

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2012年7月5日 (05.07.2012)



(10) 国际公布号  
WO 2012/088678 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/46 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)  
B01J 21/18 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)  
B01J 37/16 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/080449

(22) 国际申请日: 2010年12月29日 (29.12.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼钟玲珑, Guangdong 518054 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周明杰 (ZHOU, Mingjie) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼钟玲珑, Guangdong 518054 (CN)。 钟玲珑 (ZHONG, Linglong) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 王要兵 (WANG, Yaobing)

[CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼钟玲珑, Guangdong 518054 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I. P. LAW OFFICE); 中国广东省广州市先烈中路 69 号东山广场 918-920 室, Guangdong 510095 (CN)。

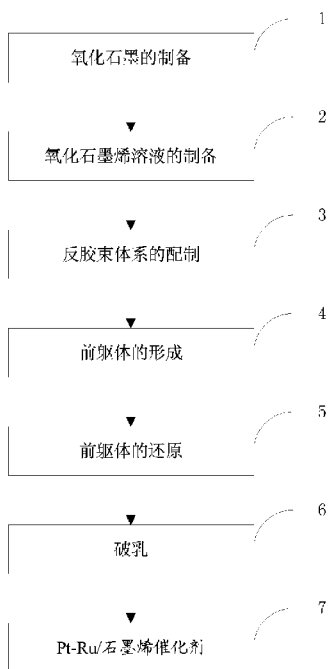
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[见续页]

(54) Title: PT-RU NANO-ALLOY/GRAPHENE CATALYST, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种 PT-RU 纳米合金/石墨烯催化剂及其制备方法和应用



1. PREPARATION OF GRAPHITE OXIDE
2. PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE SOLUTION
3. CONFIGURATION OF REVERSE MICELLE SYSTEM
4. FORMATION OF PRECURSORS
5. REDUCTION OF PRECURSORS
6. DEMULSIFICATION
7. PT-RU/GRAPHENE CATALYST

图 1 /FIG.1

(57) Abstract: A Pt-Ru nano-alloy/graphene catalyst comprises graphene as a support, and a Pt-Ru nano-alloy loaded on the graphene. The use of graphene as support for the catalyst takes advantage of the ion effect and two-dimensional ductility of graphene, which increases the stability of the catalyst. The catalyst is prepared by a reverse micelles system method which provides a micro-environment (i.e. water-in-oil microemulsion), so that the particle size of the resulting nano-alloy particles can be regulated easily and is more uniformly distributed. The use of the catalyst in electrochemistry is also disclosed.

[见续页]



WO 2012/088678 A1

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

---

**(57) 摘要:**

Pt-Ru 纳米合金/石墨烯催化剂包含作为载体的石墨烯, 和负载在该石墨烯上的 Pt-Ru 纳米合金。所述催化剂采用石墨烯作为载体利用了石墨烯的离子效应和二维延展性, 提高了催化剂的稳定性。该催化剂采用反胶束体系法制得, 所述方法提供了一种微环境(即油包水微乳液), 使得制备的合金纳米颗粒粒径容易控制且分布较为均匀。还公开了该催化剂在电化学中的用途。

# 说明书

## 发明名称：一种 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂及其制备方法和应用

- [1] 技术领域
- [2] 本发明涉及电化学能源领域，尤其涉及一种质子交换膜燃料电池用 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。本发明还涉及一种 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂的制备方法和应用。
- [3] 背景技术
- [4] 质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell，PEMFC）是新一代以氢气为燃料的发电装置，它除具有燃料电池的一般优点（能量转换效率高和环境友好等）外，还具有比功率与比能量高、工作温度低、可在室温下快速启动和寿命长等突出优点，成为最有发展前途的一种燃料电池。
- [5] PEMFC 电催化剂是制约其实现商业化的关键因素之一，因而，对电催化剂的研究成为 PEMFC 研究的主要内容。正如麻省理工学院化学系主任 Lippard 在评论 20 世纪化学学科发展时所指出的那样：‘20 世纪化学的最大遗憾是未能研制出优良的燃料电池催化剂’。
- [6] 催化剂的制备方法对催化剂中 Pt 颗粒的粒径及晶态都有很大的影响，目前报道较多的 Pt/C 催化剂制备方法主要有无机胶体法、浸渍法、凝胶溶胶法和沉淀法等，这些原有的方法制备的催化剂存在颗粒分散性差，粒径不均匀和反应条件比较苛刻的问题。由于催化剂的制备工艺决定其组成和结构，进而影响其催化性能，研究催化剂的制备方法和工艺显得非常重要。
- [7] 石墨烯的理论研究已有 60 多年的历史，被广泛用来研究不同结构的碳质材料的性能。Science 杂志 2009 年 324 卷 1530 页中 Geim 指出，石墨烯是具有少于 10 层石墨分子层状结构的碳材料，比表面积较高（单层石墨烯的理论比表面积可达到  $2620\text{m}^2/\text{g}$ ），可以提供较多的金属负载位。同时，石墨烯表现出很强的量子效应，具有良好的电子传导能力。通过第一原理计算发现，铂族可以稳定的负载于石墨烯上，而一氧化碳或氢在金属铂颗粒上的吸附会因为石墨烯的

