



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106925316 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201511021590.7

H01M 4/90(2006.01)

(22)申请日 2015.12.30

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106925316 A

CN 103165914 A, 2013.06.19,

CN 104357841 A, 2015.02.18,

CN 105148960 A, 2015.12.16,

CN 103030143 A, 2013.04.10,

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号

Dawei Qi et al.. Facile Synthesis of Mercaptophenylboronic Acid-Functionalized Core-Shell Structure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Au Magnetic Microspheres for Selective Enrichment of Glycopeptides and Glycoproteins.《J. Phys. Chem. C》.2010,第114卷(第20期),第9221-9226页.

(72)发明人 侯仰龙 唐天宇 张会林

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 陶敏 黄健

审查员 蒋美玲

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

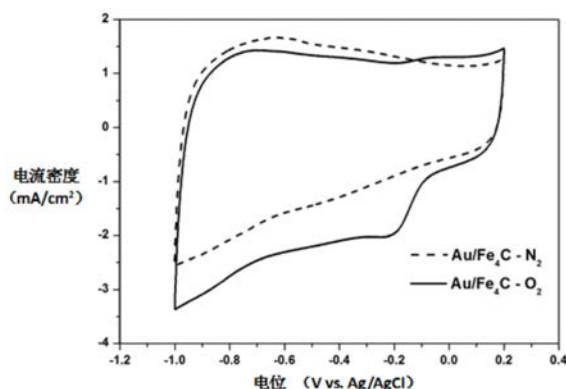
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

金/碳化铁碳基复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种金/碳化铁碳基复合材料及其制备方法和应用。本发明的金/碳化铁碳基复合材料是使核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物发生碳化反应所得到的。该金/碳化铁碳基复合材料减少了贵金属用量,从而降低了成本;特别是,该金/碳化铁碳基复合材料在使用时用量低,并且在催化氧化还原反应时表现出优异的催化活性和稳定性。



1. 一种金/碳化铁碳基复合材料,其特征在于,所述金/碳化铁碳基复合材料是使核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物发生碳化反应所得到的;所述Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒是以Au为核、以Fe<sub>2</sub>C为壳层的核壳结构,所述Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒的粒度为15-20nm,所述壳层的厚度为1.5-3nm。

2. 根据权利要求1所述的金/碳化铁碳基复合材料,其特征在于,所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒在与腈基化合物发生碳化反应之前先经阳离子表面活性剂改性。

3. 根据权利要求1所述的金/碳化铁碳基复合材料,其特征在于,所述金/碳化铁碳基复合材料具有Fe<sub>4</sub>C相。

4. 根据权利要求2所述的金/碳化铁碳基复合材料,其特征在于,所述金/碳化铁碳基复合材料具有Fe<sub>4</sub>C相。

5. 根据权利要求1至4任一所述的金/碳化铁碳基复合材料,其特征在于,所述金/碳化铁碳基复合材料中铁原子百分含量为0.5-2%,氮原子百分含量为5-11%;其中,原子百分含量指的是原子个数的百分比。

6. 权利要求1至5任一所述金/碳化铁碳基复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将9-11nm的金纳米颗粒、卤化物、以及十八烯与油胺的混合溶液混合,所述混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(60-100):1,在保护气氛下升温至160-200℃,注入0.05-0.3mL的五羰基铁,保温20-80min,得到核壳结构的Au/Fe纳米颗粒;

2) 将所述核壳结构的Au/Fe纳米颗粒与十八胺和油胺混合,升温至300-350℃,保温40-80min,得到所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒;

3) 将所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物混合,随后在保护气氛下升温至600-850℃,保温1-4h,得到所述金/碳化铁碳基复合材料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤3) 包括:

将所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与阳离子表面活性剂的水溶液和腈基化合物混合,随后干燥混合物,再在保护气氛下将干燥后的混合物升温至600-800℃,保温1-4h,得到所述金/碳化铁碳基复合材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述腈基化合物为二氰二胺、三聚氰胺和苯甲腈中的一种或多种;所述阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵;所述卤化物为NH<sub>4</sub>Br。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述9-11nm的金纳米颗粒的制备方法包括:

将30-100mg的HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O与十八烯和油胺的混合溶液混合,所述混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(10-30):1,随后升温至45-75℃,注入4-6nm的纳米金溶液,保温至得到9-11nm的金纳米颗粒。

