



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960965 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710131707.X

(22)申请日 2017.03.07

(71)申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

(72)发明人 徐群杰 吴桐 林艳 余克 刘其
范金辰

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

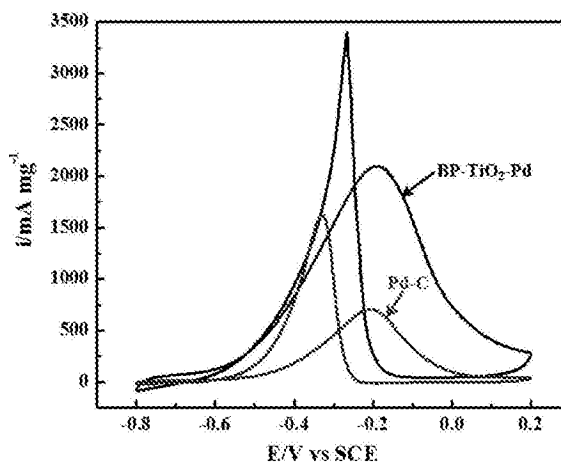
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54)发明名称

一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法,包括一个制备黑磷二氧化钛异制结构材料的步骤:将黑磷纳米片层材料与二氧化钛纳米片层材料在氩气保护下进行球磨后,用乙醇和水分别洗涤,抽滤得到黑磷二氧化钛异制结构材料,真空干燥收集;再将黑磷二氧化钛异制结构材料分散于乙醇中,超声处理后加入稳定剂及金属前驱体,持续超声搅拌,调节pH为9-11,再加入还原剂,持续搅拌,真空干燥后即得黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子。本发明中黑磷二氧化钛异制结构材料载体与贵金属的结合更好,有效的提高了燃料电池催化剂的电化学活性和稳定性,并且制备工艺易操作,适合规模化生产。



1. 一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于包括如下步骤:

1) 一个制备黑磷二氧化钛异制结构材料的步骤, 将黑磷纳米片层材料与二氧化钛纳米片层材料在氩气保护下机械球磨24-48h, 将得到的前驱体用乙醇和去离子水分别离心洗涤2~6次, 进行抽滤收集, 再将上述的产物真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构材料;

2) 一个制备黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的步骤, 将黑磷二氧化钛异制结构材料分散于乙醇中, 超声处理后加入稳定剂及金属前驱体, 所述的黑磷二氧化钛异制结构材料和稳定剂的质量比为1:1~10, 所述的金属前驱体中的金属为铂、钯、金或银, 持续搅拌8-12h, 调节pH 为9-11, 再加入还原剂, 所述的还原剂为硼氢化钾、硼氢化钠或水合肼, 金属前驱体和还原剂的质量比为1:1~100, 所述的金属前驱体中金属的质量为黑磷二氧化钛异制结构材料与金属质量之和的10~30%, 持续搅拌1-5h, 真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子。

2. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 所述的稳定剂为CTAB。

3. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 步骤1) 中, 黑磷与二氧化钛的质量比为1:2。

4. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 在所述的黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子中, 贵金属的含量为1-90wt%。

5. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 所述的黑磷材料为基于红磷在氩气保护下机械球磨得到的。

6. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 所述的二氧化钛材料为基于钛酸四丁酯水热法制备得到的。

7. 根据权利要求1所述的一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于: 所述的黑磷二氧化钛异制结构材料中其异制结构为通过施加外力机械球磨黑磷与二氧化钛得到的。

一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料学领域,涉及一种燃料电池阳极催化剂材料,具体来说是一种黑磷二氧化钛异制结构材料材料负载贵金属纳米粒子的制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 由于全球化石能源资源的日益枯竭和环境污染问题的日益加剧,急需人们去寻找清洁、高效的新型环保能源。其中,燃料电池由于具有能量密度高、燃料来源广泛而被应用在各个领域,燃料电池能量转化效率的关键是催化剂。直接醇类燃料电池电催化剂以贵金属为主,但是贵金属在自然界中的储量有限且价格昂贵,易受到中间产物的毒化。所以,贵金属需要与其他材料进行复合,其中,黑磷二氧化钛异制结构材料具有较大的比表面积、合适的带隙、良好的热稳定性及化学稳定性等,黑磷二氧化钛异制结构材料可以改变纯黑磷材料的结构、使得材料表面的化学活性位点增多等,因此,黑磷二氧化钛异制结构材料具有较好的发展前景。

