



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107614101 B

(45)授权公告日 2020.10.16

(21)申请号 201680029830.4

(22)申请日 2016.06.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107614101 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(30)优先权数据
62/186,347 2015.06.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/003093 2016.06.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/002357 EN 2017.01.05

(73)专利权人 学校法人冲绳科学技术大学院大学
大学学园

地址 日本冲绳县

(72)发明人 M·I·索万 C·卡西迪
V·达尔·辛格

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 武肱

(51)Int.Cl.
B01J 23/44(2006.01)

(56)对比文件
US 2014/0221199 A1, 2014.08.07
US 2009/0170693 A1, 2009.07.02

审查员 刘浩英

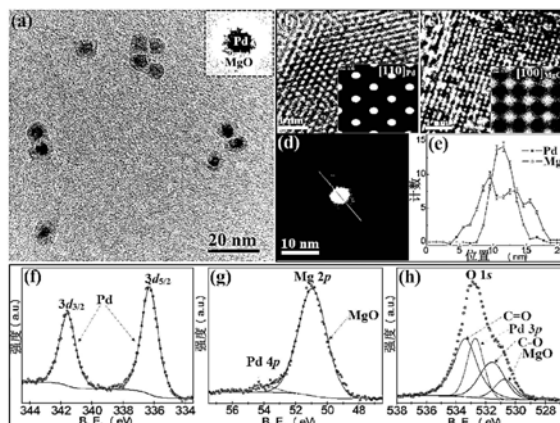
权利要求书1页 说明书9页 附图8页

(54)发明名称

经由非均相气相合成构造高性能钯核氧化
镁多孔壳纳米催化剂

(57)摘要

一种新型催化剂,其包括多个纳米颗粒,每个纳米颗粒包含由催化性金属制成的核和由金属氧化物制成的包围所述核的多孔壳,所述多孔壳保持所述核的催化功能并减少所述核的缩小和所述纳米颗粒的聚结。



1. 一种制造Pd核-MgO壳纳米颗粒的方法,所述方法包括:

在抽真空的聚集室中通过使用Mg靶材和Pd靶材进行溅射而形成Mg的过饱和蒸气和Pd的过饱和蒸气;

将Pd和Mg的过饱和蒸气输送到抽真空的沉积室以使Pd先成核和成簇,然后使Mg在成簇的Pd上成核并生长,由此包围Pd簇;和

之后,使所得的由生长的Mg包围的Pd簇暴露至氧气以氧化所述包围的Mg,从而在沉积室中的基底上形成纳米颗粒,每个纳米颗粒由由Pd制成的一个或多个核和包围所述一个或多个核的由MgO制成的多孔壳组成。

2. 如权利要求1所述的方法,其还包括改变Pd和Mg的溅射功率比,从而产生其中具有不同数量的核的不同尺寸的纳米颗粒。

经由非均相气相合成构造高性能钯核氧化镁多孔壳纳米催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及经由磁控管溅射惰性气体凝结来设计和合成具有稳健几何结构的高性能催化纳米颗粒。本申请特通过引用将2015年6月29日提交的美国临时申请62/186,347号完整并入。

背景技术

[0002] 钯(Pd)是已确认的催化剂材料(非专利文献1和2),但问题在于成本极高,并且由于烧结和相关的表面积不可逆减少而导致寿命下降(非专利文献1和2)。为了解决这些问题,已提出金属氧化物壳作为使金属烧结所引起的催化剂失活最小化的强力手段(非专利文献5和6)。不过,为了通过金属氧化物包覆来实现这样的改善性能,关键要求是通过适当的选择材料组和合成方法来找出适合的微结构,以使得可以以受控且高效的方式保持核催化剂的高催化功能。但这样的微结构和相关的合成方法尚未确立。

[0003] 为了合成核-壳纳米颗粒,已广泛报道了化学方法(非专利文献5和7-12)。尽管很不常见,但也报道过非均相气相合成(非专利文献13、14和15)。例如,Xu等(非专利文献15)致力于由复合溅射靶材气相合成Co-Au和Fe-Ag核-壳纳米颗粒,其形成机理主要是这些不混溶的材料相分离。对于Co/Si(非专利文献16)和Ag/Au/Pd(非专利文献17)还报道了由分开的靶材进行独立溅射。类似地,按照我们最近公布的程序还制备了二元Si-Ag核-卫星和Janus纳米结构(非专利文献18)。使用类似的合成技术,Blackmore和合作者最近报道了由单一合金化靶材溅射的经尺寸选择的多核Pt-TiO₂纳米簇,还研究了其催化活性(非专利文献19)。基于制备二元物或核-壳纳米颗粒的气相合成法的新兴应用,可知这样的技术能够对例如粒径、组成、密度和电极覆盖率等关键参数实现高度的控制,并且避免了因由前体和表面活性剂进行化学合成而引入的固有产物。

[0004] 对于催化应用,氧化镁(MgO)常作为Pd纳米催化剂的载体被研究(非专利文献20)。对于Mg和Pd的非均相气相成核,之前的类似体系(Mg-Ti)的结果(非专利文献13和21)表示可能形成由MgO壳包围的Pd核。而且,当仅由气相进行合成时,MgO纳米颗粒显示出高度多孔的结构(非专利文献21),这是任何潜在的催化剂包覆剂的必需要求。本发明人注意到,这些结果暗示,经由非均相气相合成,可能以可控的简单工艺获得适合于由位于多孔金属氧化物壳(MgO)内部的金属催化剂(Pd)制成的催化剂的结构。

[0005] [引用列表]

[0006] [非专利文献]

[0007] 非专利文献1:X.Chen,G.Wu,J.Chen,Xi Chen,Z.Xie和X.Wang,J.Am.Chem.Soc., 2011,133,3693-3695。

[0008] 非专利文献2:M.Perez-Lorenzo,J.Phys.Chem.Lett.2012,3,167-174。

[0009] 非专利文献3:Q.Xu,K.C.Kharas,B.J.Croley和A.K.Datye,ChemCatChem 2011,3, 1004-1014。

- [0010] 非专利文献4:E.Antolini,Energy Environ.Sci.,2009,2,915-931。
- [0011] 非专利文献5:G.Li和Z.Tang,Nanoscale,2014,6,3995-4011。
- [0012] 非专利文献6:J.A.Moulijn,A.E.van Diepen和F.Kapteijn,Appl Catal.A:Gen.,2001,212,3-16。
- [0013] 非专利文献7:D.Ferrer,A.Torres-Castro,X.Gao,S.Sepulveda-Guzman,U.Ortiz-Mendez和M.Jose-Yacaman,Nano Lett.,2007,7,1701-1705。
- [0014] 非专利文献8:Q.Zhang,I.Lee,J.B.Joo,F.Zaera和Y.Yin,Acc.Chem.Res.2013,46,1816-1824。
- [0015] 非专利文献9:Z.Zhang,W.Sheng和Y.Yan,Adv.Mater.2014,26,3950-3955。
- [0016] 非专利文献10:S.H.Joo,J.Y.Park,C.-K.Tsung,Y.Yamada,P.Yang和G.A.Somorjai,Nature Mater.2009,8,126-131。
- [0017] 非专利文献11:Z.Yin,W.Zhou,Y.Gao,D.Ma,C.J.Kiely和X.Bao,Chem.Eur.J.,2012,18,4887-4893。
- [0018] 非专利文献12:H.C.Zeng,Acc.Chem.Res,2013,46,226-235。
- [0019] 非专利文献13:G.Krishnan,G.Palasantzas和B.J.Kooi,Appl.Phys.Lett.,2010,97,261912。
- [0020] 非专利文献14:R.E.Palmer,S.Pratontep和H.-G.Boyen,Nature Mater.,2003,2,443-448。
- [0021] 非专利文献15:Y.-H.Xu和J.-P.Wang,Adv.Mater.,2008,20,994-999。
- [0022] 非专利文献16:K.Sumiyama,T.Hihara,D.L.Peng和R.Katoh,Sci.Tech.Adv.Mater.,2005,6,18-26。
- [0023] 非专利文献17:L.Martinez,M.Diaz,E.Roman,M.Ruano,D.Llamosa P.和Y.Huttel,Langmuir,2012,28,11241-11249。
- [0024] 非专利文献18:V.Singh,C.Cassidy,P.Grammatikopoulos,F.Djurabekova,K.Nordlund和M.Sowwan,J.Phys.Chem.C,2014,118,13869-13875。
- [0025] 非专利文献19:C.E.Blackmore,N.V.Rees和R.E.Palmer,Phys.Chem.Chem.Phys.,2015,17,28005-28009。
- [0026] 非专利文献20:F.Ringleb,M.Sterrer和H.-J.Freund,Appl.Catal.,A,2014,474,186-193。
- [0027] 非专利文献21:B.J.Kooi,G.Palasantzas和J.Th.M.De Hosson,Appl.Phys.Lett,2006,89,161914。
- [0028] 非专利文献22:C.Cassidy,V.Singh,P.Grammatikopoulos,F.Djurabekova,K.Nordlund和M.Sowwan,Sci.Rep.,2013,3,5779。
- [0029] 非专利文献23:P.Grammatikopoulos,C.Cassidy,V.Singh和M.Sowwan,Sci.Rep.,2014,4,5779。
- [0030] 非专利文献24:A.L.Allred,J.Inorg.Nucl.Chem.,1961,17,215-221。
- [0031] 非专利文献25:K.Paredis,L.K.Ono,F.Behafarid,Z.Zhang,J.C.Yang,A.I.Frenkel和B.R.Cuenya,J.Am.Chem.Soc.,2011,133,13455-13464。
- [0032] 非专利文献26:NIST X-ray photoelectron spectroscopic data,NIST,USA,网