10. 权利要求1至5任一所述金/碳化铁碳基复合材料作为氧化还原反应催化剂的应用。

## 金/碳化铁碳基复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳基复合材料,特别是涉及一种金/碳化铁碳基复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置,该发电方式能量转换率高、高效并且环境友好,是新能源技术领域的热点。聚合物燃料电池是目前最具发展前景的一种燃料电池,目前在聚合物燃料电池的阴极与阳极部分均使用贵金属Pt作为催化剂,尤其是在发生氧还原反应的阴极部分,Pt的用量约占总用量的80%,大量使用贵金属极大地提高了燃料电池的成本,从而成为制约其普及的瓶颈问题。

[0003] 为了减少阴极催化剂上贵金属的用量,提升催化剂的活性与稳定性,开发低Pt、低贵金属用量的催化剂,在氧还原催化剂领域的应用受到广泛关注。例如将fct相的FePt/Pt纳米颗粒、FePt纳米线、CoPt纳米线等低Pt与低贵金属含量的材料用作氧还原催化剂,均取得了较好的氧还原催化活性。使用Au、Pt、Pd等贵金属的掺杂材料减少了贵金属用量,因此可以在一定程度上起到降低燃料电池整体成本的作用。

[0004] 另外,目前所开发的一些非贵金属催化剂,例如负载非贵金属、金属氧化物、金属硫化物或者金属-N4结构的大环化合物的碳基复合材料也能有效提高催化氧还原反应的能力,但是为了得到和Pt/C催化剂等贵金属催化剂相近的电流密度,这些碳基复合材料的负载量通常为Pt/C催化剂的数倍,等质量条件下的催化活性较低。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种金/碳化铁碳基复合材料及其制备方法和应用,用于解决现有技术中的碳基复合材料负载量大、等质量条件下催化活性低等技术缺陷。

[0006] 本发明提供一种金/碳化铁碳基复合材料,所述金/碳化铁碳基复合材料是使核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物发生碳化反应所制得的。

[0007] 在本发明中,核壳结构是指由纳米Fe<sub>2</sub>C将纳米Au包覆起来形成的纳米尺度的有序组装结构;具体地,核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒以Au为核、以Fe<sub>2</sub>C为壳层,可以采用本领域常规方法制备得到该纳米颗粒。此外,腈基化合物为含腈基(-CN)的有机化合物,对其不作严格限定,例如可以为二氰二胺、三聚氰胺、苯甲腈等。

[0008] 进一步地,本发明的碳化反应可以通过在保护气氛条件下在一定温度保温一定时间来实现。具体地,温度可以为600-850℃,进一步为700-800℃;保温时间可以为1-4h,进一步为2-3h。上述碳化反应可以使腈基化合物形成氮掺杂碳的碳基底材料,Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒分布在该碳基底材料上;其中,形成的碳基底材料是一种多孔、疏松的碳结构材料,该碳结构材料由多个碳层组装、堆叠而成,形成了丰富的孔隙结构。

[0009] 在本发明中,在与腈基化合物发生碳化反应之前,可以先采用本领域常规方法将核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒由油溶性转为水溶性,从而使Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物

均匀分散。

[0010] 在一实施方式中,所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒在与腈基化合物发生碳化反应之前先经阳离子表面活性剂改性;即,所述金/碳化铁碳基复合材料是使经阳离子表面活性剂改性的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物发生碳化反应所制得的。采用阳离子表面活性剂对Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒进行改性,有利于Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物均匀分散;阳离子表面活性剂例如可以为十六烷基三甲基溴化铵等。

[0011] 进一步地,本发明的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒的粒度可以为15-20nm,壳层的厚度可以为1.5-3nm。以该尺寸的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒作为反应原料,可以有效调控金/碳化铁碳基复合材料中所负载纳米颗粒的尺寸大小和纳米颗粒的负载量,从而有利于提升氧还原催化活性。

[0012] 进一步地,所述金/碳化铁碳基复合材料具有Fe<sub>4</sub>C相。该Fe<sub>4</sub>C相是核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒经碳化反应所生成,并且可以通过与碳基底材料之间的相互作用有效地限制生成的Fe<sub>4</sub>C相的尺寸,从而最大化活性位点密度。

[0013] 在本发明的金/碳化铁碳基复合材料中,含有适当的铁原子和氮原子有利于提高其催化氧还原反应的能力。具体地,所述金/碳化铁碳基复合材料中铁原子百分含量可以为0.5-2%,氮原子百分含量可以为5-11%;其中,原子百分含量指的是该原子个数的百分比。