[0004]

发明内容

[0005] 针对现有技术中催化剂存在的上述技术问题,本发明提供了一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法,所述的这种新黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法要解决现有技术中直接醇类燃料电池催化剂的催化活性不高、价格昂贵的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

1) 一个制备黑磷二氧化钛异制结构材料的步骤,将黑磷纳米片层材料与二氧化钛纳米片层材料在氩气保护下机械球磨24-48h,将得到的前驱体用乙醇和去离子水分别离心洗涤2~6次,进行抽滤收集,再将上述的产物真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构材料;

2) 一个制备黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子的步骤,将黑磷二氧化钛异制结构材料分散于乙醇中,超声处理后加入稳定剂及金属前驱体,所述的黑磷二氧化钛异制结构材料和稳定剂的质量比为1:1~10,所述的金属前驱体中的金属为铂、钯、金或银,持续搅拌8-12h,调节pH 为9-11,再加入还原剂,所述的还原剂为硼氢化钾、硼氢化钠或水合肼,金属前驱体和还原剂的质量比为1:1~100,所述的金属前驱体中的金属的质量为黑磷二氧化钛异制结构材料与金属质量之和的10~30%,持续搅拌1-5h,真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子。

[0007] 进一步的,所述的稳定剂为CTAB。

[0008] 进一步的,步骤1)中,黑磷与二氧化钛的质量比为1:2。

[0009] 进一步的,在所述的黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子中,贵金属的含量为1-90wt%。

[0010] 进一步的,所述的黑磷材料为基于红磷在氩气保护下机械球磨得到的。

[0011] 进一步的,所述的二氧化钛材料为基于钛酸四丁酯水热法制备得到的。

[0012] 进一步的,所述的黑磷二氧化钛异制结构材料中其异制结构为通过施加外力机械球磨黑磷与二氧化钛得到的。

[0013] 本发明将黑磷纳米片层材料与二氧化钛纳米片层材料在氩气保护下进行球磨后,用乙醇和水分别洗涤,最后抽滤得到黑磷二氧化钛异制结构材料,真空干燥收集;再将黑磷二氧化钛异制结构材料分散于乙醇中,超声处理后加入稳定剂及金属前驱体,所述的金属前驱体中的金属为铂、钯、金或银,持续超声搅拌,调节pH 为9-11,再加入还原剂,持续搅拌,真空干燥后即得黑磷二氧化钛异制结构材料负载贵金属纳米粒子。

[0014] 通过测试表征得到,黑磷和二氧化钛有效的形成了异制结构,并且实现了多种元素的共同掺杂,本发明结合异制结构载体与贵金属之间的电子结构影响,使得其催化剂在碱性醇类中具有较好的电催化活性以及电化学稳定性。

[0015] 本发明与现有技术相比,其技术进步是显著的。本发明以黑磷和二氧化钛形成的异制结构,黑磷二氧化钛异制结构材料载体与贵金属的结合更好,形貌特征成片层状,铂、钯、金或银纳米粒子分布均匀并且在碱性醇类中具有良好的电催化活性。本发明有效的提高燃料电池催化剂的电化学活性和稳定性,且制备工艺简单明了,适合规模化生产,具有一定的使用价值。

附图说明

[0016] 图1为实施例1所得的黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料的XRD图。

[0017] 图2为实施例1所得的黑磷二氧化钛异制结构材料的TEM图及EDS-mapping图。

[0018] 图3为实施例1所得的黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料的XPS图。

[0019] 图4为实施例1所得的黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料在1M NaOH +1M CH₃CH₂OH中的循环伏安图。

[0020] 图5为实施例1所得的黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料在1M NaOH +1M CH₃CH₂OH中的时间电流曲线。

[0021]