址:<http://srdata.nist.gov/xps/>。

[0033] 非专利文献27:H.Okamoto,J.Phase Equil.Diff.2010,31,407。

[0034] 非专利文献28:W.M.Haynes,CRC Handbook of Chemistry and Physics-95th Edition,Taylor和Francis,(Boca Raton),2014。

[0035] 非专利文献29:L.Vitos,A.V.Ruban,H.L.Skriver和J.Kollar,Surf.Sci.,1998,411,186-202。

[0036] 非专利文献30:H.Zheng,S.Wu,H.Sheng,C.Liu,Y.Liu,F.Cao,Z.Zhou,X.Zhao,D.Zhao和J.Wang,Appl.Phys.Lett.,2014,104,141906。

[0037] 非专利文献31:X.Li和A.Faghri,J.Power Sources,2013,226,223-240。

[0038] 非专利文献32:Y.Gorlin,C.-J.Chung,J.D.Benck,D.Nordlund,L.Seitz,T.Weng,D.Sokaras,B.M.Clemens和T.F.Jaramillo,J.Am.Chem.Soc.,2014,136,4920-4926。

[0039] 非专利文献33:Z.Yin,Y.Zhang,K.Chen,L.Li,W.Li,P.Tang,H.Zhao,H.Zhao,Q.Zhu,X.Bao和D.Ma,Sci.Rep.,2014,4,4288。

[0040] 非专利文献34:O.Pokluda,C.T.Bellehumeur和J.Machopoulos,AIChE Journal,1997,43,3253-3256。

[0041] 非专利文献35:J.Wellendorff,K.T.Lundgaard,A.Mogelhoff,V.Petzold,D.D.Landis,J.K.Norskov,T.Bligaard和K.W.Jacobsen,Phys.Rev.B,2012,85,235149。

[0042] 非专利文献36:A.A.Peterson,F.Abild-Pedersen,F.Studt,J.Rossmeisl和J.K.Norskov,Energy Environ.Sci.,2010,3,1311-1315。

[0043] 非专利文献37:F.Abild-Pedersen,M.P.Andersson,Surf.Sci.2007,601,1747-1753。

[0044] 非专利文献38:F.Studt,M.Behrens和F.Abild-Pedersen,Catal.Lett.2014,144,1973-1977。

[0045] 非专利文献39:G.A.Tritsaris,J.Rossmeisl,J.Phys.Chem.C 2012,116,11980-11986。

[0046] 非专利文献40:D.Strmcnik,M.Uchimura,C.Wang,R.Subbaraman,N.Danilovic,D.van der Vliet,A.P.Paulikas,V.R.Stamenkovic和N.M.Markovic,Nature Chem.,2013,5,300-306。

[0047] 非专利文献41:P.Stadelmann,“Java Electron Microscopy Simulation (JEMS) software.”Switzerland:CIME-EPFL,Ecole Polytechnique Federale de Lausanne,2006。

[0048] 非专利文献42:B.J.Kooi,G.Palasantzas和J.Th.M.De Hosson,Appl.Phys.Lett.,2006,89,161914。

[0049] 非专利文献43:P.Grammatikopoulos,C.Cassidy,V.Singh和M.Sowwan,Sci.Rep.,2014,4,5779。

[0050] 非专利文献44:O.Pokluda,C.T.Bellehumeur和J.Machopoulos,AIChE Journal,1997,43,3253。

发明内容

[0051] [技术问题]

[0052] 尽管至今已有上述大量研究和开发尝试,但是尚未以受控、可靠的方式成功制得具有稳健几何结构的高性能催化纳米颗粒,特别是Pd核MgO多孔壳纳米催化剂。

[0053] 因此,本发明旨在设计和合成高性能催化纳米颗粒,特别是经由磁控管溅射惰性气体凝结来设计和合成具有稳健几何结构的Pd核-MgO多孔壳纳米催化剂。

[0054] 本发明的一个目的是提供高性能催化纳米颗粒的设计和合成。

[0055] 本发明的另一目的是提供经由磁控管溅射惰性气体凝结而进行的具有稳健几何结构的Pd核-MgO多孔壳纳米催化剂的设计和合成。

[0056] [解决问题的手段]

[0057] 为了实现这些和其他优点以及根据本发明的目的,如所具体实施和概括地记载的,在一个方面,本发明提供了一种催化剂,其包含多个纳米颗粒,每个纳米颗粒包含由催化性金属制成的核和由金属氧化物制成的包围所述核的多孔壳,所述多孔壳保持核的催化功能并减少核的缩小(reduction)和纳米颗粒的聚结。

[0058] 在所述催化剂中,催化性金属可以为Pd,多孔壳可以由MgO制成。

[0059] 在另一方面,本发明提供了一种催化剂,其包含纳米颗粒,每个纳米颗粒由由Pd制成的核和包围所述核的由MgO制成的多孔壳组成,所述多孔壳的孔隙度使Pd的催化功能得到保持,并减少了核的缩小和纳米颗粒的聚结。

[0060] 在另一方面,本发明提供了一种制造Pd核-MgO壳纳米颗粒的方法,该方法包括:在抽真空的聚集室中通过使用Mg靶材和Pd靶材进行溅射而形成Mg的过饱和蒸气和Pd的过饱和蒸气;将Pd和Mg的过饱和蒸气输送到抽真空的沉积室以使Pd先成核和成簇,然后使Mg在成簇的Pd上成核并生长,从而包围Pd簇;之后,将所得的由生长的Mg包围的Pd簇暴露至氧气以氧化所述包围的Mg,从而在沉积室中的基底上形成纳米颗粒,每个纳米颗粒由由Pd制成的一个或多个核和包围所述一个或多个核的由MgO制成的多孔壳组成。

[0061] 该方法可以还包括改变Pd和Mg的溅射功率比从而产生其中具有不同数量的核的不同尺寸的纳米颗粒。

[0062] [本发明的有利效果]

[0063] 根据本发明的一个或多个方面,为大范围的化学和工程应用提供了有效且耐烧结的新型催化材料。而且,提供了其可控且可靠的制造方法。

[0064] 本发明的其他或另外的特征和优点将在后面的说明书中阐述,部分将由说明书而明显可见,或者可以通过实施本发明而习得。本发明的目的和其他优点将通过其书面说明和权利要求以及附图中具体指出的结构来实现和获得。

[0065] 应理解,之前的概述和后续的详细说明是示例性和说明性的,旨在提供对要求保护的发明的进一步说明。

附图说明

[0066] [图1]图1显示了用于合成Pd核-MgO壳纳米催化剂的磁控管溅射惰性气体凝结装置的图示。

[0067] [图2]图2显示了根据本发明的实施方式制得的Pd核-MgO壳纳米颗粒的经评价的

结构。(a)是显示出核-壳形态的Pd核-MgO壳纳米颗粒的低放大率TEM总览。(b)是核(Pd)区域的HRTEM图像,(c)是壳(MgO)区域的HRTEM图像。(b)和(c)中的插图分别是相应的HRTEM图像的模拟图像。(d)是核-壳式Pd核-MgO壳纳米颗粒的HAADF-STEM图像。(e)是使用STEM-EDS通过线扫描分析获得的Pd核-MgO壳纳米颗粒中Mg和Pd成分的分布(沿(d)中的线)。(f)至(h)分别是Pd核-MgO壳纳米颗粒的Pd 3d、Mg 2p和O 1s的高分辨核级XPS谱图。

[0068] [图3] 0.2度的固定掠射角的硅基底上的Pd核-MgO壳纳米颗粒的GIXRD图谱。

[0069] [图4] 图4显示了(a) Pd和(b) MgO纳米颗粒的TEM图像,它们是单独沉积的,但在其他方面具有获得Pd核-MgO壳纳米颗粒时的相同沉积参数。该图像清楚地显示了氧化的Mg结构的多孔性,如之前在非专利文献42中所报道。

