



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102812536 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201080063592. 1

(22) 申请日 2010. 12. 09

(30) 优先权数据

61/284, 329 2009. 12. 15 US

12/962, 473 2010. 12. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/059763 2010. 12. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/081834 EN 2011. 07. 07

(73) 专利权人 SDC 材料公司

地址 美国亚利桑那

(72) 发明人 Q·尹 X·齐 E·鲁伊斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

H01L 21/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0139288 A1, 2003. 07. 24,

US 2008/0277267 A1, 2008. 11. 13,

US 2008/0277267 A1, 2008. 11. 13,

JP 特开 2003-126694 A, 2003. 05. 07,

US 2009/0114568 A1, 2009. 05. 07,

审查员 张权林

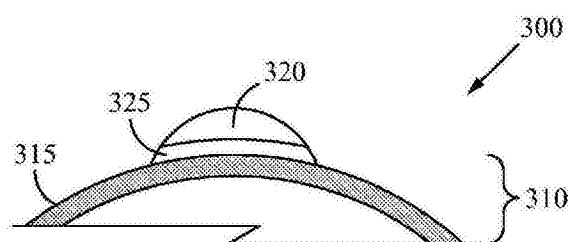
权利要求书2页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

固定和附加纳米活性材料

(57) 摘要

纳米粒子包含纳米活性材料和纳米载体。在一些实施方案中, 纳米活性材料是铂且纳米载体是氧化铝。使用高温冷凝技术将纳米活性材料固定和附加到纳米载体上。在一些实施方案中, 将一定量的铂和一定量的氧化铝加载到等离子体枪中。在纳米活性材料与纳米载体键合时, 在纳米活性材料与纳米载体之间形成界面。该界面是铂氧化铝金属化合物, 其显著改变纳米活性材料在纳米载体表面上移动的能力, 从而提供比湿催化剂更好的键合。或者, 也将一定量的碳加载到等离子体枪中。在纳米活性材料与纳米载体键合时, 所形成的界面包含铂铜金属间化合物, 这提供了更强的键合。



1. 等离子体产生的粒子上的界面, 该界面用于将纳米活性材料固定到纳米载体上, 其包含被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动的化合物, 其中所述化合物是通过纳米活性材料与纳米载体表面的反应而形成的,

其中所述反应是通过在还原条件下使用等离子体使催化剂材料和担载材料气化以产生所述纳米活性材料和纳米载体而进行的。

2. 权利要求 1 的界面, 其中所述纳米活性材料包含铂。

3. 权利要求 1 的界面, 其中所述纳米载体是氧化铝。

4. 权利要求 1 的界面, 其中所述纳米载体包含部分还原的氧化铝表面。

5. 权利要求 1 的界面, 其中所述化合物是铂氧化铝金属化合物或铂铜金属间化合物。

6. 使用高温冷凝技术将纳米活性材料附加到纳米载体上的固定方法, 其包括:

a1. 将一定量的催化剂材料和一定量的担载材料加载到室中;

a2. 气化所述一定量的催化剂材料和所述一定量的担载材料, 从而产生纳米活性材料和纳米载体;

b. 提高纳米载体表面上的金属性质; 和

c. 形成在各纳米活性材料和纳米载体之间的、在等离子体产生的粒子上的界面, 其中所述界面被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动,

其中所述界面在还原条件中使用等离子体形成。

7. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述高温冷凝技术是电子束、微波、RF 或 DC 等离子体。

8. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述气化包括:

a. 将工作气体供应到所述室中; 和

b. 向所述工作气体输送能量。

9. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述方法进一步包括将一定量的铜加载到所述室中以其将其气化。

10. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述许多纳米活性材料各自包含铂。

11. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述许多纳米载体各自是氧化铝。

12. 权利要求 6 的固定方法, 其中所述许多纳米载体各自包含部分还原的氧化铝表面。

13. 权利要求 12 的固定方法, 其中所述界面包含铂氧化铝金属化合物或铂铜金属间化合物。

14. 将纳米活性材料附加到纳米载体上的方法, 其包括使用高温冷凝技术在纳米活性材料与纳米载体材料之间在等离子体产生的粒子上形成层,

其中所述层在还原条件中使用等离子体形成;