[0014] 本发明还提供上述任一所述金/碳化铁碳基复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0015] 1) 将9-11nm的金纳米颗粒与卤化物和十八烯与油胺的混合溶液混合,所述混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(60-100):1,在保护气氛下升温至160-200℃,注入0.05-0.3mL的五羰基铁,保温20-80min,得到核壳结构的Au/Fe纳米颗粒;

[0016] 2) 将所述核壳结构的Au/Fe纳米颗粒与十八胺和油胺混合,升温至300-350℃,保温40-80min,得到所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒;

[0017] 3) 将所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与腈基化合物混合,随后在保护气氛下升温至600-850℃,保温1-4h(即碳化反应),得到所述金/碳化铁碳基复合材料。

[0018] 进一步地,步骤3) 包括:

[0019] 将所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒与阳离子表面活性剂的水溶液和腈基化合物混合,随后干燥混合物,再在保护气氛下将干燥后的混合物升温至600-800℃,保温1-4h,得到所述金/碳化铁碳基复合材料。

[0020] 其中,所述腈基化合物为二氰二胺、三聚氰胺和苯甲腈中的一种或多种;所述阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵;所述卤化物为NH<sub>4</sub>Br。

[0021] 进一步地,所述9-11nm的金纳米颗粒的制备方法包括:

[0022] 将30-100mg的HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O与十八烯和油胺的混合溶液混合,所述混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(10-30):1,随后升温至45-75℃,注入4-6nm的纳米金溶液,保温至得到9-11nm的金纳米颗粒。

[0023] 在本发明中,选择上述碳化反应温度(即600-850℃)和保温时间(即1-4h),有利于对得到的金/碳化铁碳基复合材料中碳化铁的物相和含量进行控制。具体地,温度过低或保温时间过短会导致腈基化合物分解不完全,无法与金/碳化铁纳米颗粒形成有效的复合;温度过高或保温时间过长则会导致碳基底材料氮掺杂量与缺陷数下降,催化活性降低。本发明的具体方案中,碳化反应温度可以为700-800℃,保温时间可以为2-3h,例如2h左右。

[0024] 在一实施方式中,金/碳化铁碳基复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 1) 将30-100mg的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于十八烯和油胺的混合溶液中,混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(10-30):1,随后升温至45-75℃,注入0.2mL浓度为3-15mg/mL的5nm左右的纳米金溶液,保温4-7h,得到10nm左右的金纳米颗粒;

[0026] 2) 向上述10nm左右的金纳米颗粒中加入8-15mg的 $\text{NH}_4\text{Br}$ ,随后加入十八烯与油胺的混合溶液,混合溶液中十八烯与油胺的体积比为(60-100):1,在保护气氛下升温至160-200℃,注入0.05-0.3mL的五羰基铁,保温20-80min,得到核壳结构的Au/Fe纳米颗粒;

[0027] 3) 向上述核壳结构的Au/Fe纳米颗粒中加入10-35g的十八胺和0.2-0.8mL的油胺,升温至300-350℃,保温1h,得到所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒;

[0028] 4) 将所述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒溶于十六烷基三甲基溴化铵的水溶液中,再加入二氰二胺,随后干燥,再在保护气氛下升温至600-800℃,保温1-4h,得到所述金/碳化铁碳基复合材料。

[0029] 本发明还提供上述任一所述金/碳化铁碳基复合材料作为氧化还原反应催化剂的应用。

[0030] 本发明的实施,至少具有以下优势:

[0031] 1、本发明提供的金/碳化铁碳基复合材料能够高效地催化氧化还原反应,特别是其显著减少了贵金属用量,极大地降低了成本。

[0032] 2、本发明提供的金/碳化铁碳基复合材料的制备方法,以核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒为反应原料,可有效调控金/碳化铁碳基复合材料中所负载颗粒的尺寸大小与纳米颗粒的负载量,有利于提升氧还原催化活性。

[0033] 3、本发明提供的金/碳化铁碳基复合材料在催化氧化还原反应时表现出优异的性能,其催化活性在相同用量的情况下与商用Pt/C催化剂相当,同时还具有更优越的稳定性。

## 附图说明

[0034] 图1是本发明实施例1制备的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒的透射电子显微镜图;

[0035] 图2是本发明实施例1制备的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒的X射线衍射图;

[0036] 图3是本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的扫描电子显微镜图;

[0037] 图4是本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的透射电子显微镜图;

[0038] 图5是本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的X射线衍射图;

[0039] 图6是本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的X射线光电子能谱图;

[0040] 图7为图6中N峰的放大显示图;

