



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104525189 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410832343. 4

(22) 申请日 2014. 12. 29

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 王怡红 李玉松 魏术海

(74) 专利代理机构 江苏永衡昭辉律师事务所

32250

代理人 王斌

(51) Int. Cl.

B01J 23/44(2006. 01)

B01J 35/02(2006. 01)

H01M 4/92(2006. 01)

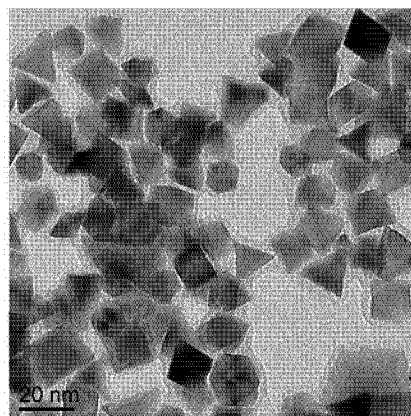
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

多面体 Pd-Pt 合金纳米催化剂、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于电化学能源技术领域,涉及一种多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂,以八氨基倍半硅氧烷为稳定剂,以甲醇为还原剂,通过水热方法制备得到形貌一致、分散性良好的八面体 Pt-Pd 纳米合金催化剂。具有活性表面积大、催化活性高,以及反应不需要苛刻的条件,并且操作简便易行的优点,其在直接甲酸燃料电池阳极催化剂中有巨大的应用前景。



1. 一种制备多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的方法：其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 配制原料液：按铂钯摩尔比为 1:1 ~ 9 的比例将氯铂酸和氯化钯固体溶解于甲醇与水混合而成的分散溶剂中；再按金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:1 ~ 5 的摩尔比，将稳定剂八氨基倍半硅氧烷加入至上述溶液，超声振荡后调节混合液的 pH 值至 3 ~ 7，保持搅拌使稳定剂与 Pd 离子和 Pt 离子充分接触络合，得到活性金属前驱体混合液；

(2) 还原前驱体：将所述步骤(1) 制备的活性金属前驱体混合液转移至水热反应釜中，反应温度为 90~170℃，反应时间为 5~10h；

(3) 产品后处理：将所述步骤(2) 产物中的固体物质与液体分离，使用水和乙醇多次清洗，在真空干燥箱中，50~90℃下加热烘干，制得多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的制备多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的方法，其特征在于：所述步骤(1) 和(2) 中的水为超纯水。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制备多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的方法，其特征在于：所述步骤(1) 分散溶剂中为水和甲醇的体积比为 1:1~6。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的制备多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的方法，其特征在于：所述步骤(1) 中使用盐酸或者氢氧化钠调节 pH 值。

5. 一种多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂，其特征在于：该催化剂是将金属 Pd、金属 Pt 与稳定剂八氨基倍半硅氧烷络合成活性金属前驱体混合液，然后经还原、固液分离，对固体产物烘干后得到的，所述金属 Pt 与金属 Pd 的摩尔比为 1:1 ~ 9。

6. 如权利要求 5 所述的多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂，其特征在于：所述金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:1 ~ 5。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂，其特征在于：该催化剂根据权利要求 1、2、3 或 4 所述方法制备得到。

8. 权利要求 5、6 或 7 所述的多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂在甲酸高效电催化中的应用。

多面体 Pd-Pt 合金纳米催化剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学能源技术领域,具体涉及一种多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的制备及其应用。

背景技术

[0002] 燃料电池以其高效率、高能量密度、零排放、快速启动等优点,被誉为 21 世纪最具有发展前景的高效清洁发电技术。由于目前研究的直接甲醇燃料电池存在阳极催化剂性能低、易中毒、甲醇易渗透 Nafion 膜、甲醇有毒等问题,直接甲酸燃料电池作为直接甲醇燃料电池替代物得到了广泛关注。其中以 Pt 及 Pt 基金属为主的阳极催化剂是直接甲酸燃料电池最重要的关键材料之一。但基于铂的贵金属催化剂存在成本高昂以及铂资源的有限性等限制问题,其已成为制约直接甲酸燃料电池技术发展和商业化进程的重要因素。因此,减少贵金属的使用量,提高催化剂的催化活性和稳定性,有效降低电池的制造成本成为非常有意义的工作。

