



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109378492 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201811426591.3

(22) 申请日 2018.11.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109378492 A

(43) 申请公布日 2019.02.22

(73) 专利权人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72) 发明人 章俊良 罗柳轩 吴爱明 朱凤鹃

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 庄文莉

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件

US 2007/0031722 A1, 2007.02.08

陈容 等. 低铂催化剂Pd@Pt/C的制备及其电催化活性的研究.《广州化工》.2016,第44卷(第15期),第85-87页.

审查员 井二宝

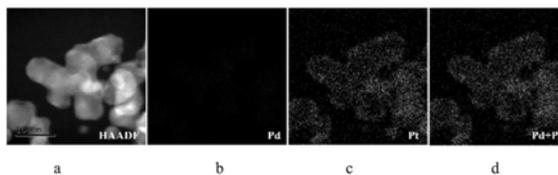
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂及其制备

(57) 摘要

本发明涉及一种核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂及其制备方法。所述Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂以碳黑为载体,具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒均匀分散于碳黑载体表面;所述具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒为Pt以单原子层或多原子层的形式均匀包覆在Pd或PdM纳米颗粒表面而形成。本发明采用一种改进的氢牺牲还原法,将氢吸收于Pd或PdM核内部,然后吸附氢为还原剂,在Pd或PdM纳米颗粒的表面形成单层或多层的Pt壳,制成所述催化剂。该催化剂具有优异的ORR活性和电化学稳定性。



1. 一种核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,所述催化剂以碳黑为载体,具有核壳结构的Pd@Pt纳米颗粒均匀分散于碳黑载体表面;所述具有核壳结构的Pd@Pt纳米颗粒为Pt以单原子层或多原子层的形式均匀包覆在Pd纳米颗粒表面而形成;

所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂的制备方法,包括如下步骤:

A1、配置含Pt盐的溶液A,并通入惰性气体,时间为T1;

A2、将Pd/C分散于水中制成混合液B,并通入惰性气体,时间为T2;

A3、向混合液B中通入气体1,时间为T3,然后再通入惰性气体,时间为T4;

A4、在惰性气氛和磁力搅拌条件下,将溶液A加入到经步骤A3处理后的溶液B中,形成混合液C;

A5、将混合液C搅拌反应,然后将反应产物进行抽滤、洗涤、真空干燥处理,即制成Pd@Pt/C催化剂;

所述气体1为氢气或是氢气与惰性气体的混合气;

所述通入惰性气体的时间T1为1~120min;所述通入惰性气体的时间T2为1~120min;所述通入气体1和惰性气体的时间T3和T4分别为15~48h和1~120min。

2. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,所述Pd@Pt纳米颗粒的粒径为2.2~50nm,Pd核的粒径为2~45nm,Pt壳的厚度为0.2~5nm。

3. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,所述碳黑的质量百分比含量为30%~90%。

4. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A1中所述的Pt盐选自 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 、 Na_2PtCl_6 、 $PtCl_2$ 、 Na_2PtCl_4 、 K_2PtCl_4 、 H_2PtCl_4 、乙酰丙酮铂中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A1中,所述Pt盐在溶液A中的摩尔浓度为 $1 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-2} mol/L$ 。

6. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A4中,所述混合液C中的Pd与Pt的摩尔比为1:0.1~1。

7. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A2中,所述混合液B中,Pd/C的质量浓度为0.1~5mg/ml;所述Pd/C中Pd的质量分数为5%~70%。

8. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A3中,所述气体1中氢气含量为1%~100%。

9. 根据权利要求1所述的核壳结构Pd@Pt/C催化剂,其特征在于,步骤A5中,所述搅拌反应的时间为0.1~6h。

核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及复合纳米材料,氢吸收及燃料电池催化剂领域,具体涉及一种具有单层或多层Pt壳的核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,燃料电池作为一种绿色高效的新能源,越来越受到人们的重视,但因其成本过高,一直未能真正的实现商业化。其中一个主要原因就是贵金属(Pt)催化剂的催化活性、利用效率以及电化学耐久性还有待提高。Pt在地壳中的含量只有 $5 \times 10^{-7}\%$,是最稀少的元素之一,而且由于Pt特殊的物理化学性能,使其在催化、医疗、仪器仪表等领域都有大量应用,致使Pt价格居高不下。虽然在各类期刊和文献中也报道了不少非Pt催化剂的研究成果,但考虑到催化活性和效率,在实际应用中仍以Pt基催化剂为主。因此,以目前的技术水平,在未找到可以替代Pt的催化剂之前,如何在不影响催化剂活性的前提下,减少Pt的用量,成为了人们亟待解决的问题。

[0003] 为此,各种Pt基催化剂被相继研发出来,如Pt与过渡金属形成的二元(Pt-Co、Pt-Ni等)、三元(Pt-Co-Mo等)合金以及Pt与其他金属(Au、Pd等)或金属氧化物(Pt-NbO等)、氮化物(Pt-NbN等)形成的核壳结构催化剂等。虽然这些Pt基复合材料在未影响催化剂活性的前提下,确实使Pt的用量得以降低,甚至催化剂活性在一定程度上还有所提高。但催化剂在燃料电池中的使用条件多为酸性,这就使得Pt合金催化剂中过度金属易被侵蚀,造成催化剂稳定性下降,燃料电池的使用寿命大大缩短。而Pt与其他金属或金属氧化物、氮化物形成的核壳结构催化剂,虽然具有耐酸碱的特性,但根据文献所报道的制备方法,多是采用欠电位沉积法,将铜沉积在金属表面,然后再以Pt盐置换Cu,形成Pt包覆的核壳结构,或者是采用化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等方法将Pt直接沉积在金属氧化物或者氮化物表面,形成核壳结构的催化剂。这些方法制备的催化剂虽然具有良好的催化活性和稳定性,但制备条件复杂苛刻,难以实现大批量生产,因此并不能解决目前燃料电池所面临的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有单层或多层Pt壳的核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂,该催化剂由于不同金属之间的协同作用,其ORR活性较高,并且在酸性条件下其电化学稳定性优异;本发明的另一个目的是提供了一种以吸收的氢为还原剂制备核壳结构催化剂的新方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明提供了一种核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂,所述催化剂以碳黑为载体,具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒均匀分散于碳黑载体表面;所述具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒为Pt以单原子层或多原子层的形式均匀包覆在Pd或PdM纳米颗粒表面而形成。

[0007] 优选地,所述Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒的粒径为2.2~50nm,Pd或Pd/M核的粒径为2

~45nm, Pt壳的厚度为0.2~5nm。更为优选的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒的粒径为4~6nm, Pd核的粒径为2~4nm, Pt壳的厚度为0.2~1nm。

[0008] 优选地, 所述碳黑的质量百分比含量为30%~90%。更为优选的碳黑的质量百分比含量为30%~50%。

[0009] 优选地, 所述PdM@Pt/C催化剂中, M为Co, Ni, Cu, Fe, Au等非Pd过渡金属或贵金属。

[0010] 本发明还提供了一种核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂的制备方法, 所述方法包括如下步骤:

[0011] A1、配置含Pt盐的溶液A, 并通入惰性气体, 时间为T1;

[0012] A2、将Pd/C或PdM/C分散于水中制成混合液B, 并通入惰性气体, 保持无氧氛围, 时间为T2;

[0013] A3、向混合液B中通入气体1, 时间为T3, 然后再通入惰性气体, 排除液体中多余氢气, 时间为T4;

[0014] A4、在惰性气氛和磁力搅拌条件下, 将溶液A加入到经步骤A3处理后的溶液B中, 形成混合液C;

[0015] A5、将混合液C搅拌反应, 然后将反应产物进行抽滤、洗涤、真空干燥处理, 即制成Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂。