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0023] 实施例1

一种黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1) 黑磷二氧化钛异制结构材料的制备

① 黑磷的制备:室温下取2g赤磷和15mL超纯水一起加到25mL的水热釜中,在200℃下热蒸12h,用来清除红磷表面的氧化层。然后取出并干燥后,用玛瑙研钵研磨0.5-1h,然后将多层黑磷前驱体在常温常压下充氩气保护进行机械球磨,球磨24-48h,转速保持在500r/

min。机械球磨完成后即得到黑磷。

[0024] ② 二氧化钛的制备：使用移液枪量取10 mL的钛酸四正丁酯加入到干燥的50 mL反应釜内胆中，在磁力搅拌的同时用规格为1 mL的移液枪量取氢氟酸 3.0 mL缓慢滴加到钛酸四正丁酯中，持续搅拌10 min获得均匀的混合液。将反应釜密封装入烘箱中，在200℃下反应24 h，然后让反应釜自然冷却至室温。所获得的样品采用去离子水和无水乙醇离心清洗，然后将样品放于70℃的烘箱中干燥12 h，最终获得干燥的二氧化钛纳米粉末。

[0025] ③ 黑磷二氧化钛异制结构材料的制备：将黑磷纳米片层材料与二氧化钛纳米片层材料在氩气保护下，通过500r/min机械球磨24-48h，将得到的前驱体用乙醇和去离子水分别离心洗涤三次，再进行抽滤收集，再将上述的产物40℃真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构材料。

[0026] (2) 黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子材料的制备

将黑磷二氧化钛异制结构材料分散于乙醇中，超声处理后加入稳定剂及金属前驱体，所述的黑磷二氧化钛异制结构材料和稳定剂的比为1:1~10，所述的金属前驱体中的金属为铂、钯、金或银，持续搅拌8-12h。调节pH 为9-11，再加入还原剂，所述的还原剂为硼氢化钾、硼氢化钠或水合肼，金属前驱体和还原剂的质量比为1:1~100，所述的金属的质量为杂原子掺杂的中空碳球与金属质量之和的10~30%，持续搅拌1-5h，真空干燥后即得到黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子。

[0027] 上述得到的黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子材料的XRD图，如图1所示。从图中看出黑磷的 (020)、(040)、(060) 三个峰，二氧化钛中金属Ti的 (101) (002) (200) (102) (110) 五个特征峰以及金属Pd的 (111)、(200)、(220)、(311) 四个特征衍射峰，证实了黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属钯纳米粒子。

[0028] 上述所得的黑磷二氧化钛异制结构材料的TEM图及EDS-mapping图，如图2所示。从图中可以看出，有P、Ti、O三种元素，并且分布均匀。

[0029] 将上述所得的黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子材料，利用XPS进行元素分析，结果如图3所示，从图中可以看出BP-TiO₂负载Pd纳米粒子之后，Pd的3d峰存在，由此证明，成功负载钯纳米粒子。

[0030] 图4对应的是黑磷二氧化钛异制结构负载贵金属纳米粒子材料在1M NaOH +1M CH₃CH₂OH中的循环伏安图。从图中可以看出，黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子的起始氧化电位明显高于活性炭载钯；黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子的正扫乙醇的氧化电流密度为2091mA mg⁻¹相比于活性炭载钯的正扫乙醇的氧化电流密度697 mA mg⁻¹，是它的3倍，从而证明黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料对乙醇具有更高的氧化活性。

[0031] 图5对应的是黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料在乙醇溶液中的时间电流曲线更高。经过3600s后，黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料的电流保持为347 mA mg⁻¹，相比于活性炭载钯的29.5 mA mg⁻¹高出10倍。从而证明了黑磷二氧化钛异制结构负载钯纳米粒子材料在乙醇中具有更好的电化学稳定性。