存在而降低，更有利于燃料电池中的反应。因此，石墨烯可以作为一个很好的碳载体。

[8] 发明内容

[9] 基于上述问题，本发明提供一种 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[10] 1、氧化石墨的制备：利用石墨粉，通过改进的 Hummers 法，制备氧化石墨；

[11] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的氧化石墨加入到水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液；

[12] 3、反胶束体系的配制：在室温下，配制包括表面活性剂（阴离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，如甲基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、脂肪族硫酸盐、季铵盐类等），助表面活性剂（如，正辛醇、正壬醇、正庚醇、正己醇），油相（如，环己烷）以及氯铂酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ，摩尔浓度为 0.04mol/L）和氯化钌（ $\text{RuCl}_3$ ，摩尔浓度为 0.04mol/L）水溶液的混合体系，在超声波作用下形成均匀稳定的反胶束体系；且所述表面活性剂、助表面活性剂以及油相的质量比 10:7:1；

[13] 4、前躯体的形成：将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中；

[14] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向上述反胶束体系中加入过量的还原剂（如，水合肼或硼氢化钠，且还原剂的摩尔用量为氯铂酸摩尔用量的 3-10 倍），使氯铂酸、氯化钌和氧化石墨烯分别还原成 Pt、Ru 和石墨烯，而 Pt、Ru 单质共沉淀的同时获得 Pt-Ru 纳米合金，从而制得 Pt-Ru 纳米合金和石墨烯的乳液；现以  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{RuCl}_3$  为例，以  $\text{KBH}_4$  为还原剂，反应如下所示：

[15]  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{KBH}_4 \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{HCl} + \text{KCl} + \text{BCl}_3$

[16]  $4\text{RuCl}_3 + 3\text{KBH}_4 \rightarrow 4\text{Ru} + 6\text{H}_2\uparrow + 3\text{KCl} + 3\text{BCl}_3$

[17] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述乳液中加入破乳剂（如，丙酮或无水乙醇，且破乳剂加入的量为环己烷体积的 20-50%），使 Pt-Ru 纳米合金负载到石墨烯载体上，制得混合体系；

[18] 7、过滤、洗涤和干燥：真空抽滤上述破乳后的混合体系，依次采用乙醇和去离子水洗涤滤多次，并将过滤后得到的负载 Pt-Ru 纳米合金的石墨烯干燥后，

得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。

[19] 上述方法制得的 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂，石墨烯为载体，Pt-Ru 纳米合金负载在所述石墨烯上。

[20] 本发明制得的Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂可以应用于质子交换膜燃料电池领域中。

[21] 本发明的Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂，采用石墨烯做载体，利用石墨烯的离子效应和二维延展性，提高催化剂的稳定性。采用的反胶束体系提供了一种微环境（油包水微乳液），是金属纳米颗粒合成的理想场所，采用该法制备的金属纳米颗粒粒径容易控制且分布比较均匀。

[22] 附图说明

[23] 图 1 是本发明 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂制备工艺流程图；

[24] 图 2 为实施例1中得到的Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂进行EDS测试图谱。

[25] 具体实施方式

[26] 本发明提供一种质子交换膜燃料电池用 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂的制备方法，其中铂金属的载量为 5~80w%，这种催化剂采用石墨烯做载体，利用是石墨烯的离子效应和二维延展性，提高催化剂的稳定性。