[0016] 优选地, 步骤A1中所述的Pt盐选自 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 、 Na_2PtCl_6 、 $PtCl_2$ 、 Na_2PtCl_4 、 K_2PtCl_4 、 H_2PtCl_4 、乙酰丙酮铂中的至少一种。

[0017] 优选地, 步骤A1中, 所述通入惰性气体的时间T1为1~120min, 更优选T1为20~40min; 所述Pt盐在溶液A中的摩尔浓度为 $1 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-2} mol/L$, 更优选 $1 \sim 4 \times 10^{-3} mol/L$ 。

[0018] 优选地, 步骤A3中, 所述混合液C中的Pd与Pt的摩尔比为1:0.1~1。

[0019] 优选地, 步骤A2中, 所述通入惰性气体的时间T2为1~120min, 更优选T2为20~40min; 所述混合液B中, Pd/C或PdM/C的质量浓度为0.1~5mg/ml, 更优选0.5~2mg/ml; 所述Pd/C或PdM/C中Pd的质量分数为5%~70%, 更为优选的Pd的质量分数为20%~50%。

[0020] 优选地, 步骤A3中, 所述通入气体1和惰性气体的时间T3和T4分别为0.5~48h和1~120min, 更优选T3和T4分别为10~20h和20~40min; 其中气体1为氢气或是氢气与惰性气体的混合气, 所述气体1中氢气含量为1%~100%, 更优选氢气含量为40~60%。

[0021] 优选地, 步骤A5中, 所述搅拌反应的时间为0.1~6h, 更优选1~3h。

[0022] 优选地, 所述惰性气氛为Ar(氩气)或 N_2 (氮气)中的一种或几种。

[0023] 本发明采用一种改进的氢牺牲还原法, 将氢吸收于Pd或PdM核内部, 然后吸附氢为还原剂, 在Pd或PdM纳米颗粒的表面形成单层或多层的Pt壳, 制成所述催化剂。

[0024] 与现有技术相比, 本发明具有如下的有益效果:

[0025] 1、本发明利用Pd的吸氢性能, 以吸收在Pd或PdM纳米颗粒内的氢为还原剂, 将Pt盐原位还原在Pd或PdM纳米颗粒表面, 制备出包覆有单层或多层Pt原子的核壳结构Pd@Pt/C和PdM@Pt/C催化剂。该方法以氢为还原剂, 不引入其他化学还原剂, 方法简单, 产物纯净, 在保证催化剂活性和稳定性的同时, 减少了Pt的用量, 并且可以实现大批量制备, 为燃料电池的商业化应用提供了可能。

[0026] 2、本发明制备的催化剂由于不同金属之间的协同作用, 其ORR活性较高, 并且在酸

性条件下其电化学稳定性优异。

附图说明

[0027] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0028] 图1为本发明制备的核壳结构Pd@Pt/C催化剂的STEM-EDS元素面扫描结果;其中图1a为HAADF-STEM图;图1b为Pd的元素分布图;图1c为Pt的元素分布图;图1d为Pd和Pt元素分布的重合图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0030] 下列各实施案例的具有单层或多层Pt壳的核壳结构Pd@Pt/C和PdM@Pt/C催化剂的基本制备步骤如下:称取Pt盐,配置Pt盐溶液,向配置好的Pt盐溶液中通入惰性气体(T1)。称取一定量的Pd/C或PdM/C加入到水溶液中,超声分散,然后向该溶液中通入惰性气体(T2)。向Pd/C或PdM/C的混合液中通入气体1(T3),再通入惰性气体(T4)。在惰性气氛和磁力搅拌条件下,将配好的Pt盐溶液加入到Pd/C或PdM/C混合液中,反应一定时间后,将上述混合液抽滤,并将产物进行洗涤和干燥。

[0031] 所述Pt盐选自 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 、 Na_2PtCl_6 、 $PtCl_2$ 、 Na_2PtCl_4 、 K_2PtCl_4 、 H_2PtCl_4 、乙酰丙酮铂中的至少一种。