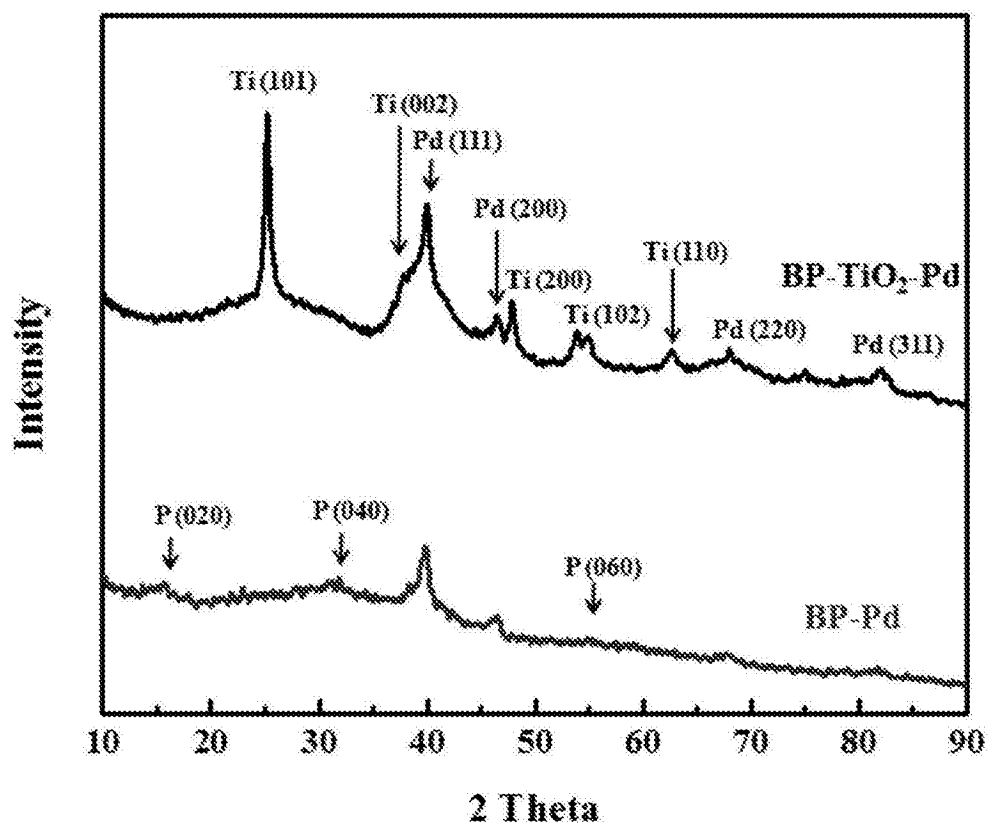


图1

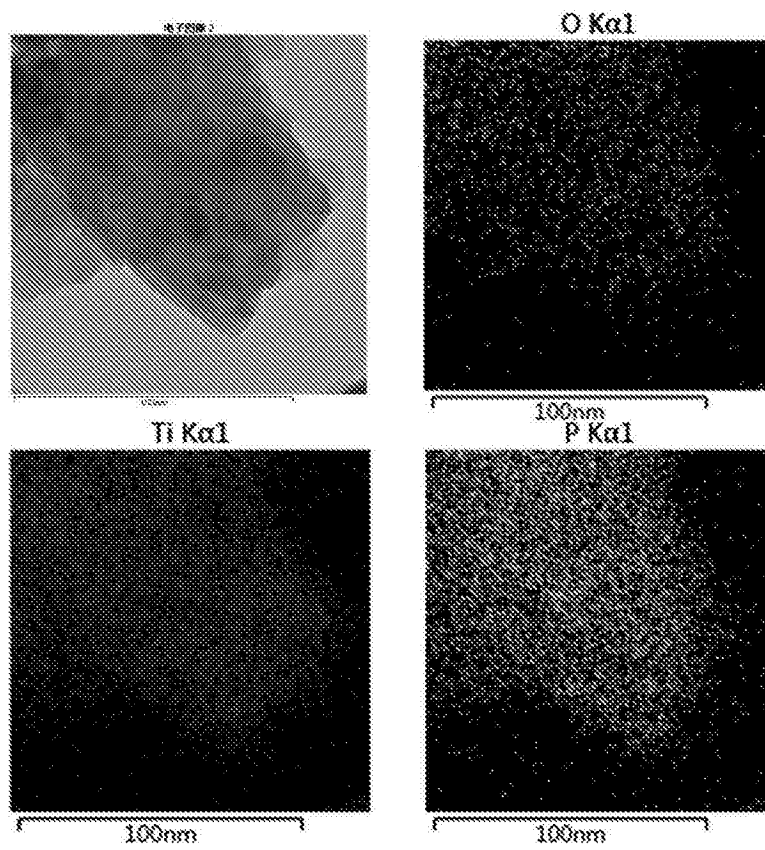