[0041] 图8是本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料催化氧化还原反应的循环伏安曲线;

[0042] 图9为本发明实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的线性扫描伏安图。

## 具体实施方式

[0043] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造

性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0044] 实施例1

[0045] 1、制备核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒

[0046] (1) 制备5nm的Au纳米颗粒

[0047] 取0.5mmol的HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解于10mL正己烷和10mL油胺的混合溶液中,混合均匀后转入四口瓶,于5℃进行搅拌,并通入Ar气保护,搅拌20min后,注入含有16mg叔丁基胺-硼烷的溶液(16mg叔丁基胺-硼烷溶于1mL正己烷与1mL油胺的混合溶液中),反应2h,得到5nm的Au纳米颗粒,将其制成浓度为5mg/mL的纳米Au溶液。

[0048] (2) 制备10nm的Au纳米颗粒

[0049] 取30mg的HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O溶于8mL十八烯和0.5mL油胺的混合溶液中,混合均匀后升温至65℃,注入0.2mL上述浓度为5mg/mL的5nm的Au颗粒,保温5h,得到10nm的Au纳米颗粒。

[0050] (3) 制备核壳结构的Au/Fe纳米颗粒

[0051] 取上述10nm的Au纳米颗粒,加入8mg的NH<sub>4</sub>Br,20mL十八烯与0.3mL油胺,通入Ar,升温至180℃,注入0.1mL的五羰基铁,保温30min,得到核壳结构的Au/Fe纳米颗粒。

[0052] (4) 制备核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒

[0053] 向上述核壳结构的Au/Fe纳米颗粒中加入15g十八胺和0.3mL油胺,升温至300℃,保温1h,得到核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒。

[0054] 使用透射电子显微镜对上述制备的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒进行微观形貌表征,结果如图1所示。由图1可以清晰地看出上述制备的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒为具有核壳结构的纳米颗粒。

[0055] 图2为上述制备的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒的X射线衍射图。由图2可知,38°的峰对应于Au的(111)面,43°的峰对应于Fe<sub>2</sub>C的(101)面,由此说明本实施例中制备的纳米颗粒为核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒。

[0056] 2、制备金/碳化铁碳基复合材料

[0057] 将20mg上述核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒溶于2mL三氯甲烷中,将该溶液加入盛有10mL 0.1M的十六烷基三甲基溴化铵与300mg二氰二胺溶液的烧杯中,搅拌3h。随后将该烧杯放入真空干燥箱内,并于70℃下进行干燥。

[0058] 收集干燥后的材料,在氮气气氛以及700℃的条件下,保温(退火)处理2h,得到金/碳化铁碳基复合材料。

[0059] 使用扫描电子显微镜以及透射电子显微镜对本实施例制备的金/碳化铁碳基复合材料进行微观形貌的表征,结果见图3和图4。如图3和图4可知,碳化所形成的碳基基底材料是一种多孔、疏松的碳结构材料,该碳结构材料由多个碳层组装、堆叠而成,形成了丰富的孔隙结构;与此同时,在碳基底上负载有纳米颗粒。

[0060] 图5为本实施例制备的金/碳化铁碳基复合材料的X射线衍射图。由图5可以看出,38°的峰对应于Au的(111)面,40°对应于Fe<sub>4</sub>C的(111)面。由此说明,上述制备的金/碳化铁碳基复合材料具有Fe<sub>4</sub>C相。

[0061] 图6为本实施例制备的金/碳化铁碳基复合材料的X射线光电子能谱图。由图6可以看出,上述制备的金/碳化铁碳基复合材料的表面部分元素组成含有含碳、氮、氧、铁四种元素,无其他杂质;并且,通过对峰强度的换算可以得出各元素原子数的相对百分含量,其中

铁原子数占总原子数的0.8%，氮原子数占总原子数的10.6%。

[0062] 图7为图6中N(2p)峰的放大显示图，即本实施例制备的金/碳化铁碳基复合材料氮元素的X射线光电能谱图。如图7所示，可以看到明显的398.0eV的吡啶氮，398.9eV的Fe-N，400.3eV的吡咯氮，以及402.9eV的氧化的氮的峰，除了进一步证实所获得的金/碳化铁碳基复合材料中含有氮元素外，还表明存在Fe-N-C键结构，其有利于提高催化氧还原反应能力。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例使用实施例1制备的核壳结构的Au/Fe<sub>2</sub>C纳米颗粒制备金/碳化铁碳基复合材料，具体为：