[0032] 所述通入惰性气体的时间T1为1~120min,更优选T1为20~40min。通入惰性气体的时间T2为1~120min,更优选T2为20~40min。通入气体1和惰性气体的时间T3和T4分别为0.5~48h和1~120min,更优选T3和T4分别为10~20h和20~40min;其中气体1为氢气或是氢气与惰性气体的混合气,所述气体1中氢气含量为1%~100%,更优选氢气含量为40~60%。

[0033] 所述惰性气氛为Ar(氩气)或 N_2 (氮气)中的一种或几种。

[0034] 在上述条件下均可实现本发明的核壳结构Pd@Pt/C或PdM@Pt/C催化剂的制备。

[0035] 采用本发明方法制备的催化剂以碳黑为载体,具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒均匀分散于碳黑载体表面;所述具有核壳结构的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒为Pt以单原子层或多原子层的形式均匀包覆在Pd或PdM纳米颗粒表面而形成。

[0036] 所述Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒的粒径为2.2~50nm,Pd或Pd/M核的粒径为2~45nm,Pt壳的厚度为0.2~5nm。更为优选的Pd@Pt或PdM@Pt纳米颗粒的粒径为4~6nm,Pd核的粒径为2~4nm,Pt壳的厚度为0.2~1nm。

[0037] 实施案例1

[0038] 1、称取50mg Pd/C于三口烧瓶中(Pd含量为70wt%),加入60ml水,超声1h,得混合液B;

[0039] 2、在磁力搅拌作用下,向Pd/C混合液中通入Ar气40mins,然后换成 H_2 /Ar(H_2 含量为

50%)混合气,持续15h;

[0040] 3、再次向上述混合液中通入Ar气,时间为50min;

[0041] 4、称取14mg K_2PtCl_4 ,溶于33ml水中,形成溶液A (K_2PtCl_4 的摩尔体积浓度为 $\sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L)然后向 K_2PtCl_4 溶液中通入Ar气,时间为40min;

[0042] 5、将 K_2PtCl_4 溶液加入到上述Pd/C混合液中形成混合液C (Pd和Pt的摩尔比为1:0.1),在Ar气气氛下搅拌反应2h;

[0043] 6、将得到的反应产物进行抽滤,并用超纯水洗涤4次,于真空干燥箱中60℃干燥4h,即得到Pd@Pt/C催化剂。

[0044] 所得Pd@Pt/C催化剂的STEM-EDS元素面扫描结果如图1所示,由图可见,催化剂呈现明显的核壳结构。所得催化剂的Pd@Pt纳米颗粒的粒径为 ~ 8 nm,Pd核的粒径为 ~ 7 nm,Pt壳的厚度为 ~ 1 nm。

[0045] 实施案例2

[0046] 1、称取50mg PdM/C于三口烧瓶中 (Pd含量为20wt%),加入100ml水,超声30min,得混合液B;

[0047] 2、在磁力搅拌作用下,向PdM/C混合液中通入Ar气30min,然后换成 H_2/Ar (80%)混合气,持续15h;

[0048] 3、再次向上述溶液中通入Ar气,时间为30min;

[0049] 4、称取52.5mg Na_2PtCl_6 六水合物,溶于10ml水中,形成溶液A (Na_2PtCl_6 的摩尔体积浓度为 $\sim 9 \times 10^{-3}$ mol/L)然后向 Na_2PtCl_6 溶液中通入Ar气,时间为30min;

[0050] 5、将 Na_2PtCl_6 溶液加入到上述PdM/C混合液中形成混合液C (Pd和Pt的摩尔比为1:1),在Ar气气氛下搅拌反应2h;

[0051] 6、将得到的反应产物进行抽滤,并用超纯水洗涤4次,于真空干燥箱中80℃干燥4h,即得到PdM@Pt/C催化剂。

[0052] 所得PdM@Pt/C催化剂的STEM-EDS元素面扫描结果显示该催化剂为核壳结构。所得催化剂的PdM@Pt纳米颗粒的粒径为 ~ 7 nm,Pd核的粒径为 ~ 5 nm,Pt壳的厚度为 ~ 2 nm。