其中所述高温冷凝技术的使用包括:

a. 将催化剂材料和担载材料加载到室中; 和

b. 气化所述催化剂材料和所述担载材料以产生纳米活性材料和纳米载体。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述高温冷凝技术是电子束、微波、RF 或 DC 等离子体。

16. 权利要求 14 的方法, 其中所述高温冷凝技术的使用进一步包括将铜加载到所述室中。

17. 权利要求 14 的方法, 其中所述层被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述层包含铂氧化铝金属化合物或包含铂铜金属间化合物。

19. 使用高温冷凝技术将催化材料附加到载体材料上的固定方法,其包括:

a. 在等离子体中将催化材料和载体材料气化,和

b. 将所述被气化的材料骤冷为凝结的纳米粒子;

其中所述气化和骤冷在还原条件下使用由氩气和 H_2 产生的等离子体进行。

20. 权利要求 19 的方法,其中形成在所述催化材料和载体材料之间的、在等离子体产生的粒子上的界面,其中所述界面被构造成限制所述催化材料在所述载体材料的表面上的移动。

21. 权利要求 19 或 20 的方法,其中所述催化材料包含铂。

22. 权利要求 19 或 20 的方法,其中所述载体材料包含氧化铝。

23. 权利要求 21 的方法,其中所述载体材料包含氧化铝。

24. 包含催化材料和载体材料的纳米粒子,其通过权利要求 19 至 23 任一项的方法制备。

25. 在催化材料和载体材料之间的界面,其通过权利要求 19 至 23 任一项的方法制备。

固定和附加纳米活性材料

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据 35U. S. C. § 119 (e) 要求 2009 年 12 月 15 日提交的名称为“材料加工”的共同待审的临时美国专利申请 No. 61/284, 329 的优先权, 所述申请的内容经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及催化剂领域。更具体地, 本发明涉及将纳米活性材料固定和附加到纳米载体上的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 催化剂用于促进和加速反应。例如, 使用公知的湿化学法形成催化剂, 将挤出物置于六氯铂酸(H_2PtCl_6)中。在一些实施方案中, 挤出物是通过挤出法制成的圆柱形丸粒。挤出物 100 的一个实例显示在图 1A 中。挤出物 100 由氧化铝(Al_2O_3)制成或用氧化铝(Al_2O_3)涂布, 因此在其表面上具有可用的氧(O)原子 105。如图 1B 中所示, 六氯铂酸 110 的铂(Pt)原子 115 被化学吸收到氧化铝表面上。特别地, 干燥和煅烧(例如在炉中)能使铂原子 115 键合到氧原子 105 上, 并以 HCl 分子为副产物。但是, 铂原子 115 没有固定到它们的键合氧原子 105 上, 并能如图 1C-1D 中所示移向其它可用的氧原子 105。随着铂原子 115 移动, 铂原子 115 开始与其它铂原子聚结, 以产生如图 1E 中所示的较大粒子 120 和更积极的状态。要理解的是, 随着铂粒子变大, 其不利地影响该材料充当催化剂的能力。在高温用途中, 如在老化催化转化测试中, 铂原子的移动增强。需要防止铂原子聚结的界面和方法。

[0006] 发明概述

[0007] 一方面, 用于将纳米活性材料固定到纳米载体上的界面包括被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动的化合物。该化合物是通过纳米活性材料与纳米载体表面的反应而形成的。在一些实施方案中, 纳米活性材料是铂且纳米载体是氧化铝。在一些实施方案中, 该纳米载体包含部分还原的氧化铝表面。在另一些实施方案中, 所述化合物是铂氧化铝金属化合物。或者, 该化合物是铂铜金属间化合物。