[0065] 将15mg实施例1制备的核壳结构Au/Fe<sub>2</sub>C的纳米颗粒溶于2mL三氯甲烷中，将该溶液加入盛有10mL 0.2M的十六烷基三甲基溴化铵与600mg二氰二胺溶液的烧杯中，搅拌3h。随后将该烧杯放入真空干燥箱内，并于70℃下进行干燥。

[0066] 收集干燥后的材料，在氮气气氛以及750℃的条件下，保温处理2h，得到金/碳化铁碳基复合材料。

[0067] 对得到的金/碳化铁碳基复合材料进行TEM和SEM表征，结果与实施例1相同。此外，采用X射线光电能谱进行分析表明，制备得到的金/碳化铁碳基复合材料表面有且只含有碳、氮、氧、铁元素，几乎不含其他杂质。

[0068] 实施例3

[0069] 将实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料应用于燃料电池阴极的氧还原反应中，具体为：

[0070] 使用实施例1中制备的金/碳化铁碳基复合材料用于催化燃料电池阴极的氧还原反应，其中氧还原反应是在碱性条件下进行(0.1M KOH水溶液)，使用循环扫描伏安法和线性扫描伏安法对金/碳化铁碳基复合材料催化氧还原反应的作用进行研究，扫描速率为200mVs<sup>-1</sup>。

[0071] 上述氧还原反应的反应式为：

[0072]  $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ 。

[0073] 图8是实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的循环伏安曲线。如图8可知，比较溶液中充满N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>时的曲线，该复合材料在-0.19V电位处表现出明显氧还原峰，说明其作为氧还原反应的催化剂材料表现出良好的性能。

[0074] 图9是实施例1制备的金/碳化铁碳基复合材料的线性扫描伏安图。由图9可以看出，相对于Ag/AgCl参比电极，该复合材料氧还原反应的起始电压为-0.01V，在负载量为0.1mg/cm<sup>2</sup>时，该复合材料的极限电流为5mA/cm<sup>2</sup>。

