以在所述吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒的表面上沉积亚 - 单原子或单原子金属涂层或亚 - 单原子或单原子金属合金涂层,由此生产金属涂敷的或金属合金涂敷的钯或钯 - 合金颗粒。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,将所述金属盐或金属盐混合物被溶解在液相中。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述金属盐或金属盐混合物是所述金属盐或金属盐混合物的水溶液形式。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒是金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒的尺寸为约 3 纳米至约 500 纳米。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒的尺寸为约 5 纳米至约 10 纳米。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒是金属涂敷的钯或钯 - 合金微米颗粒。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述金属涂敷的钯或钯 - 合金微米颗粒的尺寸为约 500 纳米至约 10 微米。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用单金属盐来沉积亚 - 单原子或单原子金属涂层。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,在所述金属盐和所述亚 - 单原子或单原子金属涂层中的所述金属是过渡金属。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述过渡金属是铂。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括将所述金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒结合于载体。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述载体是导电的。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述载体是碳黑、石墨化碳、石墨或活性炭。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒的表面上的金属连接配体或表面活性剂。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒是通过将钯或钯 - 合金底物颗粒暴露于氢而形成的。
17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中,所述钯或钯 - 合金底物颗粒在被暴露于氢时,所述钯或钯 - 合金底物颗粒不与所述金属盐或金属盐混合物接触。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,所述钯或钯 - 合金底物颗粒和所述吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒被结合于载体。
19. 根据权利要求 16 所述的方法,其中,所述钯或钯 - 合金底物颗粒在被暴露于氢时,所述钯或钯 - 合金底物颗粒与所述金属盐或金属盐混合物接触。
20. 根据权利要求 19 所述的方法,进一步包括在所述金属盐或金属盐混合物接触所述吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒之后,使所述氢吸附的底物颗粒和金属盐或金属盐混合物另外暴露于氢。

21. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中, 使所述钯或钯 - 合金底物颗粒暴露于氢达到足以使 PdH_x 中的 x 值变为约 0.6 的时间。

22. 一种用于生产金属涂敷的钯颗粒的方法, 所述方法包括使吸附氢的钯颗粒与金属盐或金属盐混合物接触, 以在所述吸附氢的钯颗粒表面上沉积亚 - 单原子或单原子金属涂层或亚 - 单原子或单原子金属合金涂层, 由此生产金属涂敷的或金属合金涂敷的钯颗粒。

23. 一种用于生产金属涂敷的钯 - 合金颗粒的方法, 所述方法包括使吸附氢的钯 - 合金颗粒与金属盐或金属盐混合物接触, 以在所述钯 - 合金颗粒的表面上沉积亚 - 单原子或单原子金属涂层或亚 - 单原子或单原子金属合金涂层, 由此生产金属涂敷的或金属合金涂敷的钯 - 合金颗粒。

24. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中, 在所述金属涂敷的钯 - 合金颗粒中的所述钯 - 合金包括钯与一种或多种构成合金的金属的均相组合。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中, 在所述金属涂敷的钯 - 合金颗粒中的所述钯 - 合金包括钯与一种构成合金的金属的均相。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 所述构成合金的金属是过渡金属。

27. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中, 所述过渡金属是 3d 过渡金属。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中, 所述 3d 过渡金属是镍、钴、铁、金或其组合。

29. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中, 在所述金属涂敷的钯 - 合金颗粒中的所述钯 - 合金包括钯与一种或多种构成合金的金属的多相, 条件是所述钯 - 合金中的某些钯组分被结合至所述亚 - 单原子或单原子金属或金属合金涂层。

30. 根据权利要求 29 所述的方法, 其中, 所述多相包括涂敷有钯外壳的一种或多种构成的合金的金属内核。

31. 一种用于产生电能的方法, 所述方法包括 :

(i) 使燃料电池的氧还原阴极与氧接触, 其中所述氧还原阴极包括结合于导电载体的铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金颗粒;

其中所述铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金颗粒通过包括以下步骤的方法进行生产: 使吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒与铂盐或铂盐和一种或多种非铂金属盐的混合物接触, 以在所述钯或钯 - 合金颗粒的表面上沉积亚 - 单原子或单原子铂涂层或亚 - 单原子或单原子铂合金涂层, 由此生产铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金颗粒; 以及

(ii) 使所述燃料电池的阳极与燃料源接触; 其中使所述氧还原阴极与所述阳极电性接触; 而所述氧还原阴极和所述阳极通过与质子传导介质的相互接触而处于化学接触。

32. 根据权利要求 31 所述的方法, 其中, 所述铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金颗粒是铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其中, 所述铂涂敷或铂合金涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒的尺寸为约 5 纳米至约 10 纳米。

34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中, 所述燃料源是氢。

35. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中, 所述燃料源是醇。

36. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中所述醇是甲醇。

37. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中, 所述燃料源是汽油重整产物。

钯和钯 - 合金颗粒上的氢吸附诱导的金属沉积

[0001] 本发明是由美国能源部授予的合同号为 DE-AC02-98CH10886 的政府资助下完成的。政府享有本发明的某些权利。

技术领域

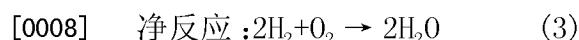
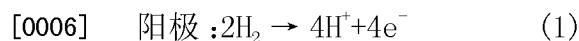
[0002] 本发明涉及一种用于生产例如在燃料电池中作为氧 - 还原电催化剂很有用的金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒的方法。本发明尤其涉及用于生产具有低铂负载量同时具有高催化活性的铂表面单层纳米颗粒复合物的方法。

背景技术

[0003] “燃料电池”是一种能够将化学能转化成电能的装置。在典型的燃料电池中，气态燃料如氢被供应到阳极（负极），而氧化剂如氧被供应到阴极（正极）。在阳极，燃料的氧化导致电子从该燃料释放到连接阳极和阴极的外电路中。由此，氧化剂利用被氧化的燃料提供的电子在阴极被还原。通过离子流过允许电极之间可以发生化学相互作用的电解质而完成整个电回路。电解质通常是将阳极和阴极室分开且也是电绝缘的质子传导聚合物膜形式。这样的质子传导膜的一个众所周知的实例是NAFION®。

