



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101674909 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200880013590.4

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2008.02.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2003/0104936 A1, 2003.06.05, 全文.

114392/2007 2007.04.24 JP

邹炳锁等. 化学热解——一种优异的制备

(85) PCT申请进入国家阶段日

纳米材料的方法 (I). 《物理》. 2001, 第 30 卷 (第 8 期), 第 479-484 页.

2009.10.26

钱军民等. 纳米材料的性质及其制备方法

(86) PCT申请的申请数据

法. 《化工新型材料》. 2001, 第 29 卷 (第 7 期), 第 1-5 页.

PCT/JP2008/054098 2008.02.28

(87) PCT申请的公布数据

审查员 秦思

WO2008/132881 EN 2008.11.06

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 丹下恭一 A · 塔尔津

F · 巴尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B22F 9/30 (2006.01)

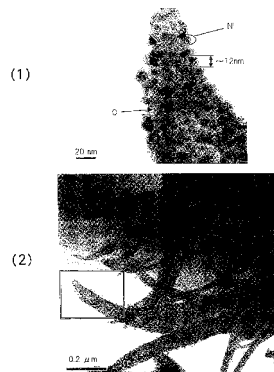
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

过渡金属纳米粒子的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了稳定地制造金属自身、特别是过渡金属自身的纳米粒子的方法, 该方法包括在 300 至 400℃ 加热由两个丁二酮肟 (DMG) 分子和一个过渡金属 (M) 离子构成的螯合物 (M-DMG), 以产生负载在碳粒子上的过渡金属 (M) 纳米粒子。该方法优选包括加热所述螯合物 (M-DMG) 和氧化铝的混合物, 以产生负载在氧化铝上的过渡金属 (M) 纳米粒子。优选地, 所述过渡金属 (M) 是 Ni、Cu、Pd 和 Pt 之一。通常, 产生的过渡金属 (M) 纳米粒子具有直径为 5 至 15 纳米的尺寸。



1. 过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于在 300 至 400℃加热由两个丁二酮肟分子和一个过渡金属离子构成的螯合物,以产生负载在碳粒子上的过渡金属纳米粒子。
2. 如权利要求 1 所述的过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于加热所述螯合物和氧化铝的混合物,以产生负载在氧化铝上的过渡金属纳米粒子。
3. 如权利要求 1 所述的过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于所述过渡金属是 Ni、Cu、Pd 和 Pt 之一。
4. 如权利要求 2 所述的过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于所述过渡金属是 Ni、Cu、Pd 和 Pt 之一。
5. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于产生的过渡金属纳米粒子具有直径为 5 至 15 纳米的尺寸。

过渡金属纳米粒子的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属纳米粒子的制造方法,更特别涉及过渡金属纳米粒子的制造方法。

背景技术

[0002] “金属纳米粒子”通常是直径 5 至 15 纳米左右的单一金属的细粒。与直径大约几微米或更大的常规粒子相比,它们具有大得多的比表面积并由此具有极大的活性,因此有望用于多种用途,例如存储氢或其它气体的材料。特别地,过渡金属纳米粒子由于它们的高化学活性而有望用于多种领域。

[0003] 但是,例如,如日本专利公开 (A)No. 2004-168641 中所提出,已知多种用于制造金属氧化物的纳米粒子的方式,但金属、特别是过渡金属自身具有极高的化学和物理活性,因此最后容易形成化合物或聚集体。极难稳定地制造纳米粒子。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供稳定地制造金属自身、特别是过渡金属自身的纳米粒子的方法。

[0005] [解决问题的方式]

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供了一种过渡金属纳米粒子的制造方法,其特征在于在 300 至 400℃ 加热由两个丁二酮肟分子和一个过渡金属离子构成的螯合物,以产生负载在碳粒子上的过渡金属纳米粒子。

[0007] 如果在指定范围的温度下加热包含两个丁二酮肟 (DMG) 分子和一个过渡金属 (M) 离子的螯合物 (M-DMG),从 M-DMG 中释放出的金属 M 自身的纳米粒子就以稳定负载在类似释放出的 C 粒子上的状态获得。