[0070] [图5] 图5是Pd核-MgO壳纳米颗粒的XPS探测谱。

[0071] [图6] 图6描绘了通过改变聚集区中各蒸气物种的相对数量密度来直接构造纳米颗粒结构。图6中,(a)至(d)显示了低放大率STEM图像,(e)至(f)显示了尺寸分布,对应于各种Pd/Mg溅射功率比的Pd核-MgO壳纳米颗粒;(a)和(e)为0.66,(b)和(f)为0.33,(c)和(g)为0.14,(d)和(h)为0.11。

[0072] [图7] 图7显示了不同的Pd/Mg溅射功率比的Pd核-MgO壳纳米颗粒的AFM图像;(a) 0.66,(b) 0.33,(c) 0.14,(d) 0.11。

[0073] [图8] 图8显示了循环伏安法(CV)测量结果。在图8中,(a)显示了GC电极上的Pd和Pd核-MgO壳催化纳米结构的示意性设计。(b)显示了在38mV/s下1M KOH/0.5M甲醇中对Pd/GC和Pd核-MgO壳/GC催化剂的室温甲醇氧化的循环伏安图。(c)显示了在0.4V(vs.Ag/AgCl)下不同甲醇浓度下的Pd核-MgO壳纳米催化剂的质量活性。(d)显示了Pd、MgO担载Pd和Pd核-MgO壳纳米催化剂对于甲醇氧化的起始峰电位。

[0074] [图9] 图9显示了在含有0.5M甲醇的N₂饱和的1M KOH中在-0.35V(vs.AgCl)下对于Pd/GC和Pd核-MgO壳/GC纳米催化剂通过计时电流法测量的电流-时间曲线。

[0075] [图10] 图10显示了用于进行循环伏安法测量的(a)聚结的Pd纳米颗粒和(b)Pd核-MgO壳纳米颗粒的TEM图像。

[0076] [图11] 图11显示了由于纳米颗粒在基底上聚结而引起的表面积损失。颗粒按照初始纳米颗粒尺寸(基于飞行质量过滤器数据)来标识,以最小圆圈标识。还标识了表示完全聚结的多倍体(中型和大型圆圈)。推测完全聚结仅在飞行中发生,因为其需要高温(非专利文献43)。然后基于颗粒的相互渗透的程度,使用修改的Frenkel法对于聚结的颗粒测定表面积损失(非专利文献44)。

具体实施方式

[0077] 本发明人对于Pd和Mg非均相气相凝结形成Pd核-MgO多孔壳纳米颗粒进行了一系列新实验,并检查了其对于甲醇电氧化的催化性能。

[0078] 来自两个独立的相邻靶材的Pd和Mg的溅射使得具有受控的Pd核-MgO多孔壳结构的纳米颗粒能够进行非均相凝结和生长。发现在各个纳米颗粒内,壳的厚度和核的数量可以通过调节相应的溅射功率来定制。将纳米颗粒直接沉积在玻璃碳(GC)电极(作为形成纳米颗粒的基底)上,并通过循环伏安法检查其对于甲醇氧化的催化活性。测量表明本发明的纳米颗粒的催化活性优于常规的裸Pd纳米颗粒。发现改善的催化性能主要归因于金属氧化

物壳对催化过程中Pd核烧结的抑制作用。

[0079] 所有样品均使用图1所示的多靶材气体聚集溅射室制造(非专利文献18和22)。图1显示了用于合成Pd核-MgO壳纳米催化剂的磁控管溅射惰性气体凝结装置的图示。

[0080] <合成材料和方法>

[0081] 尺寸为25mm直径x 3mm厚度的镁磁控管溅射靶材(Mg,纯度>99.95%)和钯磁控管溅射靶材(Pd,纯度>99.95%)购自Kurt J.Lesker (PA,USA),用于样品制造。高纯度甲醇、丙酮、异丙醇购自Sigma-Aldrich Japan。作为用于AFM和XPS测量的基底,具有(100)取向和5mm x 5mm尺寸的未掺杂的Si块购自MTI Corporation (CA,USA)。具有电子透明碳涂覆网格(400目)的Cu框和氮化硅膜购自Ted Pella Inc. (CA,USA),作为用于TEM/STEM-HAADF分析的基底。

[0082] Pd、MgO和Pd核-MgO壳纳米颗粒使用具有惰性气体聚集系统的磁控管溅射来合成(Mantis Deposition Ltd,UK),如图1所示。沉积系统包括纳米簇溅射源、四极质量过滤器(QMF)和沉积室。Mg和Pd溅射靶材并排位于集成的磁控管溅射头上,如图1中的插图所示。多成分杂化纳米颗粒的所需物理和化学性质可以通过控制纳米颗粒的尺寸以及各成分的体积分数来定制。在本发明的配置中,这通过调节在共溅射时独立施加在每种靶材上的磁控管功率来实现。经由原位QMF反馈和沉积簇表征,进行初步研究来鉴定对于两种材料而言适合的沉积参数。Ar和He流速分别为90和10sccm,产生 3.5×10^{-1} mbar的聚集区压力读数。聚集区长度设定为100mm。主沉积室中的基础压力为 1.0×10^{-8} mbar。对于本公开,我们使用了具有一个钯靶材和两个镁靶材的三个磁控管。在对磁控管保持相同的氩气和氦气流的情况下,制造了一系列样品。调节的唯一参数是施加到各磁控管的DC功率。在样品沉积系列中,纳米颗粒的组成为纯Mg至纯Pd,经过4种中间化学组成。核-壳纳米颗粒尺寸的调节通过改变施加至Pd靶材(7.5W至30W)和Mg靶材(45W至65W)的溅射功率来实现。作为比较,在相同条件下将Mg和Pd分开沉积到相同基底上,依次进行而非同时进行。纳米颗粒沉积在(有孔的)碳涂覆Cu/Au网格上或者沉积在8nm厚的氮化硅膜上。为了获得适合的基底覆盖率,沉积时间为数分钟(用于对单分散纳米颗粒的初步TEM结构表征)至15分钟(用于电化学研究)。

[0083] <评价和表征>

[0084] 使用Bruker Multimode 8原子力显微镜(AFM)来分析样品的表面形貌。装有NanoScope (R) V控制器的AFM系统使用三角氮化硅AFM尖(半径<10nm,力常数为0.35N/m,65kHz共振频率),以敲击模式使用。

[0085] 使用在80kV和300kV运行的、装有图像球差校正器的FEI Titan显微镜进行HR-TEM研究。在图像校正的TEM模式中,球差和色差分别为<5 μ m和1.4mm,最佳分辨率好于0.09nm。使用JEMS软件包进行TEM图像模拟(非专利文献41)。

[0086] 在具有探针用Cs校正器的FEI Titan3G2显微镜上进行HR-STEM研究。在300kV下以19.9mrad的会聚角和91mm的相机长度记录TEM-HAADF和BF图像。EDX测量使用来自Bruker的Super-X检测器系统进行,以0.06nm的步长和0.08s的像素时间(循环次数:10)进行线扫描。

[0087] XPS测量在具有Mg K α 阳极(1253.6eV)和 2×10^{-9} mbar的基础压力的Kratos AXIS Ultra DLD光电子能谱仪中进行。Mg 2p、Pd 3d和O 1s核级窄谱使用20eV的通能(pass energy)记录,以获得高分辨率。

[0088] 掠入射x射线衍射(GIXRD)测量在Bruker D8Discover XRD(薄膜系统)中使用Cu

K α 辐射 (40kV/40mA) 以0.2度的固定掠入射角进行。

[0089] <电化学测量>

[0090] <玻璃碳电极基底上的纳米颗粒催化剂的制备>

[0091] 将纳米颗粒直接沉积在上述Mantis UHV纳米颗粒溅射系统内的电极表面上。纳米颗粒尺寸和表面覆盖率使用TEM图像来评价,在假定体积密度值的情况下计算相关质量。估算的催化剂负载量对于Pd和Pd核-MgO壳样品分别为0.085微克和0.034微克。

[0092] <电化学表征>

[0093] 在室温下使用电化学工作站440B (CH Instruments Co., US) 进行电催化测量。使用传统的三电极系统,其由作为工作电极的纳米颗粒修饰的玻璃碳 (GC) 电极、作为对电极的Pt丝和作为参比电极的Ag/AgCl (3M KCl) 电极组成。所有工作溶液 (1M KOH) 均在测量前用氮气吹扫30min。

[0094] <结果>

[0095] 本发明的实施方式的合成样品 (即Pd核-MgO壳纳米催化剂) 的结构如图2所示。图2显示了根据本发明的实施方式制得的Pd核-MgO壳纳米颗粒的经评价的结构。(a) 是显示出核-壳形态的Pd核-MgO壳纳米颗粒的低放大率TEM总览。(b) 是核 (Pd) 区域的HRTEM图像, (c) 是壳 (MgO) 区域的HRTEM图像。(b) 和 (c) 中的插图分别是相应的HRTEM图像的模拟图像。(d) 是核-壳式Pd核-MgO壳纳米颗粒的HAADF-STEM图像。(e) 是使用STEM-EDS通过线扫描分析获得的Pd核-MgO壳纳米颗粒中Mg和Pd成分的分布 (沿 (d) 中的线)。(f) 至 (h) 分别是Pd核-MgO壳纳米颗粒的Pd 3d、Mg 2p和O 1s的高分辨核级XPS谱图。