[0003] 引进另外一种或者两种金属与 Pt 合金的方式是提高催化剂催化活性和降低催化剂成本的重要途径。在元素周期表中,相比表中 Pt 周围的其他元素,由于 Pd 和 Pt 具有相同的面相立方结构以及比较接近的理论晶格常数,因此 Pd 是与 Pt 合金的最佳的选择。理论上,在适当条件下,Pt 和 Pd 能够以任意组分形成合金。到目前为止,研究者们已经报道了很多制备 Pt-Pd 合金纳米催化剂方法,如共还原法,“种子”介导生长法,和电化学置换法等。在纳米材料合成中,除了金属的组分,纳米催化剂的形貌也是影响催化性能的重要因素。到目前为止,各种各样形貌的 Pt-Pd 纳米粒子被报道应用于甲酸氧化或者氧还原,包括空心球状、纳米花状、纳米树突、凹面结构、立方体和八面体等。

[0004] 进一步研究表明,在纳米材料合成中,包覆剂的种类和用量是影响纳米材料形貌的重要因素。在金属纳米材料的液相合成中,包覆剂或者表面活性剂可以和金属表面发生相互作用,从而改变不同晶面的自由能的大小,进而影响不同晶面的相对生长速度。这种改变可能会导致纳米材料产生不同形貌。

发明内容

[0005] 技术问题:本发明所解决的技术问题是提供一种活性表面积大、催化活性高,以及反应不需要苛刻的条件,并且操作简便易行的多面体 Pt-Pd 合金催化剂,同时提供其制备方法和在甲酸高效电催化中的应用。

技术方案:本发明的制备多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的方法,包括以下步骤:

(1) 配制原料液:按铂钯摩尔比为 1:1~9 的比例将氯铂酸和氯化钯固体溶解于甲醇与水混合而成的分散溶剂中;再按金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:1~5 的摩尔比,将稳定剂八氨基倍半硅氧烷加入至上述溶液,超声振荡后调节混合液的 pH 值至 3~7,保持搅拌使稳定剂与 Pd 离子和 Pt 离子充分接触络合,得到活性金属前驱体混合液,其中金属前驱体摩尔数为氯化钯和氯铂酸的摩尔数之和;

(2) 还原前驱体 :将所述步骤(1) 制备的活性金属前驱体混合液转移至水热反应釜中, 反应温度为 90~170°C, 反应时间为 5~10h ;

(3) 产品后处理 :将所述步骤(2) 产物中的固体物质与液体分离, 使用水和乙醇多次清洗, 在真空干燥箱中, 50~90°C 下加热烘干, 制得多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂 ;

本发明方法的优选方案中, 步骤(1) 和(2) 中的水为超纯水。

[0006] 本发明方法的优选方案中, 步骤(1) 分散溶剂中为水和甲醇的体积比为 1 :1~6。

[0007] 本发明方法的优选方案中, 步骤(1) 中使用盐酸或者氢氧化钠调节 pH 值。

[0008] 本发明的多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂, 是将金属 Pd、金属 Pt 与稳定剂八氨基倍半硅氧烷络合成活性金属前驱体混合液, 然后经还原、固液分离, 对固体产物烘干后得到的, 所述金属 Pt 与金属 Pd 的摩尔比为 1 :1 ~ 9。

[0009] 本发明多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的优选方案中, 金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1 :1 ~ 5。

[0010] 本发明多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂的优选方案中, 该催化剂根据上述方法制备得到。

[0011] 本发明还包括上述多面体 Pt-Pd 合金纳米催化剂在甲酸高效电催化中的应用。

[0012] 本发明以八氨基倍半硅氧烷为稳定剂, 以甲醇为还原剂, 通过水热方法制备得到形貌一致、分散性良好的八面体 Pt-Pd 纳米合金催化剂, 该催化剂具有多面体形貌。本发明催化剂在直接甲酸燃料电池阳极催化剂中有巨大的应用前景。

[0013] 有益效果 :本发明与现有技术相比, 具有以下优点 :

(1) 直接甲酸燃料电池解决直接甲醇燃料电池存在的阳极催化剂性能低、易中毒、甲醇易渗透 Nafion 膜、甲醇有毒等问题。

[0014] (2) 引进另外一种或者两种金属与 Pt 合金的方式来减少贵金属的使用量, 有效降低电池的制造成本。

[0015] 本发明所提供的多面体纳米 Pt-Pd 合金催化剂, 与传统的碳载 Pt-Pd 催化剂 (Arenz, , Physical Chemistry Chemical Physics, 2003 ;Li, Electrochimica Acta, 2006 ;Feng, Catalysis Communications, 2011) 以及其他形貌 Pt-Pd 合金催化剂 (Liu, J. Power Sources, 2009) 相比较, 在催化甲酸氧化过程中, 多面体纳米 Pt-Pd 合金催化剂具有更低的氧化电位, 因此在其表面, 甲酸更容易被氧化, 并且催化性能稳定、持久。本发明中首次使用八氨基倍半硅氧烷作为 Pt-Pd 合金催化剂的形貌调控剂, 八氨基倍半硅氧烷作为一种新型的有机 / 无机杂化材料, 其纳米级笼型骨架能够有效地糅合、发挥杂化材料的优点, 赋予材料更出色的性能, 已成为制备高性能材料的重要手段。Naka (Nano Letters, 2002) 和 Letant (Journal of Physical Chemistry C, 2009) 已经报道了通过八氨基倍半硅氧烷作稳定剂制备 Pd 纳米球, 但其作为 Pt-Pd 合金催化剂的形貌调控剂尚属首次。八氨基倍半硅氧烷使作为形貌调控剂, 可以使得纳米材料制备过程简单 ;另外, 制备完成后, 相比其他高分子络合剂, 八氨基倍半硅氧烷可以通过高速离心去除, 不影响催化剂的催化性能。