图2

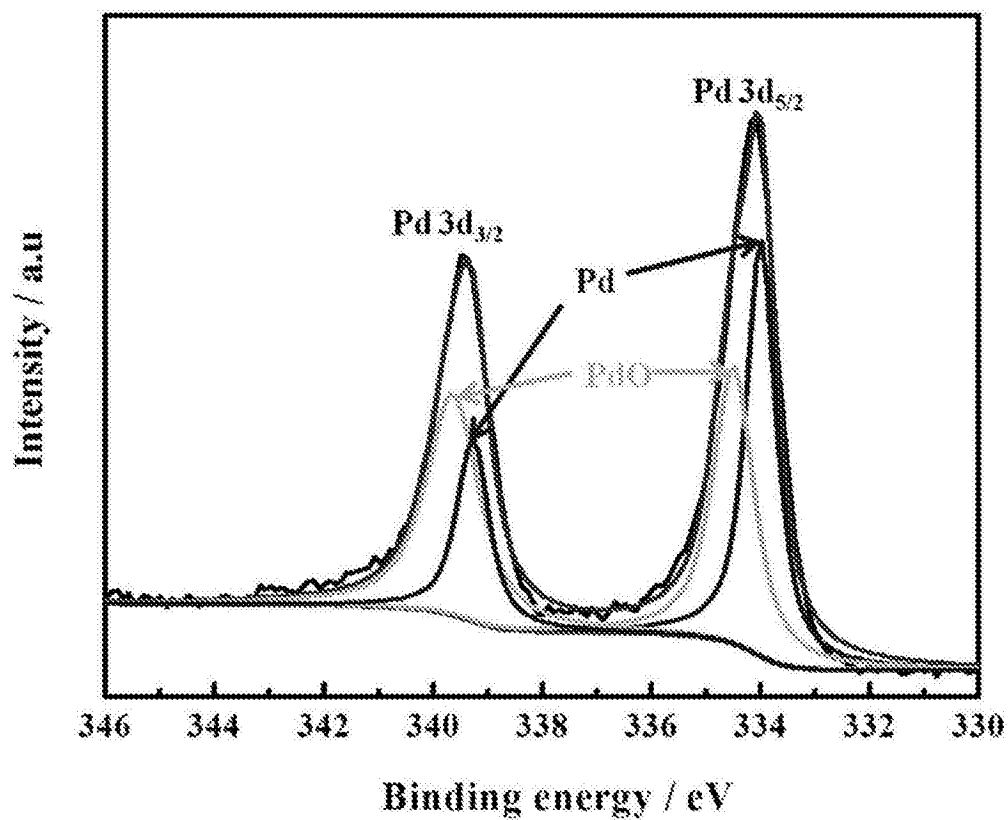


图3