[0004] 尽管具有与典型电池类似的组件和特征，但是燃料电池在多个方面还是不相同的。电池是一种能量储存装置，其可利用的能量是由储存在电池自身之中的化学反应物的量所决定的。当所储存的化学反应物被耗尽时，电池将停止产生电能。相反，燃料电池是一种能量转换装置，理论上讲，只要向电极供应燃料和氧化剂，它就具有产生电能的能力。

[0005] 在典型的质子交换膜 (PEM) 燃料电池中，氢被供给阳极而氧被供给阴极。氢被氧化成质子，同时将电子释放到外电路中。氧在阴极被还原成还原的氧物种（物质）。质子穿过质子传导膜迁移到阴极室而与还原的氧物种反应生成水。在典型的氢 / 氧燃料电池中的反应如下：



[0009] 在许多燃料电池系统中，氢燃料是通过将基于烃的燃料如甲烷或含氧的烃类燃料如甲醇以称为“重整 (reforming)”的过程转化成氢而生产的。重整过程通常涉及甲烷或甲醇与水的反应以及应用热来生产氢连同副产物二氧化碳和一氧化碳。

[0010] 其它燃料电池（称为“直接”或“非重整”燃料电池）直接氧化高氢含量的燃料，而无需通过重整过程将氢首先分离出来。例如，自上世纪 50 年代以来，已经知道低级伯醇，特别是甲醇可以被直接氧化。因此，人们做出了大量的努力以开发所谓的“直接甲醇氧化”燃料电池，因为这种电池具有绕过重整步骤的优点。

[0011] 为了使燃料电池中的氧化和还原反应以有用的速率和所需的电势进行，需要使用电催化剂。电催化剂是促进电化学反应速率的催化剂，因此，允许燃料电池在较低的超电势下工作。因此，在没有电催化剂的情况下，将发生典型的电极反应，如果一点也没有，则仅在

极高的超电势下发生反应。由于铂的高催化特性，负载铂和铂合金物质优选作为燃料电池阳极和阴极中的电催化剂。

[0012] 然而，铂是价格高得惊人的贵金属。事实上，利用当前最先进的电催化剂所需的铂加载量对于燃料电池的商业化可靠的大规模生产来说，成本仍然太高。

[0013] 因此，一些研究集中在通过将铂与成本较低的金属结合来降低燃料电池阴极和阳极中的价格高昂的铂量。例如，Adzic 等人的美国专利 6,670,301B2 涉及通过自发过程在钌纳米颗粒上沉积铂的超薄层。铂涂敷的钌纳米颗粒在燃料电池中作为耐受一氧化碳的阳极电催化利很有用。还可参见：Brankovic, S. R 等人，“Pt Submonolayers On Ru Nanoparticles--A Novel Low Pt Loading, High CO Tolerance Fuel Cell Electrocatalyst”，*Electrochim. Solid State Lett.*, 4, p. A217 (2001)；和 Brankovic, S. R 等人，“Spontaneous Deposition Of Pt On The Ru(0001) Surface”，*J. Electroanal. Chem.*, 503 :99 (2001)，也公开了在钌纳米颗粒上的铂单层。

[0014] 用于在钯纳米颗粒上沉积铂的原子单层的方法最近已有报道，参见 J. Zhang 等人，“Platinum Monolayer Electrocatalysts For O₂ Reduction :Pt Monolayer On Pd(111) And On Carbon-Supported Pd Nanoparticles”，*J. Phys. Chem. B.*, 108 :10955 (2004)。Zhang 等人公开的方法涉及首先将欠电位沉积的金属如铜的原子单层电沉积到钯纳米颗粒上。电沉积后与铂盐溶液接触，以引发铜原子单层被铂单层的自发氧化还原置换。

[0015] Zhang 等人报道的铂涂敷的钯纳米颗粒，在燃料电池电催化剂中显著降低了铂加载量。另外，Zhang 等人报道的铂涂敷的钯纳米颗粒与相应的铂纳米颗粒相比，对氧的还原具有显著更高的催化活性。对于铂涂敷的钯纳米颗粒来说，认为更高的催化活性是由于铂层上的钯的协同作用的结果。

[0016] 显然，铂涂敷的钯纳米颗粒对于作为燃料电池电催化剂的主要发展方向具有巨大的前景。事实上，用除铂之外的许多其它金属（包括主族和过渡金属）涂敷的钯和钯-合金颗粒，也被预计是尤其先进的催化剂、电催化剂及其它材料。

[0017] Zhang 等人描述的用于将铂沉积到钯纳米颗粒上的方法存在若干实践应用局限。例如，Zhang 等人的方法需要将钯纳米颗粒与电极接触，以便将铜电沉积到钯纳米颗粒上。另外，Zhang 等人的方法在铂取代铜过程中会产生铜废物。

[0018] 以上描述的技术都没有公开使用例如不需要电沉积且不产生废物的方便且实用的方法而将金属层沉积到钯或钯-合金颗粒上的方法。上面述及的技术也都没有公开用于将任何大量的各种金属的原子薄层沉积到钯或钯-合金颗粒上的方便且实用的方法。

[0019] 因此，需要一种用于将任何大量的各种金属的层，特别是原子薄层沉积到钯和钯-合金颗粒上的方便且实用的方法。本发明涉及这样的方法。

发明内容

[0020] 本发明涉及用于生产金属涂覆和金属合金涂敷的钯或钯-合金颗粒的方法。更具体而言，本发明的方法涉及将金属，尤其是铂的亚-单原子和单原子层沉积到钯和钯-合金颗粒或纳米颗粒上。

[0021] 该方法包括使吸附氢的钯或钯-合金颗粒与一种或多种金属盐接触，以在所述钯或钯-合金颗粒的表面上形成亚-单原子或单原子金属涂层。

[0022] 在一个具体实施方式中,金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒是微米颗粒。优选地,该微米颗粒的尺寸为约 500nm 至约 10 μ m。