[0008] 附图简述

[0009] 图 1 显示了 Ni 纳米粒子的 TEM 照片,该 Ni 纳米粒子是仅使用 Ni-DMG 作为原材料通过本发明以负载在非晶碳上的状态产生的 Ni 纳米粒子的 TEM 照片。(1) 是被 (2) 的视场中的正方形包围的区域的高放大照片。

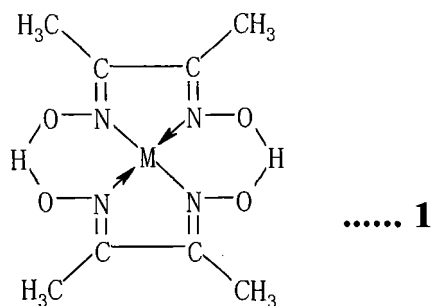
[0010] 图 2 显示了 Ni 纳米粒子的 TEM 照片,该 Ni 纳米粒子是使用 Ni-DMG 和氧化铝的混合物作为原材料通过本发明以负载在氧化铝上的状态产生的。

[0011] 图 3 显示了通过在本发明的指定范围之内和之外的加热温度产生的 Ni 纳米粒子的比表面积与加热温度的关系。

[0012] 图 4 显示了仅由 Ni-DMG 或由 Ni-DMG/ 氧化铝混合物通过本发明方法产生的 Ni 纳米粒子和传统本体 Ni 在室温下的压力与储氢量的关系。本发明的最佳实施方式

[0013] 在本发明中,作为原材料的由两个丁二酮肟 (DMG) 分子和一个过渡金属 (M) 离子构成的螯合物 (M-DMG) 具有下式 1 的结构。

[0014]



[0015] 通过在 300 至 400℃ 的温度加热 M-DMG, 由 M-DMG 的分解而释放出的金属 M 自身的纳米粒子以负载在 C 自身上的状态生成。如果加热温度小于 300℃, 上述反应将不发生, 而相反, 如果加热温度高于 400℃, 则产生的粒子明显附聚, 且不能获得纳米粒子。在此, 金属 M 和碳 C 以独立状态产生而不氧化的原因被认为是由 M-DMG 的分解释放出的 H 形成还原气氛。

[0016] 根据本发明的一个优选实施方案, 通过在该指定范围的温度下加热螯合物 M-DMG 和氧化铝的混合物, 以负载在氧化铝粒子上的状态获得了具有较高比表面积的金屬 M 自身的纳米粒子。

[0017] 根据本发明的一个优选实施方案, 螯合物 M-DMG 的过渡金属 M 是 Ni、Cu、Pd 或 Pt 中的任意种类。

[0018] 通过本发明方法产生的过渡金属纳米粒子具有直径通常为 5 至 15 纳米的尺寸。

实施例

[0019] 实施例 1

[0020] 本发明的一个优选实施方案在 350℃ 加热由过渡金属 M (其由 Ni 构成) 和两个丁二酮肟 (DMG) 分子构成的螯合物 Ni-DMG, 并生成负载在碳粒子上的 Ni 纳米粒子。程序和条件如下所示。

[0021] 称取 3 克 Ni-DMG (商品: 99% Strem Chemicals/Aldrich ref13478-93-8)。Ni-DMG 是粒度为数十微米至 100 微米的粉末。

[0022] 在带有一个封闭端和一个开放端的 **Pyrex®** 玻璃管 (长度 30 厘米, 外径 10 毫米, 内径 8 毫米) 的封闭端中填充所述称取的试剂。为确保样品部分的温度均匀, 将其用铝箔覆盖。