附图说明

[0016] 图 1 为实施例 1 中多面体 Pt1Pd9 合金纳米粒子的电子显微镜图片。

[0017] 图 2 为实施例 1 中多面体 Pt1Pd9 合金纳米粒子在 0.5M_{H₂SO₄}+0.5M_{HCOOH} 溶液中的

循环伏安曲线。

[0018] 图 3 为实施例 2 中多面体 Pt3Pd7 合金纳米粒子的电子显微镜图片。

[0019] 图 4 为实施例 2 中多面体 Pt3Pd7 合金纳米粒子在 0.5MH₂SO₄+0.5MHCOOH 溶液中的循环伏安曲线。

[0020] 图 5 为实施例 3 中多面体 Pt5Pd5 合金纳米粒子的电子显微镜图片。

[0021] 图 6 为实施例 3 中多面体 Pt5Pd5 合金纳米粒子在 0.5MH₂SO₄+0.5MHCOOH 溶液中的循环伏安曲线。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例对发明的技术方案进行详细说明。

[0023] 实施例 1、Pt1Pd9 合金的制备

取 5.2mg 氯铂酸固体和 15.9mg 氯化钯固体（铂钯比为 1:9）溶解于甲醇与水的混合液（甲醇与水的体积比为 1:1）；再向上述溶液中加入 117.3mg 八氨基倍半硅氧烷（金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:1），超声振荡后使用 1mol/L 盐酸溶液调节上述混合液的 pH 值至 5，保持搅拌是稳定剂与 Pd 离子和 Pt 离子充分接触络合，得到活性金属前驱体混合液；将制备的原料液转移至水热反应釜中，反应温度为 90~170℃，反应时间为 10h；将还原后的纳米材料与液体分离，使用水和乙醇多次清洗，在真空干燥箱中，在 50~90℃ 下，将固体物质加热烘干，制得多面体 Pt1Pd9 合金纳米催化剂。

[0024] 将一定量的 PtPd 合金分散于超纯水中，取 10ul 样品滴在直径为 3mm 玻碳电极上，待室温下完全晾干后，去 2ul 的 Nafion 溶液均匀涂覆于催化剂表面，室温晾干后即可作为工作电极使用。

[0025] 以实施例 1 为例观察多面体 PtPd 合金对甲酸高效催化的效果如图 1、图 2 所示。

[0026] 实施例 2、Pt3Pd7 合金的制备

取 15.5mg 氯铂酸固体和 12.5mg 氯化钯固体（铂钯比为 3:7）溶解于甲醇与水的混合液（甲醇与水的体积比为 3:1）；再向上述溶液中加入 234.6mg 八氨基倍半硅氧烷（金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:5），超声振荡后使用 1mol/L 盐酸溶液调节上述混合液的 pH 值至 3，保持搅拌使稳定剂与 Pd 离子和 Pt 离子充分接触络合，得到活性金属前驱体混合液；将制备的原料液转移至水热反应釜中，反应温度为 90~170℃，反应时间为 6h；将还原后的纳米材料与液体分离，使用水和乙醇多次清洗，在真空干燥箱中，在 50~90℃ 下，将固体物质加热烘干，制得多面体 Pt3Pd7 合金纳米催化剂。

[0027] 以实施例 2 为例观察多面体 PtPd 合金对甲酸高效催化的效果如图 3、图 4 所示，负载电极制备方法同实施例 1。

[0028] 实施例 3、Pt5Pd5 合金的制备

取 25.9mg 氯铂酸固体和 8.9mg 氯化钯固体（铂钯比为 5:5）溶解于甲醇与水的混合液（甲醇与水的体积比为 6:1）；再向上述溶液中加入 234.6mg 八氨基倍半硅氧烷（金属前驱体与八氨基倍半硅氧烷的摩尔比为 1:2），超声振荡后使用 1mol/L 盐酸溶液调节上述混合液的 pH 值至 7，保持搅拌使稳定剂与 Pd 离子和 Pt 离子充分接触络合，得到活性金属前驱体混合液；将制备的原料液转移至水热反应釜中，反应温度为 90~170℃，反应时间为 5h；将还原后的纳米材料与液体分离，使用水和乙醇多次清洗，在真空干燥箱中，在 50~90℃ 下，将固