[0096] 核-壳结构和均一性可见于图2中 (a) 所示的透射电子显微镜 (TEM) 图像,总直径为约10nm。核为单晶Pd,壳为多晶MgO,晶格间距与文献值匹配 (非专利文献21和23),分别如图2中的 (b) 和 (c) 所示。这些图中的插图呈现了其相应的TEM图像模拟。图2中的 (d) 和 (e) 分别显示HAADF-STEM (z衬度) 显微图像和抽取的EDX谱线轮廓,确认了核-壳结构。

[0097] 图3显示了硅基底上的本发明实施方式的Pd核-MgO壳纳米颗粒的0.2度固定掠射角GIXRD图谱。X射线衍射 (图3) 清楚地显示了Pd和MgO的明显不同的峰 (且没有任何合金相)。图4显示了 (a) Pd和 (b) MgO纳米颗粒的TEM图像,它们是单独沉积的,但在其他方面具有相同沉积参数。该图像清楚地显示了氧化的Mg结构的多孔性,如之前在非专利文献42中所报道。

[0098] 尽管TEM对于样品的一小部分提供高空间分辨率,但是在另一方面X射线光电子能谱 (XPS) 使我们从大面积的样品获得统计学信息。图5是Pd核-MgO壳纳米颗粒的XPS探测谱。图5的这种宽扫描谱揭示了Pd、Mg和O (以及来自基底的C) 的强特征性信号。再次参看图2,图2中的 (f) 显示了Pd核-MgO壳纳米颗粒的Pd 3d核级的XPS谱图。与Pd纳米颗粒 (335.5eV) 相比,Pd 3d_{5/2}峰向更高结合能 (BE) 位移, ΔE 为约0.8eV。BE的此位移是由于从MgO到Pd的少量电子转移所致,与Pd和Mg的电负性差异 (Pd=2.20和Mg=1.31) 一致 (非专利文献24)。与PdO相关的Pd 3d_{5/2}峰 (336.7eV) 未在任何已采集的谱图中观察到 (非专利文献25)。具有宽Mg 2p峰的Mg 2p核级谱图 (图2中的 (g)) 揭示了在样品中存在一定量的Mg-O键。与MgO纳米颗粒对应的Mg 2p核级的BE (51.0eV) 处在比体相金属Mg (49.7eV) 更高的BE (非专利文献26)。此外,O 1s谱图的特征为三个带 (图2中的 (g)): 两个在532.3和531.6eV,这是由于碳表面上氧气分子的吸收,一个在530.8eV,其对应于MgO。

[0099] 鉴于凝结和固化温度的差异(非专利文献27和28),在非均相蒸气云中,Pd成核比Mg快得多。在此情况下,预先形成的Pd簇充当Mg蒸气的成核晶种,以使得Mg壳在Pd簇上快速生长,如之前对于Mg/Ti所公布的(非专利文献13)。而且,Mg的表面能(0.8J/m^2)显著低于Pd(2.0J/m^2)(非专利文献29),使得在能量上有利于Mg原子迁移或者停留在预先形成Pd簇的表面上,由此形成壳。最后,在接触氧气后,壳氧化形成MgO(非专利文献21和30)。

[0100] 本发明的气相合成的主要优点包括沉积条件容易和对所得结构的可控性(非专利文献18)。显示出纳米颗粒尺寸和结构的可构造程度的实例示于图6的(a)至(d)中的STEM显微图像中。图6描绘了通过改变聚集区中各蒸气物种的相对数量密度来直接构造纳米颗粒结构。在图6中,(a)至(d)显示低放大率STEM图像,(e)至(f)显示了尺寸分布,对应于各种Pd/Mg溅射功率比的Pd核-MgO壳纳米颗粒;(a)和(e)为0.66,(b)和(f)为0.33,(c)和(g)为0.14,(d)和(h)为0.11。这通过改变活性溅射靶材的量和对各个Mg和Pd磁控管头施加的溅射功率来简单地实现(参见图1)。结果显示了具有变化的尺寸分布的4种情况,如图6的(e)至(h)所示。于是,发现可以通过改变溅射功率来直接操纵和控制尺寸和内部形态。

[0101] 对应于0.66、0.33、0.14和0.11的溅射功率比,平均直径经测定分别为 $7.5 \pm 1.2\text{nm}$ 、 $9.3 \pm 1.3\text{nm}$ 、 $10.0 \pm 1.5\text{nm}$ 和 $17.3 \pm 2.5\text{nm}$ 。图7显示了不同的Pd/Mg溅射功率比的Pd核-MgO壳纳米颗粒的AFM图像;(a) 0.66,(b) 0.33,(c) 0.14,(d) 0.11,其突出了对气相过程的控制。

[0102] 在合成后,针对甲醇的电化学氧化评价这些Pd核-MgO壳结构的催化性质。该反应对于直接甲醇燃料电池的运行而言至关重要。不过,目前,这种反应的应用受到其低效率的限制(非专利文献31)。

[0103] 对于循环伏安法(CV)测量,将本发明的实施方式的Pd核-MgO壳纳米颗粒直接沉积在玻璃碳(GC)电极上(非专利文献32),如图8的(a)所示。对于此研究,分析了使用0.33的溅射比和 $9.3 \pm 1.3\text{nm}$ 的尺寸分布合成的结构(如图6的(b)和(f)所示)。质量电流密度CV曲线如图8的(b)所示。尽管质量小,仍然得到了良好的CV信号(非专利文献32)。曲线的大致形式与之前的研究一致(非专利文献33)。而且,如图8的(c)所示,在-0.4V处观察到随甲醇浓度的线性变化。这些结果表明可靠的测量环境。因此发现本发明的这些之前未测试的结构具有催化活性,证实了惰性MgO壳不会钝化内部催化性Pd核。这本身是重大发现,确认了包围活性催化剂的MgO基质不会在任何很大的程度上阻止反应物到达表面和阻止产物离开表面。而且,还非常清楚的是,本发明的核-壳结构与裸Pd纳米颗粒相比,指示电催化活性的阳极峰值电流密度显著增加(分别是420微安/微克vs 120微安/微克)。对于核-壳颗粒,甲醇氧化反应(MOR)的阳极起始电位也沿负方向位移。这示于图8的(d),其中呈现了Pd、MgO负载的Pd和Pd核-MgO壳结构的阳极起始电位。

[0104] 为了评价制备原样的Pd核-MgO壳催化剂的电催化稳定性,进行了长期计时电流测量。图9显示了在含有0.5M甲醇的 N_2 饱和的1M KOH中在-0.35V(vs. AgCl)下对于Pd/GC和Pd核-MgO壳/GC纳米催化剂通过计时电流法测量的电流-时间曲线。如图9所示,在达到稳态后,Pd核-MgO壳催化剂保持传统Pd/GC催化剂的约两倍高的电流密度。注意,尽管之前报道了MgO在酸性溶液中快速溶解,但如本文所用,其在碱性溶液中十分稳定(非专利文献20)。

[0105] 图10显示了用于进行循环伏安法测量的(a)聚结的Pd纳米颗粒和(b)Pd核-MgO壳纳米颗粒的TEM图像。

[0106] 通过考虑图8的(b)和图10中的插图,明显可见由于MgO壳的存在,贵金属聚结行为已显著减少。对于单独Pd的情况,纳米颗粒的初始离散的特性(由飞行质量过滤器证实)已丧失,从而形成较大的团聚体,且表面积相关地减少。我们粗略估计了团聚程度和相关的表面积损失。这使用TEM显微照片基于样品来进行。原位四极质量过滤器给出了在从聚集区飞行到基底的过程中成核后即刻的初始(烧结前)纳米颗粒尺寸分布。

[0107] 图11显示了由于纳米颗粒在基底上聚结而引起的表面积损失。颗粒按照初始纳米颗粒尺寸(基于飞行质量过滤器数据)来标识,以最小圆圈标识。还标识了表示完全聚结的多倍体(中型和大型圆圈)。推测完全聚结仅在飞行中发生,因为其需要高温(非专利文献43)。然后基于颗粒的相互渗透的程度,使用修改的Frenkel法针对聚结的颗粒测定表面积损失(非专利文献44)。通过使用飞行直径和表面曲率鉴定基底纳米颗粒、测量相互渗透程度并应用经修改的Frenkel法(非专利文献34),发现表面积损失显著,为约35%至40%。然而,本发明的Pd核-MgO壳结构的聚结行为十分不同。尽管MgO壳在许多情况中相互接触,但它们有效地充当Pd之间的间隔物。于是,内部Pd核保留了其初始形状并且不会相互接触。由得到的强CV信号直接证实了MgO壳的存在不会抑制催化活性。