[0075] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

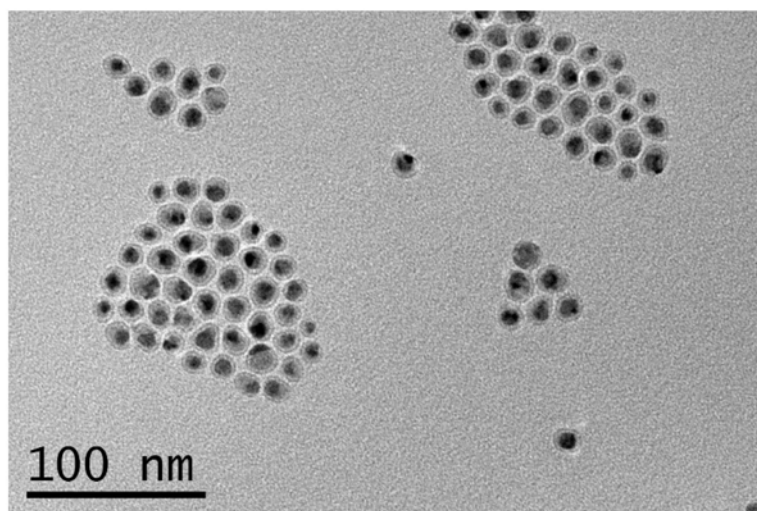


图1

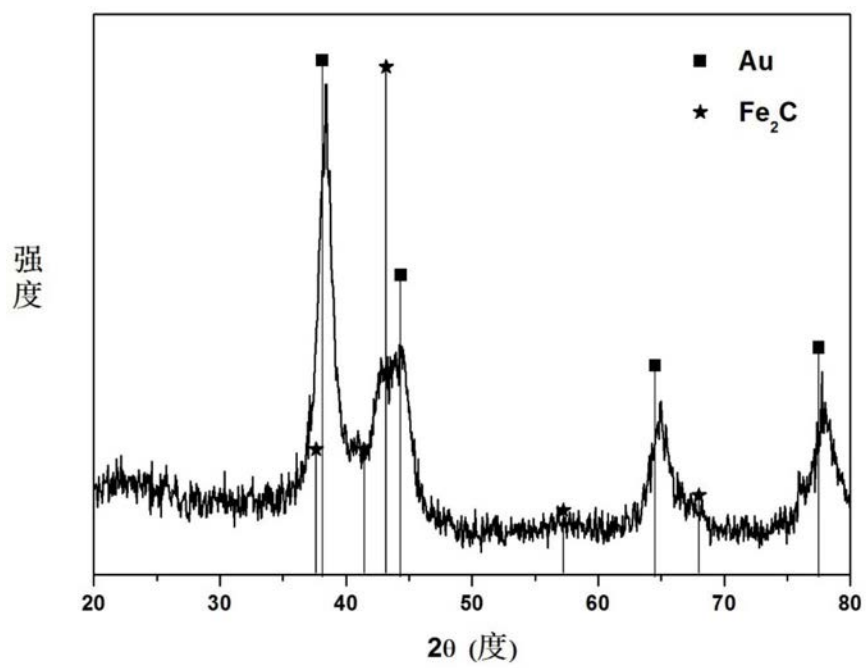


图2

