

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067291.5

[51] Int. Cl.
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C25D 3/48 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月30日

[11] 公开号 CN 101612567A

[22] 申请日 2009.7.17

[21] 申请号 200910067291.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 王玉江 李翠玲 黄莉 苏怡
华凯峰 吕翔宇

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法，本发明以硫酸铜、硫酸、铜箔、氯金酸为原料，选择 H_2 模板制备三维多孔纳米金催化剂，硫酸铜的浓度为 0.125 ~ 0.400M，硫酸的浓度为 0.500 ~ 1.500M；砂纸打磨、清洗铜箔，直至其表面为亮的金属铜的颜色；截取 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的铜箔，用点焊机将导线焊接到铜箔上；以铜箔为阴极，铂片为阳极在 3.0 ~ 5.0V 电压下电沉积铜，沉积时间为 60 ~ 120s；将铜箔置于氯金酸浓度为 1.000 ~ 3.000mM 的 60ml 水溶液中，室温下静置 5 ~ 9h，即制得三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 20 ~ 40 μm ，金纳米粒子的尺寸为 2 ~ 5nm，金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 10 ~ 20 μm 。本发明的制备方法工艺简单，成本低廉，且可连续批量生产。

1、一种三维多孔纳米金催化剂，孔洞的尺寸为 $20\sim 40\mu\text{m}$ ，金纳米粒子的尺寸为 $2\sim 5\text{nm}$ ，金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 $10\sim 20\mu\text{m}$ ；

2、一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法，其特征在于制备步骤如下：

1)、将铜箔用砂纸打磨处理，再分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥；

2)、待铜箔干燥后截成 $1\times 1\text{cm}^2$ 的正方形小片，用点焊机将导线焊接到铜箔上；

3)、将硫酸铜溶液与硫酸溶液混合，混合液中硫酸铜的浓度为 $0.125\sim 0.400\text{M}$ ，硫酸的浓度为 $0.500\sim 1.500\text{M}$ ；

4)、将处理好的铜箔、铂片电极分别置于以上混合液中，并保持两者之间的距离为 2cm ，将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连；

5)、接通电源，控制两电极间的电压为 $3.0\sim 5.0\text{V}$ ，电流 $0.250\sim 1.220\text{A}$ ，用 H_2 动态模板电沉积铜，控制沉积时间为 $60\sim 120\text{s}$ ；

6)、将得到的电沉积铜箔置于 $1.000\sim 3.000\text{mM}$ 的氯金酸水溶液中，静置 $5\sim 9\text{h}$ ；

7)、将铜箔于常温下干燥，即得到三维多孔纳米金催化剂，孔洞的尺寸为 $20\sim 40\mu\text{m}$ ，金纳米粒子的尺寸为 $2\sim 5\text{nm}$ ，金纳米粒子堆砌的骨架结构为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。

一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法

技术领域

本发明属于一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法。

背景技术

三维多孔纳米金属催化剂中蓬松的孔洞结构有利于物质的交换，而大的表面积又有利于电化学反应的催化，这就使得三维多孔纳米金属催化剂非常适合做电化学器件，比如传感器，燃料电池以及电池等的电极材料。因此，三维多孔纳米金属催化剂的合成和应用研究引起了人们极大的兴趣。目前，主要是基于 H_2 模板法 (Chem. Mater. 2004, 16: 5460-5464) 制备三维多孔纳米金属催化剂。但是，金不能直接用 H_2 模板法合成，因为金本身有很高的平衡电位和较低的氢过电位，这使得 Au 表面只有 H_2 的析出而没有 Au 的还原。Cu, Ni, Sn 等金属的多孔纳米结构可以用 H_2 模板法合成，因此，多孔纳米金的制备是在 H_2 动态模板形成多孔结构的 Cu 膜后再通过置换反应得到的 (Electrochem. Commu. 2007, 9: 981-988)。其方法是：先通过 H_2 模板法合成多孔的 Cu 膜，再在 Cu 膜与 Au 盐之间通过置换反应得到 Cu 支持的多孔 Au 膜。此方法中用到的 H_2 模板简单、容易实现、无污染，以 Cu 作为支持三维多孔结构的 Au 催化剂的基底物质，价格便宜。

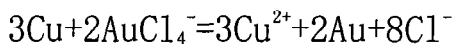
发明内容

本发明的目的是提供一种三维多孔纳米金催化剂；

本发明的另一目的是提供一种三维多孔纳米金催化剂的制备方法。

为探索低成本，高质量和大批量的生产三维多孔纳米金催化剂的方法，本发明以硫酸铜、硫酸、铜箔、氯金酸为原料，选择无污染的 H₂ 模板和价格便宜的铜作为支持基底规模制备三维多孔纳米金催化剂。