[0023] 在另一个具体实施方式中,金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒是纳米颗粒。该纳米颗粒优选具有约 3nm 至约 500nm 的尺寸。更优选地,金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒具有约 3nm 的最小尺寸和约 10nm 的最大尺寸。金属涂敷的纳米颗粒的最大尺寸优选不超过约 12nm。金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒最优选具有约 5nm 的尺寸。

[0024] 在亚 - 单原子或单原子金属 - 涂层中的金属可以是任何合适的金属,例如,主族金属、过渡金属、镧系或锕系金属。优选地,该金属是过渡金属,最值得注意的是铂。

[0025] 吸附氢的或金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒可以是未负载 (unsupported) 的,或者可替换地,结合于载体。该载体可以是任何合适的载体。当用作燃料电池电催化剂时,该载体优选是导电的。一些优选的导电载体包括碳黑、石墨化碳、石墨或活性炭。

[0026] 一个具体实施方式涉及金属涂敷的钯颗粒。该金属涂敷的钯颗粒包括一个由涂覆金属外壳的钯构成的核。

[0027] 另一个具体实施方式涉及金属涂敷的钯 - 合金颗粒。该金属涂敷的钯 - 合金颗粒包括一个由涂覆金属外壳的钯 - 合金构成的核。优选地,钯 - 合金中构成合金的组分是金属或金属的组合。更优选地,构成合金的一种金属或多种金属是过渡金属。甚至更优选地,构成合金的组分是一种或多种 3d 过渡金属,即,从钪 (Sc) 开始的过渡金属行。甚至更优选地,构成合金的组分是镍 (Ni)、钴 (Co)、铁 (Fe) 或其任意组合。金 (Au) 或其与其它金属尤其是 Ni、Co 和 Fe 的组合是其它优选的构成合金的组分。

[0028] 在一个具体实施方式中,在金属涂敷的钯 - 合金颗粒中的钯 - 合金核包括均相 (同种类) 钯 - 金属合金组分。

[0029] 在另一个具体实施方式中,钯 - 合金核包括多相 (不同种类) 钯合金组分。具有多相钯金属合金组分的钯 - 合金颗粒的实例是任何涂敷有钯外壳的非钯金属内亚核 (inner sub-core)。

[0030] 如果合适,由此更深层次描述的金属涂敷的颗粒也可以具有结合或附着于表面的金属连接 (metal-bonding) 配体或表面活性剂。金属涂敷的颗粒也可以是液相中的悬浮液或分散体形式。液相可以是任何合适的液相如有机溶剂或醇。优选地,该液相是水基的。合适的水基液相的一些实例包括水和水 - 醇混合物。

[0031] 在优选的具体实施方式中,吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒是通过使钯或钯 - 合金底物颗粒暴露于氢而生产的。在一个具体实施方式中,钯或钯 - 合金底物颗粒和金属盐或金属盐混合物在钯或钯 - 合金底物颗粒被暴露于氢期间并不相接触。在另一个具体实施方式中,钯或钯 - 合金底物颗粒和金属盐或金属盐混合物在钯或钯 - 合金颗粒被暴露于氢期间相接触。

[0032] 在以上的进一步的具体实施方式中,在金属盐接触吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒之后,吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒和金属盐或金属盐混合物被进一步暴露于氢。

[0033] 优选地,在上述具体实施方式的任意一个之中,钯或钯 - 合金底物颗粒暴露于氢的时间为足以使 PdH_x 中的 x 的值变为约 0.6 (如通过 x- 射线衍射确定的)。

[0034] 本发明另外涉及用于产生电能的方法。该方法包括首先使燃料电池的氧还原阴极 (oxygen-reduced cathode) 与氧接触。该氧还原阴极含有如上所述生产且结合于导电载体

的本发明的金属涂覆的颗粒。

[0035] 用于产生电能的方法包括，其次使燃料电池的阳极与燃料源接触。该氧还原阴极与阳极电性接触，并且该氧还原阴极和阳极通过利用离子传输介质的相互接触而处于化学接触。优选地，该离子传输介质是质子传导介质 (proton-conducting medium)。

[0036] 燃料源的一些实例包括例如氢气、甲醇、甲醇重整产物、甲烷、甲烷重整产物、汽油、汽油重整产物、甲酸和乙二醇。

[0037] 作为本发明的结果，可以获得一种用于将任何大量的各种金属的层，特别是原子薄层沉积到钯和钯 - 合金颗粒或纳米颗粒上的方便且实用的方法。

附图说明

[0038] 图 1(a, b, c) 是钯颗粒作为暴露于氢中 5% 的氢的时间函数 (1a 和 1b) 以及除去氢之后 (1c) 的 X- 射线衍射强度谱图 (实线)。虚线是在没有氢的情况下获得的原始曲线。(1c) 中的点划线是在氢气压力被降低之前获得的曲线。

具体实施方式

[0039] 在一个具体实施方式中，本发明涉及一种用于生产金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒的方法。在一个优选的具体实施方式中，该金属涂层是原子薄层。

[0040] “原子薄表面层”是一种亚 - 单原子、单原子、双原子或三原子厚度或其任意组合的零价金属原子的层。金属原子的单原子厚度的层，即一个原子单层，是一个在钯或钯 - 合金颗粒表面上的致密堆积的金属原子的单层。一个原子单层的表面堆积参数为 1。

[0041] 亚 - 单原子厚度的层，即原子亚 - 单层，是没有原子单层致密 (即，不是致密堆积) 的零价金属原子的层。因此，原子亚 - 单层的表面堆积参数小于 1。例如，表面堆积参数为 0.5 表示为金属原子单层中的金属原子密度的一半。

[0042] 双原子厚度的层是指零价金属原子的双层 (两个原子厚)。三原子厚度的层是指零价金属原子的三层 (三个原子厚)。

[0043] 在优选的具体实施方式中，金属原子的原子薄层覆盖钯或钯 - 合金颗粒的整个表面。在另一个具体实施方式中，金属原子的原子薄层覆盖钯或钯 - 合金颗粒的一部分。例如，金属表面原子的原子薄层可以被表征为以单原子、双原子或三原子厚度的一些区域相互连接的岛。