[0008] 另一方面, 将纳米活性材料附加到纳米载体上的固定方法使用高温冷凝技术。该高温冷凝技术是电子束、微波、RF 或 DC 等离子体。集合纳米活性材料和纳米载体。在一些实施方案中, 将原材料, 包括一定量的催化剂材料和一定量的担载材料, 加载到室中。使所述一定量的催化剂材料和所述一定量的担载材料气化, 产生纳米活性材料和纳米载体。在一些实施方案中, 向该室供应工作气体, 并向该工作气体输送能量, 以形成高反应性和高能的混合物, 以致所述一定量的催化剂材料和所述一定量的担载材料气化。在一些实施方案中, 也将一定量的铜加载到该室中以便气化。

[0009] 然后提高纳米载体表面上的金属性质。形成各纳米活性材料和纳米载体之间的界面。该界面被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动。在一些实施方案中, 所述许多纳米活性材料各自是铂。在一些实施方案中, 所述许多纳米载体各自是氧化铝。在一些实施方案中, 所述许多纳米载体各自包含部分还原的氧化铝表面。在另一些实施方案

中,该界面包括铂氧化铝金属化合物或铂铜金属间化合物。

[0010] 再一方面,将纳米活性材料附加到纳米载体上的方法使用高温冷凝技术,在纳米活性材料与纳米载体材料之间形成层。该高温冷凝技术是电子束、微波、RF 或 DC 等离子体。在一些实施方案中,将原材料,包括催化剂材料和担载材料,加载到室中并气化,产生纳米活性材料和纳米载体。在另一些实施方案中,也将铜加载到该室中以便气化。通常,纳米活性材料与纳米载体材料之间的层被构造成限制纳米活性材料在纳米载体表面上的移动。在一些实施方案中,该层包括铂氧化铝金属化合物。或者,该层包括铂铜金属间化合物。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1A-1E 显示了现有技术中的湿催化剂及其性质。

[0013] 图 2 显示了根据本发明将纳米活性材料固定和附加到纳米载体上的方法 200。

[0014] 图 3A-3B 显示了根据本发明的纳米粒子。

[0015] 图 4 显示了新鲜和老化的等离子体催化剂的活性差与该等离子体催化剂中的铜与铂比率的关系的图。

[0016] 发明详述

[0017] 现在详细参考如附图中显示的本发明的实施方案。附图可以不按比例。在附图和下列详述中各处使用相同参考标记指示相同或类似要素。为清楚起见,没有显示和描述本文所述的实施方案的所有常规特征。当然要认识到,在任何这样的实际实施方案的开发中,必须作出实施方案特有的许多决策以实现开发者的特定目标,如与用途、安全规章和业务相关约束相符,且这些特定目标随实施方案而变和随开发者而变。此外,要认识到,这种开发努力将是获益于本公开的本领域普通技术人员的常规工程工作。

[0018] 提供下列发明描述以教导如何实施,这包括目前公知的实施方案。相关领域,包括但不限于化学、物理和材料科学领域中的技术人员会认识到,可以对所述实施方案作出许多变动,同时仍获得本发明的有益结果。还显而易见地,可以通过选择本发明的一些要素而不利用其它要素来获得本发明的一些所需益处。因此,本领域工作人员会认识到,可以对本发明作出许多修改和改变,并在某些情况下甚至可能是合意的,并且是本发明的一部分。因此,提供下列描述作为本发明的原理的示例而非其限制,因为由权利要求书规定本发明的范围。

[0019] 本发明的实施方案涉及使用高温冷凝技术将纳米活性材料固定和附加到纳米载体上。在一些实施方案中,该高温冷凝技术是等离子体。高温冷凝技术可以是电子束、微波、RF 或 DC 等离子体,或任何其它高温冷凝技术是可能的。使用下述方法形成的等离子体催化剂有利地具有纳米活性材料与载体之间的界面。如下文更详细解释,该界面显著降低了纳米活性材料在载体表面上移动的能力,由此防止或至少尽可能减轻纳米活性材料的附聚。