本发明三维多孔纳米金生成反应机理是：



实现本发明的制备步骤如下：

- 1)、将铜箔用砂纸打磨处理，再分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥；
- 2)、待铜箔干燥后截成 1×1cm² 的正方形小片，用点焊机将导线焊接到铜箔上；
- 3)、将硫酸铜溶液与硫酸溶液混合，混合液中硫酸铜的浓度为 0.125~0.400 M，硫酸的浓度为 0.500~1.500M；
- 4)、将处理好的铜箔、铂片电极分别置于以上混合液中，并保持两者之间的距离为 2cm，将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连；
- 5)、接通电源，控制两电极间的电压为 3.0~5.0V，电流 0.250~1.220A，用 H₂ 动态模板电沉积铜，控制沉积时间为 60~120s；
- 6)、将得到的电沉积铜箔置于 1.000~3.000mM 的氯金酸水溶液中，静置 5~9h；
- 7)、将铜箔于常温下干燥，即得到三维多孔纳米金催化剂，孔洞的尺寸为 20~40μm，金纳米粒子的尺寸为 2~5nm，金纳米粒子堆砌的骨架结构为 10~20μm。

依上述方法所制得的三维多孔纳米金催化剂的 X 射线电子衍射分析表

明：产物为铜和金的混合物。进一步的扫描电镜分析表明：反应产物是三维多孔纳米金，孔洞的尺寸为 20~40 μm ，金纳米粒子的尺寸为 2~5nm，金纳米粒子堆砌的骨架结构为 10~20 μm 。

本发明制备的三维多孔纳米金催化剂为多孔结构且有高的表面积，有利于物质的交换和催化活性的提高，并且以价格低廉的铜为多孔的支持材料，成本低廉；三维多孔纳米金催化剂的制备方法基于 H₂ 模板法，无污染，工艺简单，且可连续批量生产。

具体实施方式

实施例 1：

将铜箔用砂纸打磨处理，然后分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片，再用点焊机将导线焊接到铜箔上。将 0.250M 的硫酸铜溶液与 1.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合，使溶液中硫酸铜的浓度为 0.125M，硫酸浓度为 0.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中，并保持两者之间的距离为 2cm，将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源，控制两电极间的电压为 3.0V，电流 0.250A，用 H₂ 动态模板法电沉积铜，控制沉积时间为 120s。将得到的电沉积铜箔置于 3.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中，静置 5h。将以上样品常温下干燥，即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 23 μm ，金纳米粒子的尺寸为 5nm，金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 19 μm 。

实施例 2：

将铜箔用砂纸打磨处理，然后分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片，再用点焊机将导线焊接到

铜箔上。将 0.250M 的硫酸铜溶液与 1.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合,使溶液中硫酸铜的浓度为 0.125M,硫酸浓度为 0.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中,并保持两者之间的距离为 2cm,将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源,控制两电极间的电压为 4.0V,电流 0.620A,用 H₂动态模板法电沉积铜,控制沉积时间为 90s。将得到的电沉积铜箔置于 2.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中,静置 7h。将以上样品常温下干燥,即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 23 μ m,金纳米粒子的尺寸为 4nm,金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 17 μ m。

实施例 3:

将铜箔用砂纸打磨处理,然后分别用硫酸,乙醇,去离子水超声清洗,干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片,再用点焊机将导线焊接到铜箔上。将 0.250M 的硫酸铜溶液与 1.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合,使溶液中硫酸铜的浓度为 0.125M,硫酸浓度为 0.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中,并保持两者之间的距离为 2cm,将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源,控制两电极间的电压为 5.0V,电流 1.220A,用 H₂动态模板法电沉积铜,控制沉积时间为 60s。将得到的电沉积铜箔置于 1.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中,静置 9h。将以上样品常温下干燥,即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 20 μ m,金纳米粒子的尺寸为 5nm,金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 20 μ m。

实施例 4:

将铜箔用砂纸打磨处理,然后分别用硫酸,乙醇,去离子水超声清洗,干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片,再用点焊机将导线焊接到