[27] 上述Pt /石墨烯催化剂的制备工艺，如图1所示，包括步骤：

[28] 1、氧化石墨的制备：利用石墨粉，通过 Hummers 法，制备氧化石墨；

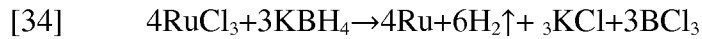
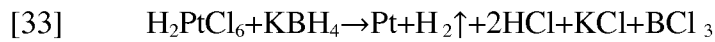
[29] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的氧化石墨加入到水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液；

[30] 3、反胶束体系的配制：在室温下，配制包括表面活性剂（阴离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，如甲基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、脂肪族硫酸盐、季铵盐类等），助表面活性剂（如，正辛醇、正壬醇、正庚醇、正己醇），油相（如，环己烷）以及氯铂酸（摩尔浓度为0.04mol/L）和氯化钌（摩尔浓度为0.04mol/L）水溶液的混合体系，在超声波作用下形成均匀稳定的反胶束体系；且所述表面活性剂、助表面活性剂以及油相的质量比10:7:1；

[31] 4、前躯体的形成：将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中；

[32] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向上述反胶束体系中加入过量的还原剂（

如，水合肼或硼氢化钠，且还原剂的摩尔用量为氯铂酸摩尔用量的 3-10 倍），使氯铂酸（如， $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）、氯化钌（ $\text{RuCl}_3$ ）和氧化石墨烯分别还原成 Pt、Ru 和石墨烯，制得 Pt-Ru 纳米合金和石墨烯的乳液，且 Pt-Ru 纳米合金与石墨烯的质量比 1:10；现以  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{RuCl}_3$  为例，以  $\text{KBH}_4$  为还原剂，反应如下所示：



[35] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述乳液中加入破乳剂（如，丙酮或无水乙醇，破乳剂加入的量为环己烷体积的 20-50%），使 Pt-Ru 纳米合金负载到石墨烯载体上，得到混合体系；

[36] 7、过滤、洗涤和干燥：真空抽滤上述破乳后的混合体系，依次采用乙醇和去离子水洗涤滤多次，并将过滤后得到的负载 Pt-Ru 纳米合金的石墨烯在  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 2 h 后，得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。

[37] 其中，所述氧化石墨制备步骤中，还包括如下步骤：

[38] ①、将石墨粉、过硫酸钾和五氧化二磷分别加入  $80^\circ\text{C}$  的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6 h 以上，洗涤至中性，干燥，得到样品；

[39] ②、将干燥后的样品加入  $0^\circ\text{C}$  的 200-250 mL 浓硫酸中，再加入高锰酸钾，并使该在  $0-20^\circ\text{C}$  保温 5-60 分钟，然后在  $35^\circ\text{C}$  的油浴中保持 1-2 h 后，缓慢加入含双氧水的去离子水，得到混合物；

[40] ③

、待上述混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用盐酸进行洗涤、抽滤、在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 48h，即得到氧化石墨。

[41] 上述方法制得的 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂，石墨烯为载体，Pt-Ru 纳米合金负载在所述石墨烯上。

[42] 本发明制得的 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂可以应用于质子交换膜燃料电池领域中。

[43] 本发明的 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂，采用石墨烯做载体，利用石墨烯的离子效应和二维延展性，提高催化剂的稳定性。采用的反胶束体系提供了一种微

环境（油包水微乳液），是金属纳米颗粒合成的理想场所，采用该法制备的金属纳米颗粒粒径容易控制且分布比较均匀。

[44] 下面结合附图，对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[45] 实施例 1

[46] 1、氧化石墨的制备：通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨。其具体步骤为将 20g 50 目石墨粉、10 g 过硫酸钾和 10 g 五氧化二磷加入 80 °C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6 h 以上，洗涤至中性，干燥。将干燥后的样品加入 0 °C、230 mL 的浓硫酸中，再加入 60 g 高锰酸钾，混合物的温度保持在 20 °C 以下保持 30 分钟，然后在 35 °C 的油浴中保持 2 h 后，缓慢加入 920 mL 去离子水。15 min 后，再加入 2.8 L 去离子水（其中含有 50 mL 浓度为 30% 的双氧水），之后混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用 5 L 浓度为 10% 的盐酸进行洗涤、抽滤、在 60°C 真空干燥 48h 即得到氧化石墨。