[0020] 图 2 图解根据本发明的一个实施方案将纳米活性材料固定和附加到纳米载体上的方法 200。在步骤 210,将原材料引入等离子体枪。通常,将一定量的催化剂材料 212 加载到等离子体枪 215 中。催化剂材料 212 优选包含铂(Pt),其具有优异的催化性质。也将一定量的担载材料 214 加载到等离子体枪 215 中。在一些实施方案中,担载材料 214 是氧化物,如氧化铝(Al_2O_3)。其它可用的氧化物是普通技术人员显而易见的。在一些实施方案中,将催化剂材料 212 和担载材料 214 手动加载到料斗(未显示)中,其将材料自动加载到等离子体枪 215 中。或者,自动化系统能将催化剂材料 212 和担载材料 214 加载到等离子体

枪 215 中。在一些实施方案中,原材料在被加载到等离子体枪 215 中时为粉末形式。或者,将原材料以其它形式(例如线、液体和气体)加载到等离子体枪 215 中。本领域技术人员应该理解的是,可以调节催化剂材料 212 与担载材料 214 的比率以满足给定用途的特定要求。通常,担载材料 214 的量比催化剂材料 212 的量得多。

[0021] 然后,在步骤 220,等离子体枪 215 将催化剂材料 212 与担载材料 214 一起气化形成蒸气云 225。在一些实施方案中,将工作气体引入等离子体枪中,并向工作气体供应能量以产生等离子体。可以使用各种不同方式输送这种能量,包括但不限于,直流耦合、电容耦合、电感耦合和谐振耦合。等离子体和这些材料在等离子体枪 215 内的结合形成高反应性和高能的混合物,其中这些材料是气化的。蒸气云 225 以在步骤 210 中加载到等离子体枪 215 中的比率包含气化的催化剂材料和气化的担载材料。

[0022] 仍参照图 2,然后使所得蒸气云 225 经过骤冷步骤 230。优选地,该骤冷步骤在高端流骤冷室中进行,以促进蒸气 225 快速、平稳、一致地骤冷成为凝结的纳米粒子 300。随着催化剂材料 212 和担载材料 214 冷却,它们凝固成纳米粒子 300。所得纳米粒子 300 的实例显示在图 3A 中。如该图所示,纳米粒子 300 包含纳米活性材料 320 和纳米载体 310。在一些实施方案中,纳米活性材料 320 是气态铂原子,纳米载体 310 是一定形式的氧化铝,例如铝(Al)+氧(O)。

[0023] 具体而言,在还原条件中使用来自氩气 H_2 的等离子体进行气化和骤冷。随着蒸气 225 骤冷,催化剂材料 212 在骤冷过程中开始冷却下来,形成纳米活性材料 320。同时,担载材料 214 形成到具有部分还原的氧化铝表面的纳米载体 310 中,从而产生更金属和较不富氧的表面。在该表面上,部分还原的氧化铝是 Al_2O_{3-x} ,其中 x 是 0 至 3 的整数。

[0024] 通常,纳米活性材料 320 和纳米载体 310 的比率取决于在图 2 的步骤 210 中催化剂材料 212 和担载材料 214 的起始量比率。这样,纳米载体 310 比纳米活性材料 320 多许多。尽管纳米活性材料 320 能与其它纳米活性材料 320 碰撞,但纳米载体 310 与其它纳米载体 310 碰撞的机会更大。其次最可能发生的是纳米活性材料 320 与纳米载体 310 碰撞,从而产生纳米粒子 300。

[0025] 图 3B 显示了纳米粒子 300 的横截面视图。由于纳米载体表面 310 是部分还原的氧化铝,因此纳米活性材料 320 与铝金属反应(更甚于与氧化铝反应)。因此,当纳米活性材料 320 附着到纳米载体 310 的表面 315 上时,通过纳米活性材料 320 与部分还原的氧化铝的反应形成界面 325。在一些实施方案中,界面 325 由此包含铂氧化铝金属化合物(Pt_xAl_b)。该铂氧化铝金属化合物显著改变纳米活性材料 320 在纳米载体 310 的表面 315 上移动的能力。因此,纳米活性材料 320 牢固附着到纳米载体 310 上,以防止纳米活性材料 320 在纳米载体表面 310 上移动和聚结/团聚。不同于本发明的等离子体催化剂,使用湿化学法形成的湿催化剂的纳米活性材料自由移动和团聚。如上论述,防止移动和聚结/团聚在高温用途中(例如在老化催化转化测试中)大有益处。

