



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106984332 A

(43)申请公布日 2017.07.28

(21)申请号 201710316344.7

(22)申请日 2017.05.08

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 赵金保 杨琪 方军

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料及其制备方法

(57)摘要

一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料及其制备方法,涉及功能材料。所述铂金钴纳米复合材料由铂、金和钴组成,整体粒径为2~50nm。所述制备方法:配制无机钴盐的乙醇溶液,搅拌并加入硼氢化钠的乙醇溶液,再加入表面活性剂于溶剂中,反应后得产物,将产物进行洗涤,离心得钴纳米颗粒;将钴纳米颗粒分散在溶剂中,搅拌并加入铂盐和金盐,再加入表面活性剂,油浴加热,加入经过超声的分散在溶液中的碳粉,冷却至室温,洗涤,离心得到负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料。方法简单,易操作,易重复性,反应条件较温和;纳米材料具有稳定性、电催化活性、低成本和抗甲醇毒化等优点,在电化学催化、化学传感器与光催化有着潜在的应用价值。

1. 一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料,其特征在于由铂、金和钴组成,整体粒径为2~50nm。

2. 如权利要求1所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 配制无机钴盐的乙醇溶液,搅拌并加入硼氢化钠的乙醇溶液,再加入表面活性剂于溶剂中,反应后得到产物,将产物进行洗涤,离心得到钴纳米颗粒;

2) 将步骤1)制得的钴纳米颗粒分散在溶剂中,搅拌并加入铂盐和金盐,再加入表面活性剂,油浴加热,加入经过超声的分散在溶液中的碳粉,冷却至室温,洗涤,离心得到负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料。

3. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述硼氢化钠的乙醇溶液的摩尔浓度为0.0020~0.9000M。

4. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述加入的无机钴盐的乙醇溶液与硼氢化钠的乙醇溶液的质量比为1:(2~5);所述表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、油酸中的一种。

5. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述无机钴盐选自氯化钴、硝酸钴、硫酸钴中的一种;所述溶剂选自水、乙二醇、异丙醇、丙酮中的一种;所述反应的时间为2~8h。

6. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述铂盐和金盐与步骤1)中所加入的无机钴盐的质量之比为2:1:1到1:2:2。

7. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述铂盐、表面活性剂和碳粉的质量比为500:1:300到50:1:1500。

8. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述铂盐选自氯铂酸、六氯合铂酸钾、四氯合铂酸钾中的一种;所述金盐选自氯金酸、六氯合金酸钾、四氯合金酸钾中的一种;所述溶剂选自水、乙二醇、异丙醇、丙酮中的一种。

9. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、油酸中的一种。

10. 如权利要求2所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述油浴加热的温度为60~200℃;所述油浴加热的时间为4~8h。

一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能材料,尤其是涉及一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 阴极催化剂是直接甲醇燃料电池的重要组成部分之一,金属铂是目前发现的最为理想的催化剂,但是它由于价格高、资源稀缺以及易被甲醇毒化等缺点,严重限制了直接甲醇燃料电池的商业化用途。因此,如何降低铂金属的用量,同时提高催化剂的活性,成了当前研究的一大热点问题。

[0003] 现在的研究方向主要是分为三种:

[0004] 一、通过以铂为基础的来合成铂与其他金属的合金,这样可以有效的降低金属铂的用量,同时一定程度上提高催化剂的催化活性。Li, Miaoyu发现PtRu的催化活性远远高于铂单晶材料(Li M,Zheng H,Han G,et al.Facile synthesis of binary PtRu nanoflowers for advanced electrocatalysts toward methanol oxidation[J].Catalysis Communications,2017,92:95-99.),这也是当前燃料电池催化剂研究的主要方向之一。