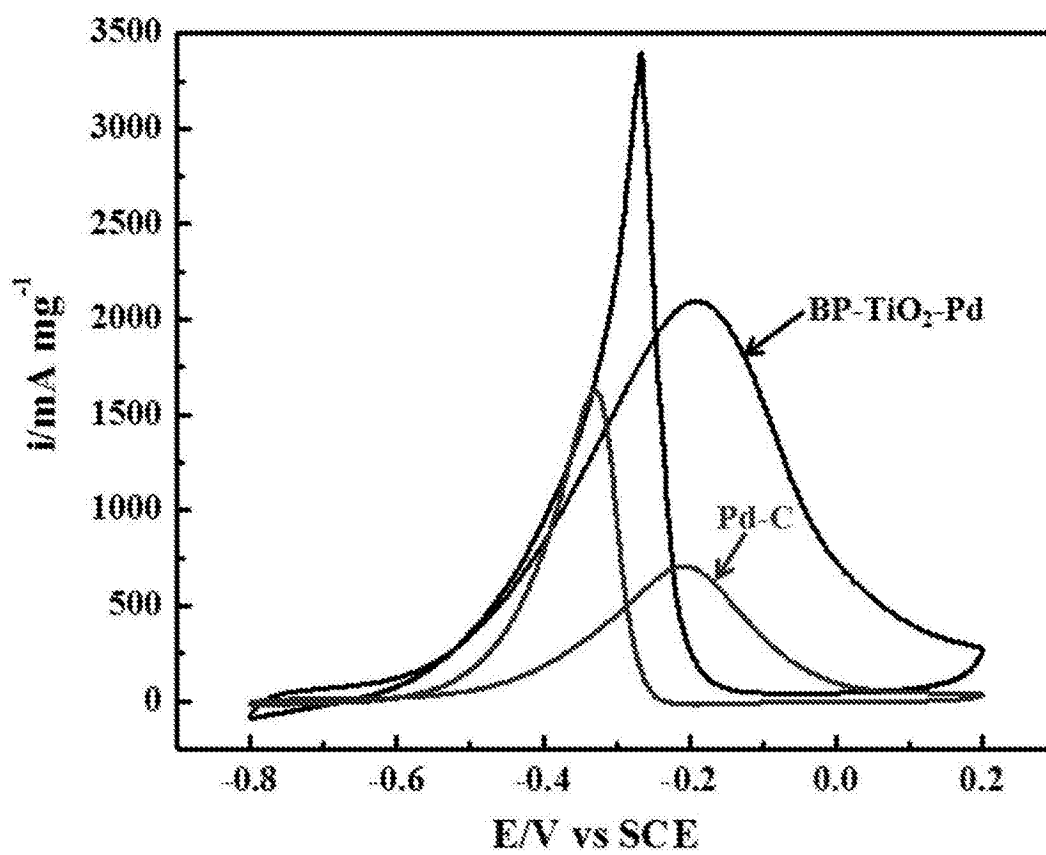


图4

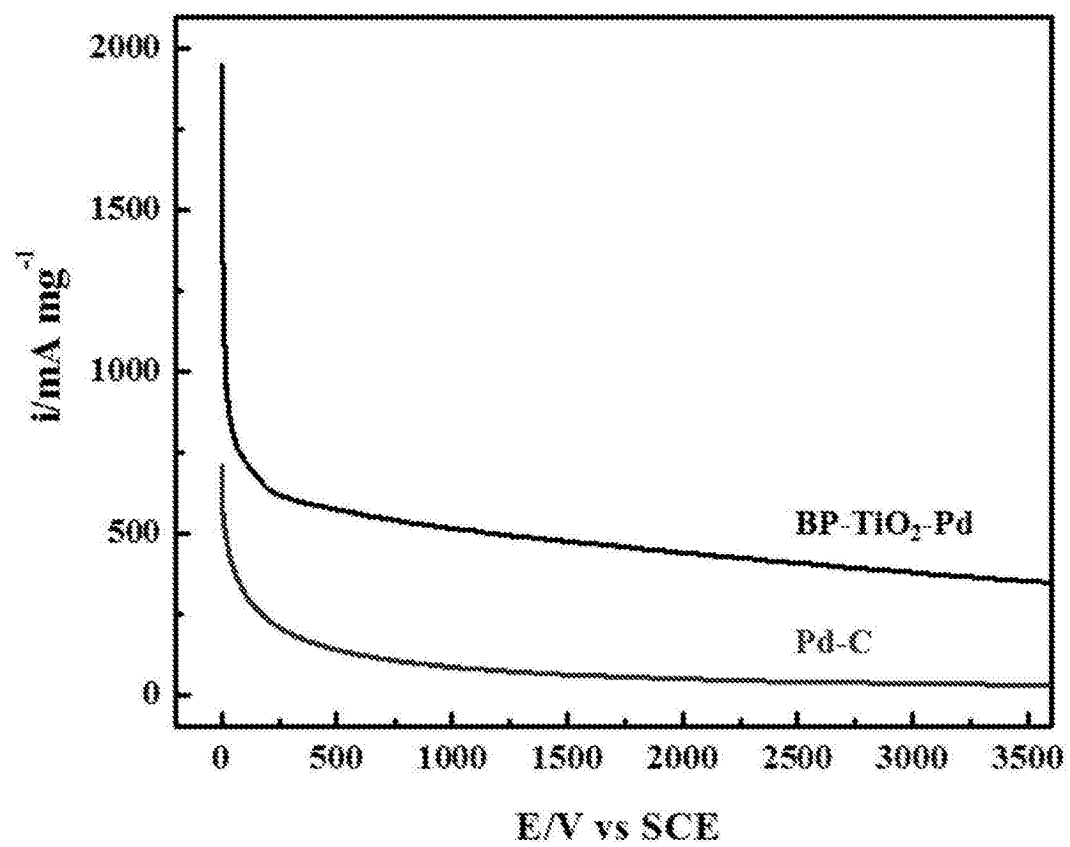


图5