[0108] 本公开记载了新开发的高活性贵金属核/多孔金属氧化物壳纳米催化剂的受控的气相合成方法。由两个独立的相邻靶材溅射Pd和Mg,能够以良好界定的核-壳形态实现非均相气相纳米颗粒凝结。壳不会钝化贵金属核,实际上催化性能与单纯的Pd纳米颗粒相比得到了改善。金属氧化物壳对Pd聚结的抑制被鉴定为是提高甲醇分解反应性的关键贡献因素之一。在本研究中已针对甲醇分解进行了评价的本发明的这些Pd核-MgO壳催化剂也可以用于多种其他反应。本文提供的纳米催化剂的这种简单的可调节的核-壳结构和优良性能为开发和优化具有针对各种催化反应定制的尺寸、化学组成和形态的其他贵金属-金属氧化物核-壳非均相纳米催化剂提供了优异的基础。

[0109] 本领域技术人员明白,在不脱离本发明的精神或范围的情况下,可以在本发明中做出各种修改和变化。因此,本发明旨在覆盖落入所附权利要求及其等同物范围内的修改和变化。特别是,明确地设想了上述的实施方式及其修改方式中的任何两种以上的任何部分或全部都可以组合,并被视为在本发明的范围内。

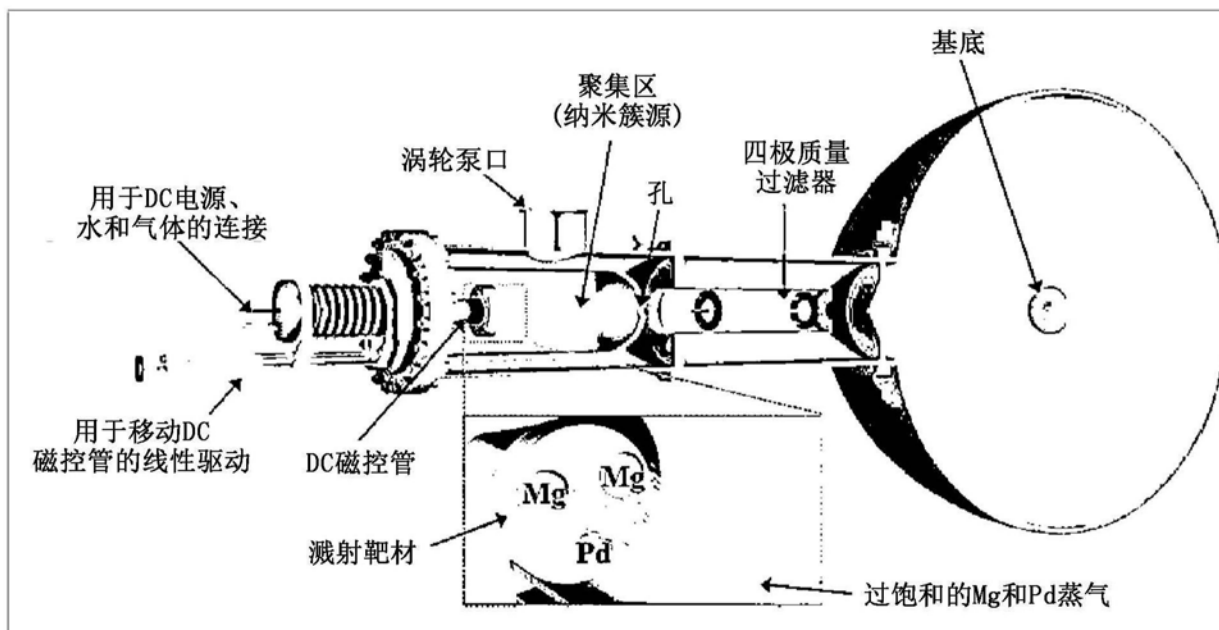