[0026] 在使用湿化学形成湿催化剂时,在高温用途中,如在温度升至 $800^{\circ}C$ 的老化催化转化测试中出现问题。与新鲜催化转化测试相比,湿催化剂中的铂团聚程度变大,而在等离子体催化剂中在老化 and 新鲜催化转化测试中的团聚之间的差异低得多。在还原和氧化条件中进行测试时都是如此。升高至 $800^{\circ}C$ 的老化等离子体催化剂的团聚量的提高相当于湿催化剂升高至仅 $20^{\circ}C$ 至 $50^{\circ}C$ 的量。

[0027] 在一些实施方案中,通过将一定量的铜(Cu)与其它原材料 212、214 一起添加到等离子体枪 215 中,进一步改进了等离子体催化剂的效力和活性。图 4 显示了新鲜和老化等离子体催化剂的活性差与该等离子体催化剂中的铜与铂比率的关系的图。在等离子体催化剂中的一定铜铂比率(通常 0.4)下,团聚的提高甚至更低,通常相当于湿催化剂中的仅 1℃至 5℃的升温。在添加铜时,纳米活性材料 320 与纳米载体 310 的表面 315 之间的界面包含铂铜金属间化合物(IMC),这因此提供了比含有铂氧化铝金属化合物的界面更好的键合,因为铂原子跳至可用的氧原子的趋势进一步降低。

[0028] 已经就包含细节的具体实施方案描述了本发明以利于理解本发明的构造和操作原理。本文中对具体实施方案及其细节的这类提及无意限制其所附权利要求书的范围。本领域技术人员会认识到对固定和附加纳米活性材料的各种修改和修订。因此,权利要求书应作广义解释,与本发明的实质和范围一致并且不应局限于它们的确切字面含义。

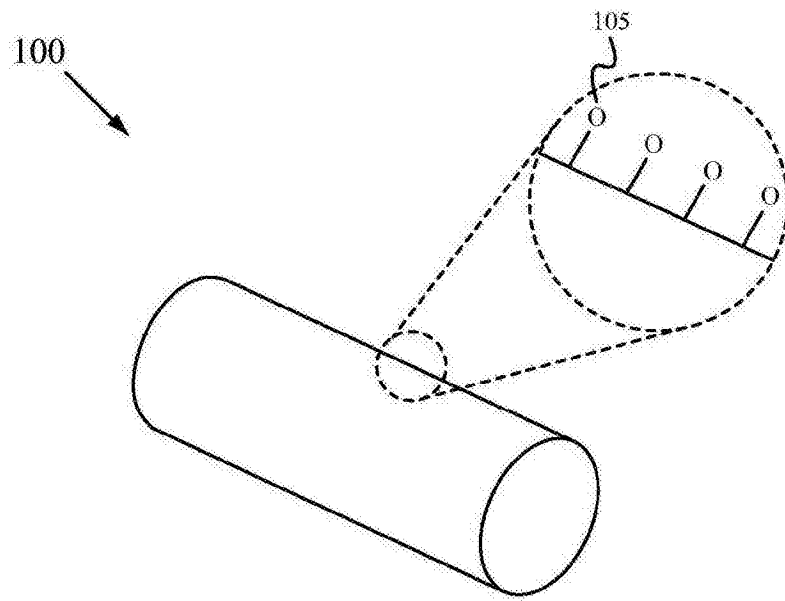


图 1A(现有技术)