铜箔上。将 0.400M 的硫酸铜溶液与 2.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合,使溶液中硫酸铜的浓度为 0.200M,硫酸浓度为 1.000M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中,并保持两者之间的距离为 2cm,将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源,控制两电极间的电压为 3.0V,电流 0.250A,用 H₂ 动态模板法电沉积铜,控制沉积时间为 120s。将得到的电沉积铜箔置于 3.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中,静置 5h。将以上样品常温下干燥,即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 30 μ m,金纳米粒子的尺寸为 4nm,金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 16 μ m。

实施例 5:

将铜箔用砂纸打磨处理,然后分别用硫酸,乙醇,去离子水超声清洗,干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片,再用点焊机将导线焊接到铜箔上。将 0.400M 的硫酸铜溶液与 2.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合,使溶液中硫酸铜的浓度为 0.200M,硫酸浓度为 1.000M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中,并保持两者之间的距离为 2cm,将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源,控制两电极间的电压为 4.0V,电流 0.620A,用 H₂ 动态模板法电沉积铜,控制沉积时间为 90s。将得到的电沉积铜箔置于 2.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中,静置 7h。将以上样品常温下干燥,即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 33 μ m,金纳米粒子的尺寸为 4nm,金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 14 μ m。

实施例 6:

将铜箔用砂纸打磨处理,然后分别用硫酸,乙醇,去离子水超声清洗,干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm²的正方形小片,再用点焊机将导线焊接到

铜箔上。将 0.400M 的硫酸铜溶液与 2.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合，使溶液中硫酸铜的浓度为 0.200M，硫酸浓度为 1.000M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中，并保持两者之间的距离为 2cm，将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源，控制两电极间的电压为 5.0V，电流 1.220A，用 H₂ 动态模板法电沉积铜，控制沉积时间为 60s。将得到的电沉积铜箔置于 1.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中，静置 9h。将以上样品常温下干燥，即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 29 μ m，金纳米粒子的尺寸为 5nm，金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 16 μ m。

实施例 7:

将铜箔用砂纸打磨处理，然后分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm² 的正方形小片，再用点焊机将导线焊接到铜箔上。将 0.800M 的硫酸铜溶液与 3.000M 硫酸溶液按体积比 1:1 混合，使溶液中硫酸铜的浓度为 0.400M，硫酸浓度为 1.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中，并保持两者之间的距离为 2cm，将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源，控制两电极间的电压为 3.0V，电流 0.250A，用 H₂ 动态模板法电沉积铜，控制沉积时间为 120s。将得到的电沉积铜箔置于 3.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中，静置 5h。将以上样品常温下干燥，即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 38 μ m，金纳米粒子的尺寸为 3nm，金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 12 μ m。

实施例 8:

将铜箔用砂纸打磨处理，然后分别用硫酸，乙醇，去离子水超声清洗，干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm² 的正方形小片，再用点焊机将导线焊接到

铜箔上。将 0.800M 的硫酸铜溶液与 3.000M 硫酸溶液按体积比 1: 1 混合, 使溶液中硫酸铜的浓度为 0.400M, 硫酸浓度为 1.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中, 并保持两者之间的距离为 2cm, 将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源, 控制两电极间的电压为 4.0V, 电流 0.620A, 用 H₂ 动态模板法电沉积铜, 控制沉积时间为 90s。将得到的电沉积铜箔置于 2.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中, 静置 7h。将以上样品常温下干燥, 即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 40 μ m, 金纳米粒子的尺寸为 2nm, 金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 10 μ m。

实施例 9:

将铜箔用砂纸打磨处理, 然后分别用硫酸, 乙醇, 去离子水超声清洗, 干燥。待铜箔干燥后截成 1 \times 1cm² 的正方形小片, 再用点焊机将导线焊接到铜箔上。将 0.800M 的硫酸铜溶液与 3.000M 硫酸溶液按体积比 1: 1 混合, 使溶液中硫酸铜的浓度为 0.400M, 硫酸浓度为 1.500M。将处理好的铜箔、铂片电极分别置于混合液中, 并保持两者之间的距离为 2cm, 将铂片、铜箔分别与直流稳压电源阳极、阴极相连。接通电源, 控制两电极间的电压为 5.0V, 电流 1.220A, 用 H₂ 动态模板法电沉积铜, 控制沉积时间为 60s。将得到的电沉积铜箔置于 1.000mM 的 60ml 氯金酸水溶液中, 静置 9h。将以上样品常温下干燥, 即得到三维多孔纳米金催化剂。孔洞的尺寸为 38 μ m, 金纳米粒子的尺寸为 4nm, 金纳米粒子堆砌的骨架壁厚为 13 μ m。