体物质加热烘干,制得多面体 Pt₅Pd₅ 合金纳米催化剂。

[0029] 以实施例 3 为例观察多面体 PtPd 合金对甲酸高效催化的效果如图 5、图 6 所示,负载电极制备方法同实施例 1。

[0030] 上述实施例仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和等同替换,这些对本发明权利要求进行改进和等同替换后的技术方案,均落入本发明的保护范围。

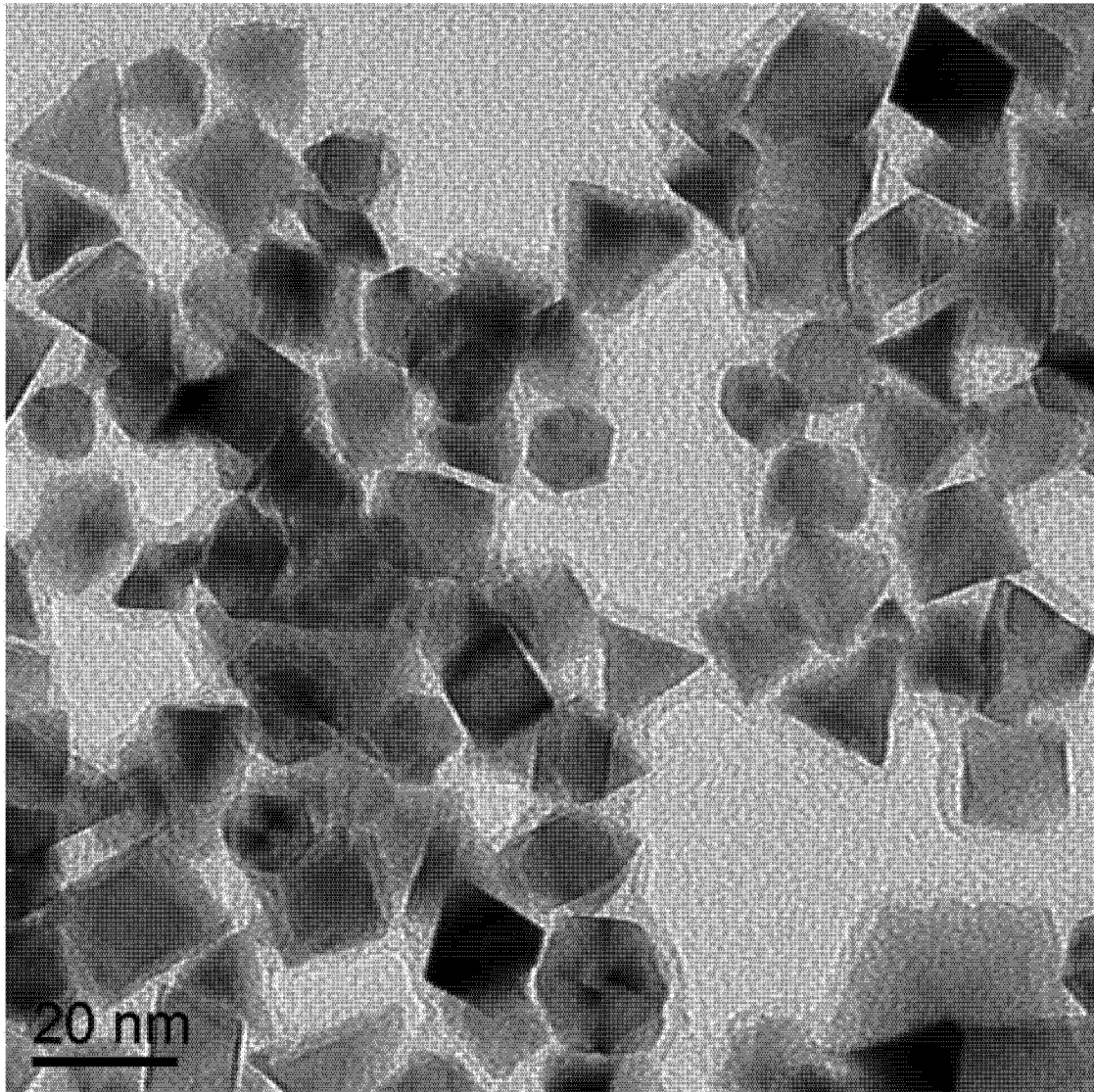


图 1

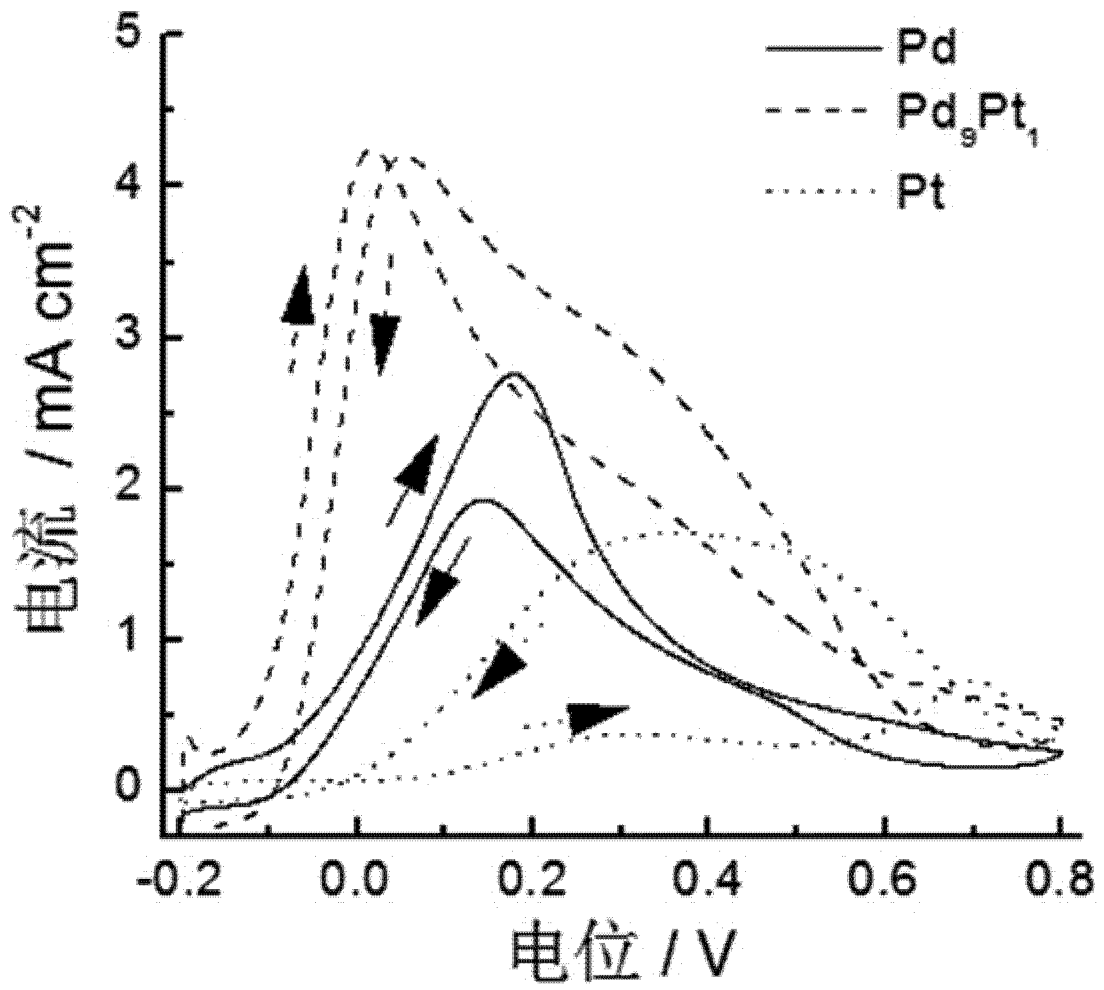