[0044] 在钯或钯 - 合金颗粒表面上的金属涂层包括不同于碱金属或碱土金属的一种或多种金属。例如，该金属涂层可以是一种或多种选自主族金属、过渡金属、镧系或锕系金属的金属。当涂层中组合了两种或更多种金属时，金属涂层可以是二元、三元或四元合金或复合物。

[0045] 当本发明的方法被应用于催化剂时，金属涂层优选是任何合适的过渡金属或过渡金属合金。当本发明的方法被应用于燃料电池时，金属涂层优选是用于燃料电池催化剂的活性金属，最值得注意的是铂。更优选地，该铂是铂的原子单层或亚 - 单层。

[0046] 在一个具体实施方式中，铂的原子亚 - 单层仅仅含有铂原子而没有其它共沉积金属原子。在另一个具体实施方式中，铂原子的原子亚 - 单层包括一个或多个共沉积的另一金属的原子亚 - 单层，而形成铂 - 金属合金单层。铂 - 金属合金单层中的共沉积金属可以

是例如主族金属、过渡金属、镧系或锕系金属。与纯铂单层相比，铂 - 金属合金单层中的共沉积金属可以提供以下优点：例如进一步降低铂的加载量、减少催化剂中毒和 / 或增强催化活性。

[0047] 对铂 - 金属合金单层中的共沉积金属与铂的比率并没有特别限制。例如，铂 - 金属合金单层可以是根据化学式 M_xPt_{1-x} 的二元合金，其中 M 是上述金属的任一种，而 x 为在约 0.01 至 0.99 之间的任意值。

[0048] 另外，铂 - 金属合金单层可以是三元、四元或更高的合金。例如，铂 - 金属合金单层可以是分别根据化学式 $M_xN_yPt_{1-x-y}$ 或 $M_xN_yT_zPt_{1-x-y-z}$ 的三元或四元合金，其中 M、N 和 T 独立地为上述金属的任一种，而 x、y 和 z 的总和为在约 0.01 至 0.99 之间的任意值。

[0049] 金属涂敷的钯和钯 - 合金颗粒可以具有多种形态的任一种。例如，该颗粒可以近似地是球形、正八面体形 (cubo octahedral)、棒形、立方形、锥形、无定形等。

[0050] 金属涂敷的钯和钯 - 合金颗粒也可以是多种排列中的任一种。例如，这些颗粒可以是团块、胶束、有序阵列、作为主体如沸石或图案化聚合物中的客体等。

[0051] 金属涂敷的钯和钯 - 合金颗粒的尺寸取决于应用，因此，对其没有特别的限制。例如，在一个具体实施方式中，颗粒的尺寸为几纳米至几百纳米，即纳米颗粒。在另一个具体实施方式中，颗粒的尺寸的范围为几百纳米至几十或几百微米，即微米颗粒。在又一具体实施方式中，颗粒的尺寸范围为几百微米至几毫米。

[0052] 当将金属涂敷的颗粒作为多相催化剂应用时，颗粒的尺寸可以是在几纳米到几毫米之间的任意值。例如，作为催化剂，颗粒的最小尺寸优选为 1 微米，更优选为 500 纳米，更优选为 100 纳米，甚至更优选为 10 纳米。颗粒的最大尺寸优选为 1 毫米，更优选为 500 微米，更优选为 100 微米，甚至更优选为 10 微米。

[0053] 当将本发明的金属涂敷的颗粒作为氧还原电催化剂应用时，如在燃料电池中，该金属涂敷的颗粒优选是纳米颗粒。对于燃料电池而言，颗粒的尺寸很关键。随着颗粒尺寸的降低，颗粒越来越倾向于易于氧化。另一方面，随着颗粒尺寸的增大，颗粒的表面积降低。表面积降低会导致催化活性和效率随之降低。

[0054] 因而，当指定作为燃料电池催化剂时，金属涂敷的纳米颗粒的最小尺寸为约 3nm。更优选地，金属涂敷的纳米颗粒的最小尺寸为约 5nm。金属涂敷的纳米颗粒的最大尺寸优选为约 500nm，更优选地，最大尺寸为 100nm，甚至更优选地最大尺寸为约 50nm，并且最优选最大尺寸为约 10nm。

[0055] 因此，在一个具体实施方式中，金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒的最小尺寸为约 3nm，而最大尺寸为约 10nm。金属涂敷的钯或钯 - 合金纳米颗粒的最大尺寸优选不大于约 12nm。金属涂敷的纳米颗粒最优选的尺寸为约 5nm。

[0056] 一个具体实施方式涉及金属涂敷的钯颗粒。这些金属涂敷的钯颗粒包含由处于零价氧化态的钯原子构成的核。该钯核来自吸附氢的钯颗粒。因此，该核还可以包括氢或氢化物原子。该钯核涂覆有金属外壳。

[0057] 另一具体实施方式涉及金属涂敷的钯 - 合金颗粒。该金属涂敷的钯 - 合金颗粒包含由钯 - 合金构成的核。该钯 - 合金核来自吸附氢的钯 - 合金颗粒，因此，该核还可以包括氢或氢化物原子。钯 - 合金核由零价钯和构成合金的组分构成。该钯 - 合金核涂覆有金属外壳。

[0058] 钯 - 合金核中构成合金的组分可以是能够与钯结合且不包括钯的任何一种化学物质或多种化学物质。例如，构成合金的组分可以是碳、硅、氧化硅、氧化铝、金属、聚合物或聚合物终产物、树形化合物、基于天然的产物如纤维素等。

[0059] 优选地，钯 - 合金核中构成合金的组分是不包括钯的金属或金属的组合。例如，钯 - 金属合金中的金属可以是碱金属、碱土金属、主族金属、过渡金属、镧系或锕系金属。