[0005] 二、通过合成以铂为基础的核壳结构的金属催化剂,目前这块是催化剂研究的热点。Zhang Z发现铂铜核壳结构催化活性优于Pt单晶体材料(Zhang Z,Yang B,Hao X,et al.Synthesis of Bimetallic PtCu Core-Shell Structured Catalyst and Its Catalytic Activity Toward Hydrogen Evolution Reaction[J].Journal of Nanoscience&Nanotechnology,2017.),目前燃料电池研究方向之一。

[0006] 三、通过使用非铂金属替代铂作为催化剂,但是目前为止,取得的效果不太显著。孙秀娟发现使用非铂金属也具有催化效果(孙秀娟.基于廉价炭黑的高效非贵金属燃料电池阴极催化剂的研究[D].中国科学院大学,2014.)。

发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料及其制备方法。

[0008] 所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料由铂、金和钴组成,整体粒径为2~50nm,具有良好的抗甲醇毒化的能力,粒径大小一致,材料整体分散性均匀,且制备方法工艺简单,操作简便,使用的反应条件温和,可重复性高,对环境友好。

[0009] 铂钴二元合金纳米颗粒代替单纯的铂作为阴极催化剂,可以降低催化剂的成本,在铂钴合金的基础上通过添加金元素,可以提高催化剂抗甲醇毒化能力。

[0010] 所述负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0011] 1) 配制无机钴盐的乙醇溶液,搅拌并加入硼氢化钠的乙醇溶液,再加入表面活性剂于溶剂中,反应后得到产物,将产物进行洗涤,离心得到钴纳米颗粒;

[0012] 2) 将步骤1) 制得的钴纳米颗粒分散在溶剂中, 搅拌并加入铂盐和金盐, 再加入表面活性剂, 油浴加热, 加入经过超声的分散在溶液中的碳粉, 冷却至室温, 洗涤, 离心得到负载于碳粉表面的铂金钴纳米复合材料。

[0013] 在步骤1) 中, 所述硼氢化钠的乙醇溶液的摩尔浓度可为0.0020~0.9000M; 所述加入的无机钴盐的乙醇溶液与硼氢化钠的乙醇溶液的质量比可为1:(2~5); 所述表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、油酸等中的一种; 所述无机钴盐选自氯化钴、硝酸钴、硫酸钴等中的一种; 所述溶剂可选自水、乙二醇、异丙醇、丙酮等中的一种; 所述反应的时间可为2~8h。

[0014] 在步骤2) 中, 所述铂盐和金盐与步骤1) 中所加入的无机钴盐的质量之比可为2:1:1到1:2:2; 所述铂盐、表面活性剂和碳粉的质量比可为500:1:300到50:1:1500; 所述铂盐可选自氯铂酸、六氯合铂酸钾、四氯合铂酸钾等中的一种; 所述金盐可选自氯金酸、六氯合金酸钾、四氯合金酸钾等中的一种; 所述溶剂可选自水、乙二醇、异丙醇、丙酮等中的一种; 所述表面活性剂可选自十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、油酸等中的一种; 所述油浴加热的温度可为60~200℃; 所述油浴加热的时间可为4~8h。

[0015] 本发明所提供的制备方法较为简单, 易操作, 易重复性, 反应条件较温和; 所制备的纳米材料具有高稳定性、高电催化活性、低成本和抗甲醇毒化等优点, 在电化学催化、化学传感器与光催化领域有着潜在的应用价值。

附图说明

[0016] 图1为实施例1铂金钴三元合金纳米材料的透射电镜图。在图1中, 标尺为50nm, 照片显示材料的尺寸在2~50nm之间, 大小较为均一。

[0017] 图2为实施例1铂金钴三元合金纳米材料的透射电镜图。在图2中, 标尺为50nm。

[0018] 图3为实施例1铂金钴三元合金纳米材料的XRD图。在图3中, 横坐标为二倍入射角度(2-Theta), 纵坐标为衍射强度(Intensity), 与商业化Pt/C对比图, 标记a为JM-Pt/C-40%, b为PtAu@Co/C-1#, c为PtAu@Co/C-2#。