图 2

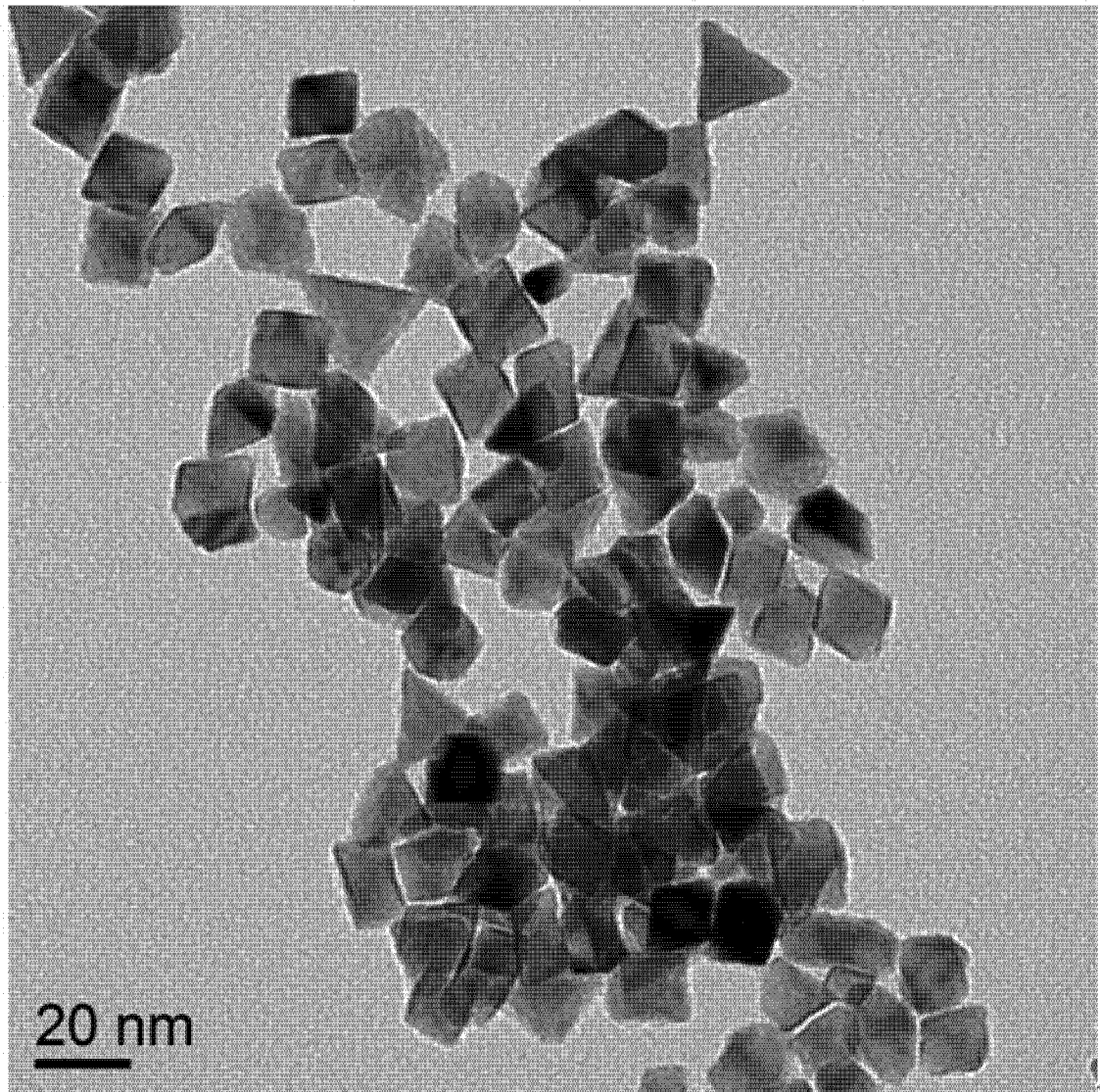


图 3

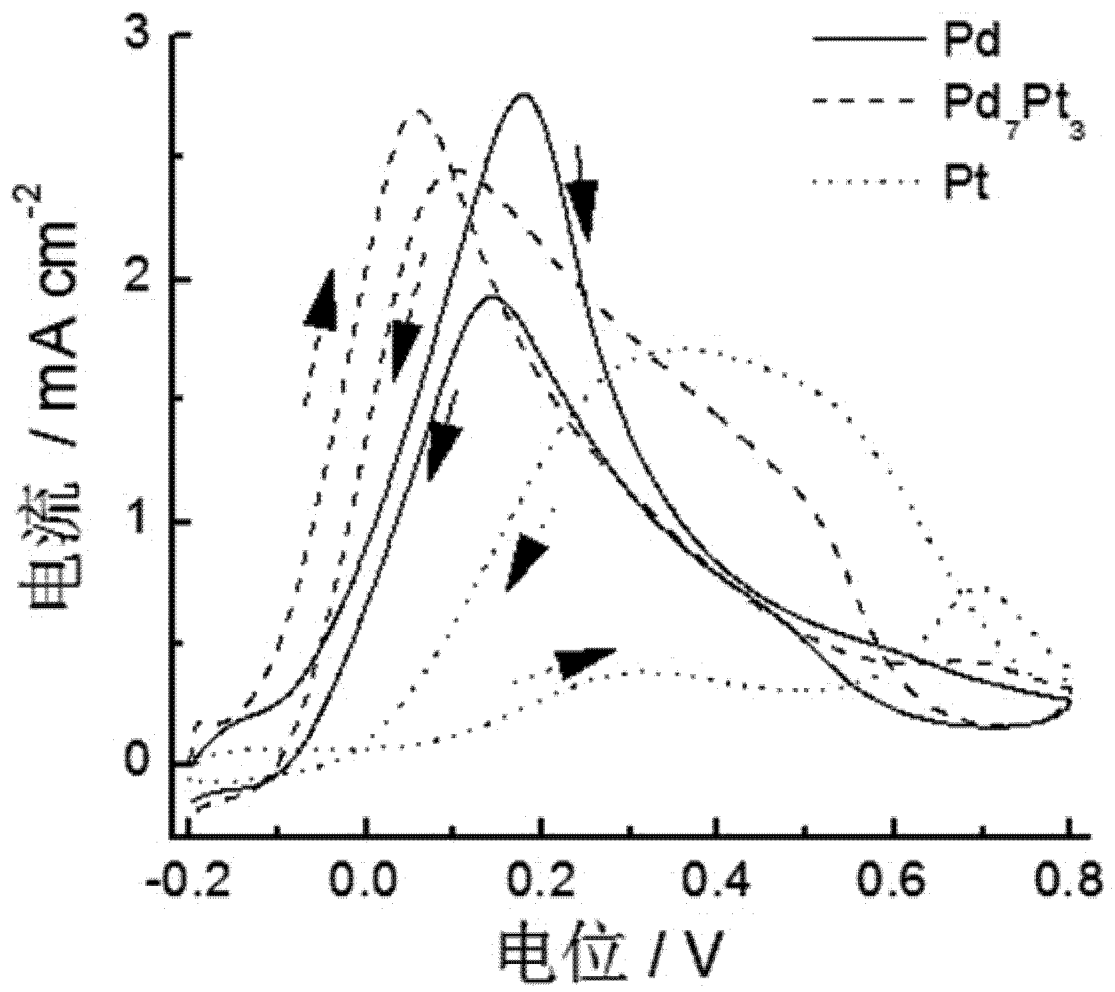