[0060] 更优选地，钯 - 合金核中构成合金的一种金属或多种金属是过渡金属。甚至更优选地，构成合金的组分是一种或多种 3d 过渡金属，特别是镍 (Ni)、钴 (Co)、和 / 或铁 (Fe)。金 (Au)，或其与其它金属特别是 Ni、Co 和 Fe 的组合是其它优选的构成合金的组分。

[0061] 金属涂敷的钯 - 合金颗粒中的钯 - 合金核可以是均相形式。均相钯 - 合金组合物是钯和构成合金的组分均匀分布整个核中的形式。均相钯 - 合金组合物的一些实例包括：50 : 50Pd-Ni, 80 : 20Pd-Ni, 40 : 60Pd-Ni, 60 : 40Pd-Co, 30 : 70Pd-Co, 70 : 30Pd-Fe, 60 : 20 : 20Pd-Ni-Co, 40 : 40 : 20Pd-Ni-Fe, 90 : 5 : 5Pd-Fe-Co, 60 : 20 : 10 : 10Pd-Ni-Co-Fe, 50 : 50Pd-Au 和 80 : 20Pd-Au 组合物。

[0062] 可替换地，钯 - 合金核是多相形式。多相钯 - 合金组合物是钯和构成合金的组分以不同组成，即非均匀地分布于该钯 - 合金核中的形式。在这样的情况下，钯 - 合金核表面上有钯。

[0063] 例如，多相钯 - 合金核可以具有与单个钴或碳颗粒在整个核内相互混杂的单个钯颗粒；或者可替换地，例如，具有被钯外壳包围的碳、钴、镍、铁、铜、钌、金或银亚核。多相钯 - 合金组合物的一些其它实例包括在硅、氧化硅、氮化硅、氧化钛、氧化铝、氧化铁、金属盐、胶乳、碳等的亚核上的钯外壳。

[0064] 另外，钯 - 合金核可以具有均相组分和多相组分的组合。这样的钯 - 合金核的实例是包含涂覆有钯金属外壳的钯 - 金属合金的均相亚核的钯 - 合金核。这样的钯 - 合金核的另一个实例是包含结合一个或多个钯中间层的钯 - 金属合金的均相的钯 - 合金核。

[0065] 本发明的方法需要使吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒与合适的金属盐或合适金属盐的组合接触，以沉积零价金属原子的金属涂层。当使用单一金属盐时，含有该金属盐的相应金属的金属涂层被沉积在吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒的表面上。

[0066] 实际上，含有合适金属的任何金属盐（如上所述）都可以用于沉积金属涂层。金属盐可以是例如任何合适金属的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、羧酸盐、胺、乙酰丙酮酸盐、草酸盐、氢氧化物、氰化物或其组合。当本发明应用于燃料电池时，金属盐优选不含有卤化物或有机组分。

[0067] 用于沉积相应金属层的合适金属盐的一些实例包括乙酰丙酮酸铂 (II)、二氨基双亚硝酸铂 (II)、氯化铂 (IV)、六羟基铂酸铂 (II)、乙酸铑 (III)、硝酸铑 (III)、硝酸铁 (III)、乙酰丙酮酸铁 (III)、硫酸铁 (II)、乙酸钴 (II)、硝酸钴 (II)、硫酸镍 (II)、硝酸镍 (II)、氰化铜 (I)、氯化铜 (II)、乙酸铜 (II)、硫酸锌、草酸锌、四氯金酸、氰化金 (I)、氯化金 (III)、硝酸镓 (III)、氯化锇 (III) 和氯化铼 (III)。

[0068] 例如，在一个具体实施方式中，吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒被暴露于含有铑盐 RhCl₃、或铱盐 IrCl₃、或钌盐 RuCl₃ 的溶液，以便分别在钯或钯 - 合金颗粒的表面上沉积 Rh、Ir 或 Ru 的原子薄层。

[0069] 在一个优选的具体实施方式中，吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒被暴露于含有铂盐

$K_2Pt(NO_2)_4$ 的溶液中,以便在钯或钯 - 合金颗粒上沉积铂的原子单层或亚 - 单层。

[0070] 可以使用两种或多种金属盐的组合或混合物以在吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒的表面上沉积金属合金涂层。金属合金涂层中的金属原子对应于金属盐组合中的金属原子。金属合金的化学计量组成由金属盐组合中使用的金属的摩尔比决定。

[0071] 例如,50%的三氟乙酸钯 (II) 和 50%的氢氧化四氨铂 (II) 的混合物可以与吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒接触,以沉积一个 $Pd_{0.5}Pt_{0.5}$ 的二元合金表面涂层。类似地,50%的氯化钌 (III) 和 50%的氢氧化四氨铂 (II) 的混合物可以与吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒接触,以沉积一个 $Ru_{0.5}Pt_{0.5}$ 的二元合金表面涂层。类似地,25%的硝酸镍 (II)、25%的硫酸铁 (II) 和 50%的四硝基铂 (II) 酸钾的混合物可以与吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒接触,以沉积一个 $Ni_{0.25}Fe_{0.25}Pt_{0.5}$ 的三元合金涂层。

[0072] 使金属盐或金属盐混合物以任何合适的方式与吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒接触。优选地,金属盐或金属盐混合物是其中浸没有吸附氢的颗粒的液相形式。该液相可以是上述的任何合适的液相。例如,金属盐可以被溶解于水中而形成水溶液。

[0073] 可替换地,金属盐是含金属离子的蒸汽或等离子体的形式。当接触吸附氢的钯或钯 - 合金颗粒时,蒸汽状金属离子被还原地沉积在钯或钯 - 合金颗粒的表面上。

[0074] 吸附氢的钯和钯 - 合金颗粒通过任何合适的方法生产。在一个优选的具体实施方式中,吸附氢的钯和钯 - 合金颗粒是通过将钯和钯 - 合金底物颗粒暴露于氢而制备的。当钯或钯 - 合金底物颗粒被暴露于氢时,它们就会在离解过程中吸附氢。

[0075] 钯或钯 - 合金底物颗粒可以通过任何合适的方法被暴露于氢。例如,在一个具体实施方式中,当直接暴露于氢气气流时,钯或钯 - 合金底物颗粒是固体形式,可选地负载于载体上。在另一个具体实施方式中,钯或钯 - 合金底物颗粒悬浮在其中鼓入氢气的液相中。