图1

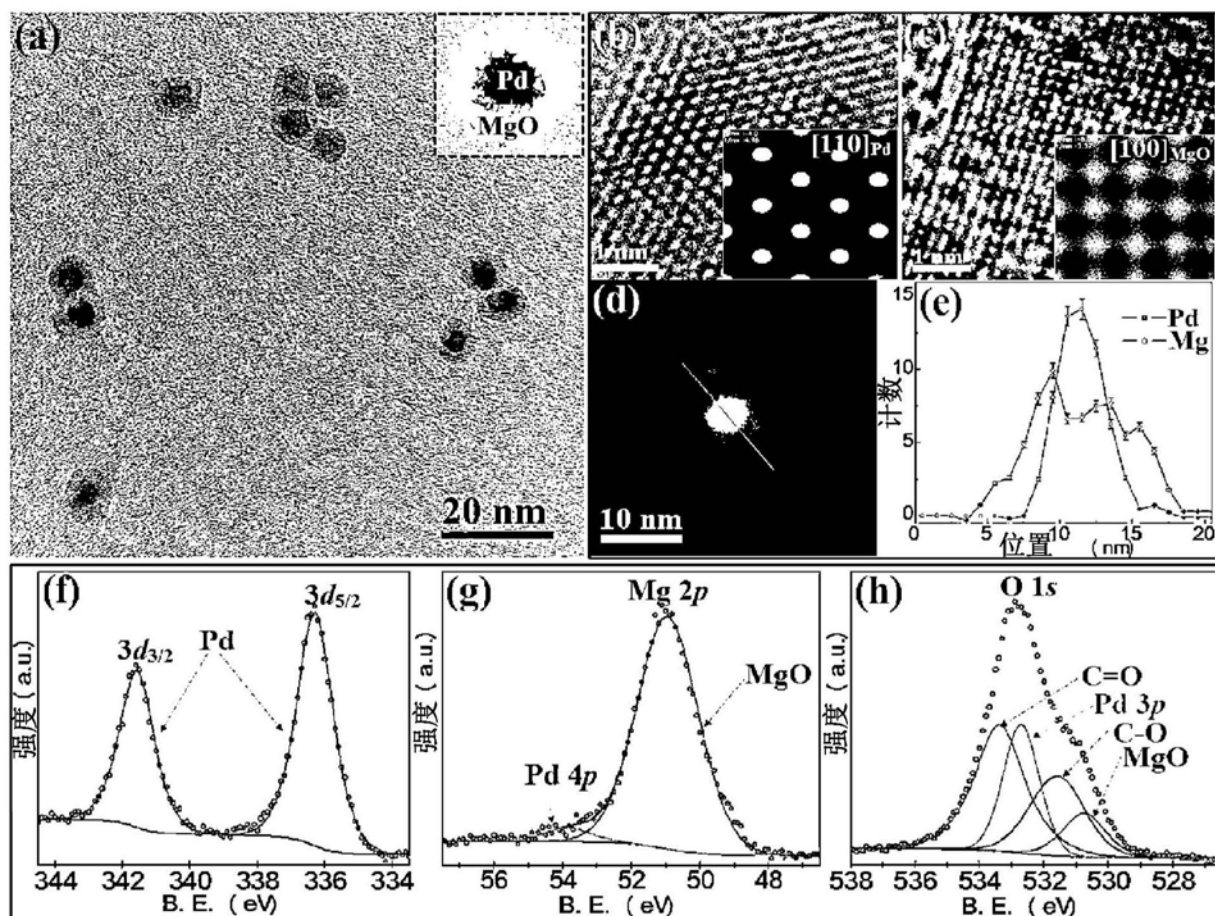


图2

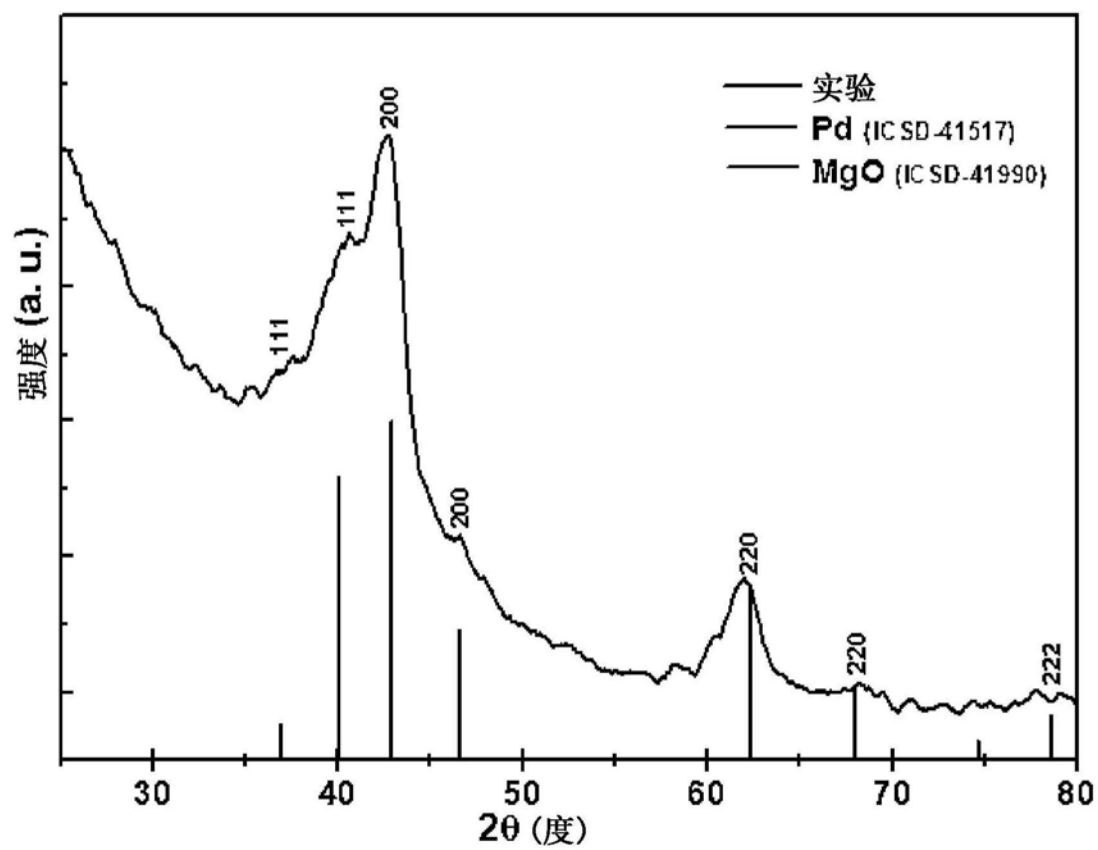


图3

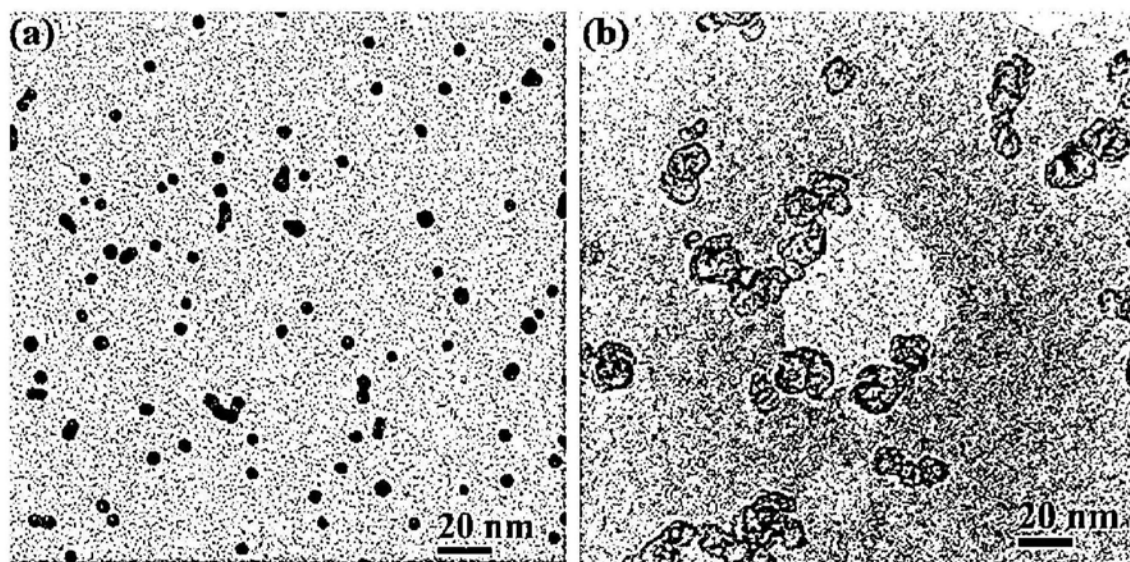


图4

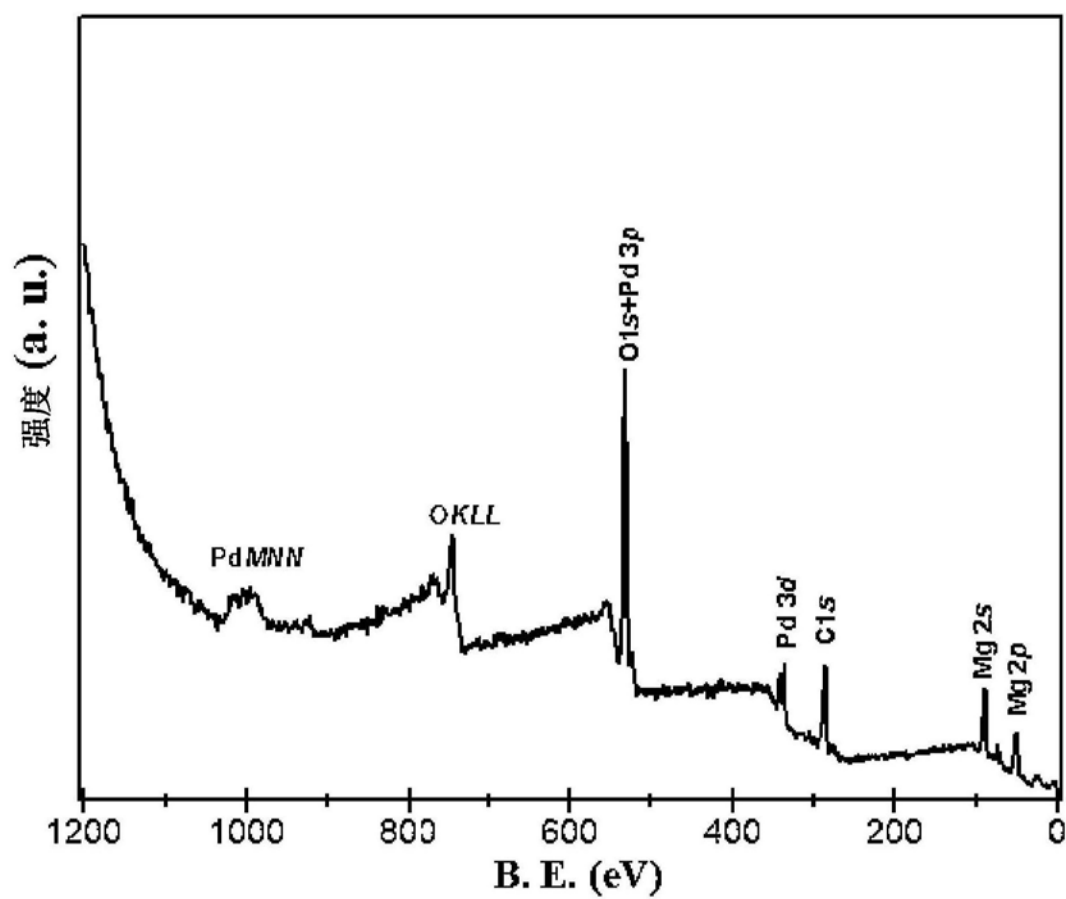


图5

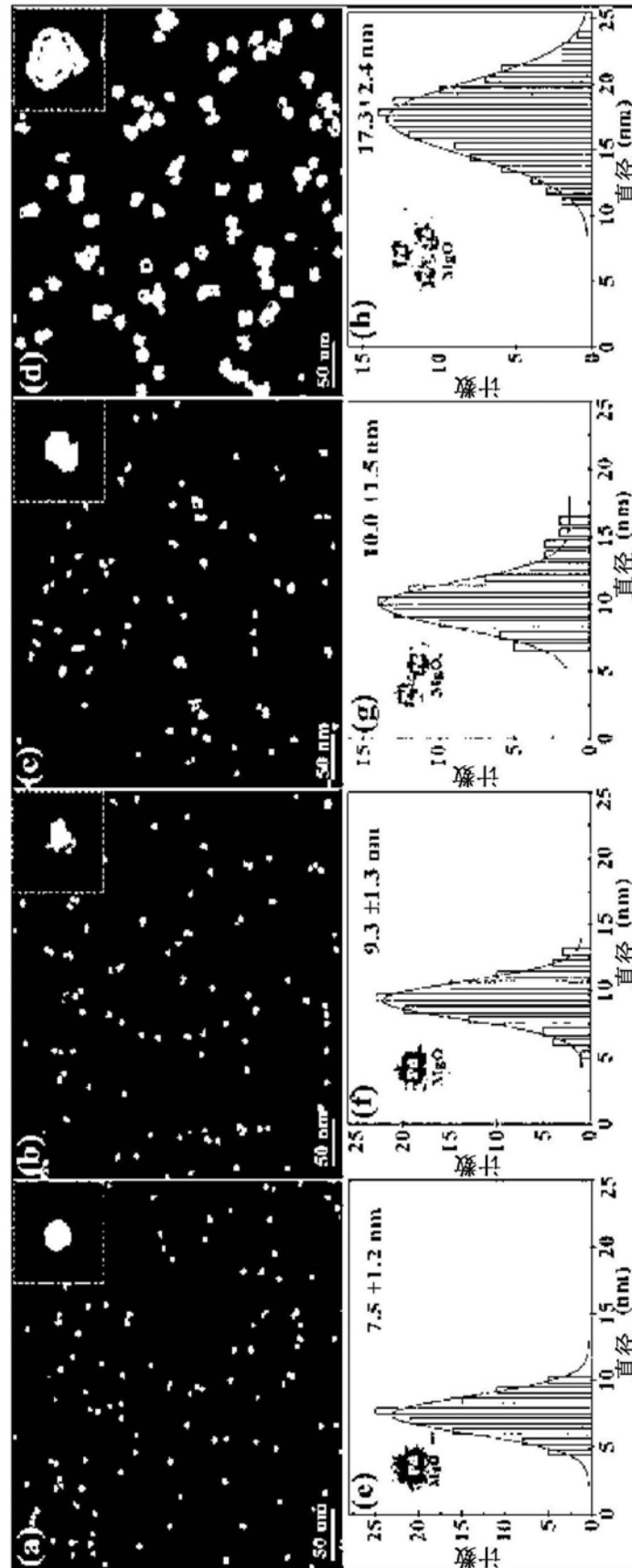