[0053] 实施案例3

[0054] 1、称取100mg Pd/C于三口烧瓶中 (Pd含量为5wt%),加入50ml水,超声30min,得混合液B;

[0055] 2、在磁力搅拌作用下,向Pd/C混合液中通入Ar气30min,然后换成 H_2 ,持续15h;

[0056] 3、再次向上述溶液中通入Ar气,时间为30min;

[0057] 4、称取18mg Na_2PtCl_4 ,溶于0.5ml水中,形成溶液A (Na_2PtCl_4 的摩尔体积浓度为 $\sim 9 \times 10^{-2}$ mol/L)然后向 Na_2PtCl_4 溶液中通入Ar气,时间为30min;

[0058] 5、将 Na_2PtCl_4 溶液加入到上述Pd/C混合液中形成混合液C (Pd和Pt的摩尔比为1:1),在Ar气气氛下搅拌反应2h;

[0059] 6、将得到的反应产物进行抽滤,并用超纯水洗涤4次,于真空干燥箱中80℃干燥4h,即得到Pd@Pt/C催化剂。

[0060] 所得Pd@Pt/C催化剂的STEM-EDS元素面扫描结果为核壳结构。所得催化剂的Pd@Pt纳米颗粒的粒径为 ~ 5 nm,Pd核的粒径为 ~ 3.5 nm,Pt壳的厚度为 ~ 1.5 nm。

[0061] 效果验证:

[0062] 将各实施例制备的催化剂进行ORR活性试验和在酸性条件下的电化学稳定性试验,试验方法如下。

[0063] ORR活性测试:在氧气饱和的0.1M的 HClO_4 中,做线性扫描伏安法(LSV)测试,扫速为10mV/s。

[0064] 电化学稳定性测试:在氮气饱和的0.1M的 HClO_4 中,做循环伏安法(CV)测试,扫速为100mV/s,电势范围为0.6~0.9V(vs RHE),10000次循环。

[0065] 试验结果如表1所示。

[0066] 表1

[0067]

	ORR活性	电化学稳定性
实施案例1	0.23A/mg _{Pt}	活性保留~70%
实施案例2	0.30A/mg _{Pt}	活性保留~65%
实施案例3	0.35A/mg _{Pt}	活性保留~63%

[0068] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变化或修改,这并不影响本发明的实质内容。在不冲突的情况下,本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相互组合。

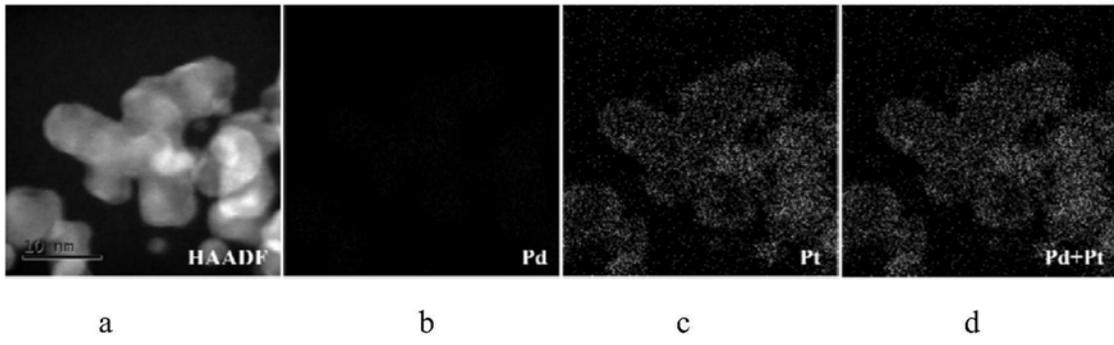


图1