[0023] 将该管放在电炉中, 加热以使样品部分变成 350℃, 并在此保持 4 小时。在加热和保持操作过程中, 使玻璃管的开放端对大气保持敞开。

[0024] 此后, 关闭该电炉。30 分钟后, 将该玻璃管 (大约 200℃) 拔出并取出产物。

[0025] 产物由负载 Ni 纳米粒子的非晶碳构成。

[0026] 图 1 显示了 TEM (透射电子显微镜) 照片。图 1(2) 中所示的产物是长细纤维的组合。放大其一部分 (图 1(2) 的正方形包围的区域) 的照片显示在图 1(1) 中。浅灰色部分 (C) 表示非晶碳粒子, 而黑色部分 (Ni) 表示 Ni 纳米粒子。该粒子在该照片中所显示的实例中具有大约 12 纳米的尺寸, 且大体上为 10 至 15 纳米。

[0027] 作为通过 EDX (能量色散型 X-射线分析) 和 TGA (热重分析) 分析的结果, 该产品总体上具有以原子%计的 70% Ni-24% C-6% N 的组成。

[0028] 比表面积为 47 平方米 / 克 (通过 Quantachrome 制造的 " Autosorb " 测量) 。

[0029] 在室温和 300MPa 下的储氢量为 0.13 质量 % (通过 Suzuki ShokanPCT 的 PCT 系统测量。标准是测量样品的总质量) 。

[0030] 实施例 2

[0031] 根据本发明的更优选实施方案,将实施例 1 的螯合物 Ni-DMG 和氧化铝的混合物加热至 350℃ 以生成负载在氧化铝粒子上的纳米粒子。程序和条件如下所示。

[0032] 称取 1 克氧化铝须晶 (商品 :Sigma Aldrich ref. 551-643) 。将其与四个氧化铝球一起装在球磨机容器中,然后加入 2 克所述 Ni-DMG。将所得物以 350rpm 的转速研磨 30 分钟。

[0033] 通过与实施例 1 中相同的程序和条件加热所得混合粉末。

[0034] 以 Ni 纳米粒子负载在氧化铝须晶上的状态生成了产物。

[0035] 图 2 显示了 TEM 照片。浅灰色部分表示氧化铝,而黑色部分表示 Ni 纳米粒子。在该照片中所显示的实例中,粒子具有 6 纳米的尺寸且大体上为 5 至 10 纳米。

[0036] 作为通过 EDX 和 TGA 分析的结果,该产品总体上具有以原子 % 计的 67 % Ni-7 % Al-3 % O-16 % C-7 % Si 的组成。Si 归因于某种污染。

[0037] 按照与实施例 1 中相同的程序测量特性。结果,比表面积为 207 平方米 / 克,储氢量 (室温和 300MPa) 为 0.33 质量 % 。

[0038] 与实施例 1 相比,由于添加了氧化铝,比表面积为实施例 1 的 4.4 倍且储氢量为 2.5 倍。

[0039] < 加热温度的影响 >

[0040] 使用与实施例 2 相同的 Ni-DMG / 氧化铝混合粉末,并在 250 至 450℃ 的范围内以各种方式改变加热温度的同时热处理。在图 3 中显示了所得产物的比表面积相对于加热温度的改变。

[0041] 如图所示,在本发明的温度范围内 (即 300 至 400℃) 加热时,看出比表面积的显著提高。如上所述,在低于 300℃ 的温度下加热时,没有发生预期反应,而在高于 400℃ 的温度下加热时,粒子显著聚集。在这两种情况下,都不能获得所需纳米粒子。因此,本发明的加热温度限于 300 至 400℃ 的范围。350℃ +30℃ 特别优选。

[0042] 图 3 显示了使用如实施例 2 中所示的由 Ni-DMG 和氧化铝构成的混合粉末作为原材料的情况下的结果,但即使在如实施例 1 那样仅使用 Ni-DMG (不添加氧化铝) 作为原材料的情况下,加热温度与产物比表面积之间的关系也类似。但是,当添加氧化铝时,比表面积绝对值大,因此由加热温度引起的变化趋势更明显,因此在这种情况下结果作为典型实例显示在图 3 中。

[0043] < 与对比材料的比较 >

[0044] 在 0 至 30MPa 的范围内改变压力的同时,测量实施例 1 和实施例 2 中获得的 Ni 纳米粒子和传统本体 Ni 粒子 (比表面积小于 1 平方米 / 克,粒度为微米级) 在室温下的储氢量 (测量方法类似于实施例 1、2 中) 。结果一起显示在图 4 中。