[0076] 氢源可以是纯氢气,或者可替换地,是氢气与另一种气体的混合物。例如,氢源可以是氢气和氩气的混合物或氢气和氮气的混合物。另外,所用的氢源不需要最高纯度,只要任何这样的杂质不影响所得金属涂敷的颗粒起作用。

[0077] 具体而言,已发现氧就是氢源中的一种不期望的物种,因为氧易于被所得吸附氢的钯颗粒还原。因此,优选氢源基本上不含氧。容纳钯或钯 - 合金底物的容器可以用无氧氢源或其它无氧气体冲洗,以除去这样的痕量氧。

[0078] 优选地,钯或钯 - 合金底物颗粒在标准温度和压力下被暴露于氢。然而,温度和压力以及其它参数可以根据必要或需要进行变化。例如,可以增加压力以加速氢吸附,而降低温度可以有利于氢的滞留。可替换地,可以降低压力或升高温度以促进氢从底物颗粒释放。后者氢释放的加速又可以用来加速金属涂层的沉积。

[0079] 可以使钯和钯 - 合金底物颗粒暴露于氢达任何合适的时间。例如,底物颗粒可以在氢气分压已被增加的条件下暴露达几分钟。相反,底物颗粒可以暴露于氢达几个小时或可能几天,以确保已吸附一定量的氢。

[0080] 通过 x 射线衍射已证实钯和钯 - 合金底物颗粒对氢的吸附,随着 PdH_x 中氢部分 x 的增加,经过三个结晶区。 α - 相对应于 $0 \leq x \leq 0.03$, α 和 β 相的混合物对应于 $0.3 \leq x \leq 0.58$,而 β 相对应于 $x \geq 0.58$ 。已经证实对于钯的 x 的极限值在气 / 固环境中在 100kPa 的氢气下为约 0.76。因此,在一个优选的具体实施方式中,使底物颗粒暴露于氢达到足以使 x 达到较高值例如使 x 达到约 0.6 的时间期。

[0081] 钷和钯 - 合金底物颗粒可以通过各种方式合成。本领域已知的用于合成这样的颗粒的一些方法包括液相中的还原化学方法、化学气相沉积 (CVD)、热分解、物理气相沉积 (PVD)、反应性溅射法、电沉积、激光热解和溶胶凝胶技术。

[0082] 钷和钯 - 合金底物颗粒形成金属涂敷的钯和钯 - 合金颗粒的核。因此，上面论述的关于钯和钯 - 合金核的要求也适用于钯和钯 - 合金底物颗粒。

[0083] 在一个具体实施方式中，使钯或钯 - 合金底物颗粒在金属盐或金属盐混合物存在下暴露于氢。例如，在一个具体实施方式中，钯或钯 - 合金底物颗粒在暴露于氢期间处于金属盐或金属盐混合物的溶液中。底物颗粒可以是在金属盐溶液中的悬浮液形式，或者可替换地，是浸没于金属盐溶液中的负载固体的形式。随着底物颗粒吸附氢，相应的金属涂层在底物颗粒上形成。

[0084] 当底物颗粒和金属盐在暴露于氢期间发生接触时，如上面的具体实施方式所描述的，氢不会直接还原金属盐中的金属离子。金属盐通过形成氢化钯而被间接地还原。在暴露于氢期间所使用的条件要足够温和，以排除氢直接还原金属盐。

[0085] 在另一个具体实施方式中，钯或钯 - 合金底物颗粒在不存在金属盐或金属盐混合物的情况下被暴露于氢。例如，在一个具体实施方式中，钯或钯 - 合金底物颗粒在被置于含金属盐或金属盐混合物的溶液中之前首先单独被暴露于氢。吸附氢的底物颗粒（悬浮于溶液或者固相中）随后被浸没、悬浮或混合到含金属盐或金属盐混合物的溶液中，以分别沉积相应的金属或金属合金。

[0086] 在又一个具体实施方式中，对上述两个具体实施方式进行组合。例如，在优选的具体实施方式中，钯或钯 - 合金底物颗粒在被置于含金属盐或金属盐混合物的溶液中之前首先单独被暴露于氢。悬浮于溶液中或者固相的吸附氢的底物颗粒随后被浸没、悬浮或混合到含金属盐或金属盐混合物的溶液中，以分别沉积相应的金属或金属合金。随后，吸附氢的底物颗粒和金属盐组合被暴露于另外的氢。前述具体实施方式在使用较小底物纳米颗粒（例如 3 ~ 5nm 尺寸）时是特别有用的，这是由于这样的纳米颗粒具有高分散性。高度分散的小纳米颗粒倾向于使完全的氢吸附更困难。因此，另外的氢暴露，使得这样的小纳米颗粒可以更完全地吸附氢。

[0087] 另外，最初在钯或钯 - 合金颗粒上形成的金属涂层可以起到另外的金属沉积的模板作用。另外的金属可以是与最初形成的金属涂层相同的金属或不同的金属。另外的金属可以通过本领域已知的方法沉积，例如无电沉积法和电解沉积法。可替换地，另外的金属可以利用本发明的方法通过对最初形成的金属涂层的钯颗粒进行另外的氢暴露工艺加以沉积。吸附氢的金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒由此可以用来沉积另外的金属。

[0088] 例如，在一个具体实施方式中，铂涂敷或金涂敷的钯颗粒采用本领域已知的无电方法 (electroless method) 进一步用镍或铜涂敷。在另一个具体实施方式中，将镍涂敷的钯颗粒加热到几百摄氏度，以使镍能够扩散到钯颗粒中。然后，使镍 - 钯颗粒暴露于另外的氢，随后与铂盐接触，以将铂涂层沉积到镍 - 钯颗粒上。

[0089] 通过用于另外的金属沉积的上述过程，增量生长和 / 或选择性生长钯颗粒是可能的。例如，钯和钯 - 合金纳米颗粒可以通过采用上述步骤来沉积另外的钯或钯 - 合金而生长到特定的尺寸。