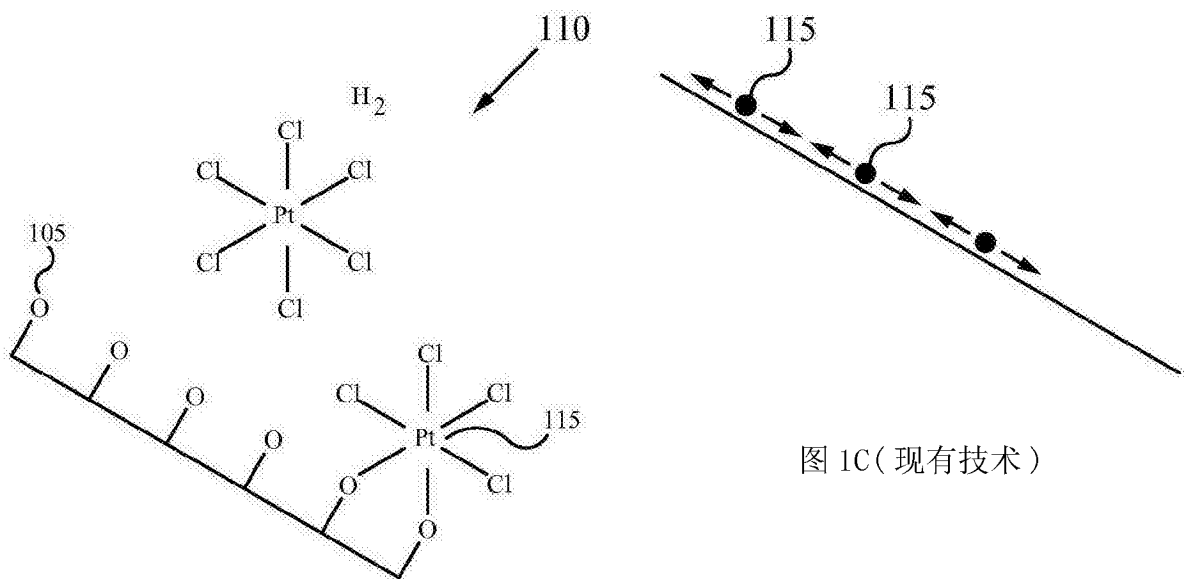


图 1C(现有技术)

图 1B(现有技术)

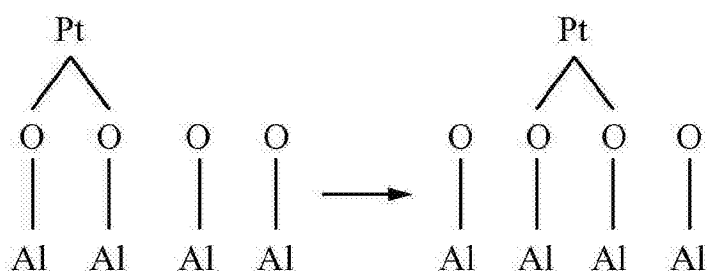


图 1D(现有技术)

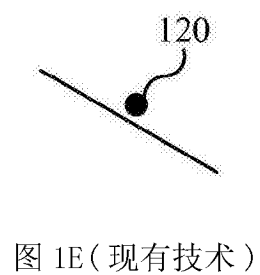


图 1E(现有技术)