[47] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的 0.5g 氧化石墨加入到 200 mL 水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液。

[48] 3、反胶束体系的配制：在室温下，将脂肪族硫酸盐、正己醇和环己烷按质量比 100:70:10 的比例混合，然后按脂肪族硫酸盐与水的摩尔比 1:7 的比例加入水，超声振荡 30min，最后再将配好的 0.04mol/L 氯铂酸溶液和 0.04mol/L 的氯化钌溶液缓慢的滴加到混合溶液中，控制超声振荡 30min，形成透明的反胶束体系。

[49] 4、前躯体的形成：将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中，超声振荡 30min。控制铂钌合金与石墨烯的质量比 1:10。

[50] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向反胶束体系中加入过量的硼氢化钠，然后超声振荡 2 小时，使氧化石墨烯、氯铂酸和氯化钌分别得到还原。

[51] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述体系中加入破乳剂丙酮 30mL，静置至体系分层。

[52] 7、过滤、洗涤和干燥：过滤溶液，然后采用乙醇溶液和去离子水洗涤滤饼多次，将所得催化剂在 70°C 下真空干燥 2 h 后，得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。

- [53] 图 2 为本实施例 1 中得到的 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂进行 EDS 测试图谱；从图中可以看出，得到的催化剂中主要包含铂（Pt）、钌（Ru）、碳（C）、氧（O）四种元素。图中，峰值所对应的面积代表各元素的百分含量，可以看出碳的含量最多，远远高于其他元素，根据峰面积计算的结果可知复合材料中的质量比为 C:O:Pt:Ru=65:4:22:9。
- [54] 实施例 2
- [55] 1、氧化石墨的制备：通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨。其具体步骤为将 20g 50 目石墨粉、10 g 过硫酸钾和 10 g 五氧化二磷加入 80 °C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6 h 以上，洗涤至中性，干燥。将干燥后的样品加入 0 °C、200 mL 的浓硫酸中，再加入 60 g 高锰酸钾，混合物的温度保持在 20 °C 以下保持 5 分钟，然后在 35 °C 的油浴中保持 1 h 后，缓慢加入 920 mL 去离子水。15 min 后，再加入 2.8 L 去离子水（其中含有 50 mL 浓度为 30% 的双氧水），之后混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用 5 L 浓度为 10% 的盐酸进行洗涤、抽滤、在 60°C 真空干燥 48h 即得到氧化石墨。
- [56] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的 0.5g 氧化石墨加入到 200 mL 水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液。
- [57] 3、反胶束体系的配制：在室温下，将甲基苯磺酸钠、正庚醇和环己烷按质量比 100:70:10 的比例混合，然后按甲基苯磺酸钠与水的摩尔比 1:7 的比例加入水，超声振荡 30min，最后再将配好的 0.04mol/L 氯铂酸溶液和 0.04mol/L 的氯化钌溶液缓慢的滴加到混合溶液中，控制超声振荡 30min，形成透明的反胶束体系。
- [58] 4、前躯体的形成：10%-60%，将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中，超声振荡 30min。控制铂钌合金与石墨烯的质量比 1:10。
- [59] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向反胶束体系中加入过量的硼氢化钠，然后超声振荡 2 小时，使氧化石墨烯、氯铂酸和氯化钌分别得到还原。
- [60] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述体系中加入破乳剂丙酮 20mL，静置至体系分层。
- [61] 7、过滤、洗涤和干燥：过滤溶液，然后采用乙醇溶液和去离子水洗涤滤饼多

次，将所得催化剂在 70°C 下真空干燥 2 h 后，得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。

[62] 实施例 3

[63] 1、氧化石墨的制备：通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨。其具体步骤为将 20g 50 目石墨粉、10 g 过硫酸钾和 10 g 五氧化二磷加入 80 °C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6 h 以上，洗涤至中性，干燥。将干燥后的样品加入 0 °C、250 mL 的浓硫酸中，再加入 60 g 高锰酸钾，混合物的温度保持在 20 °C 以下，然后在 35 °C 的油浴中保持 2 h 后，缓慢加入 920 mL 去离子水。15 min 后，再加入 2.8 L 去离子水（其中含有 50 mL 浓度为 30% 的双氧水），之后混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用 5 L 浓度为 10% 的盐酸进行洗涤、抽滤、在 60°C 真空干燥 48h 即得到氧化石墨。