[0045] 如图所示,使用传统本体 Ni 粒子时,基本没有储氢 (储氢量大约 0 质量 %) 。与此不同,据获知,由本发明的实施例 1 (原材料 : 单独的 Ni-DMG) 和实施例 2 (原材料 : Ni-DMG + 氧化铝) 产生的 Ni 纳米粒子表现出极大储氢量。特别地,在实施例 2 的情况下 (原材料 :

Ni-DMG+ 氧化铝), 储氢量显著提高。

[0046] 由此, 根据本发明的方法, 可以获得过渡金属 (例如 Ni) 自身的纳米粒子。

[0047] 此外, 通过添加载体粒子, 例如氧化铝, 可以获得具有更大比表面积的金屬纳米粒子。原因被认为如下。

[0048] Ni 粒子固有地在尺寸上变小。下列两点被认为是粒子在尺寸上变小的原因。

[0049] 首先, 金属粒子在生成时的尺寸取决于载体与金属之间相互作用的强度。如果氧化铝与 Ni 之间的结合力大于碳与 Ni 之间的结合力, 对 Ni 聚集的约束力变大, 因此可能使聚集产生的二级粒子的尺寸保持较小。

[0050] 其次, 据推断, 载体与 Ni 之间的相互作用在载体的晶界处变强。Ni 粒子可能优选在载体晶界处聚集。如果该模型与实验数据匹配, 这意味着碳晶界量大于氧化铝晶界量。在氧化铝 (2 至 4 纳米) 的情况下, 初级粒子的尺寸小于碳 (数十至 100 微米左右), 但在热处理后通过 TEM 观察, 氧化铝须晶看起来比碳大。在热处理过程中, 氧化铝须晶聚集且晶界效应降低。

[0051] 尽管仅是猜测, 但与碳载体相比在氧化铝载体的情况下比表面积变大且储氢量显著提高的实验事实归因于上述两个机制之一或归因于其它机制。这是未来研究的课题。