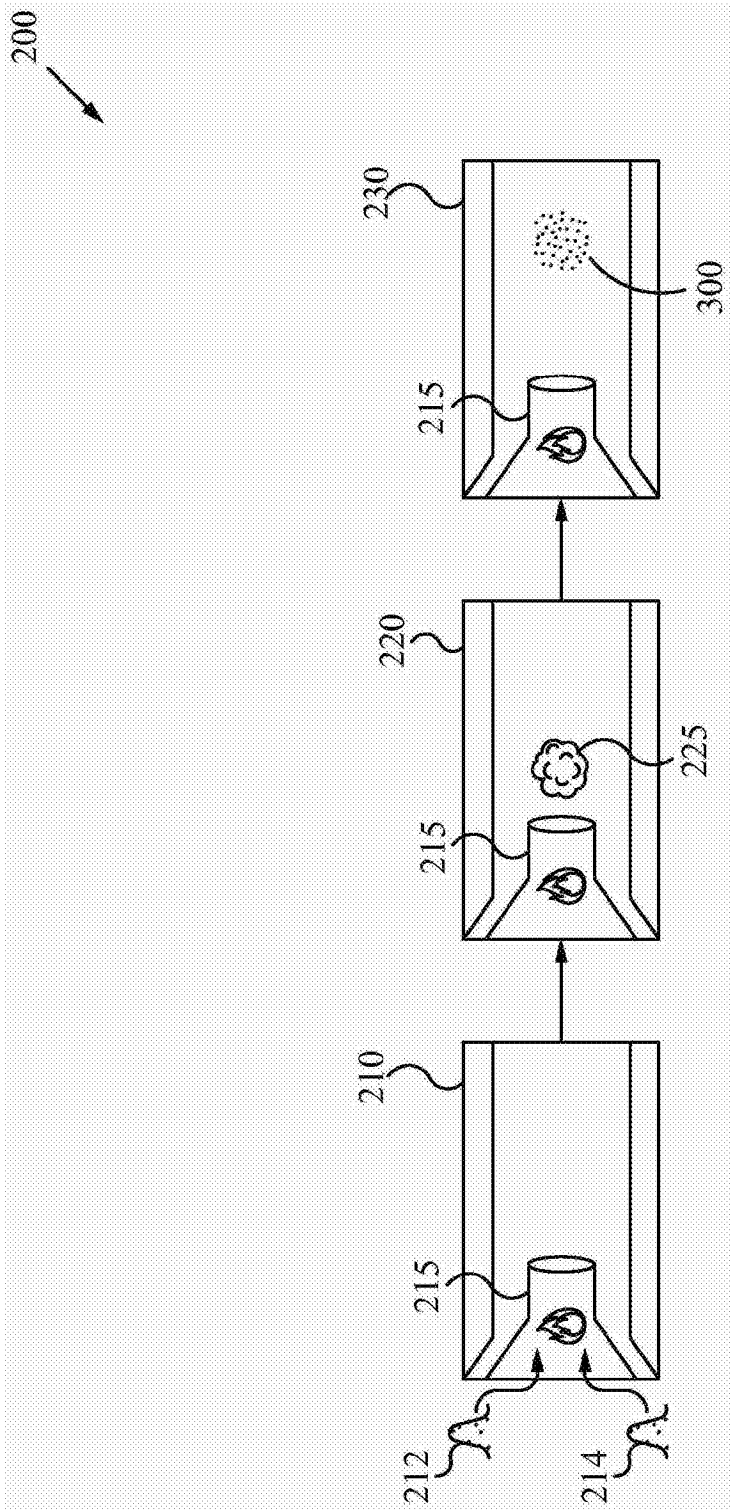


图 2

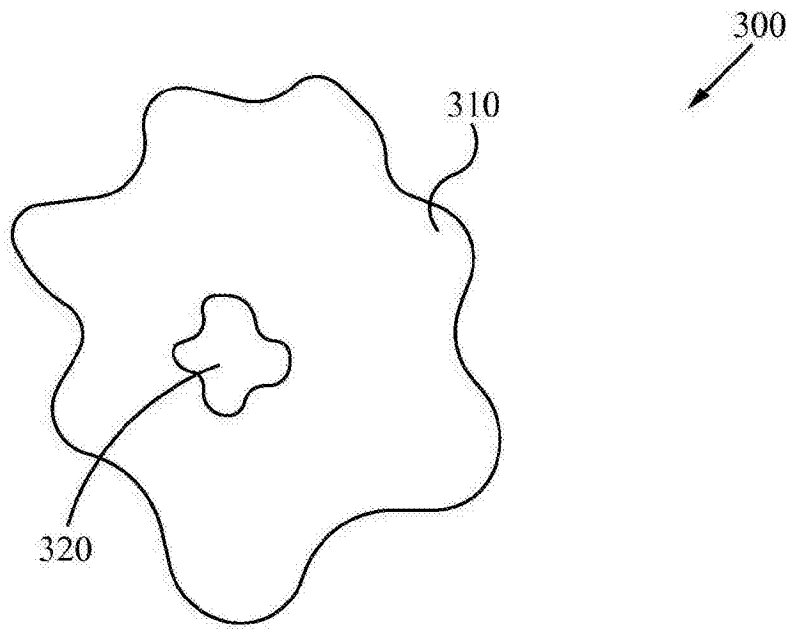


图 3A