[64] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的 0.5g 氧化石墨加入到 200 mL 水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液。

[65] 3、反胶束体系的配制：在室温下，将十二烷基苯磺酸钠、正壬醇和环己烷按质量比 100:70:10 的比例混合，然后按十二烷基苯磺酸钠与水的摩尔比 1:7 的比例加入水，超声振荡 30min，最后再将配好的 0.04mol/L 氯铂酸溶液和 0.04mol/L 的氯化钨溶液缓慢的滴加到混合溶液中，控制超声振荡 30min，形成透明的反胶束体系。

[66] 4、前躯体的形成：10%-60%，将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中，超声振荡 30min。控制铂钨合金与石墨烯的质量比 1:10。

[67] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向反胶束体系中加入过量的水合肼溶液，然后超声振荡 2 小时，使氧化石墨烯、氯铂酸和氯化钨分别得到还原。

[68] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述体系中加入破乳剂无水乙醇 50mL，静置至体系分层。

[69] 7、过滤、洗涤和干燥：过滤溶液，然后采用乙醇溶液和去离子水洗涤滤饼多次，将所得催化剂在 70°C 下真空干燥 2 h 后，得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。

[70] 实施例 4

- [71] 1、氧化石墨的制备：通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨。其具体步骤为将 20g 50 目石墨粉、10 g 过硫酸钾和 10 g 五氧化二磷加入 80 °C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6 h 以上，洗涤至中性，干燥。将干燥后的样品加入 0 °C、240 mL 的浓硫酸中，再加入 60 g 高锰酸钾，混合物的温度保持在 20 °C 以下，然后在 35 °C 的油浴中保持 2 h 后，缓慢加入 920 mL 去离子水。15 min 后，再加入 2.8 L 去离子水（其中含有 50 mL 浓度为 30% 的双氧水），之后混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用 5 L 浓度为 10% 的盐酸进行洗涤、抽滤、在 60°C 真空干燥 48h 即得到氧化石墨。
- [72] 2、氧化石墨烯溶液的制备：将制备出来的 0.5g 氧化石墨加入到 200 mL 水中超声分散，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液。
- [73] 3、反胶束体系的配制：在室温下，将季铵盐类、正辛醇和环己烷按质量比 100:80:10 的比例混合，然后按季铵盐类与水的摩尔比 1:8 的比例加入水，超声振荡 30min，最后再将配好的 0.04mol/L 氯铂酸溶液和 0.04mol/L 的氯化钌溶液缓慢的滴加到混合溶液中，控制超声振荡 30min，形成透明的反胶束体系。
- [74] 4、前躯体的形成：10%-60%，将配好的氧化石墨烯溶液缓慢的滴加到反胶束体系中，超声振荡 30min。控制铂钌合金与石墨烯的质量比 1:10。
- [75] 5、前躯体的还原：在 80°C 水浴中，向反胶束体系中加入过量的硼氢化钠，然后超声振荡 2 小时，使氧化石墨烯、氯铂酸和氯化钌分别得到还原。
- [76] 6、破乳：在超声波震荡下，向上述体系中加入破乳剂丙酮 30mL，静置至体系分层。
- [77] 7、过滤、洗涤和干燥：过滤溶液，然后采用乙醇溶液和去离子水洗涤滤饼多次，将所得催化剂在 70°C 下真空干燥 2 h 后，得到 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂样品。
- [78] 应当理解的是，上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细，并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制，本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