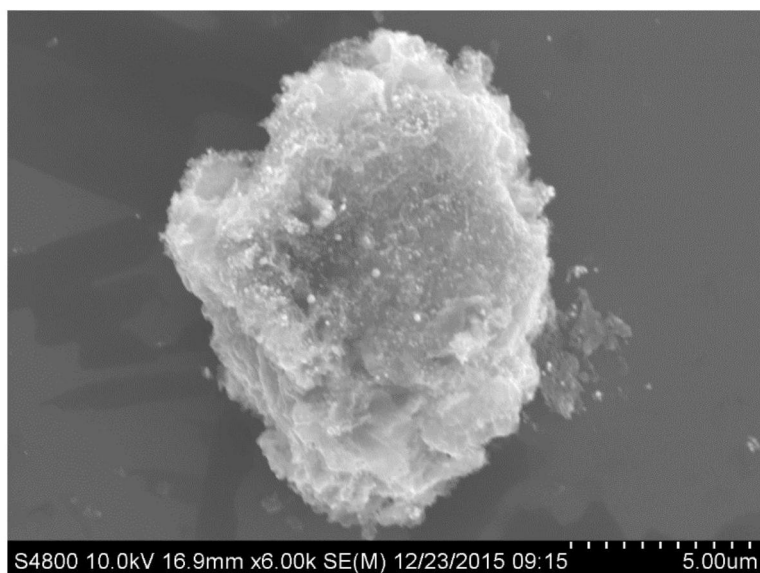


图3

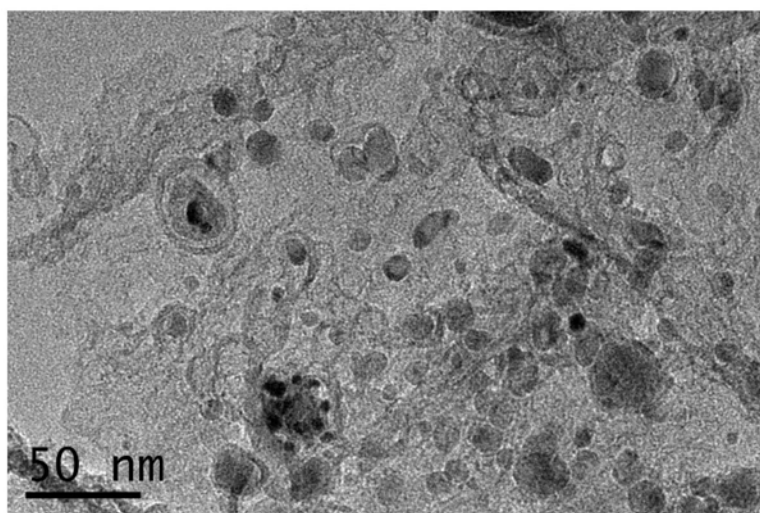


图4

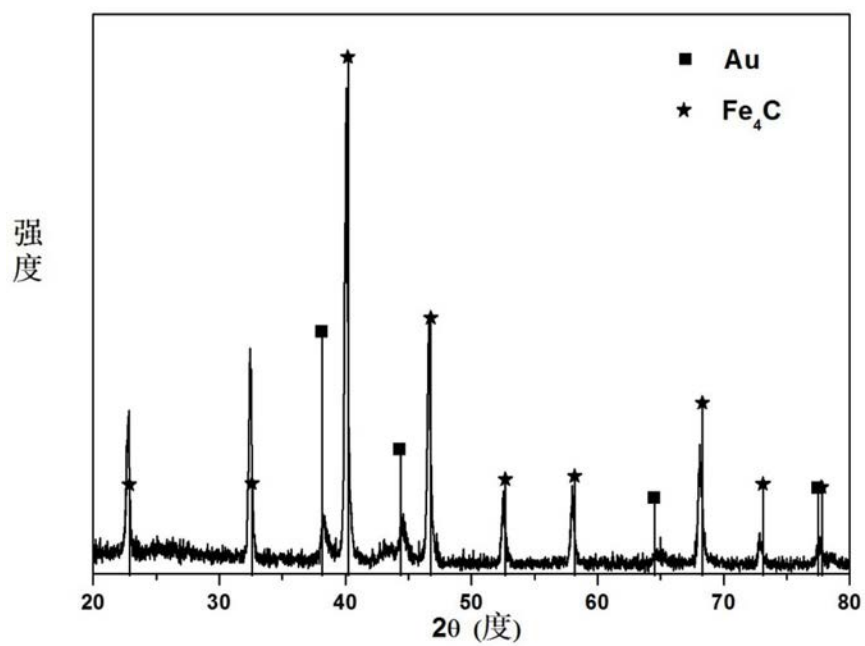


图5

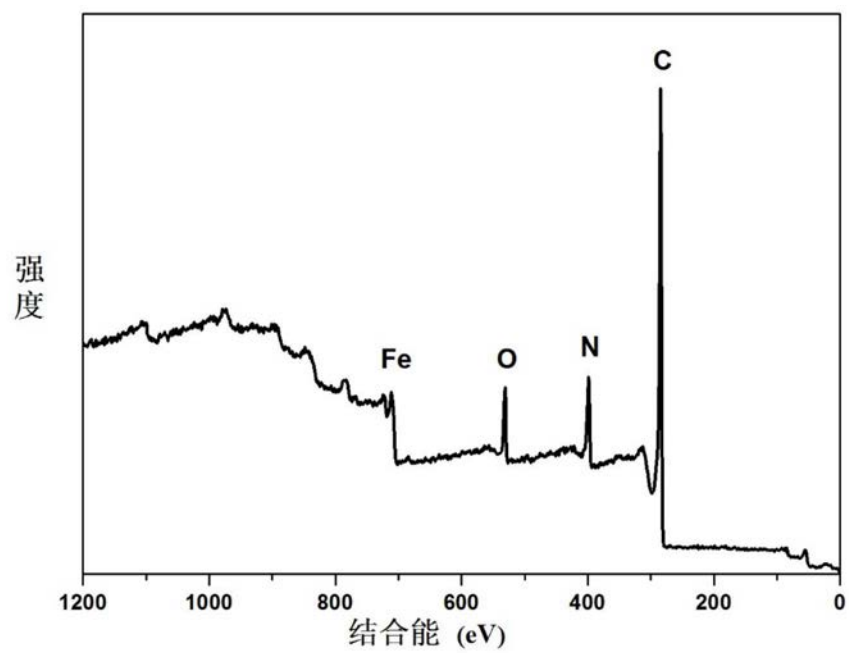