[0019] 图4为实施例2铂金钴三元合金纳米材料的透射电镜图。在图4中, 标尺为20nm, 照片显示材料形貌和尺寸较为均一。

[0020] 图5为实施例2铂金钴三元合金纳米材料的透射电镜图。在图5中, 标尺为20nm, 照片显示了材料形貌和尺寸较为均一。

具体实施方式

[0021] 上述提供的一种铂金钴三元合金纳米材料及其制备方法, 制备方法简单, 可重复性高, 操作简便, 使用的反应条件较为温和, 对环境友好。下面结合附图通过实施例对本发明做进一步说明。但是, 应当理解, 实施例是用于解释本发明实施方案的, 在不超出本发明主题的范围, 本发明保护范围不受所述实施例的限定。

[0022] 实施例1

[0023] 取0.02376g硫酸钴分散在50ml乙二醇溶液中, 加入0.02545g十六烷基三甲基溴化铵, 置于烧瓶中下室温下搅拌均匀; 然后往反应液中加入0.6mL的新配浓度为0.1M的硼氢化钠溶液, 此时溶液由无色透明转变为黄色, 持续反应3h后得到钴纳米颗粒。

[0024] 制得的钴颗粒分散在50ml乙二醇溶液中,缓慢搅拌并加入再加入1ml新配浓度为0.01931M高铂酸和0.02054g氯金酸并添加0.02545g十六烷基三甲基溴化铵,120℃油浴加热4h,加入经过超声的分散在乙二醇溶液中的碳粉0.0200g,自然冷却至室温,进行洗涤,离心得到铂钴金纳米颗粒。

[0025] 实施例2

[0026] 取0.02376g硫酸钴分散在50ml异丙醇溶液中,加入0.014337g油酸,置于烧瓶中下室温下搅拌;然后往反应液中加入0.6mL的新配浓度为0.1M的硼氢化钠溶液,此时溶液由无色透明转变为黄色,持续反应3h后得到钴纳米颗粒。

[0027] 制得的钴颗粒分散在50ml异丙醇溶液中,缓慢搅拌并加入再加入1ml新配浓度为0.01931M高铂酸和0.01748g六氯合金酸钾并添加0.01437g油酸,120℃油浴加热6h,加入经过超声的分散在异丙醇溶液中的碳粉0.0200g,自然冷却至室温,进行洗涤,离心得到铂钴金纳米颗粒。

[0028] 实施例3

[0029] 与实施例1类似,不同的是所用的无机钴盐为0.02389g的硝酸钴,室温下搅拌均匀。接着步骤与实施例1相同,仅有的不同是投入的无机铂盐为0.01748g的六氯合金酸钾,最终产物同实施例1。

[0030] 实施例4

[0031] 与实施例1类似,不同的是所用的溶剂为水,接着步骤与实施例1相同,最终产物同实施例1。

[0032] 实施例5

[0033] 与实施例1类似,不同的是所用的无机钴盐为0.02389g的氯化钴,室温下搅拌均匀。接着步骤与实施例1相同,最终产物同实施例1。

[0034] 实施例6

[0035] 与实施例1类似,不同的是所用的表面活性剂为0.01374g的聚乙二醇,室温下搅拌均匀。接着步骤与实施例1相同,最终产物同实施例1。

[0036] 实施例7

[0037] 与实施例2类似,不同的是所用的无机金盐为0.01980g的四氯合金酸钾,室温下搅拌均匀。反应时间为7h,接着步骤与实施例2相同,最终产物同实施例2。