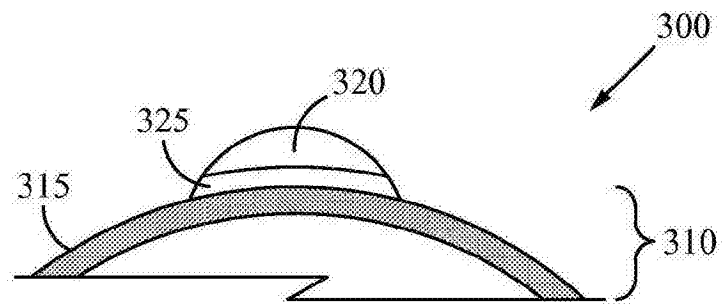


图 3B

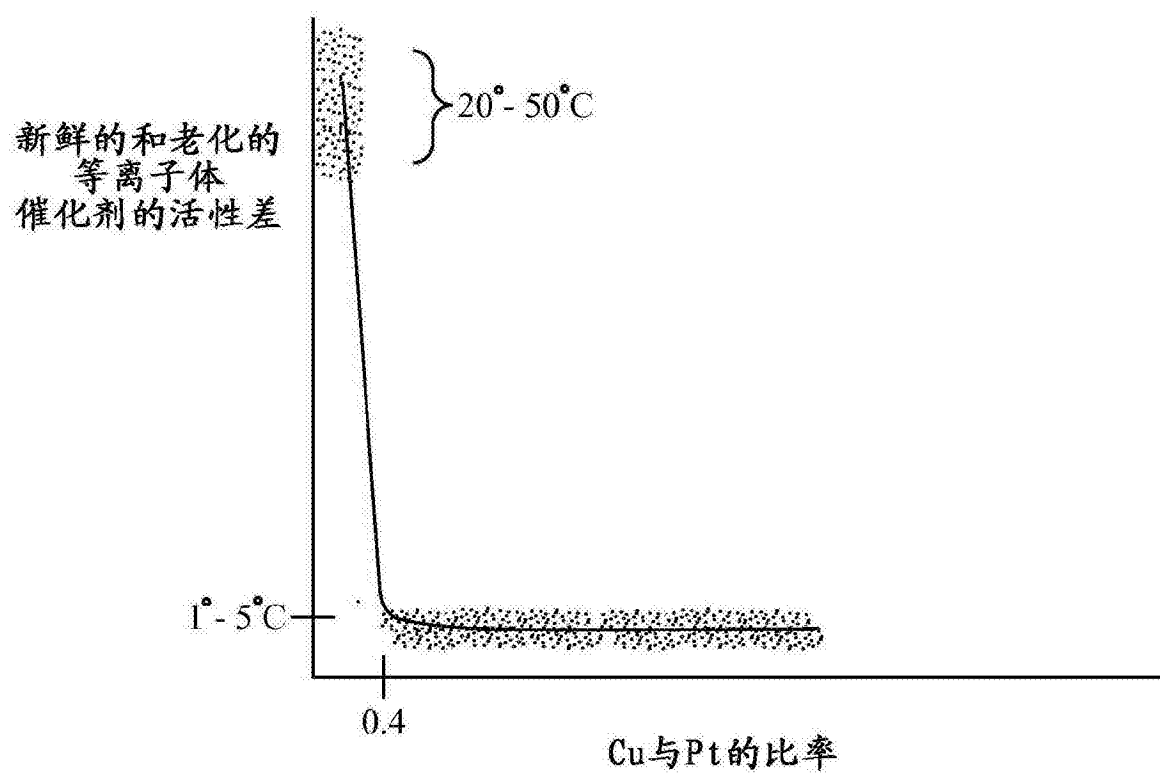


图 4