图6

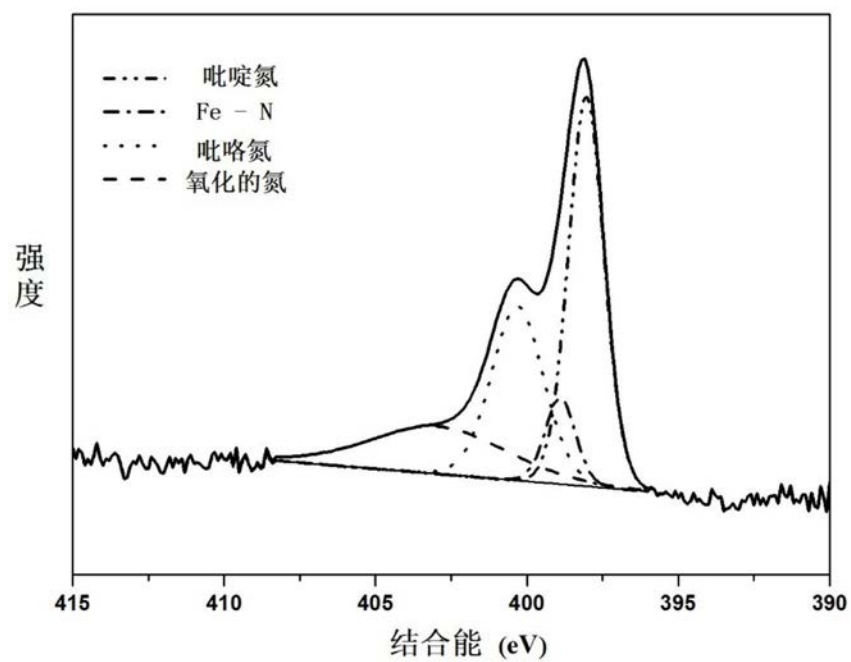


图7

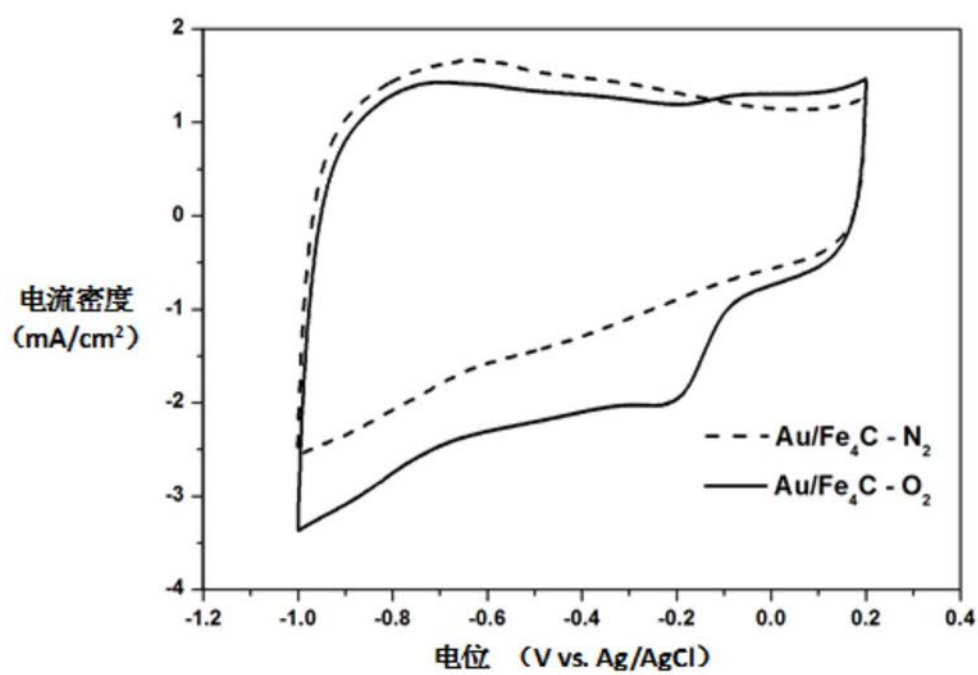


图8

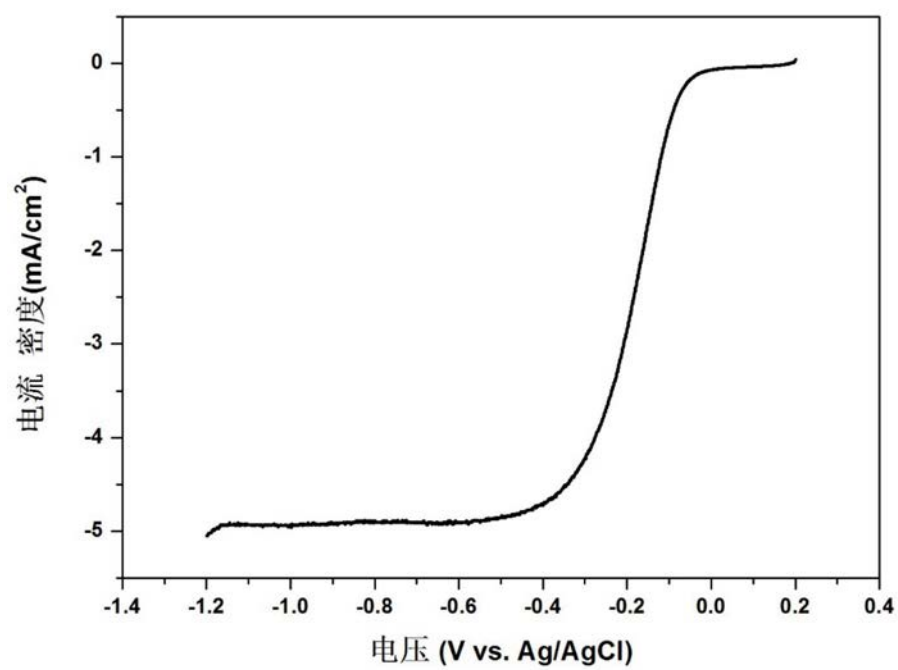


图9