## 权利要求书

- [权利要求 1] 一种 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：  
根据 Hummers 法，将石墨粉进行氧化反应，制得氧化石墨；  
将上述制得的氧化石墨加入水中，超声分散后，形成以单片层均匀分散的氧化石墨烯溶液；  
室温下，配制包括表面活性剂、助表面活性剂、油相以及氯铂酸和氯化钌水溶液的反胶束体系；  
将所述氧化石墨烯溶液滴加到所述反胶束体系中，并在水浴加热状态下，滴加还原剂，进行还原反应，制得 Pt-Ru 纳米合金和石墨烯的乳液；  
往所述乳液中滴加破乳剂，并使 Pt-Ru 纳米合金负载到石墨烯载体上；  
过滤、清洗、干燥负载 Pt-Ru 纳米合金的石墨烯，得到所述 Pt-Ru 纳米合金 / 石墨烯催化剂。
- [权利要求 2] 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化石墨制备步骤中，还包括如下步骤：  
将石墨粉、过硫酸钾和五氧化二磷分别加入 80 °C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却，洗涤至中性，干燥，得到样品；  
将干燥后的样品加入 0 °C 的 200-250 mL 浓硫酸中，再加入高锰酸钾，并在 0-20 °C 保温 5-60 分钟，然后在 35 °C 的油浴中保持 1-2 h 后，缓慢加入含双氧水的去离子水，得到混合溶液；  
待上述混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用盐酸进行洗涤、抽滤、干燥，即得到氧化石墨。
- [权利要求 3] 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述石墨粉、过硫酸钾和五氧化二磷的质量比为 2:1:1。
- [权利要求 4] 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述高锰酸钾的加入量为石墨粉质量的 3 倍；所述双氧水的质量百分比浓度为 30%。

- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述表面活性剂为甲基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、脂肪族硫酸盐或季铵盐类中的任一种；所述助表面活性剂为正辛醇、正壬醇、正庚醇或正己醇中的任一种；所述油相为环己烷；所述氯铂酸水溶液的摩尔浓度为0.04mol/L，所述氯化钌水溶液的摩尔浓度为0.04mol/L；所述表面活性剂、助表面活性剂以及油相的质量比10:7:1。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述Pt-Ru纳米合金和石墨烯的乳液中，Pt-Ru纳米合金与石墨烯的质量比1:10。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述还原剂为水合肼或硼氢化钠，还原剂的用量为氯铂酸摩尔用量的3-10倍。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述破乳剂为丙酮或无水乙醇。
- [权利要求 9] 一种Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂，其特征在于，该Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂由权利要求1至8任一所述制备方法制得，且石墨烯为载体，Pt-Ru纳米合金负载在所述石墨烯上。
- [权利要求 10] 一种权利要求9所述的Pt-Ru纳米合金/石墨烯催化剂在质子交换膜燃料电池中的应用。