[0052] 工业适用性

[0053] 根据本发明, 提供了稳定地制造金属自身、特别是过渡金属自身的纳米粒子的方法。

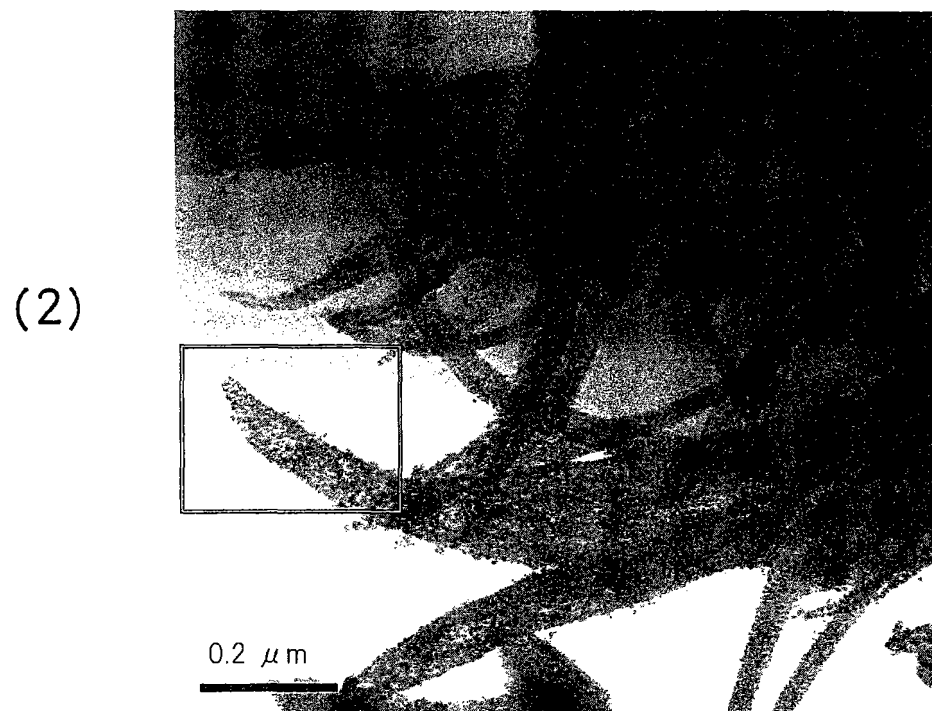
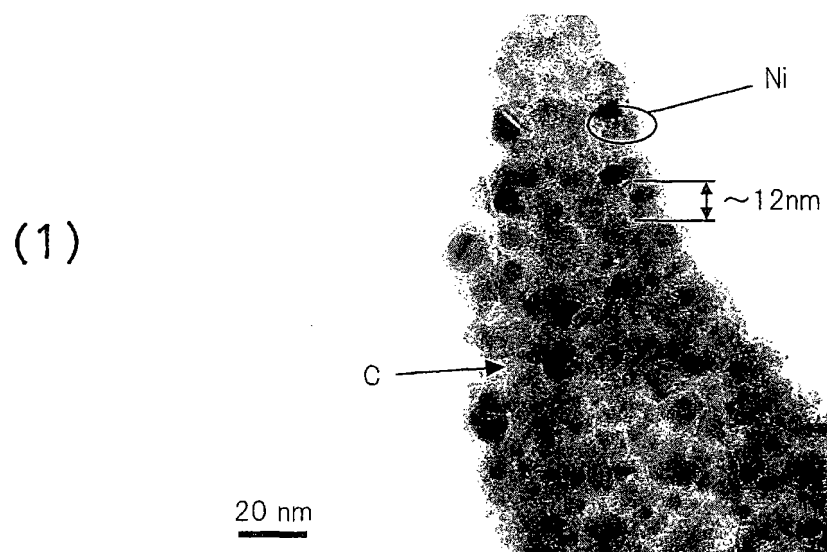