图 4

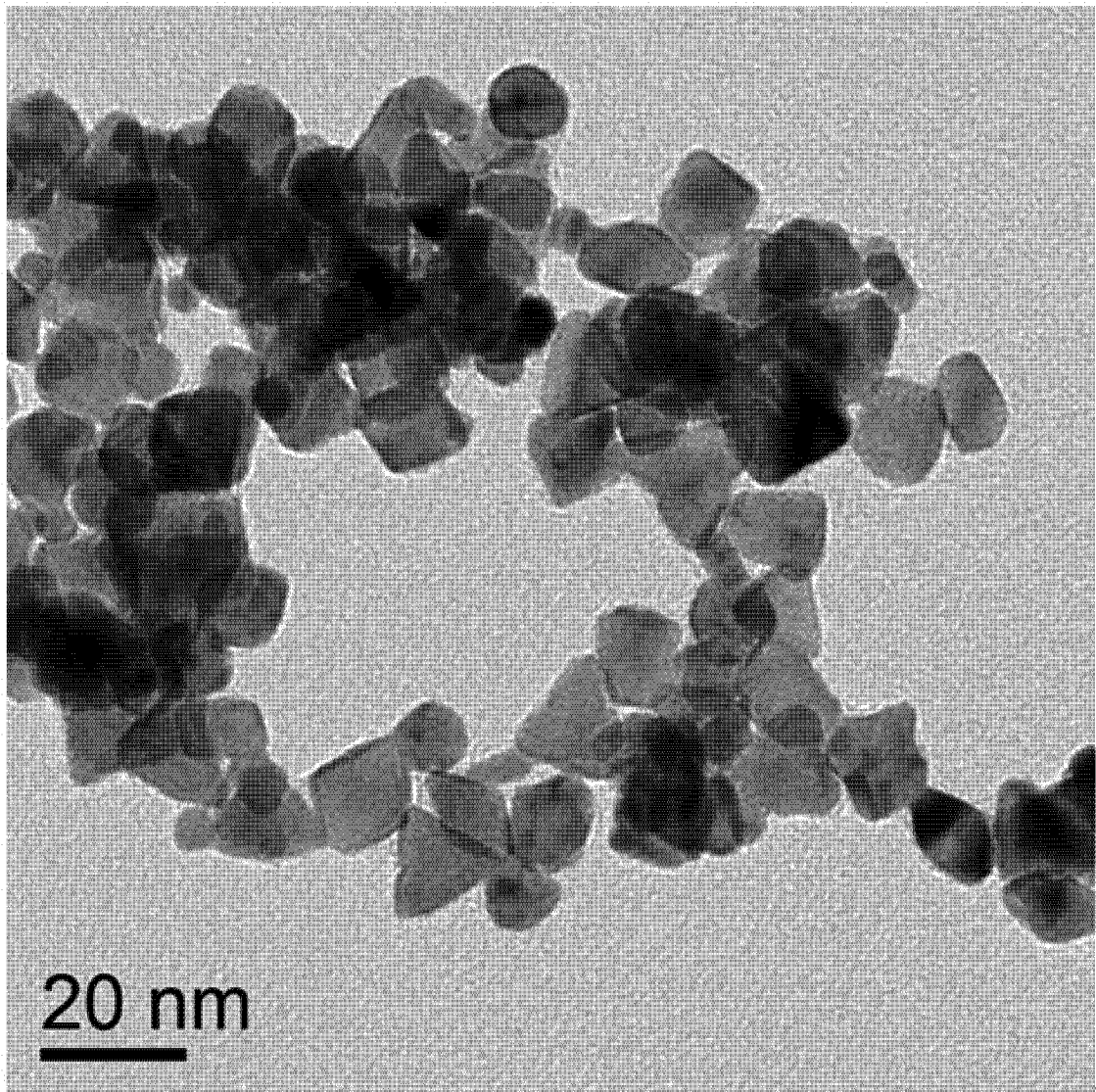


图 5

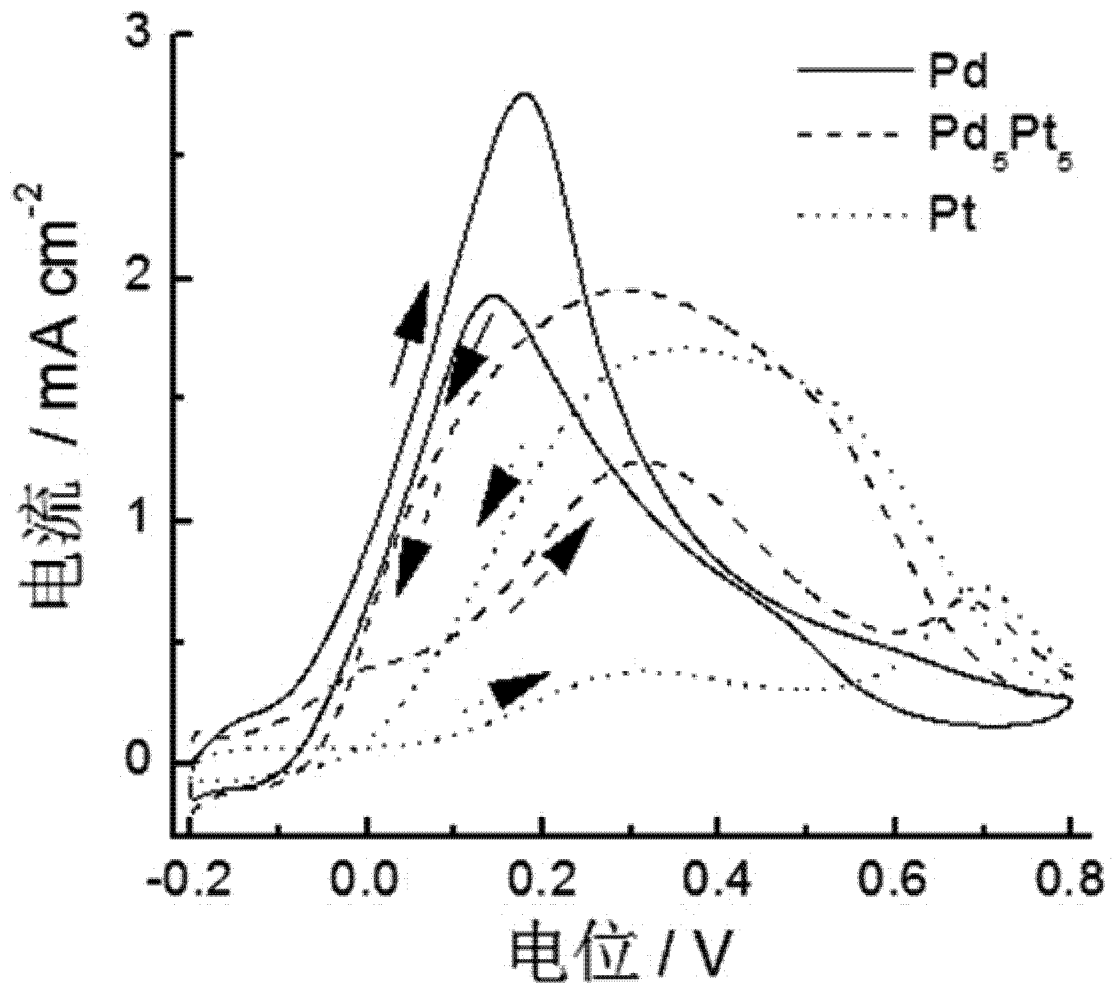


图 6