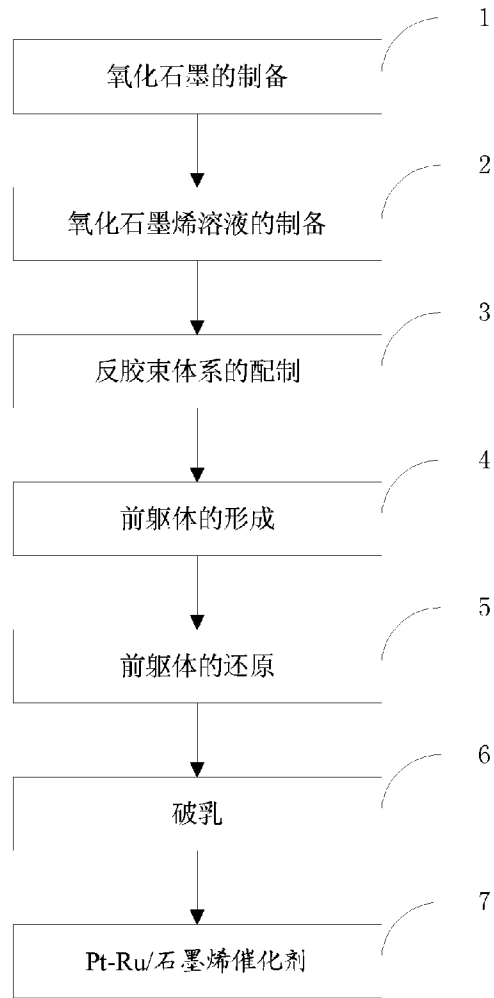


图 1

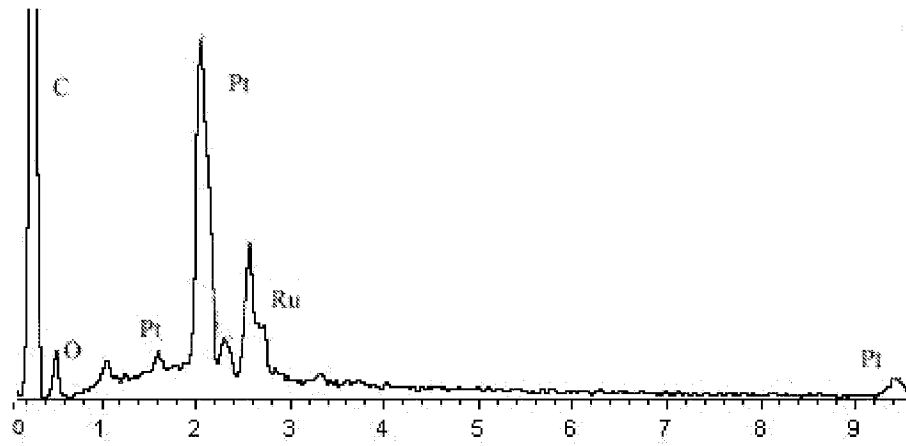


图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/080449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J, H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: Pt, Ru, graphene?, platinum, ruthenium, carbon, reverse?, micelle?, particle?

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN101214437A (UNIV TIANJIN) 09 Jul. 2008 (09.07.2008) description, page 1, line 26-page 2, line 25	1-10
Y	CN101740786A (UNIV ZHEJIANG) 16 Jun. 2010 (16.06.2010) description, paragraphs 7-15	1-10
A	CN101745384A (UNIV ZHEJIANG) 23.6 月 2010 (23.06.2010) whole document	1-10
A	US2007/0161501A1 (ATOMIC ENERGY COUNCIL INST NUCLEAR ENERG) 12 Jul. 2007 (12.07.2007) whole document	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 Aug. 2011 (28.08.2011)	Date of mailing of the international search report <b>13 Oct. 2011 (13.10.2011)</b>
--	--

Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

**WANG Xutao**

Telephone No. (86-10)62084761

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2010/080449

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101214437A	09.07.2008	CN100588459C	10.02.2010
CN101740786A	16.06.2010	None	
CN101745384A	23.06.2010	None	
US2007/0161501A1	12.07.2007	None	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/080449

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/46 (2006.01)i

B01J21/18 (2006.01)i

B01J37/16 (2006.01)i

B01J37/34 (2006.01)i

H01M4/92 (2006.01)i

**A. 主题的分类**  
见附加页  
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

**B. 检索领域**  
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)  
IPC: B01J, H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))  
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 石墨烯, 铂, 钌, 合金, 反胶束, 粒, 碳, 炭, Pt, Ru, graphene?, platinum, ruthenium, carbon, reverse?, micelle?, particle?

**C. 相关文件**

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101214437A (天津大学) 09.7 月 2008 (09.07.2008) 说明书第 1 页第 26 行到第 2 页第 25 行	1-10
Y	CN101740786A (浙江大学) 16.6 月 2010 (16.06.2010) 说明书第 7 段到第 15 段	1-10
A	CN101745384A (浙江大学) 23.6 月 2010 (23.06.2010) 全文	1-10
A	US2007/0161501A1 (ATOMIC ENERGY COUNCIL INST NUCLEAR ENERG) 12.7 月 2007 (12.07.2007) 全文	1-10

其余文件在 C 栏的续页中列出。  见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:  
 “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件  
 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利  
 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)  
 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件  
 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件  
 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件  
 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性  
 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性  
 “&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期 28. 8 月 2011 (28.08.2011)	国际检索报告邮寄日期 <b>13.10 月 2011 (13.10.2011)</b>
--	--

ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员  <b>王旭涛</b> 电话号码: (86-10) <b>62084761</b>
--	---

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2010/080449**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101214437A	09.07.2008	CN100588459C	10.02.2010
CN101740786A	16.06.2010	无	
CN101745384A	23.06.2010	无	
US2007/0161501A1	12.07.2007	无	

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J23/46 (2006.01)i

B01J21/18 (2006.01)i

B01J37/16 (2006.01)i

B01J37/34 (2006.01)i

H01M4/92 (2006.01)i