[0038] 实施例8

[0039] 与实施例2类似,不同的是反应温度为70℃,接着步骤与实施例2相同,最终产物同实施例2。

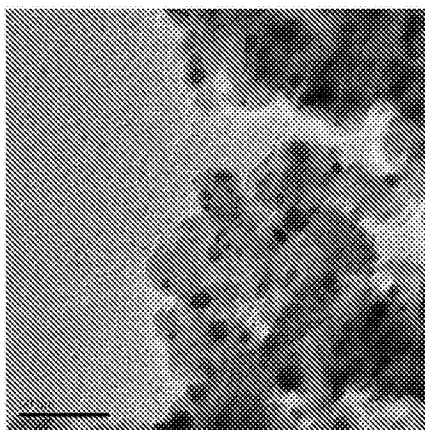


图1

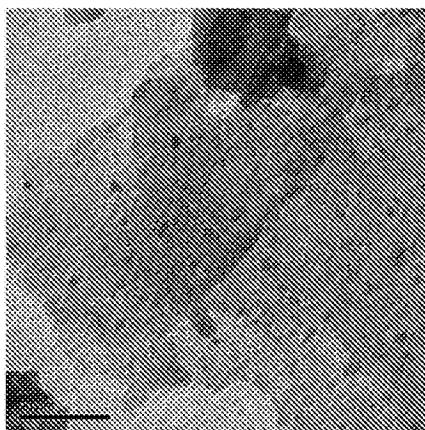


图2

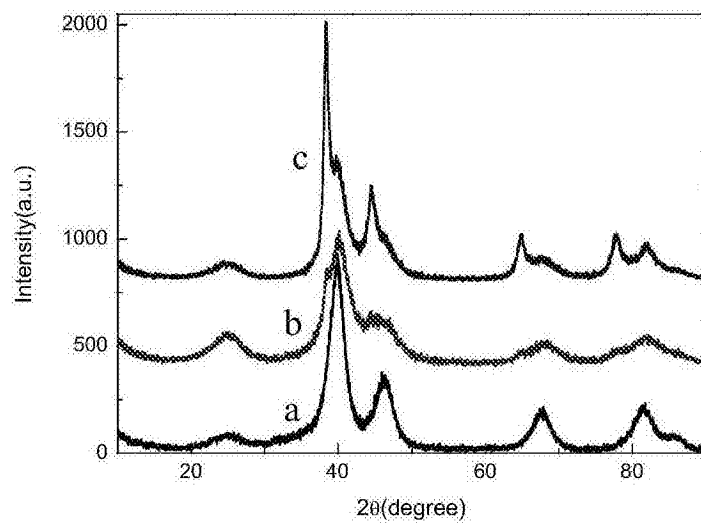


图3

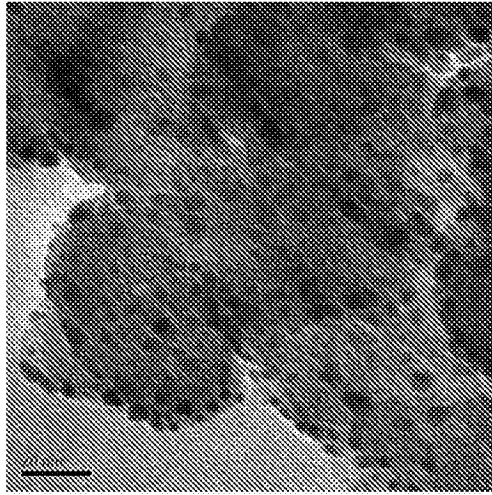


图4

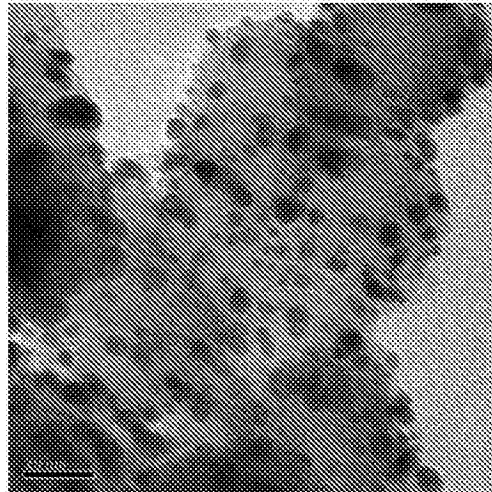


图5