图6

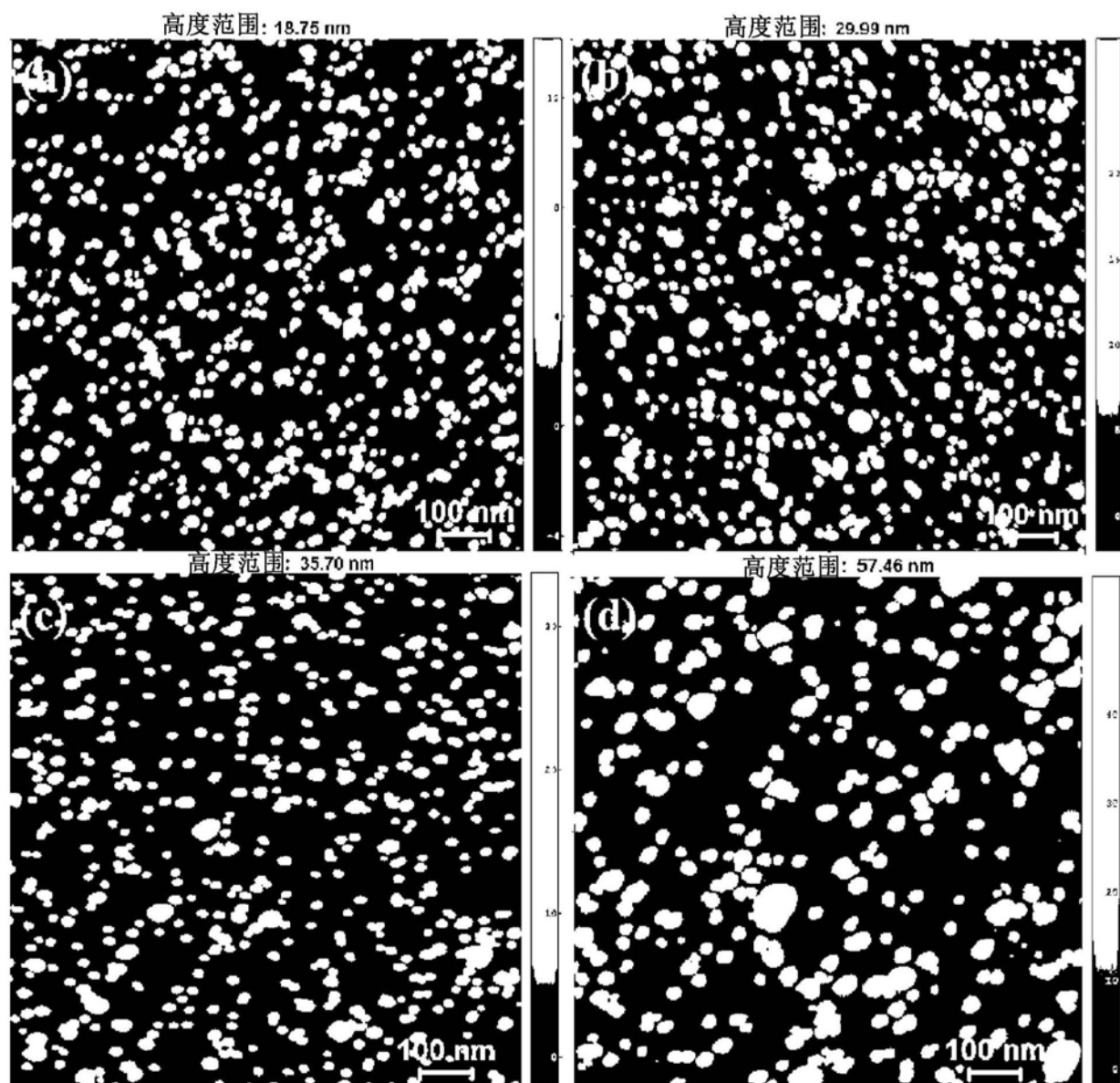


图7

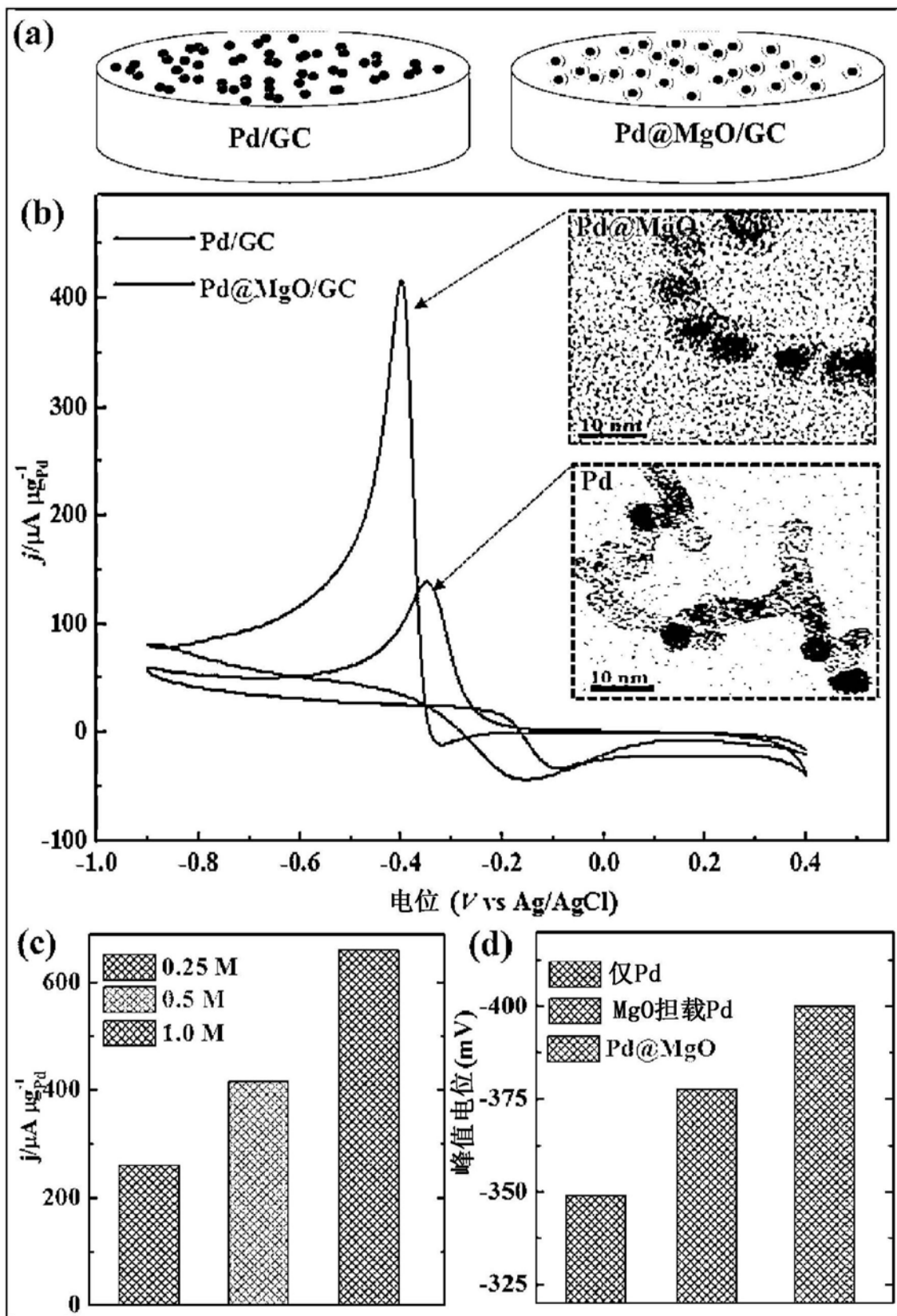


图8

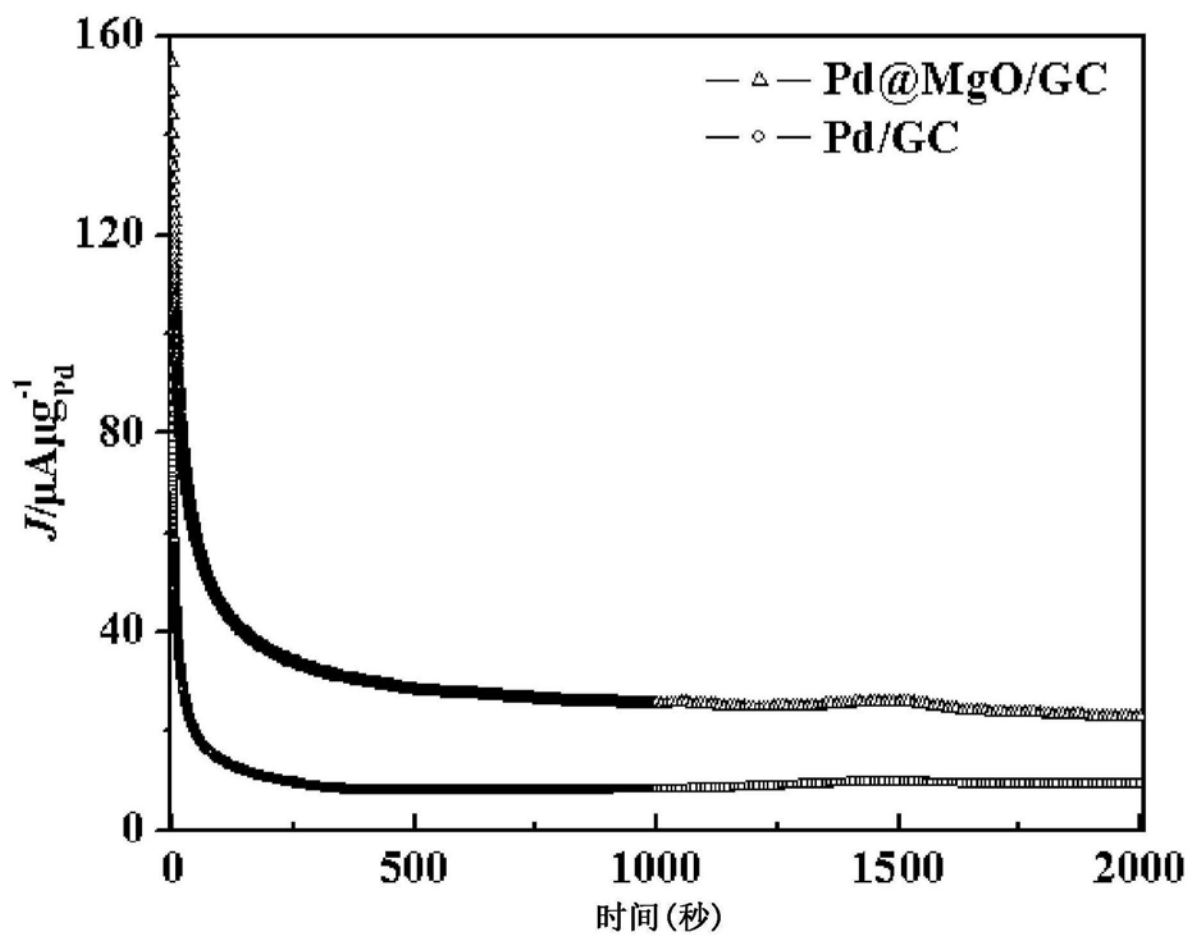


图9

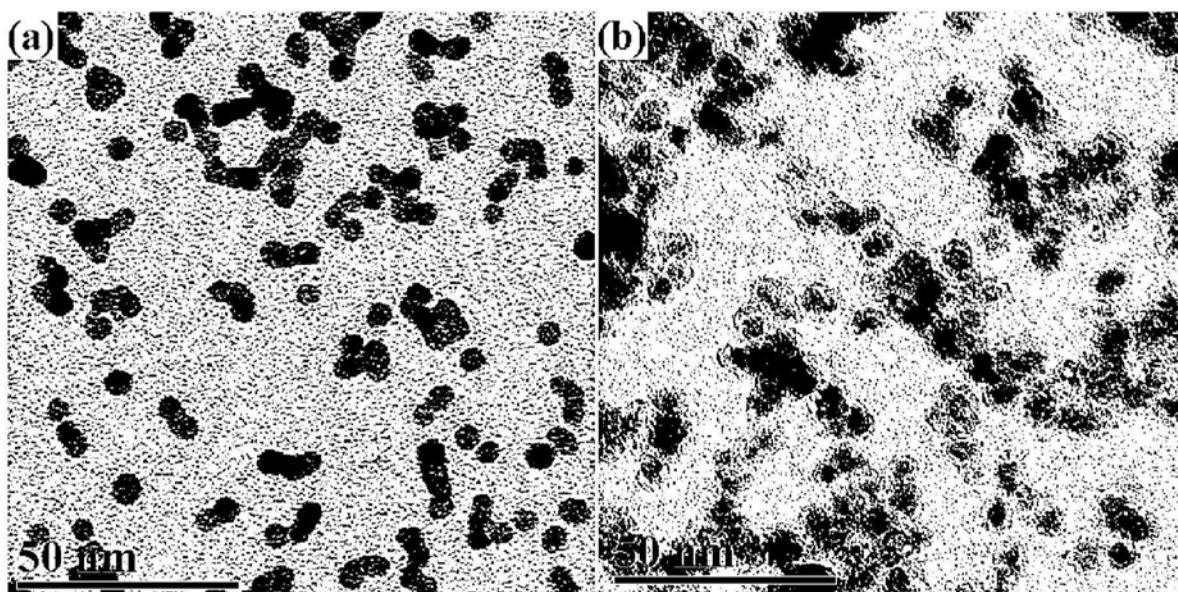


图10

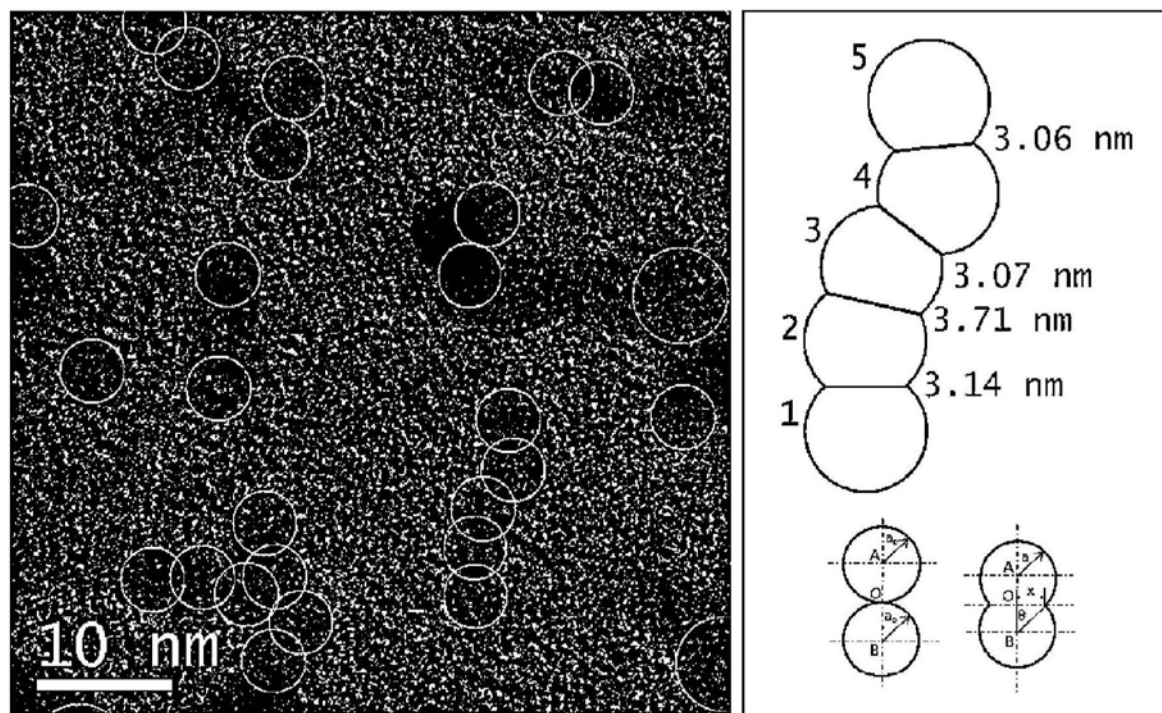


图11