[0090] 吸附氢的钯和钯 - 合金底物颗粒及其金属涂敷的对应物 (counterpart) 可以是任

何合适的形式。例如，颗粒可以是固体形式，例如粉末。该粉末可以是未负载的，或者可替换地，结合于载体上。

[0091] 载体可以是任何合适的载体。例如，载体可以是碳（炭）、氧化铝、氧化硅、氧化硅 - 氧化铝、氧化钛、氧化锆、碳酸钙、硫酸钡、沸石、间隙粘土等。

[0092] 在某些情况下，要求载体是导电的，例如，在金属涂敷的颗粒将用于燃料电池的情况。导电载体的一些实例包括碳黑、石墨化碳、石墨和活性炭。导电载体材料优选被细化。

[0093] 吸附氢的钯和钯 - 合金颗粒底物及其金属涂敷的对应物也可以悬浮或分散在液相中。该液相可以是任何合适的液相。例如，液相可以是水基的。水基液相可以完全是水，或者可替换地包括另一种合适的溶剂。例如，水基液相可以是水 - 醇混合物。

[0094] 液相可以包括有机溶剂。合适的有机溶剂的一些实例包括乙腈、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、甲苯、二氯甲烷、氯仿、己烷、甘醇二甲醚、二乙醚等。

[0095] 金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒可以在它们的表面上存在一些痕量化学物质。痕量化学物质的一些实例包括氧化物、卤素、一氧化碳等，只要这样的痕量化学物质不影响颗粒的期望应用。例如，对于燃料电池的应用而言，优选钯颗粒底物不含有表面氧化物和一氧化碳。

[0096] 如果合适，金属涂敷的钯或钯 - 合金颗粒也可以包括结合或附着至颗粒表面的任何合适的金属连接配体或表面活性剂。金属连接配体的一些实例包括磷化氢、胺和硫醇。金属连接配体的一些更具体的实例包括三烷基膦、三苯基膦及其衍生物、二膦、吡啶、三烷基胺、二胺如乙二胺四乙酸 (EDTA)、苯硫酚、烷基硫醇及其氧化烷烯 (alkyleneoxy)、氧化乙烯 (环氧乙烷) 和聚 (氧化乙烯) 衍生物等。表面活性剂的一些实例包括聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、白蛋白、聚乙二醇、十二烷基硫酸钠、脂肪酸盐等。

[0097] 在另一具体实施方式中，本发明涉及一种用于产生电能的方法。该产生电能的方法包括组合使用通常用于燃料电池中产生电能的元件，即燃料氧化阳极、氧还原阴极、质子传导介质、氧源和燃料源。氧还原阴极与阳极电性接触，阴极和阳极通过与质子传导介质的相互接触而处于化学接触。当阴极与氧气接触而阳极与燃料源接触时，就产生电能。氧还原阴极优选包含根据上述方法生产的铂涂敷的钯或钯 - 合金颗粒或纳米颗粒复合物。

[0098] 氧气可以以任何合适的形式供给氧还原阴极。例如，氧气可以以纯氧气形式供给。可替换地，氧气作为空气供给。可替换地，氧气作为氧气和一种或多种其它惰性气体的混合物供给。例如，氧气可以作为氧 - 氩或氧 - 氮混合物供给。

[0099] 一些可以想到的燃料源包括例如氢气和醇。合适醇的一些实例包括甲醇和乙醇。醇可以是未重整的或重整的。重整醇的一个实例是甲醇重整产物。其它燃料的实例包括甲烷、汽油、甲酸和乙二醇。汽油或甲烷优选被重整以产生更适合用于现有燃料电池的燃料。

[0100] 质子传导介质是一种仅传导质子而将燃料和氧气分隔开的介质。质子传导介质可以是多种合适形式的任一种，例如，液体、固体或半固体。优选的质子传导膜是全氟化聚合物NAFION®。

[0101] 阳极可以是本领域已知的任何阳极。例如，阳极可以是负载的或未负载的铂或铂合金。阳极也可以包括耐受一氧化碳的电催化剂。这样的耐受一氧化碳的阳极包括多种铂合金。Adzic 等人（美国专利 6,670,301B2）公开了一种显著耐受一氧化碳的阳极，该阳极包含钉纳米颗粒上的铂单层或亚 - 单层。将 Adzic 等人的前述专利的全部内容包括在此作

为参考。

[0102] 以下出于举例说明的目的列出了实施例,以用来描述本发明目前的最佳模式。然而,本发明的范围并不以任何方式受限于本文列出的实施例。

[0103] 实施例 1

[0104] 铂涂敷的钯纳米颗粒复合物的制备

[0105] 将 20nmol 在碳载体上的钯纳米颗粒 (10.6mg 20% wt Pd/C, 从 E-TEK 购买) 置于带有气体入口和出口的玻璃容器中。玻璃容器用氩气冲洗以除去痕量氧。然后将容器用氢气填充约 1h。分开地, 制备 1mM 的 $K_2Pt(NO_3)_4$ 水溶液并脱气。将所得的 $K_2Pt(NO_3)_4$ 水溶液加入到容器中。然后气体切换到纯氩气。对容器中的悬浮液进行超声处理, 以确保钯纳米颗粒和溶液之间的均匀接触。约 1h 后, 氢气鼓泡通过悬浮液达另 1h, 以确保所有的铂离子被完全沉积在钯纳米颗粒上。然后通过转盘电极法在 0.1M $HClO_4$ 溶液中测定氧还原活性。发现铂涂敷的纳米颗粒的催化活性与铂纳米颗粒的催化活性相同, 即使铂涂敷的纳米颗粒的铂负载量仅仅是铂纳米颗粒的三分之一。换句话说, Pt 涂敷的 Pd 纳米颗粒的 Pt 质量比活性是通常使用的 Pt/C 催化剂的三倍。