图 1

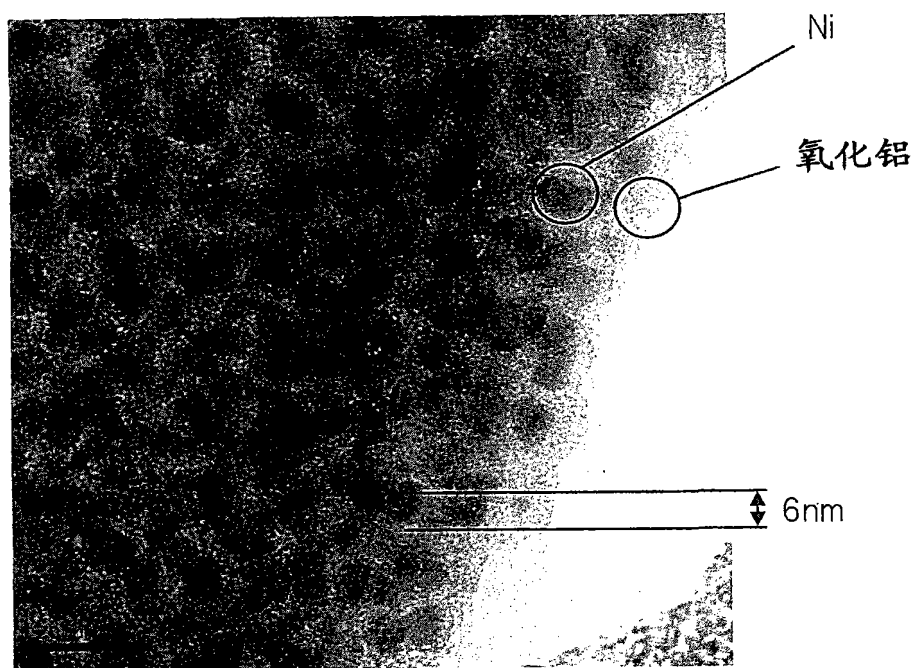


图 2

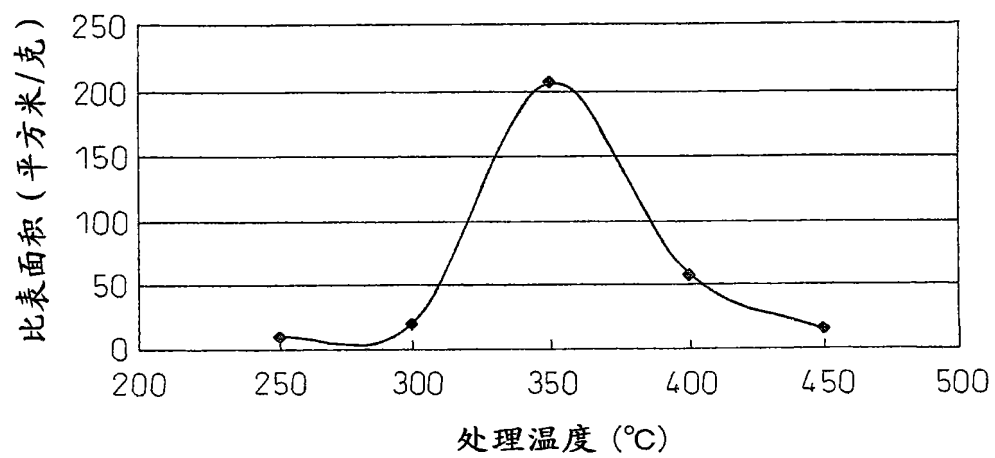


图 3

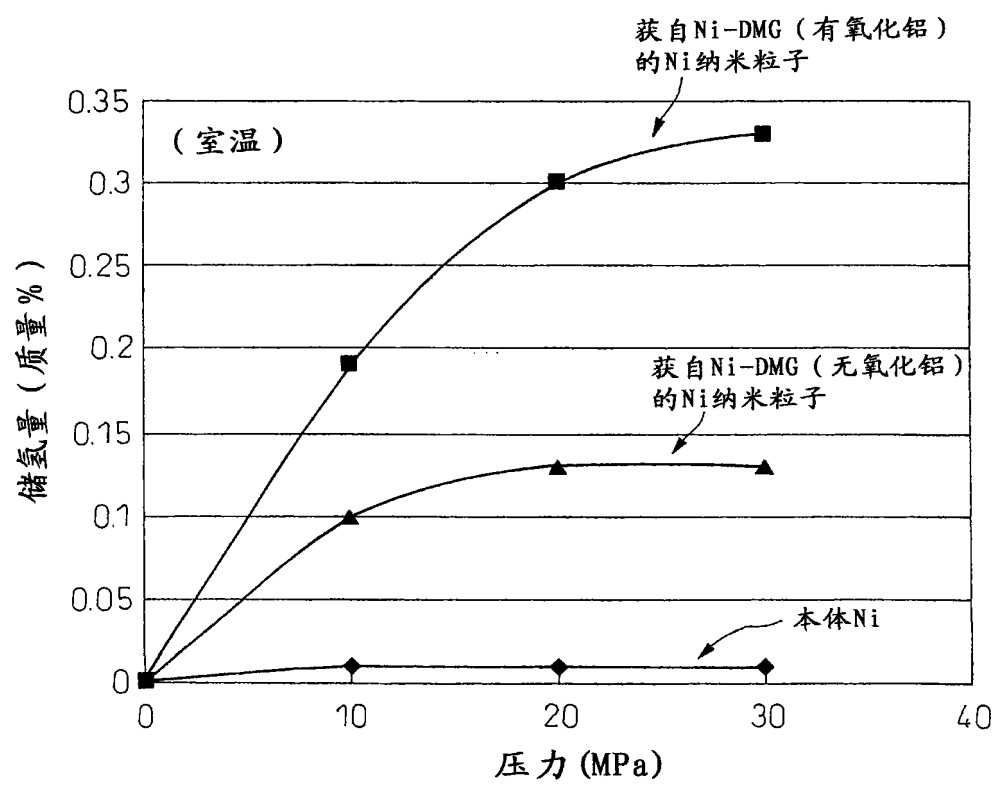


图 4