[0106] 实施例 2

[0107] 吸附氢和氢解吸的钯纳米颗粒的 X 射线衍射分析

[0108] 将 5nm 钯颗粒的氢吸附的 X- 射线衍射强度谱图示于图 1a 中。在最右边组峰的峰位置 (39.2°) 对应于吸附氢前的钯纳米颗粒的晶格间距。在最右边组峰的连续较小峰和最左边组峰的增加对应于作为暴露于氢中 5% 氢的时间的函数的钯的晶格膨胀, 即在暴露 2、4、6、8 和 10min 的时间之后。对应于暴露于氢 10min 的曲线显示在 37.8° 的单 x- 射线衍射峰 (在最左边组的峰中), 表明 β 相的氢化钯形成完成。从 39.2 到 37.8 的峰位置的偏移对应于 3.5% 的晶格膨胀, 这与 PdH_x 化学式中 $x = 0.6$ 的钯纳米颗粒对氢的最大吸附的预期值是一致的。

[0109] 将在 10nm 钯颗粒中氢吸附的 x- 射线衍射强度谱图示于图 1b 中。对于产生图 1b 所用的条件与图 1a 中所用的那些相同, 只是使用 10nm 的钯纳米颗粒代替 5nm 钯纳米颗粒。在图 1b 中, 暴露于氢 2min 和 4min 对应于通过实线所示的两条曲线。尽管与初始曲线 (虚线) 相比从 2min 曲线并没有观察到较大变化, 但 4min 曲线显示了表明氢吸附完成的特征。该时间显然比用于 5nm 的钯纳米颗粒的 10min 更短。

[0110] 图 1c 示出了图 1b 中 10nm 吸附氢的钯纳米颗粒的氢解吸 (脱附) 的 x 射线衍射强度谱图。图 1c 中的实线对应于实施减小压力后 2min。从图 1c 很明显看出, 2min 的减小压力足以完全解吸在吸附氢的 10nm 的钯纳米颗粒中的氢。

[0111] 因此, 尽管已经描述了目前认为是本发明的优选具体实施方式, 但本领域的普通技术人员应该意识到, 在不背离本发明的精神的情况下, 也可以形成其它和另外的具体实施方式, 并且如属于本文所附权利要求的真正范围一样, 本发明将包括所有这样的其它更改和变化。

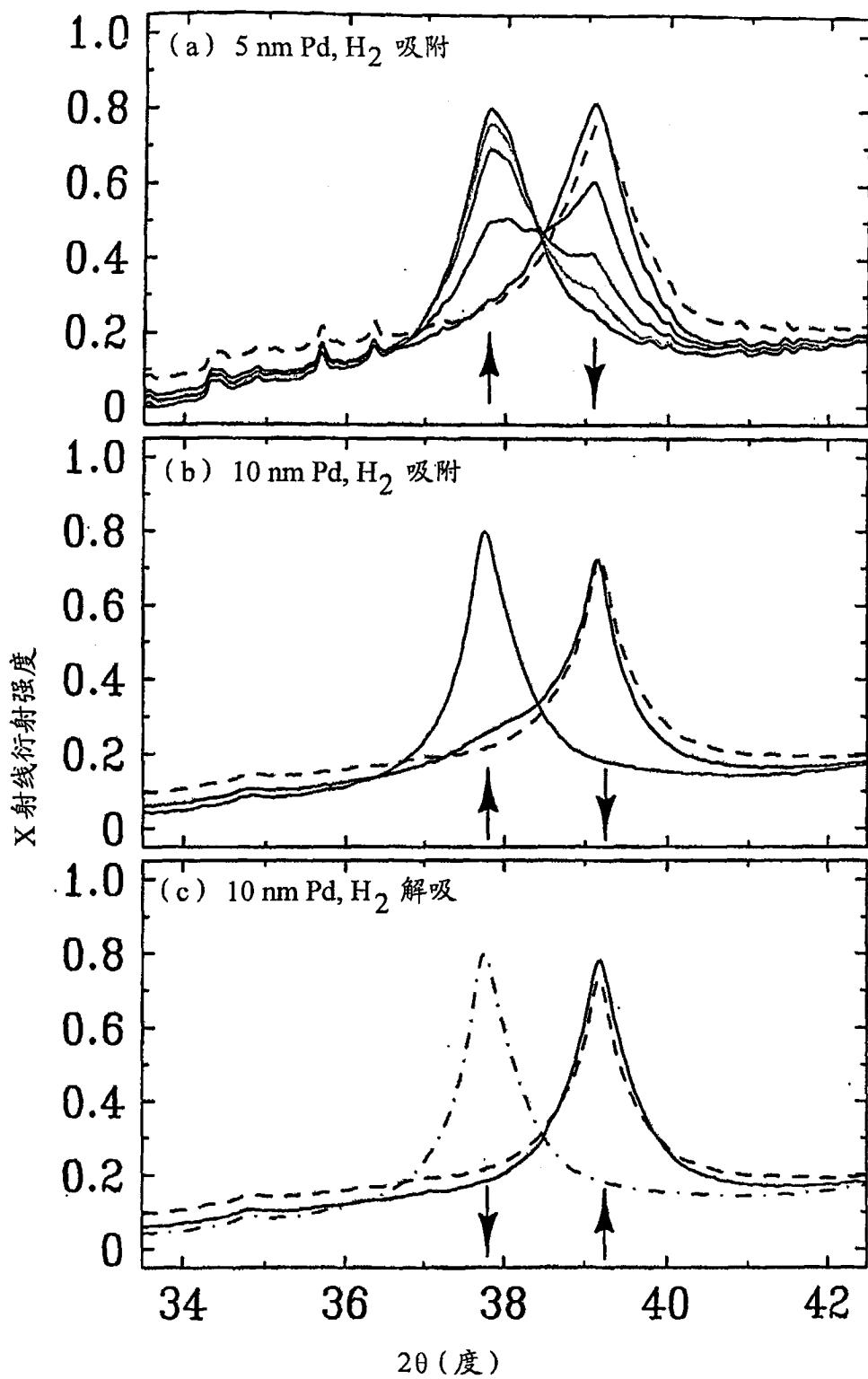


图 1(a, b, c)